[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C03C 13/02

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96194439.0

[45]授权公告日 2002 年 10 月 16 日

[11]授权公告号 CN 1092614C

[22]申请日 1996.6.4 [21]申请号 96194439.0

[30]优先权

[32]1995.6.5 [33]JP [31]137688/95

[86]国际申请 PCT/JP96/01504 1996.6.4

[87]国际公布 WO96/39363 日 1996.12.12

[85]进入国家阶段日期 1997.12.4

[73]专利权人 日东纺织株式会社

地址 日本福岛县福岛市

共同专利权人 日东玻璃纤维工业株式会社

[72]发明人 森政博 田部进一 斋藤省一

渡部健三 稻田龙男 山本政宏

[56]参考文献

JP6 - 211543 1994. 8. 2 _

JP6 - 219780 1994. 8. 9 _

JP62 - 226839 1987.10. 5 _

审查员 周勇毅

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郜 红 杨丽琴

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 0 页

[54]发明名称 低介电常数的玻璃纤维

[57]摘要

本发明的低介电常数玻璃纤维,以重量计的玻璃组成包括:SiO_2 50 - 60%、Al_2O_3 10 - 20%、B_2O_3 20 - 30%、CaO 0 - 5%、MgO 0 - 4%、$Li_2O + Na_2O + K_2O$ 0 - 0.5%、TiO_2 0.5 - 5%,最好用于印刷配线板用的玻璃。

ISSN1008-4274

权　利　要　求　书

1.一种低介电常数的玻璃纤维，其特征在于，它所含的玻璃组成包含，按重量％计，50~60%的 SiO_2、10~20%的 Al_2O_3、20~30%的 B_2O_3、0~5%的 CaO、0~4％的 MgO、0~0.5％的 $Li_2O + Na_2O + K_2O$、0.5~5%的 TiO_2。

2.根据权利要求 1 中记载的低介电常数的玻璃纤维，其特征在于，它所含的玻璃组成包含，按重量％计，50~56%的 SiO_2、14~18%的 Al_2O_3、24~28%的 B_2O_3、0~2.5％的 CaO、0~2.5％的 MgO、0~0.15%的 Li_2O、0~0.15％的 Na_2O、0~0.15%的 K_2O、1~4%的 TiO_2。

3.根据权利要求 1 中记载的低介电常数的玻璃纤维，其特征在于，它还含有选自 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 中的至少一种。

4.根据权利要求 1 中记载的低介电常数的玻璃纤维，其特征在于，所述玻璃纤维于室温下频率为 1MHz 的介电常数为 4.2~4.5，介电正切为 5×10^{-4}~9×10^{-4}。

5.权利要求 1　所述低介电常数的玻璃纤维用作印刷配线基板用的玻璃纤维的用途。

说　明　书

低介电常数的玻璃纤维

技术领域

本发明是关于低介电常数的玻璃纤维，特别是关于用于强化要求介电正切的高密度印刷配线板的，具有介电正切的低介电常数的玻璃纤维.

技术背景

近年来，面临高度情报化的社会时代，卫星发射和移动电话等通讯设备，都倾向于数字化和信息高速处理化．去过，作为用于这些设备的印刷配线板增强材料，使用的是玻璃纤维，作为这种商业上可生产的玻璃纤维，已知有E玻璃.

一般在玻璃中通以交流电时，玻璃对交流电以热的形式进行能量吸收．所吸收的介电损失能量与取决于玻璃的成分和构造的介电常数和介电正切成比例，并以下式表示.

$W = KfV^2 \times \varepsilon \tan\delta$

其中，W表示介电损失能量，K表示常数、f表示频率、V^2表示电位梯度，ε表示介电常数，tanδ表示介电正切.

从该式中可知，介电常数和介电正切越大、频率越高，介电损失也就越大.

E玻璃的情况，室温下，频率为1MHz的介电常数为6.7，介电正切为12×10^{-4}，使用了E玻璃的印刷配线板，根据高密度化和信息高速处理化的要求，很不理想．为此，希望得到一种具有比E玻璃更低的介电常数，和介电正切的玻璃，作为它的一种玻璃，已开发了一种叫做D玻璃的玻璃.作为D玻璃的一个实例，其组成包括：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%、和K_2O 1.1 %，作为该例，室温下，频率为1MHz的介电常数为4.2，介电正切为10×10^{-4}.

然而，D玻璃，由于熔融性差，很容易产生脉纹和气泡，在纺丝工序中，玻璃纤维断丝很多，具有生产性和作业性很差的缺点．另外，由于D玻璃耐水性很差，所以很容易引起和印刷配线板中的树脂剥离，其

问题是作为印刷配线板时，得不到很高的可信性.

再有，特开平 7 - 10598 号公报中公开了一种玻璃，其组成包括: 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%和 BaO 1~10.0%. 然而，这种玻璃，由于使介电常数提高的成分 BaO 被作为必需成分，所以难以获得相当低的介电常数，为了获得低的介电常数，不得不降低 BaO 的比例，这种情况带来的问题是，玻璃粘度增高，纺丝作业性变坏. 再有的问题是由于 BaO 对玻璃熔融炉的炉材料浸蚀性很大，而缩短了熔融炉的寿命.

发明内容

本发明的目的是鉴于以上情况，提供一种具有低介电常数、低介电正切特性的，且生产性和作业性优良的，耐水性也优良的玻璃.

本发明者们为了达到上述目的，进行了各种研究，结果发现，玻璃纤维组成中，将 SiO_2 取为 60 % 以下， TiO_2 取为 0.5~5%，则使玻璃的熔解性很好，同时，将 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 的总计取为 0.5%以下，则可得到低介电常数，低介电正切的玻璃纤维，并导至完成本发明.

即，本发明的低介电常数玻璃纤维，特征是，以重量%计，组成包括： SiO_2 50~60%,Al_2O_3 10~20%， B_2O_3 20~30 %， CaO 0~5%， MgO 0~4%,$Li_2O+Na_2O+K_2O$ 0~0.5%,TiO_2 0.5%~5%. 该玻璃纤维，作为一例，室温下，频率为 1MHz 的介电常数为 4.5 以下，介电正切为 10×10^{-4} 以下.

本发明的玻璃纤维，以重量%计，其组成最好是， 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%.

本发明中，玻璃组成如上限定的理由如下.

SiO_2 和 Al_2O_3、 B_2O_3 同是形成玻璃骨架的成分，当 SiO_2 不足 50 % 时，耐水性降低，同时，介电常数过大. 当超过 60 % 时，粘度过高，纺丝时，由于此情况难以纤维化. 因此， SiO_2 限定在 50~60 %，最好在 50~56%之间.

Al_2O_3 不足 10 % 时，易产生分相，因此，耐水性变坏. 超过 20 % 时，液相温度上升，纺丝性变坏. 因此， Al_2O_3 限定为 10~20%，最好

14~18%之间.

B_2O_3用作熔剂，以降低粘度，使之易于熔融的成分，不足20 %时，介电正切过大．超过 30 %时，耐水性过於不好．因此， B_2O_3限定为20~30%，最好为24~28%之间.

CaO、MgO都是提高耐水性的成分，但是CaO超过5 %， MgO超过4 %时，介电常数和介电正切过於增大，所以CaO限定为0~5 %，MgO限定为0~4 %，最好是CaO 0~2.5%， MgO 0~2.5%.

Li_2O、 Na_2O、 K_2O都作熔剂使用，这些成分总计超过0.5%时，介电正切过高，同时，耐水性变坏．因此， $Li_2O+Na_2O+K_2O$限定为0~0.5%，最好是Li_2O 0~0.15%， Na_2O 0~0.15%， K_2O 0~0.15%.

TiO_2对降低粘性，降低介电正切是有效的，但是，低于0.5 %时，纺丝时产生脉纹、未熔融现象，使熔融性变坏，介电正切增高．反之，当超过5 %时，易产生分相，永久耐化学性变差．因此， TiO_2限定为0.5~5%，最好1~4%.

本发明中，除上述成分外，在不损害玻璃特性的情况下，也可以含有至多3 %的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等成分.

以下根据实施例详细说明本发明．表1中示出的玻璃组成是基于本发明权利要求1的成分，表2中示出的玻璃组成是权利要求2对权利要求1所希望形式的成分．按表1和表2中所示各试料的玻璃组成调制成批料，装入白金坩埚内，置于电炉中，于1500~1550 ℃下，边搅拌边熔融8小时．接着，将熔融玻璃流到碳板上，制成玻璃片．再将该玻璃片投入到玻璃纤维制造炉内，以1300 - 1400 ℃进行熔融，进行纺丝期间，纺制D玻璃丝时，没有发现大量的硼酸挥发，没有不适宜的现象，可进行纺丝.

另一方面，将玻璃片熔融成板状，慢慢冷却，制作成直径45mm、厚度2mm的两面光学研磨的试料，作为测定仪器可使用精密的LCAL（ユルシ－ア－ル）测量仪（ HEWLETT PACKARD社制），在室温下，以1MHz频率测定介电常数和介电正切．作为耐水性，玻璃熔出量，即将纺丝得到的玻璃纤维在沸水中浸渍70分钟后，测量玻璃成分的重量减少率．热膨胀系数，将玻璃片熔融成板状，慢慢冷却，研磨成14mm×8mm×5mm，使用热机械试验机（真空理工社制），测量室温－

500 ℃下的热膨胀系数，以 100 ℃的热膨胀系数表示．这些测量结果示於表 1 和表 2．

表 1

	比較例	实施例							
組成(重量%)	D 玻璃	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_2O_3	1.0	14.0	14.0	13.0	13.0	12.0	11.0	14.0	15.0
B_2O_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_2O	0.6	0.15	0.15	0.00	0.15	0.10	0.10	0.15	0.10
Na_2O	1.2	0.15	0.15	0.10	0.15	0.10	0.10	0.15	0.10
K_2O	1.1	0.00	0.00	0.10	0.10	0.10	0.10	0.00	0.00
$Li_2O+Na_2O+K_2O$	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
介电常数	4.20	4.20	4.31	4.22	4.40	4.34	4.23	4.36	4.38
介电正切$\times 10^4$	10.0	8.4	7.4	4.7	5.2	8.9	6.0	7.0	5.2
粘度10^3泊的温度(℃)	1405	1359	1316	1329	1306	1341	1348	1325	1281
玻璃溶出量(%)	1.62	0.48	0.50	0.58	0.50	0.30	0.80	0.48	0.40
热膨胀系数$\times 10^7$(/℃)	32.0	32.4	33.7	33.2	32.3	34.7	34.2	32.2	33.6

表 2

	比較例	实 施 例					
組成(重量%)	D 玻璃	9	10	11	12	13	14
SiO_2	73.0	52.9	52.9	54.3	54.3	52.9	54.3
Al_2O_3	1.0	15.0	15.0	15.1	15.1	15.1	15.1
B_2O_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_2O	0.6	0.10	0.12	0.10	0.08	0.08	0.12
Na_2O	1.2	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
K_2O	1.1	0.10	0.08	0.10	0.02	0.12	0.08
$Li_2O+Na_2O+K_2O$	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
介电常数	4.20	4.46	4.50	4.36	4.39	4.46	4.42
介电正切$\times 10^4$	10.0	6.1	5.9	6.1	5.5	6.0	5.8
粘度10^3泊的温度(℃)	1405	1320	1324	1348	1355	1316	1356
玻璃溶出量(%)	1.62	0.16	0.34	0.23	0.42	0.06	0.48

如表 1 和表 2 所示，实施例的玻璃纤维，介电常数低于 4.8，介电正切低于 10×10^{-4}，具体是，介电常数为 4.2 - 4.8，介电正切为 5×10^{-4} - 9×10^{-4}，具有和 D 玻璃大致相等的低介电常数，和低介电正切.

如表 1 和表 2 所示，D 玻璃的玻璃溶出量为 1.62%，而实施例的玻璃纤维，任何一个都低于 1 %，耐水性优良.

实施例的玻璃纤维，形成纺丝标准的粘度μ（泊）Logμ=3.0 时的温度，任何一个都比 D 玻璃低，硼酸难以挥发，生产性优良.

实施例的玻璃纤维，例如，表 1 中所示，热膨胀系数为 30×10^{-7}/℃ - 35×10^{-7}/℃，比 E 玻璃的 55×10^{-7}/℃低，和 D 玻璃的 32×10^{-7}/℃大致相等的低热膨胀性.

另外，本发明中，可知 MgO 的重量% 取为 2.6%以下时，介电正切低于 7×10^{-4}.

本发明的玻璃纤维具有低的介电常数，和低的介电正切，作为印刷配线板用的玻璃纤维，特别是用于高密度电路用印刷配线板的强化特别优良。由于具有生产性，耐水性和低热膨胀性的优良特性，所以特别用于高密度电路用印刷配线板的强化，可稳定提供质量稳定的玻璃纤维。

由本发明的玻璃纤维制成的各种基本材料是由，例如纺织物，无纺织物、编织物、遮光线（ chopped strand ），粗纱（ roving ）、玻璃粉、底板等，及它们中的一个和各种塑料的混合物形成的复合材料（例如片状造型空心复合材料，块状造型空心复合材料，层压材料）有效地利用了所谓低介电常数，低介电正切的特性，例如，可以用作通讯设备类的周边材料等中各种树脂强化用的基质材料。