

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-525066
(P2004-525066A)

(43) 公表日 平成16年8月19日(2004.8.19)

(51) Int.Cl.⁷

C03C 13/00

F 1

C03C 13/00

テーマコード(参考)

4 G 06 2

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 33 頁)

(21) 出願番号 特願2002-591405 (P2002-591405)
 (86) (22) 出願日 平成14年5月2日 (2002.5.2)
 (85) 翻訳文提出日 平成15年11月13日 (2003.11.13)
 (86) 國際出願番号 PCT/FR2002/001509
 (87) 國際公開番号 WO2002/094728
 (87) 國際公開日 平成14年11月28日 (2002.11.28)
 (31) 優先権主張番号 01/06859
 (32) 優先日 平成13年5月23日 (2001.5.23)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(71) 出願人 501399290
 サンゴバン ベトロテックス フランス
 ソシエテ アノニム
 フランス国、エフ-73000 シャンペ
 リー、アブニユ デ フォラ、130
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100111903
 弁理士 永坂 友康
 (74) 代理人 100082898
 弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】低誘電率の強化用ガラスヤーン

(57) 【要約】

その組成が、質量パーセントとして表される下に規定される範囲において、以下の成分、即ち、

SiO₂ 50 ~ 60 %、好ましくは SiO₂ 52 %、及び／又は、

SiO₂ 57 %

Al₂O₃ 10 ~ 19 %、好ましくは Al₂O₃ 13 %、及び／又は

、 Al₂O₃ 17 %

B₂O₃ 16 ~ 25 %

P₂O₅ 0.5 ~ 4 %

Na₂O 1.5 % 以下、好ましくは Na₂O 0.8 %

10

K₂O 1.5 % 以下、好ましくは K₂O 0.8 %

R₂O 2 % 以下、好ましくは R₂O 1 %

CaO 10 % 以下

MgO 10 % 以下

F 0 ~ 2 % 以下

RO 4 ~ 15 %、好ましくは RO 6 %、及び／又は、

RO 10 %

その他 3 % 以下

式中、 R₂O = Na₂O + K₂O + Li₂O、 RO = CaO + MgO

を含んで成る、強化用ガラスヤーン。

10

20

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

その組成が、質量パーセントとして表される下に規定される範囲において、以下の成分、即ち、

SiO ₂	50～60%、好ましくはSiO ₂ ≥52%、及び/又は、 SiO ₂ ≤57%
Al ₂ O ₃	10～19%、好ましくはAl ₂ O ₃ ≥13%、及び/又は、 Al ₂ O ₃ ≤17%
B ₂ O ₃	16～25%
P ₂ O ₅	0.5～4%
Na ₂ O	1.5%以下、好ましくはNa ₂ O≤0.8%
K ₂ O	1.5%以下、好ましくはK ₂ O≤0.8%
R ₂ O	2%以下、好ましくはR ₂ O≤1%
CaO	10%以下
MgO	10%以下
F	0～2%以下
RO	4～15%、好ましくはRO≥6%、及び/又は、 RO≤10%
その他	3%以下

式中、R₂O = Na₂O + K₂O + Li₂O、RO = CaO + MgO
を含んで成る、強化用ガラスヤーン。

【請求項 2】

該組成が、P₂O₅ 1%、及び/又は、P₂O₅ 3%若しくはP₂O₅ 2%でさえあるようなリン(P₂O₅)の含有量を有することを特徴とする、請求項1に記載のガラスヤーン。

【請求項 3】

該組成が、CaO 8%若しくはCaO 6%でさえあり、及び/又は、CaO 2%若しくはCaO 4%でさえあるような石灰(CaO)の含有量を有することを特徴とする、請求項1及び請求項2の何れか1項に記載のガラスヤーン。

【請求項 4】

該組成が、MgO 8%若しくはMgO 6%でさえあり、及び/又は、MgO 2%であるようなマグネシア(MgO)の含有量を有することを特徴とする、請求項1～3の何れか1項に記載のガラスヤーン。

【請求項 5】

該組成が、B₂O₃ 18%、及び/又は、B₂O₃ 22%若しくはB₂O₃ 20%でさえあるようなホウ素(B₂O₃)の含有量を有することを特徴とする、請求項1～4の何れか1項に記載のガラスヤーン。

【請求項 6】

請求項1～5の何れか1項によって規定されるガラスヤーンを含んで成ることを特徴とする、ガラスヤーンと有機及び/又は無機材料の複合物。

【請求項 7】

プリント回路基材を製造するための、請求項1～5の何れか1項によって規定されるガラスヤーンの使用。

10

20

20

30

40

50

【請求項 8】

1つ又は複数のブッシングの底部に配置された多数のオリフィスから流出する多数の溶融ガラス流が、連続ヤーンの1つ又は複数のウェブの形で引き抜かれ、次いで、フィラメントが1つ又は複数のヤーンに寄せ集められ、移動支持体の上に集められる、請求項1～5の何れか1項に規定されるガラスヤーンを製造するための方法。

【請求項 9】

1つ又は複数のブッシングのオリフィスに送り込む溶融ガラスが、質量パーセントとして表される以下の組成、即ち、

SiO_2	50～60%、好ましくは $\text{SiO}_2 \geq 52\%$ 、及び/又は、 $\text{SiO}_2 \leq 57\%$	10
Al_2O_3	10～19%、好ましくは $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 13\%$ 、及び/又は $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 17\%$	
B_2O_3	16～25%	
P_2O_5	0.5～4%	
Na_2O	1.5%以下、好ましくは $\text{Na}_2\text{O} \leq 0.8\%$	
K_2O	1.5%以下、好ましくは $\text{K}_2\text{O} \leq 0.8\%$	20
R_2O	2%以下、好ましくは $\text{R}_2\text{O} \leq 1\%$	
CaO	10%以下	
MgO	10%以下	
F	0～2%以下	
RO	4～15%、好ましくは $\text{RO} \geq 6\%$ 、及び/又は、 $\text{RO} \leq 10\%$	
その他	3%以下	30

式中、 $\text{R}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{RO} = \text{CaO} + \text{MgO}$

を有することを特徴とする、請求項8に記載の方法。

【請求項 10】

質量パーセントとして表される下に規定する範囲において、以下の成分、即ち、

SiO ₂	50~60%、好ましくはSiO ₂ ≥52%、及び/又は、 SiO ₂ ≤57%	
Al ₂ O ₃	10~19%、好ましくはAl ₂ O ₃ ≥13%、及び/又は 、Al ₂ O ₃ ≤17%	
B ₂ O ₃	16~25%	
P ₂ O ₅	0.5~4%	
Na ₂ O	1.5%以下、好ましくはNa ₂ O≤0.8%	10
K ₂ O	1.5%以下、好ましくはK ₂ O≤0.8%	
R ₂ O	2%以下、好ましくはR ₂ O≤1%	
CaO	10%以下	
MgO	10%以下	
F	0~2%以下	
RO	4~15%、好ましくはRO≥6%、及び/又は、 RO≤10%	20
その他	3%以下	

式中、R₂O = Na₂O + K₂O + Li₂O、RO = CaO + MgO

を含んで成る、強化用ガラスヤーンを製造するのに適したガラス組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、“強化用”ガラスヤーン(又は“繊維”)、即ち、有機及び/又は無機材料の強化のために使用でき、且つ、織物ヤーンとして使用できるヤーンに関し、このヤーンは、抵抗加熱により一般に加熱されるブッシングの底部に配置されたオリフィスから流出する溶融ガラスの流れを、機械的に引き抜くことにあるプロセスによって得ることができる。

【0002】

本発明は、より特には、とりわけ有利な新規組成を有する低誘電率のガラスヤーンに向けられる。

【背景技術】

【0003】

これは、誘電率及び誘電損失の低いガラスヤーンの需要が増大しているためであり、このガラスヤーンは、プリント回路の基材を強化するために織物の形で主に用いられる。該基材は、主に強化材、特にはガラスヤーン及び樹脂から成り、その基材上に、さまざまな電気及び/又は電子部品が配置される。

【0004】

一方で、ますます高い周波数信号を必要とする電気及び/又は電子信号の処理速度における上昇と、もう一方で、基材上の部品密度を増加させる部品の小型化とともに、この基材の誘電特性が重要になる。これらの特性が期待される性能を有さない場合、過熱及び/又は信号歪みの恐れがあることがある。

【0005】

通常、プリント回路基板に用いられるポリマーは、本質的にエポキシ樹脂から成る。現在、優れた誘電特性を有するポリマーが公知で、特には、ポリイミド樹脂、シアン酸エーテル、ポリエステル、又は、PTFEでさえあり、その誘電特性は満足のいくものである。

10

20

30

40

50

【0006】

それゆえ、プリント回路基板の誘電特性における任意の改良は、本質的には、強化材、即ち、本発明に関連するガラスヤーンの特性を改良することに依存しなければならず、該ガラスヤーンは、一般にプリント回路基板体積の約60%を占める。

【0007】

ガラスはAC電流にさらされると、いくらかの電流が、該材料中で消費される電気エネルギーに変わる。この電気エネルギーは誘電損失として公知である。誘電損失は、所与の周波数についてガラス組成に依存する誘電率及び損失正接(\tan)に比例する。誘電損失は、

$$W = k f v^2 \tan$$

(例えば、J. C. Dubois著“エンジニアリング手法 [Techniques de l'Ingenieur]”における、表題“電子工学 [Electronique]”、章E 1850 “ポリマーの誘電特性 [Proprietes dielectriques des polymeres]”を参照)と表され、

式中、

Wはガラス中で消費される電気エネルギー又は誘電損失、

kは定数、

fは周波数、

vは電位傾度、

は誘電率、そして、

\tan は、誘電正接又は誘電体消散率である。

10

20

20

【0008】

\tan が0.1未満の場合、 \tan を”と表すのが通常である。

【0009】

周波数が大きくなるほど、又は、及び／若しくは \tan が大きくなるほど、誘電損失が大きくなることは、この式から明らかに明白である。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

以降の本明細書において、“誘電特性”という用語は、(“”)の一対を言う。信号歪みを最小限に抑えるために、“”の両方はできる限り小さいことが望ましい。

30

【0011】

それゆえ、連続強化用ヤーンを形成するために、纖維化可能なガラス組成物を得ることが重要であり、その誘電特性は、最近のプリント回路の要求に適合している。

【0012】

より具体的には、1GHz(ギガヘルツ)程度、特に、電話方式の場合に0.9~1.8GHzの周波数範囲で、部品の動作周波数を増加させる傾向が注目されるべきである。

40

【0013】

それゆえ、この周波数範囲でのガラスヤーンの挙動を調べること、及び、特にこの適用分野について誘電損失を制限するために、ガラスヤーンの組成を最適化することが非常に重要である。

【0014】

この分野で公開された先の研究が、1MHz(メガヘルツ)程度の周波数範囲におけるガラスの誘電特性に関するということに注目すべきである。

【0015】

それゆえ、誘電特性が、MHz範囲内の公知ガラスの誘電特性と同程度の大きさである強化用ヤーンを形成するための、新規ガラス組成物を提供することが本発明の目的であり、ガラス組成物は、同時にGHz範囲の改善された誘電特性を有し、一方で、依然として、経済的に強化用ヤーンを得るよう十分な纖維化特性を有する。

【0016】

さらに、当該ガラスヤーンは、良好な加水分解抵抗の特性を有することが望ましい。

50

【0017】

以降の説明において、以下を規定する。即ち、

誘電特性に関しては、

- “MHz範囲”は、ガラスの誘電特性の特性評価が、特に1MHzで実施される周波数範囲であり、

- “GHz範囲”は、ガラスの誘電特性の特性評価が、特に10GHzで実施される周波数範囲であり、

- 通常、誘電特性は、”が1MHzでの測定について 50×10^{-4} 未満であり、且つ、10GHzでの測定について 100×10^{-4} 未満である場合に、十分であるとみなされる。

10

【0018】

さらには、の値が小さく、好ましくは6未満、又は、5以下でさえあることが望ましい。

【0019】

纖維化特性は、

- 10^3 ポアズ(0.1パスカル秒)の粘度に対応する温度(“ $T(10g = 3)$ ”と表され、纖維化がとりわけ白金のブッシングから一般に実施される温度について貴重な情報を与える)、及び、

- “液相線温度”(“ $T_{液相線}$ ”と表され、ほとんどの耐火性結晶の成長速度がゼロである温度に相当する)によって特に決定される。液相線温度は、ガラスが失透(devitrify)する傾向を有することのある温度範囲の上限を与える。

【0020】

$T(10g = 3)$ が1350以下であり、且つ、 $T_{液相線}$ が100、好ましくは300よりも高く、 $T(10g = 3)$ よりも低い場合、経済的にガラスを纖維化することができると考えられる。 $T(10g = 3)$ と $T_{液相線}$ の間のこの差が大きくなるほど、纖維化が何ら問題なく実施されるようであり、且つ、纖維化の間に破断する恐れを最小限に抑える。

【0021】

“加水分解抵抗”という用語は、ガラスが浸出によって溶解しなければならない容量を意味すると理解される。

30

【0022】

この特性は、ガラス粉末を沸点に維持した水中に5時間存続させた後(100mlの水に10gのガラス)、細かく碎かれている(360~400μmの)ガラス粉末の質量損失を測定することによって決定される。急激に冷却した後、溶液を濾過し、濾液の一部を蒸発させて質量を測定する。このようにして、試験ガラスのグラムあたり抽出されたガラス(mgでの“浸出された”ガラス)量を測定し、これを“DGG”と表す。DGG値が小さいほど、ガラスは加水分解に対して抵抗力がある。ガラスの加水分解抵抗は、DGG値が25未満の場合に良好であり、その値が10未満の場合に優れている。

【0023】

したがって、最も広く使用されている強化用ガラスヤーンは、 $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO$ 三成分相図の1170共融物から得られるガラスから形成されるヤーン、特にE-ガラスヤーンと言われるヤーンであり、その原型が、米国特許第2,334,981号明細書、及び、米国特許第2,571,074号明細書に記載されている。E-ガラスヤーンは、本質的には、シリカ、アルミナ、石灰、及び、無水ホウ酸に基づいた組成を有する。無水ホウ酸は、“E-ガラス”-タイプのガラス組成物中に、実際には5~13wt%に及ぶ量で存在し、いくらかのシリカと置き換わる。さらに、E-ガラスヤーンは、アルカリ金属酸化物(本質的には、 Na_2O 及び/又は K_2O)の限られた含有量によって特徴づけられる。その誘電特性は、プリント回路基材のための新しい要求に関して不十分であることを示す。

40

【0024】

50

ガラスヤーンの別の系統群が公知であり、シリカ及びホウ素の非常にリッチな組成物から得られる。この系統群のガラスは“D-ガラス”という名称で公知であり、およそ75%のSiO₂と、20%のB₂O₃と、3%のアルカリ金属とを含んで成る。これらのガラスは、その誘電特性のために特に有利であるが、纖維化することは非常に難しく(T(10g = 3) > 1400)、それゆえ特に高価である。

【0025】

有用な誘電特性を得ること、及び、比較的経済的な纖維化条件を達成することを可能にする、組成物の新規系統群が最近報告されている。これらの組成物は、例えば、出願WO99/39363及びWO99/52833に記載されている。

【0026】

これらの組成物は、MHz範囲において測定される誘電特性に非常に有用であるが、表1に与える結果が示すように、GHzにおいて高い誘電損失を示す。

【課題を解決するための手段】

【0027】

本発明によるガラスヤーンは、質量パーセントとして表される、下に規定する範囲において、本質的に以下の成分を含んで成る組成物から得られる。

SiO ₂	50 ~ 60%
Al ₂ O ₃	10 ~ 19%
B ₂ O ₃	16 ~ 25%
P ₂ O ₅	0.5 ~ 4%
Na ₂ O	1.5% 以下
K ₂ O	1.5% 以下
R ₂ O (Na ₂ O + K ₂ O + Li ₂ O)	2% 以下
CaO	10% 以下
MgO	10% 以下
RO (CaO + MgO)	4 ~ 15%
F	0 ~ 2%
その他	3% 以下

【0028】

それゆえ、本発明は、MHz範囲において良好な誘電特性を得るために選択された組成物の新規系統群を提供する。

【0029】

驚くべきことに、本発明による組成物はまた、GHz範囲において良好な誘電特性を示すことに注目した。

【0030】

本発明による組成物によって、十分で且つ有利な纖維化特性を得ることができ、特にT(10g = 3) 1350のために、経済的な纖維化を実施することができる。

【0031】

注目すべきは、本発明による組成物は、特に1000以下のに非常に低い液相線温度を有する。その結果、纖維化用ルツボの低温領域、及び、炉から纖維化用ルツボにガラスを導くチャンネルにおいて、纖維化の間に失透する懼れが実質的に軽減される。

【0032】

さらには、本発明による組成物は、特にDGG値が10未満の良好な加水分解抵抗を示す。

【0033】

シリカは、本発明によるガラスの網目を形成し、且つ、ガラスを安定化させるという極めて重要な役割を果たす酸化物のうちの1つである。

【0034】

選択された組成物のシリカ(SiO₂)含有量は50 ~ 60%であり、特に52%より大きく、及び/又は、特に57%以下である。

10

20

30

40

50

【0035】

アルミナもまた、本発明によるガラスの網目形成物質を構成し、該ガラスの加水分解抵抗に関して非常に重要な役割を果たす。本発明によって規定される限度の範囲内で、この酸化物の量を10%未満まで減ずることが、ガラスが実質的に加水分解の攻撃により影響されやすいことを意味するのに対し、この酸化物の量を過剰に増加させることは、失透の恐れと、粘度の上昇を引き起こす。

【0036】

選択された組成物のアルミナ(Al_2O_3)含有量は、10~19%、特には13%以上、及び/又は、特には17%以下である。

10

選択された組成物の石灰(CaO)含有量は、10%以下、特には8%以下、若しくは、6%以下でさえあり、及び/又は、好ましくは2%以上、若しくは、4%以上でさえある。

【0037】

選択された組成物のマグネシア(MgO)含有量は、10%以下、特には8%以下、若しくは、6%以下でさえあり、及び/又は、好ましくは2%以上である。

【0038】

P_2O_5 の形で表されるリンの添加は、本発明の極めて重要な要點であると考えられる。 P_2O_5 は0.5~4%、好ましくは1%以上、及び/又は、好ましくは3%以下、若しくは、2%以下でさえある。この酸化物は、以下に与える結果が示すように、特にGHz範囲の誘電特性において非常に重要な役割を果たすと考えられる。

20

【0040】

アルカリ土類金属の酸化物、石灰とマグネシアに関して規定した範囲によって、粘度を調整すること、及び、本発明によるガラスの失透を調節することが可能となる。良好な纖維化性は、これらアルカリ土類金属酸化物の合計を4~15%、好ましくは6%以上、及び/又は、好ましくは10%以下であるよう選択することによって得られる。

【0041】

さらには、 CaO は加水分解抵抗に有利に寄与すると考えられる。

【0042】

アルカリ金属酸化物は、特には酸化ナトリウム(Na_2O)と酸化カリウム(K_2O)であり、失透を制限するために、及び、場合によってガラスの粘度を減少させるために、本発明によるガラスヤーンの組成物に導入することができる。しかしながら、アルカリ金属酸化物($Na_2O + K_2O + Li_2O$)の含有量は、誘電特性における任意の劣化を避けるために、及び、ガラスの加水分解抵抗における不利益な減少を避けるために、2%以下にとどめなければならない。アルカリ金属酸化物の含有量は、他の構成物を有するバッチ材料に含まれる不純物の存在のために一般に0.1%よりも大きく、好ましくは1%以下、又は、0.5%未満、若しくは、0.3%未満でさえある。該組成物は、(Na_2O 、 K_2O 、及び、 Li_2O からの)単一のアルカリ金属酸化物を含むことができ、又は、少なくとも2つのアルカリ金属酸化物の組合せを含むことができ、各アルカリ金属酸化物の含有量は、1.5%以下、好ましくは0.8%以下である。

30

40

【0043】

ホウ素の含有量は、16~25%、好ましくは18%以上、及び/又は、好ましくは22%以下、若しくは、20%以下でさえある。本発明の好ましい変形によれば、一方で、D-ガラスの含有量と比べて、適度な含有量にこの酸化物を制限し、且つ、もう一方で、加水分解抵抗のグレードを落とさないことが望ましい。というのも、ホウ素を有するバッチ材料のコストが高いためである。ホウ素は、バッチ材料として、ホウ素を含んで成るガラスヤーンの屑、例えばE-ガラスヤーンの屑を組み入れることにより、適度な量において導入することができる。

【0044】

ガラスの溶融を改善するために、フッ素(F_2)を少量、特には0.5~2%を添加する

50

ことができ、又は、不純物として、特には0.1~0.5%存在することができる。

【0045】

可能なTiO₂及び/又はFe₂O₃の含有量は、むしろこの系統群の組成物においてしばしば出くわす不純物の含有量とみなされるべきである。TiO₂は2~3%までの含有量であることができるが、好ましくは2%未満、又は、1%未満でさえある。

【0046】

以降の本明細書において、組成成分の任意のパーセントは、質量パーセントと理解されなければならず、本発明による組成物は、この種の組成物において公知であるように、未分析の不純物とみなされるべき化合物を2%又は3%まで含む場合がある。

【0047】

本発明はまた、ガラスヤーンと有機材料から形成される複合物に関し、該複合物は、上に規定される組成物のガラスヤーンによって少なくとも強化される。

【0048】

好ましくは、このようなガラスヤーンはプリント回路基材の製造に用いられる。

【0049】

本発明の主題はまた、上に規定される組成物のガラスヤーンを製造するための方法に関し、1つ又は複数のブッシングの底部に配置された多数のオリフィスから流出する多数の溶融ガラス流が、連続フィラメントの1つ又は複数のウェブの形で引き抜かれ、次いで、該フィラメントが1つ又は複数のヤーンに寄せ集められ、移動支持体の上に集められる。

【0050】

好ましくは、1つ又は複数のブッシングのオリフィスに送り込む溶融ガラスは、質量パーセントとして表される以下の組成を有する。

SiO ₂	50~60%、好ましくはSiO ₂ ≥52%、及び/又は、 SiO ₂ ≤57%
Al ₂ O ₃	10~19%、好ましくはAl ₂ O ₃ ≥13%、及び/又は、 Al ₂ O ₃ ≤17%
B ₂ O ₃	16~25%
P ₂ O ₅	0.5~4%
Na ₂ O	1.5%以下、好ましくはNa ₂ O≤0.8%
K ₂ O	1.5%以下、好ましくはK ₂ O≤0.8%
R ₂ O	2%以下、好ましくはR ₂ O≤1%
CaO	10%以下
MgO	10%以下
F	0~2%以下
RO	4~15%、好ましくはRO≥6%、及び/又は、 RO≤10%
その他	3%以下

式中、R₂O = Na₂O + K₂O + Li₂O、RO = CaO + MgO

【0051】

したがって、E-ガラスと類似の操作条件のもとで、このようなガラスヤーンを製造すること、及び、したがって、特に経済的に、良好な誘電特性を有するガラスを得ることが可能である。

【0052】

10

20

30

40

50

本発明はまた、質量パーセントとして表される、下に規定する範囲において、以下の成分を含んで成る強化用ガラスヤーンを製造するのに適したガラス組成物に関する。

SiO_2	50~60%、好ましくは $\text{SiO}_2 \geq 52\%$ 、及び/又は、 $\text{SiO}_2 \leq 57\%$
Al_2O_3	10~19%、好ましくは $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 13\%$ 、及び/又は、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 17\%$
B_2O_3	16~25%
P_2O_5	0.5~4%
Na_2O	1.5%以下、好ましくは $\text{Na}_2\text{O} \leq 0.8\%$
K_2O	1.5%以下、好ましくは $\text{K}_2\text{O} \leq 0.8\%$
R_2O	2%以下、好ましくは $\text{R}_2\text{O} \leq 1\%$
CaO	10%以下
MgO	10%以下
F	0~2%以下
RO	4~15%、好ましくは $\text{RO} \geq 6\%$ 、及び/又は、 $\text{RO} \leq 10\%$
その他	3%以下

式中、 $\text{R}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{RO} = \text{CaO} + \text{MgO}$

【0053】

本発明によるガラスヤーンによって与えられる利点は、表1に与えられ、本発明を説明するがそれを限定しない、例1及び例2と表される以下の例を通してより十分に理解される。

【0054】

比較例は、A、B、Cと表され、同様に表1に与えられる。

【0055】

これらの例において、直径 $14\text{ }\mu\text{m}$ のガラスフィラメントから構成されるガラスヤーンは、溶融ガラスを引き抜くことによって得られ、該ガラスは、質量パーセントで表される、表1に示す組成であった。

【0056】

全化合物の含有量合計は、わずかに100%より小さいか又は大きく、残りの含有量は、(多くとも1~2%含有量の)分析されない不純物及び少数の成分に相当し、及び/又は、用いた分析法のこの分野における容認された近似によるものと解すべきである。

【0057】

$T(10\text{ g} = 3)$ は、ガラスの粘度が 10^3 ポアズ(0.1パスカル秒)である温度を表す。

【0058】

$T_{\text{液相線}}$ は、ガラス中で失透することのある、ほとんどの耐火性相がゼロ成長速度を有する温度に相当するガラスの液相線温度を表し、したがって、この失透した相の融点に相当する。

【0059】

1MHzと10GHzの両方で測定した誘電特性(、")の値が示される。

【0060】

1MHzでの測定は、この種の計測学について当業者に公知である、従来の方法で実施し

10

20

30

30

40

50

た。

【0061】

10 GHz での測定は、W. B. Westphal によって説明される方法（“誘電材料と応用”における“分布回路”、MIT 及びジョンウィレイ・アンド・サンズ社（ニューヨーク）の科学技術出版、チャップマン・アンド・ホール社（ロンドン）（1954）、特に 69 ページを参照）に従って実施された。この方法の原理は、導波管に対して配置したディスク形状の試料の誘電特性を測定することに基づいている。

【0062】

この方法によって、非常に高い周波数で正確な結果を得ることができる。

【0063】

さらに、上で規定した“DGG”試験に従って実施されるように、ガラスの加水分解抵抗の測定値が示される。

【0064】

比較例 A、B、C はそれぞれ、

A : E - ガラス

B : D - ガラス

C : 特許出願 WO 99 / 52833 によるガラス

に対応している。

【0065】

本発明による例は、纖維化特性と誘電特性の間で注目すべき歩み寄りを示すことが理解できる。

【0066】

このことは、該例の纖維化特性が特に有利で、とりわけ液相線温度が 1000 未満であるためである。

【0067】

纖維化の範囲は非常に幅が広く、特には $T_{\log} = 3$ と $T_{\text{液相線}}$ の差が 300 よりも大きい。

【0068】

本発明による組成物の誘電特性は、1 MHz での測定のための WO 99 / 52833 による組成物の誘電特性と同じ大きさである。

【0069】

驚くべき効果が、本発明によるガラスに関して、10 GHz で測定した誘電特性の場合に観測される。このことは、本発明によるガラスの誘電損失が WO 99 / 52833 によるガラスの約半分の誘電損失であり、E - ガラスに関して得られる誘電損失の約 5 分の 1 であるためである。

【0070】

したがって、D - ガラスの誘電特性に非常に近い誘電特性が得られ、一方で、D - ガラスの纖維化温度に比べて、本発明によるガラスの纖維化温度を相当に下げる。

【0071】

さらに、本発明によるガラスが優れた加水分解抵抗を示すことにも注目すべきである。

【産業上の利用可能性】

【0072】

本発明によるガラスヤーンは、有利には、従来の E - ガラスヤーンの通常の適用すべてに適しており、いくつかの適用について、D - ガラスヤーンの代わりに用いることができる。

【0073】

【表 1】

10

20

30

40

表1

	例1	例2	A	B	C
SiO_2	52.4	53.0	54.4	75.3	52.7
Al_2O_3	15.8	15.8	14.5	0.7	15.9
B_2O_3	19.0	19.6	7.3	19.6	18.8
Na_2O	0.5	0.5	0.55	1.8	
K_2O	0.3	0.3	0.35	1.2	
R_2O	0.8	0.8	0.9	3	0.8
CaO	5.2	5.3	22.1	0.8	4.5
MgO	3.8	3.9	0.25	0.4	4
TiO_2	0.15	0.15			2.8
P_2O_5	2.6	1.2			
F	0.2	0.2			0.3
T (log $\eta = 3$) (°C)	1342	1327	1200	1410	1305
T _{液相線} °C	990	960	1080	<900	1060
ϵ (1 MHz)	5.1	4.9	6.6	4.6	5.2
ϵ'' (1 MHz) ($\times 10^4$)	≤ 40	≤ 40	80	40	40
ϵ (10 GHz)	3.4	3.4	2.6	3.0	3.6
ϵ'' (10 GHz) ($\times 10^4$)	90	90	600	30	170
DGG	5.8	<6	7	40	5.8

10

20

【国際公開パンフレット】

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
28 novembre 2002 (28.11.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/094728 A1(51) Classification internationale des brevets*:
C03C 13/00, 3/118(74) Mandataires : CHOSSON, Patrick, etc.; Saint-Gobain
Recherche, 39, quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers
(FR).(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/01509(81) États désignés (national) : AE, AG, AI, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI, GM,
IL, IU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SG, SI,
SK, SL, TI, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international : 2 mai 2002 (02.05.2002)

(84) États désignés (régional) : brevet ARPO (GH, GM, KL,
LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
européen (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TI, TM), brevet
européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ,
CI, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
01/06859 23 mai 2001 (23.05.2001) FR(27) Inventeur(s) :
(75) Inventeur/Déposant (pour les États désignés sauf US) : SAINT-
GOBAIN VETROTEX FRANCE S.A., F-73290 Chambréy (FR).Publiée :
— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : SAINT-
GOBAIN VETROTEX FRANCE S.A., F-73290 Chambréy (FR).(72) Inventeur(s) :
(75) Inventeur/Déposant (pour les États désignés sauf US) :
LECOMTE, Emmanuel [FR/FR], 6, rue Hector Berlioz,
F-93300 Bobigny (FR); CREUX, Sophie [FR/FR], 25,
avenue Théodore Reinhach, F-73290 La Motte Servolex
(FR).

(54) Titre: REINFORCING GLASS YARNS WITH LOW DIELECTRIC CONSTANTS

(54) Titre : FILS DE VERRE DE RENFORCEMENT A FAIBLES CONSTANTES DIELECTRIQUES

WO 02/094728 A1

(57) Abstract: The invention concerns a glass yarn whereof the composition comprises the following constituents in the limits defined, expressed in weight percentages: SiO₂ 50 to 60 %, preferably SiO₂ ≥ 52 % and/or SiO₂ ≤ 57 %; Al₂O₃ 10 to 19 %, preferably Al₂O₃ ≥ 13 % and/or Al₂O₃ ≤ 17 %; B₂O₃ 16 to 25 %; P₂O₅ 0.5 to 4 %; Na₂O ≤ 1.5 %, preferably Na₂O ≤ 0.8 %; K₂O ≤ 1.5 %, preferably K₂O ≤ 0.8 %; R₂O ≤ 2 %, preferably R₂O ≤ 1 %; CaO ≤ 10 %; MgO ≤ 10 %; F ≤ 0 to 2 %; RO 4 to 15 %, preferably RO ≥ 6 % and/or RO ≤ 10 %; miscellaneous ≤ 3 %; wherein R₂O = Na₂O + K₂O + Li₂O and RO = CaO + MgO. The dielectric properties of said glass compositions are particularly advantageous.(57) Abrégé : Fil de verre de renforcement dont la composition comprend les constituants suivants, dans les limites définies ci-après, exprimées en pourcentages pondéraux: SiO₂ 50 à 60 %, de préférence SiO₂ ≥ 52 % et/ou SiO₂ ≤ 57 %; Al₂O₃ 10 à 19 %, de préférence Al₂O₃ ≥ 13 % et/ou Al₂O₃ ≤ 17 %; B₂O₃ 16 à 25 %; P₂O₅ 0,5 à 4 %; Na₂O ≤ 1,5 %, de préférence Na₂O ≤ 0,8 %; K₂O ≤ 1,5 %, de préférence K₂O ≤ 0,8 %; R₂O ≤ 2 %, de préférence R₂O ≤ 1 %; CaO ≤ 10 %; MgO ≤ 10 %; F ≤ 0 à 2 %; RO 4 à 15 %, de préférence RO ≥ 6 % et/ou RO ≤ 10 %; Divers ≤ 3 %; où R₂O = Na₂O + K₂O + Li₂O, et RO = CaO + MgO. Les propriétés diélectriques de telles compositions de verres sont particulièrement avantageuses.

WO 02/094728

PCT/FR02/01509

1
**FILS DE VERRE DE RENFORCEMENT
A FAIBLES CONSTANTES DIELECTRIQUES**

5

La présente invention concerne des fils (ou "fibres") de verre "de renforcement", c'est-à-dire utilisables pour le renforcement de matières organiques et/ou inorganiques et utilisables comme fils textiles, ces fils étant susceptibles d'être obtenus par le procédé qui consiste à étirer mécaniquement 10 des filets de verre fondu s'écoulant d'orifices disposés à la base d'une filière généralement chauffée par effet Joule.

La présente invention vise plus précisément des fils de verre à faibles constantes diélectriques présentant une composition nouvelle particulièrement avantageuse.

15 On constate en effet une demande croissante de fils de verre dont la permittivité et les pertes diélectriques sont faibles, utilisés principalement sous la forme de tissus, pour renforcer des supports de circuits imprimés. Ces derniers sont constitués principalement d'un renfort, notamment des fils de verre, et d'une résine sur lesquels on dispose différents composants électriques et/ou 20 électroniques.

Avec d'une part l'augmentation des vitesses de traitement des signaux électriques et/ou électroniques qui mettent en œuvre des signaux de fréquences de plus en plus élevées, et d'autre part la miniaturisation des composants qui permet d'augmenter leur densité sur un support, les propriétés diélectriques de ce 25 support deviennent déterminantes. Si ces propriétés n'ont pas les performances attendues, des risques de surchauffe et/ou de distorsion des signaux peuvent apparaître.

Les polymères utilisés traditionnellement pour les plaques de circuits imprimés sont essentiellement constitués de résine époxyde. Des polymères 30 présentant de meilleures propriétés diélectriques sont aujourd'hui connus, notamment les résines polyimide, les éthers de cyanate, le polyester, voire le PTFE dont les propriétés diélectriques sont satisfaisantes.

L'amélioration des propriétés diélectriques d'une plaque de circuit imprimé doit donc essentiellement porter sur l'amélioration des propriétés du renfort, fils de

WO 02/094728

PCT/FR02/01509

2

L'amélioration des propriétés diélectriques d'une plaque de circuit imprimé doit donc essentiellement porter sur l'amélioration des propriétés du renfort, fils de verre dans le cadre de la présente invention, qui occupent en général environ 60 % du volume.

5 Un verre soumis à un courant alternatif transforme une partie de celui-ci en énergie électrique dissipée dans le matériau. Cette énergie électrique est connue sous le nom de pertes diélectriques. Les pertes diélectriques sont proportionnelles à la permittivité et à la tangente de l'angle de perte ($\tan \delta$) qui dépendent de la composition du verre pour une fréquence donnée. Les pertes diélectriques 10 s'expriment sous la forme (voir par exemple : J.C. Dubois, dans " "Techniques de l'Ingénieur", traité " Electronique ", chapitre E 1850 : " propriétés diélectriques des polymères ").

$$W = k \cdot f \cdot v^2 \cdot \epsilon \cdot \tan \delta$$

où : W : est l'énergie électrique dissipée dans le verre ou pertes 15 diélectriques,

k : une constante,

f : la fréquence,

v : un gradient de potentiel,

ϵ : la permittivité et

20 $\tan \delta$: la tangente de l'angle de perte diélectrique ou facteur de dissipation diélectrique.

On note usuellement $\epsilon \cdot \tan \delta = \epsilon''$, si $\tan \delta < 0,1$

Il apparaît clairement de cette formule que plus la fréquence augmente, ou plus ϵ et/ou $\tan \delta$ augmentent, plus les pertes diélectriques deviennent 25 importantes.

Dans la suite du texte, on nomme " propriétés diélectriques " le couple (ϵ , ϵ''). Afin de minimiser les distorsions d'un signal, on souhaite à la fois que ϵ et que ϵ'' soient les plus faibles possibles.

Il est donc important d'obtenir des compositions de verre, fibrables pour 30 former des fils de renfort continus, dont les propriétés diélectriques sont compatibles avec les exigences des nouveaux circuits imprimés.

Plus précisément on note une tendance à l'augmentation des fréquences d'utilisation des composants, avec des domaines de fréquence de l'ordre du GHz (Giga Herz), notamment 0,9 et 1,8 GHz pour la téléphonie.

WO 02/094728

PCT/FR02/01509

3

Il est donc très important d'étudier le comportement des fils de verre dans cette gamme de fréquence et d'optimiser leur composition afin de limiter les pertes diélectriques notamment pour ce domaine d'application.

Il convient de noter que les études antérieures publiées dans ce domaine 5 traitent des propriétés diélectriques des verres dans une gamme de fréquence de l'ordre du MHz (Méga Herz).

C'est donc un objectif de l'invention que de proposer de nouvelles 10 compositions de verre pour former des fils de renforcement dont les propriétés diélectriques sont du même ordre de grandeur que les propriétés diélectriques des verres connus dans la gamme du MHz et qui simultanément présentent des 15 propriétés diélectriques améliorées dans la gamme du GHz, tout en présentant des propriétés de fibrage satisfaisantes pour obtenir des fils de renforcement dans des conditions économiques.

En outre, il est souhaitable que les fils de verre en question présentent de 15 bonnes propriétés de résistance hydrolytique.

Dans la suite de l'invention on définit :

→ pour les propriétés diélectriques :

- "gamme du MHz" comme étant une gamme de fréquence où sont effectuées les caractérisations des propriétés diélectriques des verres, notamment 20 à 1 MHz

- "gamme du GHz" comme étant une gamme de fréquence où sont effectuées les caractérisations des propriétés diélectriques des verres, notamment à 10 GHz

- on considère usuellement que les propriétés diélectriques sont 25 satisfaisantes si ϵ'' est inférieur à 50×10^{-4} pour des mesures à 1 MHz et à 100×10^{-4} pour des mesures à 10 GHz.

En outre, il est souhaitable que la valeur de ϵ soit faible, de préférence inférieure à 6, voire inférieure ou égale à 5.

→ les propriétés de fibrage qui sont notamment déterminées par :

30 - la température correspondant à une viscosité égale à 10^3 Poises (décipascal seconde), notée "T(log $\eta \approx 3$)", qui donne une indication précieuse sur la température autour de laquelle s'effectue généralement le fibrage notamment à partir de filières en platine ;

WO 02/094728

PCT/FR02/01509

4

- la "température de liquidus", notée " T_{liquidus} ", qui correspond à la température où la vitesse de croissance du cristal le plus réfractaire est nulle. La température de liquidus donne la limite supérieure de zone de température où le verre peut avoir tendance à dévitrifier.

5 On considère qu'il est possible de fibrer le verre dans des conditions économiques si $T(\log \eta = 3)$ est inférieur ou égal à 1350°C et si T_{liq} est inférieur de plus de 100°C, de préférence de plus de 300°C à $T(\log \eta = 3)$. Plus cet écart entre $T(\log \eta = 3)$ et T_{liq} est grand, plus le fibrage est susceptible de se dérouler sans incident, et plus on minimise les risques de casse au fibrage.

10 → on entend par résistance hydrolytique la capacité qu'a un verre à se solubiliser par lixiviation.

On détermine cette propriété par la mesure de la perte de poids de poudres de verre finement broyées (entre 360 et 400 µm) après séjour dans l'eau maintenue au point d'ébullition pendant cinq heures (10 g de verre dans 100 ml d'eau). Après refroidissement rapide, la solution est filtrée et une partie du filtrat est pesée après évaporation. On détermine ainsi la quantité de verre extrait (verre "lixivié" ; en mg) par gramme de verre testé, que l'on note "DGG". Plus la valeur de DGG est faible, plus le verre est résistant à l'hydrolyse. On considère qu'un verre présente une bonne résistance hydrolytique si la valeur de DGG est 20 inférieure à 25, et excellent si la valeur est inférieure à 10.

Les fils de verre de renforcement les plus couramment utilisés sont ainsi les fils formés de verres qui dérivent de l'eutectique à 1170°C du diagramme ternaire $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, en particulier les fils désignés sous le nom de fils de verre E, dont l'archétype est décrit dans les brevets US-A-2 334 981 et US-A-2 571 074.

25 Les fils de verre E présentent une composition essentiellement à base de silice, d'alumine, de chaux et d'anhydride borique. L'anhydride borique, présent à des taux allant en pratique de 5 à 13 % en poids dans les compositions de verres qualifiés "verre E", remplace une partie de la silice. Les fils de verre E se caractérisent en outre par une teneur en oxydes alcalins (essentiellement Na_2O et/ou K_2O) limitée. Leurs propriétés diélectriques s'avèrent insuffisantes au regard des exigences nouvelles pour les supports de circuits imprimés.

30 Une autre famille de fils de verre est connue et obtenue à partir de compositions très riches en silice et en bore. Les verres de cette famille, connus sous l'appellation "verres D" comprennent environ 75 % de SiO_2 , 20 % de B_2O_3 ,

WO 02/094728

PCT/FR02/01509

5

3 % d'alcalins. Ces verres sont particulièrement intéressants pour leurs propriétés diélectriques, mais ils sont très difficiles à fibrer ($T(\log \eta = 3) > 1400^\circ\text{C}$) et donc particulièrement onéreux.

De nouvelles familles de compositions ont été récemment proposées qui 5 permettent d'obtenir des propriétés diélectriques intéressantes et des conditions de fibrage relativement économiques. Ces compositions sont notamment décrites dans les demandes WO 99/39363 et WO 99/52833.

Ces compositions, bien que très intéressantes par leurs propriétés diélectriques mesurées dans la gamme du MHz, présentent des pertes 10 diélectriques élevées dans la gamme du GHz, comme le montrent les résultats reportés dans le tableau I.

Les fils de verre selon l'invention sont obtenus à partir d'une composition comprenant essentiellement les constituants suivants, dans les limites définies ci-après, exprimés en pourcentages pondéraux :

15	SiO ₂	50 à 60 %
	Al ₂ O ₃	10 à 19 %
	B ₂ O ₃	16 à 25 %
	P ₂ O ₅	0,5 à 4 %
	Na ₂ O	inférieur ou égal à 1,5 %
20	K ₂ O	inférieur ou égal à 1,5 %
	R ₂ O (Na ₂ O + K ₂ O + Li ₂ O)	inférieur ou égal à 2 %
	CaO	inférieur ou égal à 10 %
	MgO	inférieur ou égal à 10 %
	RO (CaO + MgO)	4 à 15 %
25	F	0 à 2 %
	Divers	inférieur ou égal à 3 %

L'invention propose donc une nouvelle famille de compositions sélectionnées pour obtenir de bonnes propriétés diélectriques dans la gamme du MHz.

30 De manière surprenante on remarque que les compositions selon l'invention présentent également de bonnes propriétés diélectriques dans la gamme du GHz.

WO 02/094728

PCT/FR02/01509

6

Les compositions selon l'invention permettent d'obtenir des propriétés de fibrage satisfaisantes et avantageuses, permettant de procéder à un fibrage économique, notamment grâce à $T(\log \eta = 3) \leq 1350^{\circ}\text{C}$.

De manière remarquable les compositions selon l'invention présentent une température de liquidus très basse, notamment inférieure ou égale à 1000°C . Il en résulte une diminution substantielle des risques de dévitrification lors du fibrage dans des zones froides du creuset de fibrage et dans les canaux conduisant le verre du four aux creusets de fibrage.

En outre les compositions selon l'invention présentent une bonne résistance hydrolytique, avec notamment des valeurs de DGG inférieures à 10.

La silice est l'un des oxydes qui forme le réseau des verres selon l'invention et joue un rôle essentiel pour leur stabilité.

Le taux de silice, SiO_2 , des compositions sélectionnées est compris entre 50 et 60 %, notamment supérieur à 52 %, et/ou notamment inférieur ou égal à 57 %.

L'alumine constitue également un formateur du réseau des verres selon l'invention et joue un rôle très important à l'égard de la résistance hydrolytique de ces verres. Dans le cadre des limites définies selon l'invention, la diminution du pourcentage de cet oxyde en dessous de 10 % entraîne une augmentation sensible de l'attaque hydrolytique du verre tandis qu'une trop forte augmentation du pourcentage de cet oxyde entraîne des risques de dévitrification et une augmentation de la viscosité.

Le taux d'alumine, Al_2O_3 , des compositions sélectionnées est compris entre 10 et 19 %, notamment supérieur ou égal à 13 % et/ou notamment inférieur ou égal à 17 %.

Le taux de chaux, CaO , des compositions sélectionnées est inférieur ou égal à 10 %, notamment inférieur ou égal à 8 %, voire même inférieur ou égal à 6 % et/ou de préférence supérieur ou égal à 2 %, voire même supérieur ou égal à 4 %.

Le taux de magnésie, MgO , des compositions sélectionnées est inférieur ou égal à 10 %, notamment inférieur ou égal à 8 %, voire même inférieur ou égal à 6 % et/ou de préférence supérieur ou égal à 2 %.

L'adjonction de phosphore, exprimé sous la forme P_2O_5 , apparaît être un point essentiel de l'invention. Le P_2O_5 est compris entre 0,5 et 4 %, de préférence

WO 02/094728

PCT/FR02/01509

7

supérieur ou égal à 1 % et/ou de préférence inférieur ou égal à 3 %, voire inférieur ou égal à 2 %. Cet oxyde apparaît jouer un rôle très important sur les propriétés diélectriques, notamment dans la gamme du GHz comme le prouvent les résultats présentés ultérieurement.

5 Les limites définies en oxydes alcalino-terreux, chaux et magnésie, permettent de régler la viscosité et contrôler la dévitrification des verres selon l'invention. Une bonne aptitude au fibrage est obtenue en choisissant la somme de ces oxydes alcalino-terreux comprise entre 4 et 15 %, de préférence supérieure ou égale à 6 % et/ou de préférence inférieure ou égale à 10 %.

10 En outre CaO apparaît avoir une contribution bénéfique sur la résistance hydrolytique.

Des alcalins, notamment soude, Na₂O, et potasse, K₂O, peuvent être introduits dans les compositions des fils de verre selon l'invention pour limiter la dévitrification et réduire éventuellement la viscosité du verre. La teneur en oxydes 15 alcalins Na₂O + K₂O + Li₂O doit cependant rester inférieure ou égale à 2 % pour éviter une détérioration des propriétés diélectriques et pour éviter une diminution pénalisante de la résistance hydrolytique du verre. Le taux d'alcalins est généralement supérieur à 0,1 %, dû à la présence d'impuretés contenues dans les matières premières porteuses d'autres constituants et il est de préférence 20 inférieur ou égal à 1 %, voire à 0,5 %, voire même à 0,3 %. La composition peut contenir un seul oxyde alcalin (parmi Na₂O, K₂O et Li₂O) ou peut contenir une combinaison d'au moins deux oxydes alcalins, la teneur de chaque alcalin étant inférieure ou égale à 1,5 %, de préférence inférieure ou égale à 0,8 %.

Le taux de bore est compris entre 16 et 25 %, de préférence supérieur ou 25 égal à 18 % et/ou de préférence inférieur ou égal à 22 %, voire inférieur ou égal à 20 %. Selon une version préférée de l'invention, on souhaite limiter cet oxyde à des teneurs modérées par rapport à celles du verre D d'une part pour ne pas dégrader la résistance hydrolytique et d'autre part car le prix des matières premières porteuses de bore est élevé. Du bore peut être introduit en quantité 30 modérée par l'incorporation, comme matière première, de déchets de fils de verre comprenant du bore, par exemple des déchets de fils de verre E.

Du fluor, F₂, peut être ajouté en faible quantité pour améliorer la fusion du verre notamment de 0,5 à 2 %, ou être présent à l'état d'impureté, notamment de 0,1 à 0,5 %.

WO 02/094728

PCT/FR02/01509

8

Les teneurs éventuelles en TiO_2 , et/ou en Fe_2O_3 sont plutôt à considérer comme des teneurs en impuretés, fréquemment rencontrées dans cette famille de compositions. TiO_2 peut atteindre des teneurs comprises entre 2 et 3 %, mais est de préférence inférieur à 2 %, voire inférieur à 1 %.

5 Dans la suite du texte, tout pourcentage d'un constituant de la composition doit se comprendre comme un pourcentage pondéral, et les compositions selon l'invention peuvent comporter jusqu'à 2 ou 3 % de composés à considérer comme des impuretés non analysées, comme cela est connu dans ce genre de composition.

10 L'invention concerne également des composites formés de fils de verre et de matière organique où le renforcement est assuré au moins par les fils de verre de compositions définies ci-dessus.

De manière préférée, de tels fils de verre sont utilisés pour la fabrication de support de circuits imprimés.

15 L'invention concerne également un procédé de fabrication de fils de verre de compositions définies ci-dessus selon lequel on étire une multiplicité de filets de verre fondu, s'écoulant d'une multiplicité d'orifices disposés à la base d'une ou plusieurs filières, sous la forme d'une ou plusieurs nappes de filaments continus, puis on rassemble les filaments en un ou plusieurs fils que l'on collecte sur un support en mouvement.

20 De manière préférée, le verre fondu alimentant les orifices de la ou des filières présente la composition suivante, exprimée en pourcentages pondéraux :

SiO ₂	50 à 60 %, de préférence $SiO_2 \geq 52\%$ et/ou $SiO_2 \leq 57\%$
Al ₂ O ₃	10 à 19 %, de préférence $Al_2O_3 \geq 13\%$ et/ou $Al_2O_3 \leq 17\%$
B ₂ O ₃	16 à 25 %
P ₂ O ₅	0,5 à 4 %
Na ₂ O	≤ 1,5 %, de préférence $Na_2O \leq 0,8\%$
K ₂ O	≤ 1,5 %, de préférence $K_2O \leq 0,8\%$
R ₂ O	≤ 2 %, de préférence $R_2O \leq 1\%$
30 CaO	≤ 10 %
MgO	≤ 10 %
F	≤ 0 à 2 %
RO	4 à 15 %, de préférence $RO \geq 6\%$ et/ou $RO \leq 10\%$
Divers	≤ 3 %,

WO 02/094728

PCT/FR02/01509

9

où $R_2O = Na_2O + K_2O + Li_2O$, et $RO = CaO + MgO$

On peut ainsi fabriquer de tels fils de verre dans des conditions de mise en œuvre voisines de celles du verre E et obtenir ainsi de manière particulièrement économique des verres à bonnes propriétés diélectriques.

5 L'invention concerne également des compositions de verre adaptées à la réalisation de fils de verre de renforcement comprenant les constituants suivants, dans les limites définies ci-après exprimées en pourcentages pondéraux :

SiO ₂	50 à 60 %, de préférence SiO ₂ ≥ 52 % et/ou SiO ₂ ≤ 57 %
Al ₂ O ₃	10 à 19 %, de préférence Al ₂ O ₃ ≥ 13 % et/ou Al ₂ O ₃ ≤ 17 %
10 B ₂ O ₃	16 à 25 %
P ₂ O ₅	0,5 à 4 %
Na ₂ O	≤ 1,5 %, de préférence Na ₂ O ≤ 0,8 %
K ₂ O	≤ 1,5 %, de préférence K ₂ O ≤ 0,8 %
R ₂ O	≤ 2 %, de préférence R ₂ O ≤ 1 %
15 CaO	≤ 10 %
MgO	≤ 10 %
F	≤ 0 à 2 %
RO	4 à 15 %, de préférence RO ≥ 6 % et/ou RO ≤ 10 %
Divers	≤ 3 %,

20 où $R_2O = Na_2O + K_2O + Li_2O$, et $RO = CaO + MgO$

Les avantages présentés par les fils de verre selon l'invention seront mieux appréciés à travers les exemples suivants notés Ex. 1 et Ex. 2, figurant dans le tableau I, illustrant la présente invention sans toutefois la limiter.

25 Des exemples comparatifs, notés A, B, C sont portés également dans le tableau I.

Dans ces exemples, des fils de verre composés de filaments de verre de 14 µm de diamètre sont obtenus par étirage de verre fondu, le verre présente la composition mentionnée dans le tableau I, exprimée en pourcentages pondéraux.

30 Quand la somme totale des teneurs de l'ensemble des composés est légèrement inférieure ou supérieure à 100 %, il faut comprendre que le taux résiduel correspond aux impuretés, composants minoritaires non analysés (taux d'au plus 1 à 2 %) et/ou est dû à l'approximation acceptée dans ce domaine dans les méthodes d'analyse utilisées.

WO 02/094728

PCT/FR02/01509

10

On note $T(\log \eta = 3)$ la température à laquelle la viscosité du verre est de 10^3 Poises (décipascal seconde).

On note T_{liquidus} la température de liquidus du verre, correspondant à la température à laquelle la phase la plus réfractaire, qui peut dévitrifier dans le verre, à une vitesse de croissance nulle est correspond ainsi à la température de fusion de cette phase dévitrifiée.

On reporte les valeurs des propriétés diélectriques (ϵ, ϵ'') mesurées à la fois à 1 MHz et à 10 GHz.

Les mesures à 1 MHz sont effectuées de manière traditionnelle, connue de l'homme du métier pour ce type de métrologie.

Les mesures à 10 GHz ont été effectuées suivant la méthode décrite par W.B. Westphal ("Distributed Circuits", dans "Dielectric materials and applications", the Technology Press of MIT and John Wiley & Sons, Inc. New York, Chapman & Hall, Ltd, London, 1954. Voir notamment p. 69). Le principe de cette méthode est basé sur la mesure des propriétés diélectriques d'un échantillon sous forme de disque, disposé contre un guide d'onde.

Cette méthode permet d'obtenir des résultats précis à très haute fréquence.

Sont également reportées les mesures de résistance hydrolytique du verre telles qu'effectuées selon le test "DGG" défini plus haut.

20 Les exemples comparatifs A, B, C correspondent respectivement à

A : verre E

B : verre D

C : verre selon la demande de brevet WO 99/52833.

Il apparaît que les exemples selon l'invention présentent un compromis remarquable entre propriétés de fibrage et propriétés diélectriques.

En effet leurs propriétés de fibrage sont particulièrement avantageuses, notamment avec une température de liquidus inférieure à 1000°C.

La plage de fibrage est très large, notamment avec un écart entre $T(\log \eta = 3)$ et T_{liquidus} supérieur à 300°C.

30 Les propriétés diélectriques des compositions selon l'invention sont du même ordre de grandeur que celles des compositions selon WO 99/52833 pour des mesures à 1 MHz.

On observe un effet surprenant pour des mesures de propriétés diélectriques effectuées à 10 GHz avec les verres selon l'invention. En effet les

WO 02/094728

PCT/FR02/01509

11

pertes diélectriques sont environ deux fois inférieures avec les verres selon l'invention qu'avec les verres selon WO 99/52833 et elles sont environ cinq fois inférieures à celles obtenues avec un verre E.

On se rapproche ainsi de manière remarquable des propriétés diélectriques du verre D, tout en abaissant considérablement la température de fibrage des verres selon l'invention en comparaison avec celle du verre D.

On note également que les verres selon l'invention ont une excellente résistance hydrolytique.

Les fils de verre selon l'invention conviennent avantageusement pour toutes les applications habituelles des fils de verre E classiques et peuvent être substituées à des fils de verre D pour certaines applications.

	Ex1	Ex2	A	B	C
SiO ₂	52.4	53.0	50.4	75.3	52.7
Al ₂ O ₃	15.8	15.8	14.5	0.7	15.9
B ₂ O ₃	19.0	19.6	7.3	19.6	18.8
Na ₂ O	0.5	0.5	0.55	1.8	
K ₂ O	0.3	0.3	0.35	1.2	
R ₂ O	0.8	0.8	0.9	3	0.8
CaO	5.2	5.3	22.1	0.8	4.5
MgO	3.8	3.9	0.25	0.4	4
TiO ₂	0.15	0.15			2.8
P ₂ O ₅	2.6	1.2			
F	0.2	0.2		0.3	
T(logn = 3) (°C)	1342	1327	1200	1410	1305
T Liquidus (°C)	990	960	1080	< 900	1080
ε à 1 MHz	5.1	4.9	6.6	4.6	5.2
ε' à 1 MHz (x 10 ⁴)	≤ 40	≤ 40	80	40	40
ε à 10 GHz	3.4	3.4	2.6	3.0	3.6
ε'' à 10 GHz (x 10 ⁴)	90	90	600	30	170
DGG	5.8	< 6	7	40	5.8

TABLEAU 1

WO 02/094728

PCT/FR02/01509

13
REVENDEICATIONS

1. Fil de verre de renforcement dont la composition comprend les constituants suivants, dans les limites définies ci-après, exprimées en pourcentages pondéraux :

5	SiO ₂	50 à 60 %, de préférence SiO ₂ ≥ 52 % et/ou SiO ₂ ≤ 57 %
	Al ₂ O ₃	10 à 19 %, de préférence Al ₂ O ₃ ≥ 13 % et/ou Al ₂ O ₃ ≤ 17 %
	B ₂ O ₃	16 à 25 %
	P ₂ O ₅	0,5 à 4 %
	Na ₂ O	≤ 1,5 %, de préférence Na ₂ O ≤ 0,8 %
10	K ₂ O	≤ 1,5 %, de préférence K ₂ O ≤ 0,8 %
	R ₂ O	≤ 2 %, de préférence R ₂ O ≤ 1 %
	CaO	≤ 10 %
	MgO	≤ 10 %
	F	≤ 0 à 2 %
15	RO	4 à 15 %, de préférence RO ≥ 6 % et/ou RO ≤ 10 %
	Divers	≤ 3 %,
		où R ₂ O = Na ₂ O + K ₂ O + Li ₂ O, et RO = CaO + MgO
	2. Fil de verre selon la revendication 1, caractérisé en ce que la composition comprend un taux de phosphore P ₂ O ₅ , tel que P ₂ O ₅ ≥ 1 % et/ou P ₂ O ₅ ≤ 3 %, voire P ₂ O ₅ ≤ 2 %	
	3.	Fil de verre selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition comprend un taux de chaux CaO, tel que CaO ≤ 8 %, voire CaO ≤ 6 % et/ou CaO ≥ 2 %, voire CaO ≥ 4 %.
	4.	Fil de verre selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition comprend un taux de magnésie MgO, tel que MgO ≤ 8 %, voire MgO ≤ 6 % et/ou MgO ≥ 2 %.
	5.	Fil de verre selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition comprend un taux de bore, B ₂ O ₃ , tel que B ₂ O ₃ ≥ 18 % et/ou B ₂ O ₃ ≤ 22 %, voire B ₂ O ₃ ≤ 20 %.
30	6.	Composite de fils de verre et de matière(s) organique(s) et/ou inorganique(s), caractérisé en ce qu'il comprend des fils de verre tels que définis par l'une des revendications 1 à 5.

WO 02/094728

PCT/FR02/01509

14

7. Utilisation des fils de verre définis par l'une des revendications 1 à 5 pour la fabrication de support de circuits imprimés.

8. Procédé de fabrication de fils de verre tels que définis dans l'une des revendications 1 à 5 selon lequel on étire une multiplicité de filets de verre fondu, s'écoulant d'une multiplicité d'orifices disposés à la base d'une ou plusieurs filières, sous la forme d'une ou plusieurs nappes de filaments continus, puis on rassemble les filaments en un ou plusieurs fils que l'on collecte sur un support en mouvement.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le verre fondu alimentant les orifices de la ou des filières présente la composition suivante, exprimée en pourcentages pondéraux :

SiO ₂	50 à 60 %, de préférence SiO ₂ ≥ 52 % et/ou SiO ₂ ≤ 57 %
Al ₂ O ₃	10 à 19 %, de préférence Al ₂ O ₃ ≥ 13 % et/ou Al ₂ O ₃ ≤ 17 %
B ₂ O ₃	16 à 25 %
P ₂ O ₅	0,5 à 4 %
Na ₂ O	≤ 1,5 %, de préférence Na ₂ O ≤ 0,8 %
K ₂ O	≤ 1,5 %, de préférence K ₂ O ≤ 0,8 %
R ₂ O	≤ 2 %, de préférence R ₂ O ≤ 1 %
CaO	≤ 10 %
MgO	≤ 10 %
F	≤ 0 à 2 %
RO	4 à 15 %, de préférence RO ≥ 6 % et/ou RO ≤ 10 %
Divers	≤ 3 %,

où R₂O = Na₂O + K₂O + Li₂O, et RO = CaO + MgO

10. Composition de verre adaptée à la réalisation de fils de verre de renforcement comprenant les constituants suivants, dans les limites définies ci-après exprimées en pourcentages pondéraux :

SiO ₂	50 à 60 %, de préférence SiO ₂ ≥ 52 % et/ou SiO ₂ ≤ 57 %
Al ₂ O ₃	10 à 19 %, de préférence Al ₂ O ₃ ≥ 13 % et/ou Al ₂ O ₃ ≤ 17 %
B ₂ O ₃	16 à 25 %
P ₂ O ₅	0,5 à 4 %
Na ₂ O	≤ 1,5 %, de préférence Na ₂ O ≤ 0,8 %
K ₂ O	≤ 1,5 %, de préférence K ₂ O ≤ 0,8 %
R ₂ O	≤ 2 %, de préférence R ₂ O ≤ 1 %

WO 02/094728

PCT/FR02/01509

15

CaO $\leq 10\%$
MgO $\leq 10\%$
F $\leq 0 \text{ à } 2\%$
RO 4 à 15 %, de préférence $RO \geq 6\%$ et/ou $RO \leq 10\%$

5

Divers $\leq 3\%$,
où $R_2O = Na_2O + K_2O + Li_2O$, et $RO = CaO + MgO$

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Final Application No PCT/FR 02/01509
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C03C13/00 C03C3/118		
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) IPC 7 C03C C03B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 010 673 A (JOHNS MANVILLE INT INC) 21 June 2000 (2000-06-21) abstract figure 1	8
A	EP 1 086 930 A (NITTO BOSEKI CO LTD) 28 March 2001 (2001-03-28) cited in the application the whole document	1-10
A	US 4 666 867 A (BEALL GEORGE H ET AL) 19 May 1987 (1987-05-19) abstract example 1; table I	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents:		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
E earlier document but published on or after the international filing date		
L document which may have details on a priority claimed 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		
Z document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
6 September 2002	13/09/2002	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Palentlaan 2 2140 Antwerpen, Belgium Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Grenette, S	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT			International Application No	
Information on patent family members			PCT/FR 02/01509	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 1010673	A 21-06-2000	US 6227009 B1 EP 1010673 A2 JP 2000211940 A	08-05-2001 21-06-2000 02-08-2000	
EP 1086930	A 28-03-2001	JP 11292567 A EP 1086930 A1 WO 9952833 A1	26-10-1999 28-03-2001 21-10-1999	
US 4666867	A 19-05-1987	CA 1250600 A1 JP 62153145 A JP 63085028 A	28-02-1989 08-07-1987 15-04-1988	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE		Code International No PCT/FR 02/01509
A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C03C13/00 C03C3/118		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C03C C03B		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et, si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		
Catégorie * Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents		no. des revendications visées
X	EP 1 010 673 A (JOHNS MANVILLE INT INC) 21 juin 2000 (2000-06-21) abrégé figure 1 ---	8
A	EP 1 086 930 A (NITTO BOSEKI CO LTD) 28 mars 2001 (2001-03-28) cité dans la demande le document en entier ---	1-10
A	US 4 666 867 A (BEALL GEORGE H ET AL) 19 mai 1987 (1987-05-19) abrégé exemple 1; tableau I ---	1-10
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
<p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>*A* document délivré par l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>*E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>*L* document pouvant lever un doute sur une revendication ou prétention, mais qui n'est pas nécessaire de lire pour comprendre une autre citation ou pour une raison spéciale (lettres ou "d'ordre")</p> <p>*O* document se référant à une description orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>*P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> <p>*T* document utilisable publiquement après la date de dépôt international ou la date de priorité si n'apparaît(e) pas à l'état de la technique pertinente, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>*X* document particulièrement pertinent; l'inventeur revendique ne peut être obtenu par la simple lecture de ce document, mais nécessite une activité inventive par rapport au document considéré solitamment</p> <p>*Y* document particulièrement pertinent; l'inventeur revendique ne peut être obtenu par la simple lecture de ce document, mais nécessite une activité inventive si ce document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>*Z* document qui fait partie de la même famille de brevets</p>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 6 septembre 2002		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 13/09/2002
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5018 Patenttaan 2 B-2280 Hy-Region Tel. (+31-70) 340-3040, Tx. 81 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		
Fonctionnaire autorisé Grenette, S		

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuillet) (juillet 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Recherche internationale N°
PCT/FR 02/01509

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1010673	A 21-06-2000	US 6227009 B1 EP 1010673 A2 JP 2000211940 A	08-05-2001 21-06-2000 02-08-2000
EP 1086930	A 28-03-2001	JP 11292567 A EP 1086930 A1 WO 9952833 A1	26-10-1999 28-03-2001 21-10-1999
US 4666867	A 19-05-1987	CA 1250500 A1 JP 62153145 A JP 63085028 A	28-02-1989 08-07-1987 15-04-1988

Formulaire PCT/ISA/20 (annexe familles de brevets) (juillet 1992)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN, TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE, GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,P L,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ルコント,エマニュエル

フランス国,エフ-93300 ボビニュ,リュ エクトール ブルリオ,6

(72)発明者 クリュー,ソフィー

フランス国,エフ-73290 ラ モット セルボール,アブニュ テオドール レナシュ,2
5

F ターム(参考) 4G062 AA05 BB03 BB05 BB06 DA06 DB04 DC04 DD01 DD02 DD03
DE01 DF01 EA01 EB01 EB02 EB03 EC01 EC02 EC03 ED01
ED02 ED03 EE01 EE02 EE03 EF01 EG01 FA01 FB01 FC01
FD01 FE01 FF01 FG01 FH01 FJ01 FK01 FL01 GA01 GB01
GC01 GD01 GE01 GE02 GE03 HH01 HH03 HH05 HH07 HH09
HH11 HH13 HH15 HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ05 JJ07 JJ10
KK01 KK03 KK05 KK07 KK10 MM01 MM23 NN26 NN32

【要約の続き】

このようなガラス組成物の誘電特性は特に有利である。