

明 細 書

低誘電率ガラス繊維

産業上の利用分野

本発明は、低誘電率ガラス繊維に関し、特に低い誘電正接を要求される高密度プリント配線基板を強化するのに用いるに好適な低い誘電正接を有する低誘電率ガラス繊維に関する。

背景技術

近年、高度情報化社会の時代を迎え、衛星放送や移動無線などの通信機器は、デジタル化、信号の高速処理化の傾向にある。従来、これらに用いられるプリント配線基板の補強材としては、ガラス繊維が用いられており、この種の商業的に生産されているガラス繊維としてはEガラスが知られている。

一般に、ガラスに交流電流を流すと、ガラスは交流電流に対してエネルギー吸収を行い熱として吸収する。吸収される誘電損失エネルギーはガラスの成分及び構造により定まる誘電率及び誘電正接に比例し、次式で表される。

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

ここに、Wは誘電損失エネルギー、kは定数、fは周波数、 v^2 は電位傾度、 ϵ は誘電率、 $\tan \delta$ は誘電正接を表す。

この式から誘電率及び誘電正接が大きい程、また周波数が高い程、誘電損失が大きくなることがわかる。

Eガラスの場合、室温における周波数1MHzでの誘電率が6.7、誘電正接が 12×10^{-4} であって、Eガラスを用いたプリント配線基板は、高密度化や信号の高速処理化の要求に応えるには不十分である。そのため、Eガラスより低い誘電率、誘電正接を持つガラスが望まれているが、その1つのガラスとして、Dガラスと呼ばれているガラスが開発されている。Dガラスは一例として、 SiO_2 73%、 Al_2O_3 1.0%、 B_2O_3 22%、 CaO 0.6%、 MgO 0.5%、 Li_2O 0.6%、 Na_2O 1.2%、 K_2O 1.1%の組成を有

するガラスであり、一例として、室温における周波数1MHzでの誘電率が4.2、誘電正接が 10×10^{-4} である。

しかし、Dガラスは、熔融性が悪く脈理や泡が発生し易いため、紡糸工程において、ガラス繊維の切断が多く、生産性、作業性が悪いという欠点がある。また、Dガラスは耐水性が悪いため、プリント配線基板中の樹脂との剥離を起こしやすく、プリント配線基板とした場合に高い信頼性が得られない問題がある。

また、特開平7-10598号公報は SiO_2 50.0~60.0%、 Al_2O_3 10.0~18%、 B_2O_3 11.0~25.0%、 CaO 0~10.0%、 MgO 0~10.0%、 $\text{MgO}+\text{CaO}$ 1.0~15.0%、 ZnO 0~10.0%、 SrO 0~10.0%、 BaO 1~10.0%の組成を有するガラスを開示している。しかし、このガラスは、誘電率が高くなる成分であるBaOを必須成分としているため、十分に低い誘電率を得ることが困難であって、低い誘電率を得るためには、BaOの割合を下げざる得ず、その場合には、ガラスの粘度が高くなって、紡糸作業性が悪くなるという問題がある。またBaOは、ガラス熔融炉の炉材に対する浸食が大きいため、熔融炉の寿命が短いという問題もある。

発明の開示

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、誘電率、誘電正接が低いという特性を有し、かつ生産性、作業性に優れ、しかも耐水性にも優れたガラスを提供することを目的としている。

本発明者らは、上記目的を達成するために、種々検討を重ねた結果、ガラス繊維の組成において、特に SiO_2 を60%以下、 TiO_2 を0.5~5%として、ガラスの溶解性を良くしながら、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O の合計を0.5%以下とすることにより、低誘電率、低誘電正接のガラス繊維が得られることを見出し本発明を完成するに至った。

即ち、本発明の低誘電率ガラス繊維は、重量%で、 SiO_2 50~60%、 Al_2O_3 10~20%、 B_2O_3 20~30%、 CaO 0~5%、 MgO 0~4%、 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 0~0.5%、 TiO_2 0.5~5%の組

成を有することを特徴とし、該ガラス繊維は、一例として、室温における周波数 1MHz での誘電率が 4.5 以下、誘電正接が 10×10^{-4} 以下である。

本発明のガラス繊維は、好ましくは、重量%で、 SiO_2 50~60%、 Al_2O_3 14~18%、 B_2O_3 24~28%、 CaO 0~2.5%、 MgO 0~2.5%、 Li_2O 0~0.15%、 Na_2O 0~0.15% K_2O 0~0.15%、 TiO_2 1~4%の組成を有する。

本発明において、ガラス組成を上記のとおり限定した理由は以下の通りである。

SiO_2 は Al_2O_3 、 B_2O_3 とともに、ガラスの骨格を形成する成分であるが、 SiO_2 が50%未満では耐水性が低下するとともに、誘電率が大きくなり過ぎる。60%を超えると、粘度が高くなり過ぎて、紡糸時、場合によっては繊維化が困難となる。従って SiO_2 は50~60%に限定され、好ましくは50~56%である。

Al_2O_3 は10%未満では、分相を生じ易く、そのため耐水性が悪くなる。20%を超えると液相温度が上昇し紡糸性が悪くなる。従って Al_2O_3 は10~20%に限定され、好ましくは14~18%である。

B_2O_3 は融剤として使用し、粘度を低下させ、熔融を容易にする成分であるが、20%未満では、誘電正接が大きくなり過ぎる。30%を超えると耐水性が悪くなり過ぎる。従って B_2O_3 は20~30%に限定され、好ましくは24~28%である。

CaO 、 MgO は、ともに耐水性を向上させる成分であるが、 CaO が5%、 MgO が4%を超えると誘電率、誘電正接が大きくなり過ぎるので CaO は0~5%、 MgO は0~4%に限定され、好ましくは CaO 0~2.5%、 MgO 0~2.5%である。

Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O は、ともに融剤として使用するが、これらの合計が0.5%を超えると誘電正接が高くなり過ぎ、また耐水性も悪くなる。従って $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ は0~0.5%に限定され、好ましくは Li_2O 0~0.15%、 Na_2O 0~0.15%、 K_2O 0~0.15%である。

TiO_2 は粘性を低下させ、誘電正接を下げるのに有効であるが、0.5%未満では紡糸時、脈理、未熔融を発生させて溶融性が悪くなったり、また、誘電正接

が高くなる。逆に5%を超えると分相を生じ易く、化学的耐久性が悪くなる。従って、 TiO_2 は0.5~5%に限定され、好ましくは、1~4%である。

本発明においては上記成分以外にもガラス特性を損なわない程度に、 ZrO_2 、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 、 ZnO 、 SrO 、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 P_2O_5 、 F_2 、 Cl_2 、 SO_3 等の成分を3%まで含有することが可能である。

本発明を実施例に基づき詳しく説明する。表1に示すガラス組成は、本発明の請求項1に基づくものであり、表2に示すガラス組成は、請求項1の所望態様である請求項2に基づくものである。表1及び表2に示す各試料のガラス組成になるように調合したバッチを、白金ルツボに入れ電気炉中で1500~1550℃で8時間の条件で、攪拌を加えながら溶融した。次にこの溶融ガラスをカーボン板上に流し出し、ガラスカレットを作成した。このガラスカレットをガラス繊維製造炉に投入後1300~1400℃で溶融し、紡糸したところ、Dガラスを紡糸したときに生ずる硼酸の多量の揮発も見られず、不都合なく紡糸できた。

一方ガラスカレットを板状に溶融、徐冷し直径45mm、厚さ2mmの両面光学研磨した試料を作成し、測定器としてプレシジョン エルシーアール メーター (HEWLETT PACKARD社製) を使用して、室温における周波数1MHzでの誘電率および誘電正接を測定した。また、耐水性として、ガラス溶出量即ち紡糸で得られたガラス繊維を沸騰水浴中で70分浸漬した後のガラス成分の重量減少率を測定した。熱膨張係数は、ガラスカレットを板状に溶融、徐冷し14mm×8mm×5mmに研磨し、熱機械試験機 (真空理工社製) を使用して、室温~500℃での熱膨張係数を測定し、100℃での熱膨張係数を示した。これらの測定結果を表1及び表2に示す。

表 1

	比較例	実 施 例							
組成(重量%)	比較例	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	73.0	54.7	52.7	52.8	51.7	54.7	53.7	52.7	50.8
Al ₂ O ₃	1.0	14.0	14.0	13.0	13.0	12.0	11.0	14.0	15.0
B ₂ O ₃	22.0	26.0	26.0	27.0	26.0	28.0	27.0	26.0	26.0
CaO	0.6	1.0	1.0	2.0	4.0	4.0	3.0	2.0	4.0
MgO	0.5	3.0	3.0	2.0	2.0	3.0	2.0	2.0	2.0
Li ₂ O	0.6	0.15	0.15	0.00	0.15	0.10	0.10	0.15	0.10
Na ₂ O	1.2	0.15	0.15	0.10	0.15	0.10	0.10	0.15	0.10
K ₂ O	1.1	0.00	0.00	0.10	0.10	0.10	0.10	0.00	0.00
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	2.9	0.30	0.30	0.20	0.40	0.30	0.30	0.30	0.20
TiO ₂	0	1.0	3.0	3.0	3.0	1.0	3.0	3.0	2.0
誘電率	4.20	4.20	4.31	4.22	4.40	4.34	4.23	4.36	4.38
誘電正接×10 ⁴	10.0	8.4	7.4	4.7	5.2	8.9	6.0	7.0	5.2
粘度10 ³ ポアズの温度(°C)	1405	1359	1316	1329	1306	1341	1348	1325	1281
ガラス溶出量(%)	1.62	0.48	0.50	0.58	0.50	0.30	0.80	0.48	0.40
熱膨張係数×10 ⁷ (/°C)	32.0	32.4	33.7	33.2	32.3	34.7	34.2	32.2	33.6

表 2

	比較例	実施例					
組成(重量%)	ガラス	9	10	11	12	13	14
SiO ₂	73.0	52.9	52.9	54.3	54.3	52.9	54.3
Al ₂ O ₃	1.0	15.0	15.0	15.1	15.1	15.1	15.1
B ₂ O ₃	22.0	25.2	25.2	25.9	25.9	25.2	25.9
CaO	0.6	1.7	2.5	1.0	2.5	1.0	2.5
MgO	0.5	1.7	1.0	2.5	1.0	2.5	1.0
Li ₂ O	0.6	0.10	0.12	0.10	0.08	0.08	0.12
Na ₂ O	1.2	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
K ₂ O	1.1	0.10	0.08	0.10	0.02	0.12	0.08
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	2.9	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
TiO ₂	0	3.0	3.0	1.0	1.0	1.0	1.0
誘電率	4.20	4.46	4.50	4.36	4.39	4.46	4.42
誘電正接×10 ⁴	10.0	6.1	5.9	6.1	5.5	6.0	5.8
粘度10 ³ ポアズの温度	1405	1320	1324	1348	1355	1316	1356
ガラス溶出量(%)	1.62	0.16	0.34	0.23	0.42	0.06	0.48

[結果]

表1および表2に示すように、実施例のガラス繊維は誘電率4.8以下、誘電正接が 1.0×10^{-4} 以下であって、具体的には、誘電率は4.2から4.8、誘電正接が 5×10^{-4} から 9×10^{-4} 以下であり、Dガラスとほぼ同等の低誘電率、低誘電正接を有する。

また、表1及び表2に示すとおり、Dガラスではガラス溶出量が1.62%であるのに対し、実施例のガラス繊維は、いずれも1%以下であり、耐水性に優れている。

更に実施例のガラス繊維は、紡糸の目安となる粘度 μ (ポアズ) が $\log \mu = 3.0$ のときの温度は、いずれもDガラスより低いので、硼酸が揮発しにくく生産性に優れている。

また、実施例のガラス繊維は、例えば、表1に示すとおり、熱膨張係数が $3.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C} \sim 3.5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ であり、Eガラスの $5.5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ より低く、Dガラスの 3.2×10^{-7} とほぼ同等の低熱膨脹性を示している。

尚、本発明においては、MgOの重量%を、2.6%以下とすることで、誘電正接が 7×10^{-4} 以下にすることが可能なことがわかる。

本発明のガラス繊維は、低誘電率、低誘電正接を有しており、プリント配線基板用のガラス繊維として、特に高密度回路用プリント配線基板に強化用として優れている。また生産性と耐水性及び低熱膨脹性にも優れた特性を有するため、特に高密度回路用プリント配線基板の強化用として、品質の安定したガラス繊維を安定して供給できる。

また、本発明のガラス繊維からなる各種の基材、例えば、織物、不織布、編物、チョップドストランド、ロービング、ガラスパウダー、マットなど、及びそれらの一つと各種のプラスチックとの混合物からなる複合材料（例えば、シートモールディングコンパウンド、バルクモールディングコンパウンド、プリプレグ）は、低誘電率、低誘電正接という特性を活かして、例えば通信機器類の周辺部材などに各種の樹脂強化用基材として用いることも可能である。



請求の範囲

1. 重量%で、 SiO_2 50~60%、 Al_2O_3 10~20%、 B_2O_3 20~30%、 CaO 0~5%、 MgO 0~4%、 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 0~0.5%、 TiO_2 0.5~5%のガラス組成を有することを特徴とする低誘電率ガラス繊維。
2. 重量%で、 SiO_2 50~60%、 Al_2O_3 14~18%、 B_2O_3 24~28%、 CaO 0~2.5%、 MgO 0~2.5%、 Li_2O 0~0.15%、 Na_2O 0~0.15%、 K_2O 0~0.15%、 TiO_2 1~4%のガラス組成を有する、請求の範囲第1項に記載の低誘電率ガラス繊維。
3. ZrO_2 、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 、 ZnO 、 SrO 、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 P_2O_5 、 F_2 、 Cl_2 、 SO_3 から選ばれる少なくとも1種をさらに含有する、請求の範囲第1項に記載の低誘電率ガラス繊維。
4. 室温における周波数1MHzでの誘電率が4.2~4.8、誘電正接が $5 \times 10^{-4} \sim 9 \times 10^{-4}$ である請求の範囲第1項に記載の低誘電率ガラス繊維。
5. プリント配線基板用のガラス繊維として用いられる、請求の範囲第1項に記載の低誘電率ガラス繊維。

要 約 書

本発明の低誘電率ガラス繊維は、重量％で、 SiO_2 50～60％、 Al_2O_3 10～20％、 B_2O_3 20～30％、 CaO 0～5％、 MgO 0～4％、 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 0～0.5％、 TiO_2 0.5～5％のガラス組成を有し、プリント配線基板用ガラスとして好ましく用いられる。

DESCRIPTION

Low-Dielectric-Constant Glass Fiber

FIELD OF INDUSTRIAL UTILIZATION

The present invention relates to a low-dielectric-constant glass fiber, particularly to a low-dielectric-constant glass fiber having a low dielectric tangent suitable for use for the reinforcement of a high-density printed wiring board which is required to have a low dielectric tangent.

TECHNICAL BACKGROUND

With the times of highly computerized society in recent years, communication devices and equipment for satellite broadcasting and mobile radio communication tend to be digitized, and signals are tend to be processed at a higher speed. As a reinforcing material for a printed wiring board used therefor, conventionally, a glass fiber is used, and E glass is known as a commercially produced glass fiber of this kind.

Generally, when alternating current is applied to glass, the glass absorbs energy of the alternating current and absorbs it as heat. The dielectric loss energy absorbed is in proportion to a dielectric constant and a dielectric tangent determined by the component and structure of glass, and is expressed by the following equation,

$$W = kfv^2 \times \tan \delta$$

wherein W is a dielectric loss energy, k is a constant, f is a frequency, v^2 is a potential gradient, ϵ is a dielectric constant, and $\tan\delta$ is a dielectric tangent.

The above equation shows that as the dielectric constant and the dielectric tangent increase and as the frequency increases, the dielectric loss increases.

As far as E glass is concerned, it has a dielectric constant of 6.7 and a dielectric tangent of 12×10^{-4} at a frequency of 1 MHz at room temperature, and a printed wiring board for which E glass is applied is not sufficient for satisfying the demands of an increase in density and signal processing at a higher speed. It is therefore desired to develop glass having a lower dielectric constant and a lower dielectric tangent than E glass, and one kind of glass called D glass has been developed. One example of D glass has a composition of SiO_2 73 %, Al_2O_3 1.0 %, B_2O_3 22 %, CaO 0.6 %, MgO 0.5 %, Li_2O 0.6 %, Na_2O 1.2 % and K_2O 1.1 %, and for example, it has a dielectric constant of 4.2 and a dielectric tangent of 10×10^{-4} at a frequency of 1 MHz at room temperature.

However, D glass has poor meltability and is liable to cause striae and foams, and its glass fibers frequently undergo breaking at a spinning step. D glass therefore has a defect in poor productivity and poor workability. Further, D glass has another problem in that it is liable to undergo peeling from a resin of a printed wiring board due to its poor water resistance, so that no high reliability is attained when it is used in printed wiring boards.

JP-A-7-10598 discloses a glass having a composition of SiO_2 50.0 - 60.0 %, Al_2O_3 10.0 - 18 %, B_2O_3

11.0 - 25.0 %, CaO 0 - 10.0 %, MgO 0 - 10.0 %, MgO + CaO 1.0 - 15.0 %, ZnO 0 - 10.0 %, SrO 0 - 10.0 % and BaO 1 - 10.0 %. Since, however, the above glass contains, as an essential component, BaO which increases the dielectric constant, it is difficult to attain a sufficiently low dielectric constant. For attaining a low dielectric constant, it is inevitably required to decrease the content of BaO. The problem is that the glass has a high viscosity in this case so that it is poor in spinning workability. Further, BaO also has another problem that it decreases the life of a glass melting furnace since it is highly corrosive to a material of the glass melting furnace.

DISCLOSURE OF THE INVENTION

The present invention has been made in view of the above situations, and the object of the present invention is to provide glass of which the dielectric constant and the dielectric tangent are low and which is excellent in productivity and workability and is also excellent in water resistance.

The present inventors have made studies in various ways to achieve the above object, and as a result, have found that a glass fiber having a low dielectric constant and a low dielectric tangent can be obtained by particularly adjusting the content of SiO₂ in the composition of a glass fiber to 60 % by weight or less and adjusting the content of TiO₂ in the composition to 0.5 to 5 % by weight to improve the meltability of glass and by adjusting the total amount of Li₂O, Na₂O and K₂O in the composition to 0.5 % by weight or less. The present invention has been accordingly completed.

That is, the low-dielectric-constant glass fiber of the present invention characteristically contains by weight, as a composition, 50 to 60 % of SiO_2 , 10 to 20 % of Al_2O_3 , 20 to 30 % of B_2O_3 , 0 to 5 % of CaO , 0 to 4 % of MgO , 0 to 0.5 % of $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ and 0.5 to 5 % of TiO_2 , and for example, at a frequency of 1 MHz at room temperature, it has a dielectric constant of 4.5 or less and a dielectric tangent of 10×10^{-4} or less.

Preferably, the glass fiber of the present invention contains by weight, as a composition, 50 to 60 % of SiO_2 , 14 to 18 % of Al_2O_3 , 24 to 28 % of B_2O_3 , 0 to 2.5 % of CaO , 0 to 2.5 % of MgO , 0 to 0.15 % of Li_2O , 0 to 0.15 % of Na_2O , 0 to 0.15 % of K_2O and 1 to 4 % of TiO_2 .

In the present invention, the reason for the above limitation of the glass composition is as follows.

SiO_2 is a component for forming a glass structure(skelton) together with Al_2O_3 and B_2O_3 . When the content of SiO_2 is less than 50 %, the water resistance decreases, and the dielectric constant increases to excess. When the above content exceeds 60 %, the viscosity is too high, and it is difficult in some cases to form the composition into a fiber when the fiber is spun from the composition. The content of SiO_2 is therefore limited to 50 to 60 %, and it is preferably 50 to 56 %.

When the content of Al_2O_3 is less than 10 %, it is likely to form a phase separation, and the glass therefore shows poor water resistance. When the above content exceeds 20 %, the liquidus temperature increases and the spinning property is poor. The content of Al_2O_3 is therefore limited to 10 to 20 %, and it is preferably 14 to 18 %.

B_2O_3 is used as a fluxing agent, and works as a component for decreasing the viscosity and easing the melting. When the content of B_2O_3 is less than 20 %, the dielectric tangent is too high. When it exceeds 30 %, the water resistance is poor to excess. The content of B_2O_3 is therefore limited to 20 to 30 %, and it is preferably 24 to 28 %.

Both CaO and MgO are components for improving the water resistance. When the content of CaO exceeds 5 %, or when the content of MgO exceeds 4 %, the dielectric constant and the dielectric tangent are too high. The contents of CaO and MgO are therefore limited to 0 to 5 % and 0 to 4 %, respectively. The content of CaO is preferably 0 to 2.5 %, and the content of MgO is preferably 0 to 2.5 %.

All of Li_2O , Na_2O and K_2O are used as fluxing agents. When the total content of these exceeds 0.5 %, the dielectric tangent is too high, and the water resistance is poor. The total content of $Li_2O + Na_2O + K_2O$ is limited to 0 to 0.5 %, and preferably, the content of Li_2O is 0 to 0.15 %, the content of Na_2O is 0 to 0.15 % and the content of K_2O is 0 to 0.15 %.

TiO_2 is effective for decreasing the viscosity and the dielectric tangent. When the content of TiO_2 is less than 0.5 %, striae and non-melting are caused at a spinning time, and the melting property is degraded in some cases, or the dielectric tangent is high. On the other hand, when the above content exceeds 5 %, a phase separation is liable to be formed, and the resultant glass fiber shows poor chemical durability. The content of TiO_2 is therefore limited to 0.5 to 5 %, and it is preferably 1 to 4 %.

In addition to the above components, the glass fiber of the present invention may contain other components such as ZrO_2 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , ZnO , SrO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , P_2O_5 , F_2 , Cl_2 , SO_3 , etc., up to 3 % so long as the glass properties are not impaired.

The present invention will be explained in detail with reference to Examples. Glass compositions shown in Table 1 are based on claim 1 of the present invention, and glass compositions shown in Table 2 are based on claim 2 directed to preferred embodiments of claim 1. A batch which was prepared so as to have a sample glass composition shown in Table 1 or 2 was placed in a platinum crucible and melted in an electric furnace under conditions of 1,500 to 1,550°C and 8 hours with stirring. A molten glass was cast onto a carbon plate to form glass cullet. The glass cullet was poured into a glass fiber manufacturing furnace and then melted at 1,300 to 1,400°C, and a fiber was spun from the molten glass, to show that the dissipation of a large amount of boric acid, which is formed when D glass is spun, was not observed, and that the composition was spinnable without any difficulty.

On the other hand, the glass cullet was melted in the form of a plate and gradually cooled, and both surfaces of the resultant plate were optically polished to obtain a sample having a diameter of 45 mm and a thickness of 2 mm, and the sample was measured for a dielectric constant and a dielectric tangent at a frequency of 1 MHz at room temperature with a precision LCR meter (supplied by Hewlett Packard) as a measuring apparatus. Further, concerning water resistance, a glass elution amount was measured, that is, the glass fiber

obtained by the spinning was immersed in boiling water for 70 minutes and then measured for a glass component weight loss. Concerning a heat expansion coefficient, the glass cullet was melted in the form of a plate and gradually cooled, the resultant plate was polished to a size of 14 mm x 8 mm x 5 mm, and the plate was measured for a heat expansion coefficient in the range of from room temperature to 500°C with a thermomechanical tester (supplied by Sinku Riko K.K.). A heat expansion coefficient at 100°C is shown. Tables 1 and 2 show the measurement results.

Table 1

	CEx.	Example							
Composition (wt%)	D glass	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	73.0	54.7	52.7	52.8	51.7	54.7	53.7	52.7	50.8
Al ₂ O ₃	1.0	14.0	14.0	13.0	13.0	12.0	11.0	14.0	15.0
B ₂ O ₃	22.0	26.0	26.0	27.0	26.0	28.0	27.0	26.0	26.0
CaO	0.6	1.0	1.0	2.0	4.0	4.0	3.0	2.0	4.0
MgO	0.5	3.0	3.0	2.0	2.0	3.0	2.0	2.0	2.0
Li ₂ O	0.6	0.15	0.15	0.00	0.15	0.10	0.10	0.15	0.10
Na ₂ O	1.2	0.15	0.15	0.10	0.15	0.10	0.10	0.15	0.10
K ₂ O	1.1	0.00	0.00	0.10	0.10	0.10	0.10	0.00	0.00
Li ₂ O + Na ₂ O + K ₂ O	2.9	0.30	0.30	0.20	0.40	0.30	0.30	0.30	0.20
TiO ₂	0	1.0	3.0	3.0	3.0	1.0	3.0	3.0	2.0
Dielectric constant	4.20	4.20	4.31	4.22	4.40	4.34	4.23	4.36	4.38
Dielectric tangent x10 ⁴	10.0	8.4	7.4	4.7	5.2	8.9	6.0	7.0	5.2
Temperature (°C) at which viscosity = 10 ³ poise	1,405	1359	1316	1329	1306	1341	1348	1325	1281
Glass elution amount (%)	1.62	0.48	0.50	0.58	0.50	0.30	0.80	0.48	0.40
Heat expansion coefficient x 10 ⁷ (/°C)	32.0	32.4	33.7	33.2	32.3	34.7	34.2	32.2	33.6

CEx. = Comparative Example

Table 2

	CEx.	Example					
Composition (wt%)	D glass	9	10	11	12	13	14
SiO ₂	73.0	52.9	52.9	54.3	54.3	52.9	54.3
Al ₂ O ₃	1.0	15.0	15.0	15.1	15.1	15.1	15.1
B ₂ O ₃	22.0	25.2	25.2	25.9	25.9	25.2	25.9
CaO	0.6	1.7	2.5	1.0	2.5	1.0	2.5
MgO	0.5	1.7	1.0	2.5	1.0	2.5	1.0
Li ₂ O	0.6	0.10	0.12	0.10	0.08	0.08	0.12
Na ₂ O	1.2	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
K ₂ O	1.1	0.10	0.08	0.10	0.02	0.12	0.08
Li ₂ O + Na ₂ O + K ₂ O	2.9	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
TiO ₂	0	3.0	3.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Dielectric constant	4.20	4.46	4.50	4.36	4.39	4.46	4.42
Dielectric tangent x10 ⁴	10.0	6.1	5.9	6.1	5.5	6.0	5.8
Temperature (°C) at which viscosity = 10 ³ poise	1,405	1320	1324	1348	1355	1316	1356
Glass elution amount (%)	1.62	0.16	0.34	0.23	0.42	0.06	0.48

CEx. = Comparative Example

[Results]

As shown in Tables 1 and 2, the glass fibers in Examples had a dielectric constant of less than 4.8 and a dielectric tangent of less than 10×10^{-4} . Specifically, the dielectric constant was 4.2 to 4.8, and the dielectric tangent was within 5×10^{-4} to 9×10^{-4} , and the glass fibers in Examples had a low dielectric constant and a low dielectric tangent nearly equivalent to those

of D glass.

Further, as shown in Tables 1 and 2, D glass showed a glass elution amount of 1.62 %, while all the glass fibers in Examples showed a glass elution amount of less than 1 % and were excellent in water resistance.

Further, those temperatures when the glass fibers in Examples showed the viscosity μ (poise) of $\log \mu = 3.0$ as an index for spinning were lower than that of D glass. Therefore, boric acid was not easily dissipated, and the glass fibers in Examples were excellent in productivity.

Further, as shown in Table 1, the glass fibers in Examples had a heat expansion coefficient of $30 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ to $35 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$, which values were smaller than 55×10^{-7} of E glass, and the glass fibers in Examples had low heat expansion properties nearly equivalent to 32×10^{-7} of D glass.

In the present invention, it can be seen that a glass fiber having a dielectric tangent of 7×10^{-4} or less can be obtained by adjusting the content of MgO to 2.6 % by weight or less.

The glass fiber of the present invention has a low dielectric constant and a low dielectric tangent and is excellent as a glass fiber for a printed wiring board, particularly for the reinforcement of a printed wiring board for a high-density circuit. Further, it has excellent properties with regard to productivity, water resistance and low heat expansion coefficient, and a glass fiber having stable qualities can be therefore stably supplied particularly for the reinforcement of printed wiring boards for high-density circuits.

A variety of base materials containing the glass

fiber of the present invention, such as a woven fabric, a non-woven fabric, a knitted product, a chopped strand, a roving, a glass powder and a mat, and composite materials formed of at least one of these and a plastic (such as a sheet molding compound, a bulk molding compound and a prepreg) can be also used as resin-reinforcing materials for peripheral members or devices of communication machines and equipment.



CLAIMS

1. A low-dielectric-constant glass fiber containing by weight, as a glass composition, 50 to 60 % of SiO_2 , 10 to 20 % of Al_2O_3 , 20 to 30 % of B_2O_3 , 0 to 5 % of CaO , 0 to 4 % of MgO , 0 to 0.5 % of $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ and 0.5 to 5 % of TiO_2 .
2. The low-dielectric-constant glass fiber of claim 1, wherein the glass fiber contains by weight, as a glass composition, 50 to 60 % of SiO_2 , 14 to 18 % of Al_2O_3 , 24 to 28 % of B_2O_3 , 0 to 2.5 % of CaO , 0 to 2.5 % of MgO , 0 to 0.15 % of Li_2O , 0 to 0.15 % of Na_2O , 0 to 0.15 % of K_2O and 1 to 4 % of TiO_2 .
3. The low-dielectric-constant glass fiber of claim 1, wherein the glass fiber further contains at least one selected from ZrO_2 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , ZnO , SrO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , P_2O_5 , F_2 , Cl_2 or SO_3 .
4. The low-dielectric-constant glass fiber of claim 1, wherein the glass fiber has a dielectric constant of 4.2 to 4.8 and a dielectric tangent of 5×10^{-4} to 9×10^{-4} at a frequency of 1 MHz at room temperature.
5. The low-dielectric-constant glass fiber of claim 1, wherein the glass fiber is for use as a glass fiber for a printed wiring board.

ABSTRACT

The low-dielectric-constant glass fiber of the present invention contains by weight, as a glass composition, 50 to 60 % of SiO_2 , 10 to 20 % of Al_2O_3 , 20 to 30 % of B_2O_3 , 0 to 5 % of CaO , 0 to 4 % of MgO , 0 to 0.5 % of $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ and 0.5 to 5 % of TiO_2 , and is preferably used as glass for printed wiring boards.