

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6377350号
(P6377350)

(45) 発行日 平成30年8月22日 (2018. 8. 22)

(24) 登録日 平成30年8月3日 (2018. 8. 3)

(51) Int. Cl.

F I

C O 3 C 13/00 (2006. 01)
H O 5 K 1/03 (2006. 01)C O 3 C 13/00
H O 5 K 1/03 6 1 O T

請求項の数 13 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2013-548633 (P2013-548633)
 (86) (22) 出願日 平成24年1月11日 (2012. 1. 11)
 (65) 公表番号 特表2014-502951 (P2014-502951A)
 (43) 公表日 平成26年2月6日 (2014. 2. 6)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2012/020900
 (87) 国際公開番号 W02012/097042
 (87) 国際公開日 平成24年7月19日 (2012. 7. 19)
 審査請求日 平成26年12月15日 (2014. 12. 15)
 審判番号 不服2017-16194 (P2017-16194/J1)
 審判請求日 平成29年11月1日 (2017. 11. 1)
 (31) 優先権主張番号 61/431, 712
 (32) 優先日 平成23年1月11日 (2011. 1. 11)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 513155356
 エージーワイ ホールディング コーポレ
 イション
 アメリカ合衆国 29801 サウスカロ
 ライナ州 エイキン ワジナー ロード
 2556
 (74) 代理人 110000796
 特許業務法人三枝国際特許事務所
 (72) 発明者 フブリカー サッデンドラ
 アメリカ合衆国 30907 ジョージア
 州 マルティネス フォックスファイア
 プレイス 3673

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低い熱膨張係数を有するガラス組成物、および該ガラス組成物から生成されるガラス繊維

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の化合物を列挙される重量パーセントで含み、

【表 1】

SiO ₂	60.4～62.9
Al ₂ O ₃	22.0～23.7
MgO	8.6～10.0
B ₂ O ₃	4.2≤
Li ₂ O	≥0 かつ < 2
Na ₂ O	< 0.1
CaO	< 1
K ₂ O	< 0.1

残りの元素組成が1重量パーセント未満である、ガラス繊維用組成物。

【請求項 2】

以下の化合物を列挙される重量パーセントで含み、

【表 2】

SiO₂	> 60 かつ < 62
Al₂O₃	≧ <u>22</u> かつ < 23
MgO	> 8.5 かつ < 10
B₂O₃	> 5 かつ < <u>6</u>
Li₂O	> <u>0</u> かつ < 2
Na₂O	< 0.05
CaO	< 1
K₂O	< 0.05

10

残りの元素組成が1重量パーセント未満である、ガラス繊維用組成物。

【請求項 3】

Al₂O₃ / MgO の重量パーセント比が、2.4 を超える、請求項 1 又は 2 に記載のガラス繊維用組成物。

【請求項 4】

1320 から 1370 の間の液相線温度を有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のガラス繊維用組成物。

20

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のガラス繊維用組成物を使用することにより製造されるガラスであって、 $3.0 \times 10^{-6} /$ から $3.6 \times 10^{-6} /$ の間の CTE を有するガラス。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のガラス繊維用組成物を使用することにより製造されるガラス繊維製品であって、実質的に中空フィラメントを含まないガラス繊維製品。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のガラス繊維用組成物のガラス繊維を含むポリマー結合剤またはマトリックスを含む、プリント回路基板アセンブリ用の絶縁性ポリマー結合剤またはマトリックス。

30

【請求項 8】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のガラス繊維用組成物のガラス繊維を含む絶縁性ポリマー結合剤またはマトリックスと、その上に形成される回路パターンとを備える、プリント回路基板。

【請求項 9】

以下の化合物を列挙される重量パーセントで含み、

【表 3】

SiO₂	60.4～62.9
Al₂O₃	22.0～23.7
MgO	8.6～10.0
B₂O₃	4.2 \leq
Li₂O	≥ 0 かつ < 2
Na₂O	< 0.1
CaO	< 1
K₂O	< 0.1

10

残りが1重量パーセント未満の微量化合物である、ガラス繊維組成物と、ポリマーマトリックスとを含む透明グラスファイバ強化複合材物品であって、ガラス繊維組成物の屈折率とポリマーマトリックスの屈折率との差が0.005未満である、透明グラスファイバ強化複合材物品。

【請求項 10】

以下の化合物を列挙される重量パーセントで含み、

20

【表 4】

SiO₂	> 60 かつ < 62
Al₂O₃	≥ 22 かつ < 23
MgO	> 8.5 かつ < 10
B₂O₃	> 5 かつ < 6
Li₂O	≥ 0 かつ < 2
Na₂O	< 0.05
CaO	< 1
K₂O	< 0.05

30

残りの元素組成が1重量パーセント未満である、ガラス繊維組成物と、ポリマーマトリックスとを含む透明グラスファイバ強化複合材物品であって、ガラス繊維組成物の屈折率とポリマーマトリックスの屈折率との差が0.005未満である、透明グラスファイバ強化複合材物品。

【請求項 11】

Al₂O₃ / MgO の重量パーセント比が、2.4を超える、請求項9又は10に記載の透明グラスファイバ強化複合材物品。

40

【請求項 12】

請求項1～4のいずれか一項に記載のガラス繊維用組成物のガラス繊維を含む、フロントガラス、風防、天蓋、または透明材。

【請求項 13】

請求項9～11のいずれか一項に記載の透明グラスファイバ強化複合材物品を含む、フロントガラス、風防、天蓋、または透明材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本開示は、低い熱膨張係数を有するガラス組成物、および前記ガラス組成物からガラス繊維を製造する連続的方法に関する。

【背景技術】

【0002】

多くの従来の低熱膨張係数ガラスは、一般に「ホウケイ酸ガラスファミリー」に見られる。ホウケイ酸ガラスは、多くのホウ素不含ケイ酸塩ガラスの熱膨張係数の約3分の1から2分の1の、低い熱膨張係数を有する。典型的には、これらのホウケイ酸ガラス組成物は、約70～80重量パーセントのシリカ、10～15重量パーセントの酸化ホウ素、最大8重量パーセントの酸化ナトリウム、最大8重量パーセントの酸化カリウム、ならびに少量の酸化カルシウム（石灰）および酸化アルミニウムである。ホウケイ酸ガラスは、その優れた熱安定性（低い熱膨張）がよく知られている。これは、主として、その比較的高いシリカおよび酸化ホウ素含量に起因する。しかしながら、これらの同ガラスは、同じ理由から、溶融が比較的困難である（高い粘度を有する）。さらに、これらのガラスは、比較的低い弾性率（ $< 70 \text{ GPa}$ ）を有する傾向があり、その結果、剛性および高い寸法安定性を必要とする用途には向いていない。

【0003】

プリント基板（PCB）は、必然的に、電氣的、機械的および熱的安定性を必要とする。PCBにおいてガラス繊維が絶縁コンポーネントの一部として使用される場合、ガラスは、低い熱膨張係数（CTE）、高い弾性率を有し、中空フィラメント（繊維内に捕捉された気泡）を含まないことが望ましい。いくつかの状況において、ポリマー結合剤またはマトリックスと組み合わせられたガラス繊維は、電子デバイスの金属配線および他のコンポーネントに厳密に適合する絶縁材料を提供し得る。例えば、典型的なプリント基板は、絶縁層および金属、例えば銅（Cu）、金（Au）、またはアルミニウム（Al）で構成される回路パターンを有する。銅等の金属は、約17 ppm / °C の熱膨張係数を有する。金属のCTEにより厳密に適合するために、絶縁層としてのプラスチック結合剤またはマトリックスと組み合わせられたガラス繊維フィラーが使用され得る。理想的には、ガラス繊維およびプラスチック結合剤の組合せは、プリント回路基板が製造された後の残留応力を低減し、使用中の絶縁層の剥離を低減するような設計である。

【0004】

現在、電子回路基板における使用、特にICチップキャリアへの使用が見出されている、異なる種類のガラス繊維、例えばEガラス、Lガラス、およびTガラス（Sガラス繊維の1種）がある。Sガラスはそのような用途に好適な特性を提供し得るが、処理上の制約から、低い「中空フィラメント」カウント（捕捉された気泡または種結晶から形成され得る、繊維内の長い中空内部を有さないこと）でSガラスを連続的に処理することは困難である。一方、EおよびLガラス繊維は、非常に低い中空フィラメントカウントを有するが、幾分低い熱膨張適合性挙動および低い弾性率を有する。Tガラスは、優れた熱膨張係数および高い弾性率の両方を有するが、Sガラスと同様に、高い中空フィラメントカウントが問題となる。

【0005】

材料のより低い誘電率が要求される実装技術、より薄い基板、および3次元パッケージング技術、および高密度プリント回路基板技術における絶え間ない発達に伴い、より容易に、およびより経済的に製造可能でありながら、繊維化に好適である、必要な高弾性率および低中空フィラメント特性を有する改善された低CTEガラス繊維が必要とされている。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0006】

本開示は、低ガラス粘度プロファイルおよび高弾性率と組み合わせる低い熱膨張係数（CTE）を有するガラス組成物を提供する。ガラス組成物は、低い中空フィラメント含量を有する繊維の経済的な連続的製造に好適である。低CTE繊維は、PCBの絶縁層、チ

10

20

30

40

50

ップキャリア基板および/またはコントロールドコラプス(C4)ボールグリッドアレイ(BGA)コネクタにおける使用に特に好適である。プリント回路基板の絶縁層の熱膨張係数、弾性率および中空フィラメントの可能性は、ガラス繊維の形成に経済的に好適な本明細書に開示される本組成物により、大幅に制御され得る。

【0007】

本開示は、さらに、ガラス繊維、積層回路基板の絶縁層、および低い熱膨張係数を有する前記組成のガラス繊維を使用することにより製造されるプリント回路基板を提供する。

本開示は以下の発明を含む。

項 1 .

約 55 重量パーセントから 64 重量パーセント未満の酸化ケイ素、約 15 重量パーセントから約 30 重量パーセントの酸化アルミニウム、約 5 重量パーセントから約 15 重量パーセントの酸化マグネシウム、約 3 重量パーセントから約 10 重量パーセントの酸化ホウ素、約 0 重量パーセントから約 11 重量パーセントの酸化カルシウム、および約 0 重量パーセントから約 2 重量パーセントのアルカリ酸化物を含み、残りが約 1 重量パーセント未満の微量化合物である、低熱膨張係数(CTE)ガラス組成物。

10

項 2 .

約 57 重量パーセントから約 63 重量パーセントの酸化ケイ素、約 17 重量パーセントから約 25 重量パーセントの酸化アルミニウム、約 7 重量パーセントから約 12 重量パーセントの酸化マグネシウム、約 5 重量パーセントから約 6 重量パーセントの酸化ホウ素、約 5 重量パーセント未満の酸化カルシウム、および約 1 重量パーセントから約 2 重量パーセントのアルカリ酸化物を含み、残りが約 1 重量パーセント未満の微量化合物である、低熱膨張係数(CTE)ガラス組成物。

20

項 3 .

以下の化合物を列挙される重量パーセントで含み、

【表 1】

<u>SiO₂</u>	<u>60.9~62.4 +/- 0.5</u>
<u>Al₂O₃</u>	<u>22.5~23.2 +/- 0.5</u>
<u>MgO</u>	<u>9.1~9.5 +/- 0.5</u>
<u>B₂O₃</u>	<u>4.7~5.5 +/- 0.5</u>
<u>Li₂O</u>	<u>< 2</u>
<u>Na₂O</u>	<u><0.1</u>
<u>CaO</u>	<u>< 1</u>
<u>K₂O</u>	<u><0.1</u>

30

残りの元素組成が 1 重量パーセント未満である、前記項 1 または 2 に記載のガラス組成物。

項 4 .

以下の化合物を列挙される重量パーセントで含み、

【表 2】

<u>SiO₂</u>	<u>> 60 および < 62</u>
<u>Al₂O₃</u>	<u>> 22 および < 23</u>
<u>MgO</u>	<u>> 8.5 および < 10</u>
<u>B₂O₃</u>	<u>> 5 および < 10</u>
<u>Li₂O</u>	<u>< 2</u>
<u>Na₂O</u>	<u><0.05</u>
<u>CaO</u>	<u>< 1</u>
<u>K₂O</u>	<u><0.05</u>

40

50

残りの元素組成が1重量パーセント未満である、前記項のいずれか一項に記載のガラス組成物。

項 5 .

Al_2O_3 / MgO の重量パーセント比が、約 2 . 4 を超える、前記項 1 から 4 のいずれか一項に記載のガラス組成物。

項 6 .

約 1 3 2 0 から約 1 3 7 0 の間の液相線温度を有する、前記項 1 から 5 のいずれか一項に記載のガラス組成物。

項 7 .

前記項のいずれか一項に記載のガラス組成物を使用することにより製造されるガラスであって、約 $3.0 \times 10^{-6} /$ から $3.6 \times 10^{-6} /$ の間の C T E を有するガラス。

10

項 8 .

前記項のいずれか一項に記載のガラス組成物を使用することにより製造されるガラス繊維製品であって、実質的に中空フィラメントを含まないガラス繊維製品。

項 9 .

前記項のいずれか一項に記載のガラス組成物のガラス繊維を含むポリマー結合剤またはマトリックスを含む、プリント回路基板アセンブリ用の絶縁性ポリマー結合剤またはマトリックス。

項 1 0 .

前記項のいずれか一項に記載のガラス組成物のガラス繊維を含む絶縁性ポリマー結合剤またはマトリックスと、その上に形成される回路パターンとを備える、プリント回路基板。

20

項 1 1 .

約 5 5 重量パーセントから 6 4 重量パーセント未満の酸化ケイ素、約 1 5 重量パーセントから約 3 0 重量パーセントの酸化アルミニウム、約 5 重量パーセントから約 1 5 重量パーセントの酸化マグネシウム、約 3 重量パーセントから約 1 0 重量パーセントの酸化ホウ素、約 0 重量パーセントから約 1 1 重量パーセントの酸化カルシウム、および約 0 重量パーセントから約 2 重量パーセントのアルカリ酸化物を含み、残りが約 1 重量パーセント未満の微量化合物である、ガラス繊維組成物と、
ポリマーマトリックスと
を含む、透明グラスファイバ強化複合材物品であって、
ガラス繊維組成物は、ポリマーマトリックスの屈折率とは 0 . 0 0 5 未満異なる屈折率を有する、透明グラスファイバ強化複合材物品。

30

項 1 2 .

ガラス繊維組成物が、以下の化合物を列挙される重量パーセントで含み、

【表 3】

<u>SiO_2</u>	<u>60.9~62.4 +/- 0.5</u>
<u>Al_2O_3</u>	<u>22.5~23.2 +/- 0.5</u>
<u>MgO</u>	<u>9.1~9.5 +/- 0.5</u>
<u>B_2O_3</u>	<u>4.7~5.5 +/- 0.5</u>
<u>Li_2O</u>	<u>< 2</u>
<u>Na_2O</u>	<u><0.1</u>
<u>CaO</u>	<u>< 1</u>
<u>K_2O</u>	<u><0.1</u>

40

前記ガラス繊維組成物の残りが約 1 重量パーセント未満の微量化合物である、項 1 1 に記載の透明グラスファイバ強化複合材物品。

項 1 3 .

50

以下の化合物を列挙される重量パーセントで含み、
【表 4】

<u>SiO₂</u>	<u>> 60 および < 62</u>
<u>Al₂O₃</u>	<u>> 22 および < 23</u>
<u>MgO</u>	<u>> 8.5 および < 10</u>
<u>B₂O₃</u>	<u>> 5 および < 10</u>
<u>Li₂O</u>	<u>< 2</u>
<u>Na₂O</u>	<u>< 0.05</u>
<u>CaO</u>	<u>< 1</u>
<u>K₂O</u>	<u>< 0.05</u>

10

残りの元素組成が 1 重量パーセント未満である、項 1 1 または項 1 2 に記載の透明ガラスファイバ強化複合材物品。

項 1 4 .

A l ₂ O ₃ / M g O の重量パーセント比が、約 2 . 4 を超える、項 1 1 から 1 3 のいずれか一項に記載の透明ガラスファイバ強化複合材物品。

項 1 5 .

項 1 から 6 のいずれか一項に記載のガラス繊維を含む、フロントガラス、風防、天蓋、または透明材。

20

項 1 6 .

項 1 1 から 1 4 のいずれか一項に記載の透明ガラスファイバ強化複合材物品を含む、フロントガラス、風防、天蓋、または透明材。

【 0 0 0 8 】

本明細書に開示および記載される一実施形態によれば、繊維化に好適で低い C T E を有するガラス組成物は、比較的低いホウ素含量の組成物である。例えば、本明細書に開示されるガラス組成物は、約 1 0 重量パーセント未満の酸化ホウ素含量、および約 6 5 重量パーセント未満のシリカ含量を有するが、それでもまだ電子機器における使用に好適な許容される C T E 特性を提供する。

【 0 0 0 9 】

30

したがって、一態様において、約 5 5 重量パーセントから約 6 5 重量パーセントの酸化ケイ素、約 1 5 重量パーセントから約 3 0 重量パーセントの酸化アルミニウム、約 5 重量パーセントから約 1 5 重量パーセントの酸化マグネシウム、約 3 重量パーセントから約 1 0 重量パーセントの酸化ホウ素、約 0 重量パーセントから約 1 1 重量パーセントの酸化カルシウム、および約 0 重量パーセントから約 2 重量パーセントのアルカリ酸化物を有し、残りは約 1 重量パーセント未満の微量化合物であるガラス組成物が提供される。

【 0 0 1 0 】

別の態様において、本質的に約 5 7 重量パーセントから約 6 3 重量パーセントの酸化ケイ素、約 1 7 重量パーセントから約 2 5 重量パーセントの酸化アルミニウム、約 7 重量パーセントから約 1 2 重量パーセントの酸化マグネシウム、約 4 重量パーセントから約 6 重量パーセントの酸化ホウ素、約 5 重量パーセント未満の酸化カルシウム、および約 1 重量パーセントから約 2 重量パーセントのアルカリ酸化物からなり、残りは約 1 重量パーセント未満の微量化合物であるガラス組成物が提供される。

40

【 0 0 1 1 】

本明細書に開示および記載される別の実施形態によれば、ガラス組成物を使用することにより製造されるガラス繊維が提供される。

【 0 0 1 2 】

本明細書に開示および記載される別の実施形態によれば、積層回路基板の絶縁性ポリマー結合剤またはマトリックスであって、本明細書に開示されるガラス組成物を使用することにより製造されるガラス繊維を含むポリマー結合剤またはマトリックスが提供される。

50

【 0 0 1 3 】

本明細書に開示および記載される別の実施形態によれば、本明細書に記載のガラス組成物を使用することにより製造されるガラス繊維を含む絶縁性ポリマー結合剤またはマトリックスと、プリント回路基板の絶縁性ポリマー結合剤またはマトリックス上に形成される回路パターンとを備えるプリント回路基板が提供される。

【 0 0 1 4 】

本明細書に開示および記載される別の実施形態によれば、本明細書に開示されるガラス繊維を含むガラス繊維組成物と、ガラス繊維組成物の屈折率とは 0 . 0 0 5 未満異なる屈折率を有するポリマーマトリックスとを含む、透明グラスファイバ強化複合材物品であって、透過光、例えば可視光に対し実質的に透明であるグラスファイバ強化複合材物品が提供される。

10

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 5 】

本開示は、具体的実施形態を参照しながら説明されているが、添付の特許請求の範囲およびその均等物により定義される本開示の精神および範囲から逸脱せずに、当業者によって様々な変更および修正が行われてもよいことを理解されたい。

【 0 0 1 6 】

約 5 5 重量パーセントから約 6 5 重量パーセントの酸化ケイ素、約 1 5 重量パーセントから約 3 0 重量パーセントの酸化アルミニウム、約 5 重量パーセントから約 1 5 重量パーセントの酸化マグネシウム、約 3 重量パーセントから約 1 0 重量パーセントの酸化ホウ素、約 0 重量パーセントから約 1 1 重量パーセントの酸化カルシウム、および約 0 重量パーセントから約 2 重量パーセントのアルカリ酸化物を有し、残りは約 1 重量パーセント未満の微量化合物である、本明細書に開示および記載される一実施形態によるガラス組成物が提供される。

20

【 0 0 1 7 】

酸化ホウ素は、典型的には、ガラス組成物中で融剤として機能する。適切な量において、酸化ホウ素は、ガラスの C T E を増加させることなく、融点を低下させる。3 重量パーセント未満の B_2O_3 のレベルが使用されると、ガラス粘度は、容易な溶融および清澄には高すぎる。1 0 重量パーセントを超える B_2O_3 のレベルでは、弾性率が減少し、繊維の機械的挙動がより望ましくないものとなる。さらに、ホウ素の揮発性もまた問題となる。したがって、酸化ホウ素は、好ましくは、約 3 重量パーセントから約 1 0 重量パーセント、好ましくは 4 重量パーセントから 6 重量パーセント、最も好ましくは約 5 重量パーセント + / - 約 0 . 2 5 重量パーセントの範囲内で使用される。

30

【 0 0 1 8 】

同様に、酸化ケイ素の量が開示される範囲を超えて使用されると、ガラス組成物の融点が過度に高くなり得る。高い粘度を有するガラスは、典型的には、清澄（気泡等の除去）がより困難であり、したがってより中空フィラメントを生じ易い。一方、開示される範囲より少ない量が使用されると、ガラス組成物の所望の熱膨張係数を得ることが困難となり得る。さらに、これらの種類のガラスは、失透を生じ易く（繊維形成温度に対して低い液相線温度を有する）、したがって小さいデルタ T (ΔT) 値を有する。小さいデルタ T 値は、小さい操作ウィンドウと同等であり、製造の困難さをもたらす。

40

【 0 0 1 9 】

同様に、酸化アルミニウムの量が開示される範囲を超えて使用されると、弾性率は改善するが、ガラス組成物の融点が過度に高くなり得る。一方、開示される範囲より少ない量が使用されると、弾性率が低下する。アルミナ含量は、ガラスの失透挙動（デルタ T）にも影響し、それが製造可能性および処理コストに直接影響するため、重要である。

【 0 0 2 0 】

本明細書に開示および記載される一実施形態によれば、ガラス組成物は、さらに、約 0 重量パーセントから約 2 重量パーセントのアルカリ酸化物を含んでもよい。アルカリ酸化物は、酸化ナトリウム、酸化リチウムおよび酸化カリウムから選択され得る。

50

【 0 0 2 1 】

本明細書に開示および記載される一実施形態によれば、ガラス組成物は、約 0 重量パーセントから約 2 重量パーセントの酸化ナトリウムおよび酸化リチウムを含み、添加された酸化カリウムは本質的に含まず、例えば、0 . 0 5 重量パーセント未満の酸化カリウムを含む。アルカリ金属酸化物は、ガラス熔融粘度（温度）を低下させることができるガラス組成物用の有用な融剤であるが、過剰量で使用されると、アルカリ金属酸化物は、所望の限度を超えて C T E を大幅に増加させ得ると共に、ガラス組成物の化学的耐久性を低下させ得る。低いガラス粘度は、良好な清澄および低中空フィラメント含量繊維の提供に重要である。2 重量パーセントを超えるアルカリもまた、失透挙動を悪化させ得る。

【 0 0 2 2 】

本明細書に開示および記載される別の態様によれば、開示および記載されるガラス組成物を使用することにより調製されるガラス繊維が提供される。上述のように、本明細書に開示および記載されるガラス組成物は、ガラス組成物のガラス繊維への形成が比較的経済的および生産的となるような、後述のある特定の処理パラメータを有する。

【 0 0 2 3 】

本明細書に開示および記載される別の態様によれば、プリント回路基板における使用に好適な絶縁性ポリマー結合剤またはマトリックスが提供される。絶縁性ポリマー結合剤またはマトリックスは、ガラス繊維を含み、本明細書に開示されるガラス繊維が分散、分布または懸濁している。

【 0 0 2 4 】

本明細書に開示および記載される別の態様によれば、プリント回路基板もしくはアセンブリの絶縁性ポリマー結合剤もしくはマトリックス、および／またはプリント回路基板もしくはアセンブリの絶縁性ポリマー結合剤もしくはマトリックス上に形成される回路パターンを含む、プリント回路基板またはプリント回路基板アセンブリが提供される。絶縁性ポリマー結合剤またはマトリックスは、本明細書に開示されるガラス繊維を含み、ガラス繊維は分散、分布または懸濁している。

【 0 0 2 5 】

本明細書に開示および記載される別の態様によれば、透明ポリマーマトリックスと組み合わせられた本ガラス繊維を含む透明複合材が提供される。繊維およびポリマーマトリックスが 0 . 0 0 5 未満の屈折率の差を有するように構成される複合材が提供される。そのような透明複合材は、装甲、フロントガラスおよび／または他の自動車もしくは飛行機用透明材として好適である。

【 0 0 2 6 】

本ガラス繊維は、従来の E ガラス繊維および L ガラス繊維の両方よりも低い熱膨張係数および高い弾性率を有しながら、E ガラスおよび L ガラスに勝る製造可能性の利点を提供する。本ガラス繊維は、E ガラスまたは L ガラスよりもはるかに低い C T E を有する。本ガラス繊維のより低い熱膨張係数は、回路基板もしくはアセンブリ用の絶縁性ポリマー結合剤またはマトリックス材料、チップキャリア基板（例えば、ボールグリッドアレイ）、および／またはコネクタとの改善された適合性を提供する。

【 0 0 2 7 】

本ガラス繊維は、従来のガラス繊維と比較して、非常に望ましい利点の組合せを有する。例えば、本ガラス繊維は、S ガラスにわずかに劣る C T E および弾性率特性を有する。しかしながら、本ガラス繊維は、比較的熔融および清澄がはるかに容易なガラスであり、したがって、本質的に中空フィラメントを含まない繊維の連続生成を可能とする。

【 0 0 2 8 】

ガラス繊維は、典型的には、ガラス組成物を 1 0 0 0 以上で熔融し、次いで熔融組成物をノズルに通過させることにより形成される。本明細書に開示および記載される本ガラスは、一般に直接熔融プロセスと呼ばれているものにおける、ガラス強化繊維の製造に広く使用されている従来の市販の耐火性酸化物ライニングガラス熔融炉内での熔融に好適である。本明細書に開示および記載される本ガラスはまた、耐火性金属および耐火性金属合

10

20

30

40

50

金ライニング溶融炉においても好適に形成され得る。

【 0 0 2 9 】

本明細書に開示および記載されるガラスバッチは、ある場合には、アルミナ、酸化クロム、シリカ、アルミナ - シリカ、ジルコン、ジルコニア - アルミナ - シリカもしくは同様の酸化物系耐火性材料等の適切な耐火性材料から作製されているかまたは耐火性金属および耐火性金属合金でライニングされているガラス溶融炉を使用して溶融される。多くの場合、そのようなガラス溶融炉は、1つまたは複数のバブラおよび/または電気ブースト電極を含む。バブラおよび/または電気ブースト電極は、バルクガラスの温度を上昇させ、バッチカバー下の溶融ガラス循環を増加させる。

【 0 0 3 0 】

したがって、本明細書に開示される溶融ガラス組成物は、前床からブッシングアセンブリに送達される。ブッシングは、複数のノズルを有する先端プレートを含み、各ノズルは溶融ガラスのストリームを放出し、これが機械的に引き出されて連続フィラメントを形成する。本開示によるガラス繊維は、上述の組成のガラスから得ることができ、連続フィラメントの1つまたは複数のグループの形態に減衰される1つまたは複数のブッシングの基部に位置する多数のオリフィスから流出する溶融ガラスの多数のストリームを提供し、次いで、これらのストランドが、1つまたは複数の繊維として組み合わせられ、これが移動する支持体上に回収される。これは、繊維が巻かれたパッケージの形態で回収される場合、回転する支持体であってもよく、または、マットを形成するように、繊維が、それらを引き出すようにも機能するデバイスにより切断される場合、もしくは、繊維が、それらを引き出すように機能するデバイスにより噴霧される場合、平行移動する支持体の形態であってもよい。

【 0 0 3 1 】

本開示を概略的に説明したが、別段に指定されない限り、例示のみを目的として提供され、全てを網羅する、または限定することを意図しない、以下に示されるある特定の具体例を参照することにより、さらなる理解を得ることができる。

【実施例】

【 0 0 3 2 】

表5は、繊維化に好適な低CTEガラス組成物の例を示す。

【 0 0 3 3 】

【表5】

例	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

表5. 本明細書に開示される低CTEガラスの組成物

【 0 0 3 4 】

表6は、表5の組成物の測定された物理的特性を示す。例1～6は、約3.6未満の低いCTE値を有しながら、高い弾性率を有することが判明した。CTE値は、膨張計により測定され、25 から300 の温度範囲にわたり報告されている。

【 0 0 3 5 】

【表 6】

例	CTE ($\times 10^{-6}$ /°C)	T _g (°C)	T _d (°C)	弾性率 E (GPa)	密度 (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

表6. 本明細書に開示される低 CTE ガラスの測定された物理的特性

10

【0036】

表 7 は、表 5 のガラス組成物の測定された処理パラメータを示す。例 1 ~ 6 は、30 から約 50 の間の許容される製造可能なデルタ T 値を有する。これらのガラスが長期間液相線温度未満の温度に保持された場合、主要相としての堇青石による失透が観察された。さらに、前記ガラス組成物は、予想外に低い液相線温度、約 1320 から約 1370 (約 2420 ~ 2500 °F) を示した。

【0037】

【表 7】

例	T ₂ (°C)	T _{2.5} (°C)	T ₃ (°C)	液相線 温度 (°C)	$\Delta T_{2.5}$ (°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

表7. 本明細書に開示される低 CTE ガラスの測定された処理パラメータ

20

【0038】

表 8 は、繊維形態で提供されるガラスの比較物理パラメータのリストである。

【0039】

30

【表 8】

		L ガラス	E ガラス		S ガラス	例 1～6
誘電率、 ϵ' 、(Dk)	1 GHz	4.79+	7.30**		5.3	<5
密度(バルク焼結)	g/cm ³	2.30	2.63		2.49	2.45
屈折率(繊維)		1.480	1.558		1.546	1.516 ~ 1.520
軟化点	℃	740	846		1056	770～790 (Td)
熱膨張係数	ppm/℃	3.90	5.40		2.9	3.3～3.6
弾性率	GPa	62	77		95	89～90 (バルク)

表8.ガラスの比較例。備考:+ IPC-TM-650(2.5.5.9)により、HP LCR 計および HP 16453A 取付具を使用して測定された。# IPC-TM-650(2.5.5.1)により、Long Stripline 技法を使用して測定された。** IPC3-12d Task Group により測定された E ガラスの平均データである。@ L ガラス繊維(D510)対 E ガラス(D450)の破壊までの平均引張荷重である。^ バルク焼結試料に対する超音波パルスエコー技法により測定された。

【 0 0 4 0 】

上述の説明において使用された用語は、ある特定の実施形態のみを説明することを意図し、決して本開示を制限しないものとする。別段に明示されない限り、単数形の表現は複数形の意味を含む。本明細書において、「含む」または「からなる」等の表現は、特徴、数、ステップ、動作、要素、部分またはそれらの組合せを指すように意図され、1つまたは複数の他の特徴、数、ステップ、動作、要素、部分またはそれらの組合せのいかなる存在または可能性も除外するように解釈されないものとする。

【 0 0 4 1 】

本開示は、具体的実施形態を参照しながら説明されているが、添付の特許請求の範囲およびその均等物により定義される本開示の精神および範囲から逸脱せずに、当業者によって様々な変更および修正が行われてもよいことを理解されたい。

フロントページの続き

(72)発明者 ハウスラート ロバート エル .
アメリカ合衆国 29803 サウスカロライナ州 エイキン グリーンゲート サークル アパ
ート オー 401

(72)発明者 ランゴバルド アンソニー ブイ .
アメリカ合衆国 29832 サウスカロライナ州 ジョンストン エヴィアリー レーン 13

合議体

審判長 大橋 賢一

審判官 中澤 登

審判官 山崎 直也

(56)参考文献 特表2009-514773(JP, A)
国際公開第2009/063809(WO, A1)
特表2001-506223(JP, A)
特表2004-531443(JP, A)
特開2005-139031(JP, A)
特公昭47-2631(JP, B1)
米国特許第2961328(US, A)
独国特許発明第767476(DE, B3)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03C 1/00-14/00

H05K 1/03