

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熔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%)	ガラス	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 ポアールの温度(°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%)	D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 ポアールの温度	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。