

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年8月11日(11.08.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/168963 A1

(51) 国際特許分類:

C03C 3/091 (2006.01) *C03C 3/11* (2006.01)
C03C 3/095 (2006.01) *C03C 13/00* (2006.01)
C03C 3/097 (2006.01)

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/004565

(22) 国際出願日: 2022年2月4日(04.02.2022)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2021-017862 2021年2月5日(05.02.2021) JP

(71) 出願人: 日本板硝子株式会社 (NIPPON SHEET GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP];
〒1086321 東京都港区三田三丁目5番27号 Tokyo (JP).

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者: 藤原 浩輔 (FUJIWARA Kosuke);
〒1086321 東京都港区三田三丁目5番27号 日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP). 倉知 淳史 (KURACHI Junji); 〒1086321 東京都港区三田三丁目5番27号 日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP). 宮内 太郎 (MIYAUCHI Taro); 〒1086321 東京都港区三田三丁目5番27号 日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(74) 代理人: 鎌田 耕一 (KAMADA Koichi); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満4丁目3番25号 梅田プラザビル別館8階 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH,

(54) Title: GLASS COMPOSITION AND GLASS FIBER AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: ガラス組成物ならびにガラス繊維およびその製造方法

(57) Abstract: Provided is a glass composition that contains the following components, indicated in mass%: $45 \leq \text{SiO}_2 \leq 80$, $10 \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 40$, $0.1 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 20$, $0.1 \leq (\text{MgO} + \text{CaO}) \leq 10$, $0 \leq (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \leq 5$, and $0.1 \leq \text{T-SnO}_2 \leq 2$ (where T-SnO₂ is the total tin oxide as SnO₂), wherein $0 \leq \text{MgO}/(\text{MgO} + \text{CaO}) \leq 0.50$ on a mass basis is established. The glass composition is suitable for the stable production of low-dielectric-constant glass fiber.

(57) 要約: 質量%で表して、 $45 \leq \text{SiO}_2 \leq 80$ 、 $10 \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 40$ 、 $0.1 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 20$ 、 $0.1 \leq (\text{MgO} + \text{CaO}) \leq 10$ 、 $0 \leq (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \leq 5$ 、 $0.1 \leq \text{T-SnO}_2 \leq 2$ (ただし、T-SnO₂は、SnO₂に換算した全酸化錫である)の成分を含有し、質量基準で、 $0 \leq \text{MgO}/(\text{MgO} + \text{CaO}) \leq 0.50$ が成立するガラス組成物を提供する。このガラス組成物は、低誘電率のガラス繊維を安定的に製造することに適している。



WO 2022/168963 A1

明 細 書

発明の名称：

ガラス組成物ならびにガラス繊維およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明はガラス組成物と当該組成物により構成されるガラス繊維、およびガラス繊維の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 電子機器が備える各種部品には、電気絶縁部材及び機構部材として、樹脂組成物が広く使用されている。電気絶縁部材の例は、SMT (surface mount technology)、FPC (flexible printed circuits)、ボード間、CPU (central processing unit) ソケット、メモ리카ード、カードエッジ、光コネクタ等に用いるコネクタハウジング、LCD (liquid crystal display) バックライト、コイル、フラット、トランス、磁気ヘッド等に用いるリアクタンス用ボビン、リレーケース、リレーベーススイッチ、リフローディップスイッチ、タクトスイッチ等に用いる開閉器、センサーケース、コンデンサケーシング、ボリュウムケーシング、トリマケーシングである。機構部品の例は、光ピックアップ用のレンズホルダ及びピックアップベース、マイクロモータ用の絶縁体及び端子、並びにレーザプリンタ用ドラムである。樹脂組成物は、FPC用ベースフィルム、銅張積層板用ベースフィルム等のフィルムとしても使用されている。また、電子機器が備えるプリント回路板 (printed circuit board) の一種にも樹脂組成物から構成される基板がある。電子部品が実装される前のプリント配線板 (printed wiring board) にも樹脂組成物から構成される基板がある。以下、本明細書では、プリント回路板及びプリント配線板の双方を合わせて、「プリント基板 (printed board)」と記載する。

[0003] 上記の樹脂組成物は、熱可塑性樹脂とガラス繊維とを含み、必要に応じ、硬化剤、改質剤等を更に含む。プリント基板には無機充填材が更に含まれる

ことがある。無機充填材としては、ガラスフィラーが使用されることがある。近年、電子機器の小型化の要求と、高機能化を目的とした薄型化の要求とに応えるため、樹脂組成物には低誘電率化が求められ、それに応じてその構成材料にも低誘電率化が求められている。特許文献1には、低誘電率のガラス組成物から構成されたガラス繊維が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開昭62-226839号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ガラス組成物には、量産に適した特性を有することが求められる。例えば、ガラス長繊維は、耐火窯槽内で熔融されたガラス素地を紡糸して得られる。このようなガラス繊維の製造方法においては、ガラス素地中に存在する気泡によりガラス繊維の切断が発生し易い。特に低誘電率のガラス組成物は、比較的粘度が高く、ガラス原料の溶解時に発生する気泡がガラス素地中に残存し易い。低誘電率のガラス組成物により構成されたガラス繊維を製造する技術には改善の余地がある。

[0006] 本発明の目的の一つは、低誘電率のガラス繊維として、安定的に製造することができるガラス組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、清澄剤として酸化錫を採用するとともに、 $T-SnO_2$ 含有率（ $T-SnO_2$ は SnO_2 に換算した全酸化錫）の範囲を定めることにより、このようなガラス組成物が得られることを見出した。

[0008] 本発明のガラス組成物は、質量％で表して、

$$45 \leq SiO_2 \leq 80、$$

$$10 \leq B_2O_3 \leq 40、$$

$$0.1 \leq Al_2O_3 \leq 20、$$

$$0.1 \leq (\text{MgO} + \text{CaO}) \leq 10,$$

$$0 \leq (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \leq 5,$$

$$0.1 \leq \text{T-SnO}_2 \leq 2,$$

(ただし、 T-SnO_2 は、 SnO_2 に換算した全酸化錫である)

の成分を含有し、

質量基準で、

$$0 \leq \text{MgO} / (\text{MgO} + \text{CaO}) \leq 0.50$$

が成立する。

[0009] 本発明のガラス繊維は、上述のガラス組成物から構成されるガラス繊維である。

[0010] 本発明のガラス繊維の製造方法は、本発明のガラス組成物を熔融する工程と、熔融した前記ガラス組成物をガラス繊維へと成形する工程と、を含む、ガラス繊維の製造方法である。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、低誘電率のガラス繊維を安定的に製造することができるガラス組成物が得られる。また、紫外線を照射することにより発光するガラス組成物が得られる。紫外線照射による発光は、顔料、センサ用材料、照明用材料、建築用材料などとしての使用において有用である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の実施形態を説明するが、以下の説明は本発明を特定の実施形態に限定する趣旨ではない。以下において、「実質的に含まれない」とは、含有率が0.1質量%未満、好ましくは0.05質量%未満、より好ましくは0.01質量%未満、さらに好ましくは0.005質量%未満、特に好ましくは0.003質量%未満、最も好ましくは0.001質量%未満を意味する。「実質的に構成される」とは、記載された成分以外の成分、例えば工業原料、製造装置などから不可避免的に混入する不純物、を「実質的に含まれない」とみなし得る範囲で許容する趣旨である。各成分の含有率、特性その他の好ましい範囲は、以下において個別に記載する上限及び下限を任意に

組み合わせて把握できる。

[0013] [ガラス組成物]

＜ガラス組成＞

(SiO_2)

二酸化ケイ素 (SiO_2) は、ガラスの骨格を形成する成分であり、ガラス組成の主成分（含有率が最も大きい成分）である。また、 SiO_2 は、ガラス形成時の失透温度および粘度を調整する成分であり、誘電率を下げる作用を有する成分である。 SiO_2 の含有率が45質量%以上80質量%以下では、ガラスの失透温度の上昇が抑えられるとともに、ガラスの融点が過度に高くなることなく、原料を熔融する際の均一性が増す。 SiO_2 の含有率の下限は、48質量%以上が好ましく、50質量%以上がより好ましく、51質量%以上、52質量%以上、53質量%以上、54質量%以上、さらに55質量%以上であってもよい。 SiO_2 の含有率の上限は、75質量%以下が好ましく、70質量%以下がより好ましく、65質量%以下がさらに好ましく、60質量%以下が特に好ましく、58質量%以下が最も好ましい。 SiO_2 の含有率は、48質量%以上55質量%以下であってもよい。

[0014] (B_2O_3)

三酸化二ホウ素 (B_2O_3) は、ガラスの骨格を形成する成分である。また、 B_2O_3 は、ガラス形成時の失透温度および粘度を調整する成分でもあり、誘電率を下げる作用を有する成分である。一方で、 B_2O_3 は、ガラス組成物の熔融時に揮発しやすく、その含有率が過大となると、ガラス組成物として十分な均質性が得られ難くなる。また、過度の B_2O_3 の含有は、ガラスの耐水性を低下させる。 B_2O_3 の含有率が10質量%以上40質量%以下では、ガラスの失透温度の上昇が抑えられるとともに、ガラスの融点が過度に高くなることなく、原料を熔融する際の均一性が増す。さらに、この範囲ではガラスの耐水性が高くなる。 B_2O_3 の含有率の下限は、15質量%以上が好ましく、20質量%以上がより好ましく、24質量%以上がさらに好ましく、25質量%以上が特に好ましく、26質量%より大きいことが最も好ましい。 B_2O_3 の含

有率の上限は、35質量%以下が好ましく、32質量%以下がより好ましく、30質量%以下がさらに好ましく、29質量%以下が特に好ましく、28質量%以下であってもよい。B₂O₃の含有率は、場合によっては29質量%以上であってもよい。

[0015] (Al₂O₃)

酸化アルミニウム (Al₂O₃) は、ガラスの骨格を形成する成分である。また、Al₂O₃は、ガラス形成時の失透温度および粘度を調整する成分でもあり、ガラスの耐水性を向上させる成分である。さらに、Al₂O₃は、ガラスの誘電率を調整する成分である。Al₂O₃の含有率が0.1質量%以上20質量%以下では、ガラスの失透温度の上昇が抑えられるとともに、ガラスの耐水性が高くなる。また、ガラスの融点が過度に高くなることなく、原料を熔融する際の均一性が増す。Al₂O₃の含有率の下限は、1質量%以上が好ましく、5質量%以上がより好ましく、8質量%以上がさらに好ましく、10質量%以上が特に好ましく、12質量%以上が最も好ましい。Al₂O₃の含有率の上限は、18質量%以下が好ましく、16質量%以下がより好ましく、15質量%以下がさらに好ましく、14質量%以下、さらに13質量%以下であってもよい。

[0016] (MgO、CaO)

酸化マグネシウム (MgO) および酸化カルシウム (CaO) は、ガラスの耐熱性を維持しつつ、ガラス形成時の失透温度および粘度を調整する成分である。また、MgOおよびCaOは、ガラスの耐水性を向上させる成分である。さらに、MgOおよびCaOは、ガラスの誘電率を調整する成分である。

[0017] ガラス組成物の誘電率や耐水性を重視する場合、ガラスの誘電率および耐水性を調整する成分であるMgOおよびCaOの含有率の和 (MgO+CaO) が重要である。MgOおよびCaOの含有率の和 (MgO+CaO) が0.1質量%以上10質量%以下では、ガラスの失透温度の上昇が抑えられるとともに、ガラスの融点が過度に高くなることなく、原料を熔融する際

の均一性が増す。さらに、この範囲ではガラスの耐水性が高くなる。MgO およびCaOの含有率の和(MgO+CaO)の下限は、1質量%以上が好ましく、1.5質量%以上がより好ましく、2質量%以上がさらに好ましく、2.5質量%以上が特に好ましく、3質量%以上が最も好ましい。MgO およびCaOの含有率の和(MgO+CaO)の上限は、8質量%以下が好ましく、7質量%以下、6質量%以下、5質量%未満、さらには4.5質量%以下であってもよい。

[0018] MgOの添加とCaOの添加とは同様の効果を奏しうが、誘電率をより低下させるという観点からは、CaOの添加よりもMgOの添加が有利である。また、耐水性をより向上させるという観点からも、CaOの添加よりもMgOの添加が有利である。ただし、ガラスの分相の発生を抑制するという観点からは、誘電率が低いガラス繊維の場合は、MgOの添加よりもCaOの添加が有利になりうる。ガラス中に分相が発生することにより、ガラスの均質性が損なわれることがあり、ガラス繊維の紡糸が困難になる場合もある。この点を重視すべき場合は、質量基準で、 $0 \leq \text{MgO} / (\text{MgO} + \text{CaO}) \leq 0.50$ 、さらに $0 \leq \text{MgO} / (\text{MgO} + \text{CaO}) \leq 0.25$ 、特に $0 \leq \text{MgO} / (\text{MgO} + \text{CaO}) < 0.21$ 、場合によっては $0 \leq \text{MgO} / (\text{MgO} + \text{CaO}) \leq 0.2$ が成立するように、MgOおよびCaOを添加することが好ましい。

[0019] MgOは、ガラスの耐熱性を維持しつつ、ガラス形成時の失透温度および粘度を調整する成分である。また、MgOは、ガラスの耐水性を向上させる成分である。さらに、MgOは、ガラスの誘電率を調整する成分である。また、MgOは、ガラスの分相を抑制する成分である。一方で、過度のMgOの含有はガラスの誘電率を上昇させる。このため、MgOの含有率の下限は、0.1質量%以上でありうるし、0.5質量%以上、1質量%以上、1.5質量%以上、2質量%以上、2.5質量%以上でありうる。MgOの含有率の上限は、10質量%以下でありうるし、8質量%以下、6質量%以下、5質量%未満、4.5質量%以下、4質量%以下、さらに3質量%以下であ

りうる。

[0020] CaOは、ガラスの耐熱性を維持しつつ、ガラス形成時の失透温度および粘度を調整する成分である。また、CaOは、ガラスの耐水性を向上させる成分である。さらに、CaOは、ガラスの誘電率を調整する成分である。また、CaOは、ガラスの分相を抑制する成分である。一方で、過度のCaOの含有はガラスの誘電率を上昇させる。このため、CaOの含有率の下限は、0.1質量%以上でありうるし、0.5質量%以上、1質量%以上、2質量%以上、3質量%以上、4質量%以上でありうる。CaOの含有率の上限は、10質量%以下でありうるし、8質量%以下、6質量%以下、さらには5質量%未満でありうる。ガラス組成物の誘電率の調整を特に重要視する場合は、CaOの含有率の上限を、4質量%未満、2質量%未満、さらに1質量%未満としてもよい。

[0021] (SrO)

ガラス組成は、酸化ストロンチウム (SrO) をさらに含有しうる。SrOは、ガラス形成時の失透温度および粘度を調整する成分である。また、SrOは、ガラスの分相を抑制する成分である。一方で、過度のSrOの含有はガラスの誘電率を上昇させる。このため、SrOの含有率の上限は、5質量%以下でありうるし、3質量%以下、2質量%以下、1質量%以下、0.5質量%以下、さらには0.1質量%未満でありうる。SrOは、実質的に含まれていなくてもよい。しかしながら特定の実施形態、とくにMgOが1質量%以下の実施形態においては、驚くべきことにSrOの適量の含有が、予想に反し誘電率を低減させる。この効果が顕著に表れるSrOの含有率は、1質量%以上、2質量%以上である。

[0022] (BaO)

ガラス組成は、酸化バリウム (BaO) をさらに含有しうる。BaOは、ガラス形成時の失透温度および粘度を調整する成分である。また、BaOは、ガラスの分相を抑制する成分である。一方で、過度のBaOの含有はガラスの誘電率を上昇させる。このため、BaOの含有率の上限は、5質量%以

下でありうるし、2質量%以下、1質量%以下、0.5質量%以下、さらには0.1質量%未満でありうる。BaOは、実質的に含まれていなくてもよい。ガラス原料の均一な熔融およびガラス組成物の安定的な製造を特に重要視する場合は、BaOの含有率の下限を0.05質量%以上、0.1質量%以上、例えば0.1質量%以上1質量%未満、さらに0.2質量%以上1質量%未満、としてもよい。

[0023] (ZnO)

ガラス組成は、酸化亜鉛 (ZnO) をさらに含有しうる。ZnOは、ガラス形成時の失透温度および粘度を調整する成分である。また、ZnOは、ガラスの誘電率を調整する成分である。一方で、過度のZnOの含有はガラスの誘電率を上昇させる。このため、ZnOの含有率の上限は、5質量%以下でありうるし、2質量%以下、1質量%以下、0.5質量%以下、さらには0.1質量%未満でありうる。ZnOは、実質的に含まれていなくてもよい。

[0024] (Li₂O、Na₂O、K₂O)

アルカリ金属酸化物 (Li₂O、Na₂O、K₂O) は、ガラスの耐熱性を維持しつつ、ガラス形成時の失透温度および粘度を調整する成分である。

[0025] Li₂Oは、ガラス形成時の失透温度および粘度を調整する成分である。一方で、過度のLi₂Oの含有はガラスの誘電率を上昇させる。また、過度のLi₂Oの含有は、ガラスの耐水性を低下させる。このため、Li₂Oの含有率の下限は、0.1質量%以上でありうるし、0.2質量%以上、0.3質量%以上、0.4質量%以上、さらには0.5質量%以上でありうる。Li₂Oの含有率の上限は、5質量%以下、4質量%以下、3質量%以下、2質量%以下、1.5質量%以下、さらには1質量%以下でありうる。

[0026] Na₂Oは、ガラス形成時の失透温度および粘度を調整する成分である。一方で、過度のNa₂Oの含有はガラスの誘電率を上昇させる。また、過度のNa₂Oの含有は、ガラスの耐水性を低下させる。このため、Na₂Oの含有率の上限は、4質量%以下でありうるし、2質量%以下、1.5質量%以下、1

質量%以下、0.5質量%以下、さらには0.2質量%以下でありうる。

[0027] K_2O は、ガラス形成時の失透温度および粘度を調整する成分である。一方で、過度の K_2O の含有はガラスの誘電率を上昇させる。また、過度の K_2O の含有は、ガラスの耐水性を低下させる。このため、 K_2O の含有率の上限は、4質量%以下でありうるし、2質量%以下、1質量%以下、0.5質量%以下、0.2質量%以下、さらには0.1質量%未満でありうる。 K_2O は、実質的に含まれていなくてもよい。

[0028] アルカリ金属酸化物の含有率の合計 ($Li_2O + Na_2O + K_2O$) の下限は、0.1質量%以上でありうるし、0.2質量%以上、0.3質量%以上、0.4質量%以上、さらには0.5質量%以上でありうる。 ($Li_2O + Na_2O + K_2O$) の上限は、5質量%以下でありうるし、4質量%以下、3質量%以下、2質量%以下、1.5質量%以下、さらには1質量%以下でありうる。アルカリ金属酸化物 ($Li_2O + Na_2O + K_2O$) は、実質的に含まれていなくてもよい。ただし、ガラス原料の均一な熔融およびガラス組成物の安定的な製造を特に重要視する場合は、 ($Li_2O + Na_2O + K_2O$) を1質量%以上としてもよい。

[0029] 質量%で表したアルカリ金属酸化物の含有率の比 $Li_2O / (Li_2O + Na_2O)$ の下限は、0.01以上であり得るし、0.02以上、0.05以上であり得る。 $Li_2O / (Li_2O + Na_2O)$ の上限は、0.9以下であり得るし、0.8以下、0.6以下であり得る。この比がこれらの範囲内である場合、作業温度が顕著に低下し、操業性や設備設計などを有利にすることができる。このような効果は混合アルカリ効果として周知なように思われるが、周知な混合アルカリ効果はアルカリ金属酸化物の含有率が例えば10質量%を超えるような場合であり、5質量%以下の場合では知られていなかった。またこのような低アルカリでの混合アルカリ効果は、特にこの比が0から0.01に変化するだけで顕著に表れることに注目すべきである。

[0030] (TiO_2)

ガラス組成は、酸化チタン (TiO_2) をさらに含有しうる。 TiO_2 は、ガ

ラスの熔融性および化学的耐久性を向上させ、ガラスの紫外線吸収特性を向上させる成分である。一方で、過度の TiO_2 の含有はガラスの誘電率を上昇させる。 TiO_2 の含有率の下限は、0.1 質量%以上でありうる。 TiO_2 の含有率の上限は、5 質量%以下でありうるし、2 質量%以下、1 質量%未満、0.5 質量%未満、0.2 質量%以下でありうる。これらの上限の範囲において、 TiO_2 の含有による、失透温度の上昇を抑制できる。 TiO_2 の含有率の上限は、0.1 質量%未満であってもよい。 TiO_2 は、実質的に含まれていなくてもよい。

[0031] (ZrO_2)

ガラス組成は、酸化ジルコニウム (ZrO_2) をさらに含有しうる。 ZrO_2 は、ガラス形成時の失透温度および粘度を調整する成分である。一方で、過度の ZrO_2 の含有はガラスの誘電率を上昇させる。 ZrO_2 の含有率の上限は、5 質量%以下でありうるし、2 質量%以下、1 質量%未満、0.5 質量%未満、0.2 質量%以下、さらには0.1 質量%未満でありうる。これらの上限の範囲において、 ZrO_2 の含有による、ガラス組成物の製造に影響を与えるような熔融ガラスの失透温度の上昇を抑制できる。 ZrO_2 は、実質的に含まれていなくてもよい。

[0032] (TeO_2)

ガラス組成は、酸化鉄をさらに含有し得る。ガラス組成物中に含まれる鉄 (Fe) は、通常、 Fe^{2+} または Fe^{3+} の状態で存在する。 Fe^{3+} はガラス組成物の紫外線吸収特性を高める成分であり、 Fe^{2+} はガラス組成物の熱線吸収特性を高める成分である。 Fe は、意図的に含ませなくとも、工業用原料により不可避免的に混入する場合がある。 Fe の含有量が少なければ、ガラス組成物の着色を防止することができる。 Fe の含有率の上限は、 TeO_2 (TeO_2 は、 Fe_2O_3 に換算した全酸化鉄) により表示して5 質量%以下でありうるし、2 質量%以下、1 質量%未満、0.5 質量%未満、さらには0.2 質量%以下でありうる。 TeO_2 は0.1 質量%以上であってもよい。 TeO_2 は、ガラス組成物によっては SnO_2 による清澄効果を補強

することがある。具体的には、 $T - Fe_2O_3$ が0.1質量%以上、例えば0.1質量%以上1質量%以下、であって、 $0 \leq MgO / (MgO + CaO) \leq 0.2$ 、さらには $0 \leq MgO / (MgO + CaO) \leq 0.15$ が成立するガラス組成は、安定的な製造に特に適している。この特に適したガラス組成において、 $T - SnO_2$ の含有率は、0.15質量%以上、さらに0.2質量%以上であってもよく、 $T - Fe_2O_3$ の補強効果があるために例えば0.5質量%未満であっても、安定的に製造することが可能となる。

[0033] ($T - SnO_2$)

本実施形態のガラス組成物は、酸化錫を含有する。ガラス中のSnは、通常、 Sn^{2+} 及び／又は Sn^{4+} の状態で存在する。 SnO_2 はガラス素地中に存在する泡を脱泡する成分である。また、ガラスの耐水性を向上させる成分である。さらに、ガラス中のSnは紫外線の照射により発光する成分である。ガラス組成では、酸化錫について、 $T - SnO_2$ (SnO_2 に換算した全酸化錫)の含有率の範囲を0.1質量%以上2質量%以下とする。 $T - SnO_2$ の含有率が0.1質量%未満では、酸化錫によるガラス組成物の十分な清澄効果が得られない。 $T - SnO_2$ の含有率が2質量%を超えると、ガラス組成物の失透温度が高くなり、またはガラスが分相し易くなる。

[0034] $T - SnO_2$ の含有率の下限は、0.1質量%以上が好ましく、0.2質量%以上、0.22質量%以上、0.25質量%以上、0.3質量%以上、0.35質量%以上、0.4質量%以上、さらに0.5質量%以上であってもよい。 $T - SnO_2$ の含有率の下限は、0.6質量%以上、さらに0.65質量%以上、場合によっては0.8質量%以上であってもよい。 $T - SnO_2$ の含有率の上限は、1.8質量%以下が好ましく、1.6質量%以下がより好ましく、1.4質量%以下、1.3質量%以下、1.2質量%未満がさらに好ましく、1.0質量%以下、0.8質量%以下が特に好ましく、0.5質量%以下、0.3質量%以下が最も好ましい。

[0035] 低誘電率のガラス繊維の安定的な製造に適したガラス組成の一例では、 $T - SnO_2$ の含有率が0.5質量%以上であって、 $0 \leq MgO / (MgO + C$

$a O) \leq 0.2$ が成立する。このガラス組成の例は、 $T - Fe_2O_3$ を、上述の範囲で含んでいてもよいが、実質的に含まなくても構わない。このガラス組成の例は、後述する CeO_3 を、後述する範囲で含んでいてもよいが、実質的に含まなくても構わない。

[0036] 低誘電率のガラス繊維の安定的な製造に適したガラス組成の別の一例では、 $T - SnO_2$ の含有率が0.3質量%以上、さらに0.4質量%以上であって、 MgO が実質的に含まれない。このガラス組成の例も、 $T - Fe_2O_3$ を、上述の範囲で含んでいてもよいが、実質的に含まなくても構わない。このガラス組成の例も、後述する CeO_3 を、後述する範囲で含んでいてもよいが、実質的に含まなくても構わない。

[0037] 低誘電率のガラス繊維の安定的な製造に適したガラス組成のまた別の一例では、 $T - SnO_2$ の含有率が0.6質量%以上、さらに0.65質量%以上、特に0.7質量%以上、場合によっては0.8質量%以上であって、 $(Li_2O + Na_2O + K_2O)$ を0.3質量%以上、さらに0.35質量%以上の範囲で含む。このガラス組成の例も、 $T - Fe_2O_3$ を、上述の範囲で含んでいてもよいが、実質的に含まなくても構わない。このガラス組成の例も、後述する CeO_3 を、後述する範囲で含んでいてもよいが、実質的に含まなくても構わない。

[0038] 低誘電率のガラス繊維の安定的な製造のためには、後述する ΔT が大きいほうがよい。大きい ΔT の確保に適したガラス組成の一例では、質量基準で下記の各式が成立する。

$$0.1 \leq T - SnO_2 \leq 0.5$$

$$0.1 \leq (T - Fe_2O_3 + T - SnO_2) \leq 0.6$$

$$0.1 \leq (Li_2O + Na_2O + K_2O) \leq 1$$

上記各式が成立するガラス組成は、例えば1GHzにおける誘電率が5.0以下、さらに4.8以下であって、 ΔT が100℃以上、さらに140℃以上、である特性の達成に適している。

[0039] ΔT には上記の式に示されていない成分も影響する。しかし、上記3つの

式が成立する範囲では、低い誘電率には望ましくない成分が含まれる場合、例えば下記の4番目の式が上記3つの式と共にさらに成立する場合、であっても、低い誘電率と高い ΔT とが両立し得る。

$$0.1 \leq (\text{SrO} + \text{BaO}) \leq 5$$

[0040] (CeO_2)

ガラス組成は、酸化セリウム (CeO_2) をさらに含有しうる。 CeO_2 は、清澄成分である。 CeO_2 の含有量が少なければ、ガラス組成物の着色を防止することができる。このため、 CeO_2 の含有率の下限は、0.1質量%以上でありうる。 CeO_2 の含有率の上限は、5質量%以下でありうるし、2質量%以下、1質量%以下、0.5質量%未満でありうる。 CeO_2 の含有率の上限は、0.1質量%未満であってもよい。 CeO_2 は、実質的に含まれていなくてもよい。

[0041] (F_2 、 Cl_2)

ガラス組成は、フッ素および／または塩素をさらに含有しうる。フッ素や塩素は分子（それぞれ F_2 や Cl_2 ）として含有されていてもよく、陰イオン（それぞれ F^- や Cl^- ）として含有されていてもよい。本明細書においては、分子や陰イオンで含まれるフッ素や塩素を総称して、それぞれ F_2 や Cl_2 と表記することがある。また、それらの含有率について、分子に換算した質量百分率で表示する。フッ素 (F_2) は、揮発し易いため、熔融時に飛散する可能性があるとともに、ガラス中の含有量を管理し難いという問題もある。 F_2 の含有率の上限は、5質量%以下でありうるし、2質量%以下、1質量%以下、0.5質量%以下、0.2質量%以下、さらには0.1質量%未満でありうる。 F_2 は、実質的に含まれていなくてもよい。塩素 (Cl_2) は、揮発し易いため、熔融時に飛散する可能性があるとともに、ガラス中の含有量を管理し難いという問題もある。 Cl_2 の含有率の上限は、5質量%以下でありうるし、2質量%以下、1質量%以下、0.5質量%以下、0.2質量%以下、さらには0.1質量%未満でありうる。 Cl_2 は、実質的に含まれていなくてもよい。

[0042] (P_2O_5)

ガラス組成は、五酸化ニリン (P_2O_5) をさらに含有しうる。五酸化ニリンは、ガラスの骨格を形成する成分であり、ガラス形成時の失透温度および粘度を調整する成分でもある。また、 P_2O_5 は、ガラスの誘電率を調整する成分である。一般に、 P_2O_5 の含有率が2質量%を超えると、ガラスを熔融する際に熔融窯および蓄熱窯の炉壁が浸食され、窯の寿命が著しく低下しうる。 P_2O_5 の含有率の上限は、5質量%以下でありうるし、2質量%以下、1質量%未満、0.5質量%未満、0.2質量%以下、さらには0.1質量%未満でありうる。 P_2O_5 は、実質的に含まれていなくてもよい。

[0043] (その他の成分)

ガラス組成は、その他の成分として、 La_2O_3 、 WO_3 、 Nb_2O_5 、 Y_2O_3 、 MoO_3 、 Ta_2O_5 、 MnO_2 、 Cr_2O_3 、 CuO および CoO から選ばれる少なくとも1種を、それぞれ0質量%以上5質量%以下の含有率で含有しうる。これらの成分の許容される含有率は、それぞれについて2質量%未満でありうるし、1質量%未満、0.5質量%未満、さらには0.1質量%未満でありうる。これらの成分の許容される含有率の合計は、5質量%以下でありうるし、2質量%未満、1質量%未満、0.5質量%未満、さらには0.1質量%未満でありうる。ただし、上記その他の成分は、それぞれ実質的に含まれていなくてもよい。

[0044] ガラス組成は、添加物として、 Br_2 、 I_2 、 As_2O_3 および Sb_2O_3 から選ばれる少なくとも1種を、それぞれ0質量%以上1質量%以下の含有率で含有しうる。これらの成分の許容される含有率は、それぞれについて0.5質量%未満でありうるし、0.2質量%未満、さらには0.1質量%未満でありうる。これらの成分の許容される含有率の合計は、1質量%以下でありうるし、0.5質量%未満、0.2質量%未満、さらには0.1質量%未満でありうる。ただし、上記その他の成分は、それぞれ実質的に含まれていなくてもよい。

[0045] ガラス組成は、 H_2O 、 OH 、 H_2 、 CO_2 、 CO 、 He 、 Ne 、 Ar および N

₂を、それぞれ0質量%以上0.1質量%以下の含有率で含有しうる。これらの成分の許容される含有率は、それぞれについて0.05質量%未満でありうるし、0.03質量%未満、さらには0.01質量%未満でありうる。これらの成分の許容される含有率の合計は、0.1質量%以下でありうるし、0.05質量%未満、0.03質量%未満、さらには0.01質量%未満でありうる。ただし、上記その他の成分は、それぞれ実質的に含まれていなくてもよい。

[0046] ガラス組成は、微量の貴金属元素を含有していてもよい。例えば、Pt、Rh、Au、Osなどの貴金属元素を、それぞれ0質量%以上0.1質量%以下の含有率で含むことができる。これらの成分の許容される含有率は、それぞれについて0.1質量%未満でありうるし、0.05質量%未満、0.03質量%未満、さらには0.01質量%未満でありうる。これらの成分の許容される含有率の合計は、0.1質量%以下でありうるし、0.05質量%未満、0.03質量%未満、さらには0.01質量%未満でありうる。ただし、上記その他の成分は、それぞれ実質的に含まれていなくてもよい。

[0047] <特性>

本実施形態のガラス組成物がとりうる特性について、以下、説明する。

(熔融特性)

熔融ガラスの粘度が1000 dPa・sec (1000 poise) となるときの温度は、当該ガラスの作業温度と呼ばれ、ガラスの成形に最も適する温度である。ガラス繊維を製造する場合、ガラスの作業温度が1100℃以上であれば、ガラス繊維径のばらつきを小さくできる。作業温度が1450℃以下であれば、ガラスを熔融する際の燃料費を低減でき、ガラス製造装置が熱による腐食を受け難くなり、装置寿命が延びる。作業温度の下限は、1100℃以上でありうるし、1150℃以上、1200℃以上、1250℃以上、さらには1300℃以上でありうる。作業温度の上限は、1450℃以下でありうるし、1420℃以下、1400℃以下、1380℃以下、さらには1350℃未満でありうる。

[0048] 作業温度から失透温度を差し引いた温度差 ΔT が大きいほど、ガラス成形時に失透が生じ難く、均質なガラスを高い歩留りで製造できる。したがって、 ΔT は 0°C 以上でありうるし、 10°C 以上、 20°C 以上、 30°C 以上、 40°C 以上、 50°C 以上、場合によっては 100°C 以上、さらには 140°C 以上でありうる。一方、 ΔT が 500°C 以下であれば、ガラス組成の調整が容易になる。 ΔT は 500°C 以下でありうるし、 400°C 以下、 300°C 以下、さらには 200°C 以下でありうる。

[0049] (誘電率)

本実施形態のガラス組成物は低い誘電率を有しうる。測定周波数 1GHz の誘電率は、 5.5 以下、 5.2 以下、 5.0 以下、 4.9 以下、 4.8 以下、 4.7 以下、 4.6 以下、さらには 4.5 以下であり、場合によっては 4.4 以下である。誘電率は、厳密には比誘電率を意味するが、本明細書では慣用に従って単に誘電率と表記する。誘電率は室温(25°C)での値である。

[0050] [ガラス繊維等]

<ガラス繊維>

本実施形態のガラス繊維は、上述したガラス組成物により構成される。本実施形態によれば、繊維径が小さい場合においても当該ガラス繊維における失透の発生及び泡の混入をより抑制できることから、本実施形態のガラス繊維は繊維径の小さいガラス繊維でありうる。

[0051] ガラス繊維の平均繊維径は、例えば $1\sim 6\mu\text{m}$ である。平均繊維径は $3\mu\text{m}$ 以上であってもよく、 $4.6\mu\text{m}$ 以下、さらに $4.3\mu\text{m}$ 以下であってもよい。量産に適した特性温度を有するガラス組成物は、細いガラス繊維として安定して製造することに適している。好ましい一形態において、平均繊維径は、さらに細く、例えば $3.9\mu\text{m}$ 以下、さらに $3.5\mu\text{m}$ 以下である。ガラス繊維は、例えばガラス長繊維(フィラメント)である。

[0052] 本実施形態のガラス繊維の好ましい用途としては、プリント基板が挙げられる。低誘電率で繊維径の小さいガラス繊維は、プリント基板への使用に適

している。ただし、用途がプリント基板に限定されるわけではない。

[0053] ガラス繊維はガラスヤーンとすることができる。本実施形態のガラスヤーンは、本実施形態のガラス繊維以外のガラス繊維を含むこともできるが、本実施形態のガラス繊維、具体的にはガラス長繊維のみから構成されていてもよい。このガラスヤーンは、ガラス繊維の糸切れ、毛羽立ち等の欠点の発生が抑制され、生産性が高い。

[0054] ガラスヤーンに含まれるガラス長繊維の本数（フィラメント本数）は、例えば30～200である。プリント基板に使用する場合、フィラメント本数は、例えば30～100、30～70、さらには30～60とするとよい。適切な本数は、ガラスクロスをより容易かつ確実に形成し、プリント基板の薄型化を図る上で有利である。ただし、ガラスヤーンの構成及び用途は、これらの例に限定されない。

[0055] ガラス繊維を含むガラスヤーンは、その番手が1～6 t e x、さらには1～3 t e xであってもよい。適切な番手は、薄いガラスクロスをより容易かつ確実に形成し、プリント基板の薄型化を図る上で有利である。

[0056] ガラスヤーンは、その強度が0.4 N / t e x以上、さらには0.6 N / t e x以上、特に0.7 N / t e x以上であってもよい。

[0057] 本実施形態のガラス繊維は、公知の方法を適用して製造できる。例えば、平均繊維径1～6 μ m程度のガラス繊維を製造する場合、以下の方法の例を採用できる。すなわち、ガラス組成物をガラス溶融窯に投入し、溶融して溶融ガラスとした後、紡糸炉における耐熱性ブッシングの底部に設けられた多数の紡糸ノズルから溶融ガラスを引き出し、糸状に成形する方法である。これによりガラス繊維を製造できる。ガラス繊維は、ガラス長繊維（フィラメント）でありうる。溶融窯における溶融温度は、例えば1300～1700℃であり、1400～1700℃が好ましく、1500～1700℃がより好ましい。これらの場合、形成するガラス繊維の繊維径が小さい場合においても当該ガラス繊維における微小な失透の発生及び泡の混入をさらに抑制できるとともに、過度に紡糸張力が高くなることが防がれ、得られたガラス繊維

維の特性（例えば強度）及び品質を確実に確保できる。

[0058] 繊維径が小さいガラス繊維を製造するためには、紡糸炉からの熔融ガラスの引出速度を高めたり、紡糸ノズルの温度を低下させたりする手法も考えられる。しかし、前者の手法では、熔融ガラスの脱泡を紡糸炉内で促進させるための時間を十分に確保できないことがある。このため、泡の混入に起因する紡糸時の糸切れ、繊維の強度低下等が生じることがある。また、紡糸時に繊維に生じる張力（紡糸張力）が紡糸速度の上昇に伴って大きくなり、この点も、紡糸時の糸切れ、繊維の強度低下、繊維の品質低下等の要因になることがある。通常、ガラス繊維の巻き取りにはコレットと呼ばれる巻き取り回転体装置が使用されるところ、紡糸張力が過度に増大すると、フィンガー間の窪みに起因する糸癖が巻き取ったガラス繊維に生じ、これがガラス繊維の品質低下につながる。なお、コレットは、その回転時にその径外方に向かって移動すると共に、その停止時にはコレット本体側に沈み込む複数のフィンガーをコレット本体の外周に備えた装置である。ガラス繊維の品質低下は、例えば、ガラスクロスにおける外観不良及び／又は開繊不良につながることもある。一方、後者の手法では、熔融窯内の熔融温度も低下させる必要が生じ、これによりガラス組成物の失透温度に熔融温度が近づくことになり、熔融ガラスの粘度が上昇して十分な脱泡を実施できなくなることがある。粘度上昇に伴って紡糸張力も大きくなって上述の問題も生じ得る。

[0059] 本実施形態のガラス組成物を用い、上述の温度域で熔融すれば、上述の問題を緩和することが可能になる。ガラス繊維の品質向上により、当該ガラス繊維を用いたガラスクロスにおける外観及び／又は開繊性も良好となる。

[0060] 紡糸により形成されたガラス繊維の表面に集束剤を塗布し、複数のガラス繊維、例えば10～120本のガラス繊維を束ねることにより、ガラスストランドを形成できる。このストランドは、本実施形態のガラス繊維を含む。ストランドを高速で回転するコレット上のチューブ（例えば、紙管チューブ）に巻き取ってケーキとし、続いてケーキの外層からストランドを解舒して、撚りを掛けながら風乾した後、ポビン等に巻き返して撚糸することにより

、ガラスヤーンを形成できる。

[0061] [ガラスクロス]

本実施形態のガラスクロスは、上述したガラス繊維により構成される。本実施形態のガラスクロスは、本実施形態のガラス組成物が有する低い誘電率等の上述の特性も有し得る。本実施形態のガラスクロスの織組織は、例えば、平織、朱子織、綾織、斜子織、畦織であり、好ましくは平織である。ただし、織組織はこれらの例に限定されない。ガラスヤーンは、本実施形態のガラス繊維以外のガラス繊維を含むこともできるが、本実施形態のガラス繊維、具体的にはガラス長繊維のみから構成されていてもよい。本実施形態のガラスクロスは、ガラス繊維の糸切れ、毛羽立ち等の欠点の発生が抑制されたものとなり、生産性も高い。

[0062] 好ましい一形態において、ガラスクロスの厚さは、JIS R3420:2013の項目7.10.1の規定に従って測定される厚さにより表示して、 $20\mu\text{m}$ 以下、 $7\sim 20\mu\text{m}$ 、さらには $8\sim 15\mu\text{m}$ である。この好ましい形態のガラスクロスは、プリント基板の薄型化に適している。

[0063] 好ましい一形態において、ガラスクロスの質量は、JIS R3420:2013の項目7.2の規定に従って測定されるクロス質量により表示して、 $20\text{g}/\text{m}^2$ 以下、 $8\sim 20\text{g}/\text{m}^2$ 、さらには $8\sim 13\text{g}/\text{m}^2$ である。この好ましい形態のガラスクロスは、薄型化されたプリント基板への使用に適している。

[0064] 好ましい一形態において、ガラスクロスの単位長さ（ 25mm ）あたりのガラス繊維の本数（織密度）は、経糸及び緯糸ともに、例えば、長さ 25mm あたり $80\sim 130$ 、 $80\sim 110$ 、さらには $90\sim 110$ である。この好ましい形態のガラスクロスは、その厚さを薄くし、経糸及び緯糸の交絡点を多くしてガラスクロスの目曲がりを生じ難くし、樹脂を含浸させたときのピンホールの発生を抑制することに適している。

[0065] 好ましい一形態において、ガラスクロスの通気度は、 $200\text{cm}^3/(\text{cm}^2\cdot\text{秒})$ 以下、 $50\sim 200\text{cm}^3/(\text{cm}^2\cdot\text{秒})$ 、さらには $50\sim 150$

$\text{cm}^3 / (\text{cm}^2 \cdot \text{秒})$ である。この好ましい形態のガラスクロスは、その厚さを薄くし、上述のピンホールの発生を抑制することに適している。なお、上記程度の通気度をガラスクロスが有するように開織させるためには、本実施形態のガラス組成物、又は本実施形態のガラス組成物が得られるように調製したガラス原料に上述の熔融温度、すなわち 1400°C 以上、好ましくは $1400 \sim 1650^\circ\text{C}$ を適用してガラス繊維を得るとよい。

[0066] 本実施形態のガラスクロスは、本実施形態のガラス繊維を用いて公知の方法により製造できる。製造方法の一例は、ガラスヤーンに対して整経工程及び糊付工程を実施した後、これを経糸として、ガラスヤーンの緯糸を打ち込む方法である。緯糸の打ち込みには、各種の織機、例えばジェット織機、スルザー織機、レピア織機を使用できる。ジェット織機の具体的な例としては、エアージェット織機、ウォータージェット織機が挙げられる。ただし、ガラスクロスを製造する織機はこれらに限定されない。

[0067] 本実施形態のガラスクロスは開織処理されていてもよい。開織処理はガラスクロスの薄型化に有利である。開織処理の具体的な方法は特に限定されず、例えば、水流の圧力による開織、水等を媒体とした高周波振動による開織、ロール等を用いた加圧による開織を適用できる。なお、開織の媒体とする水は、脱気水、イオン交換水、脱イオン水、電解陽イオン水、電解陰イオン水等を使用できる。開織処理は、ガラスクロスの織成と同時に実施しても、織成後に実施してもよい。また、開織処理は、ヒートクリーニング、表面処理といった各種処理と同時に実施してもよく、各種処理の後に実施してもよい。

[0068] 織成したガラスクロスに集束剤等の物質が付着している場合は、ヒートクリーニング処理に代表される当該物質の除去処理をさらに実施してもよい。除去処理を経たガラスクロスは、それをプリント基板に使用する際に、マトリクス樹脂の含浸性及び当該樹脂との密着性において優れたものとなる。除去処理の後に、又は除去処理とは別に、織成したガラスクロスをシランカップリング剤等により表面処理してもよい。表面処理は公知の手段により実施

することが可能であり、具体的には、シランカップリング剤をガラスクロスに含浸する方法、塗布する方法、スプレーする方法等により実施できる。

[0069] 本実施形態のガラスクロスは、プリント基板に適している。プリント基板に使用する場合には、低誘電率であり、繊維径の小さいガラス繊維から構成されうるといった特徴を有効に活用できる。ただし、用途がプリント基板に限定されるわけではない。

[0070] [プリプレグ]

本実施形態のプリプレグは、本実施形態のガラスクロスにより構成され得る。本実施形態のプリプレグは、本実施形態のガラス組成物が有する低い誘電率等の上述の特性も有し得る。本実施形態のプリプレグの製造方法は、特に限定されず、従来公知の任意の製造方法が採用されればよい。本実施形態のプリプレグに含浸される樹脂としては、本実施形態のガラスクロスと複合し得る合成樹脂であれば特に限定されず、例えば、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、これらの複合樹脂等が挙げられる。低誘電率を有する本実施形態のガラスクロスに合わせた低誘電率を有する樹脂を使用することが望ましい。

[0071] [プリント基板]

本実施形態のプリント基板は、本実施形態のガラスクロスにより構成され得る。本実施形態によるプリント基板は、本実施形態のガラス組成物が有する低い誘電率等の上述の特性も有し得る。本実施形態の基板の製造方法は、特に限定されず、従来公知の任意の製造方法が採用されればよい。例えば、ガラスクロスに含浸された樹脂を含むプリプレグを製造したあとに硬化する方法等が挙げられる。

[0072] (実施例 1 ～ 2 1 および比較例 1 ～ 5)

表 1 ～ 表 3 に示した組成となるように、珪砂等の通常のガラス原料を調合し、実施例および比較例毎にガラス原料のバッチを作製した。電気炉を用いて、各バッチを 1 5 5 0 ～ 1 6 0 0 ℃まで加熱して溶融させ、組成が均一になるまで約 4 時間そのまま維持した。その後、溶融したガラス（ガラス溶融物）の一部を鉄板上に流し出し、電気炉中で室温まで徐冷し、バルクとして

のガラス組成物（板状物、ガラス試料）を得た。

[0073] 得られたガラス組成物について、通常の白金球引き上げ法により粘度と温度との関係を調べ、その結果から作業温度を求めた。ここで、白金球引き上げ法とは、熔融ガラス中に白金球を浸し、その白金球を等速運動で引き上げる際の負荷荷重（抵抗）と、白金球に働く重力および浮力などとの関係を、微小の粒子が流体中を沈降する際の粘度と落下速度との関係を示したストークス（S t o k e s）の法則にあてはめることにより、粘度を測定する方法である。

[0074] 粒子径 1. 0 ~ 2. 8 mm の大きさに粉砕したガラス組成物を白金ボートに入れ、温度勾配（800 ~ 1400℃）を設けた電気炉中で2時間保持し、結晶の出現した位置に対応する電気炉の最高温度から失透温度を求めた。ガラスが白濁して結晶が観察できない場合は、白濁の出現した位置に対応する電気炉の最高温度を失透温度とした。ここで、粒子径は、ふるい分け法により測定された値である。なお、電気炉内の場所に応じて異なる温度（電気炉内の温度分布）は、予め測定されており、電気炉内の所定の場所に置かれたガラス組成物は、予め測定された、当該所定の場所の温度で加熱される。温度差 ΔT は、作業温度から失透温度を差し引いた温度差である。

[0075] 周波数 1 G H z における誘電率は、空洞共振器摂動法による誘電率測定装置を用いて測定した。測定温度は 25℃、測定用サンプルの寸法は、底面が 1 辺 1. 5 mm の正方形である高さ 100 mm の直方体とした。

[0076] また、泡数は以下のように求めた。珪砂等の通常のガラス原料を調合し、実施例および比較例毎にガラス原料のバッチを作製した。電気炉を用いて、150 g の各バッチを試験温度である 1600℃で加熱して熔融させ、組成が均一になるまで2時間そのまま維持した。その後、熔融したガラス（ガラス熔融物）の一部を鉄板上に流し出し、電気炉中で室温まで徐冷し、ガラス試料を得た。このガラス試料中の泡個数を光学顕微鏡で観察し、ガラス 100 g 当たりの泡個数を算出した。ガラス 100 g 中の泡個数が 2000 個未満のものを A、2000 以上 5000 個未満のものを B、5000 以上 10

000個未満のものをC、10000個以上のものをDとした。

[0077] さらに、ガラス組成物に波長254nmの紫外線ランプを照射した場合の、発光の有無およびその色目を目視で観察した。

[0078] これらの測定結果を表1～表3に示した。

[0079]

[表1]

成分(質量%)又は物性	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
SiO ₂	54.03	52.17	51.77	51.69	51.16	51.16	53.55	51.23	51.64	51.34
B ₂ O ₃	26.52	29.43	26.53	26.50	26.98	26.46	27.04	27.02	27.52	27.08
Al ₂ O ₃	13.52	12.63	13.53	13.51	13.49	13.49	13.51	13.51	13.49	13.53
MgO	1.20	1.41	0.91	0.90	1.37	0.89	1.17	1.47	1.40	1.39
CaO	3.62	1.90	6.52	6.44	5.60	6.43	3.50	5.55	4.96	5.68
SrO	-	1.49	-	-	-	-	-	-	-	-
BaO	-	-	-	-	0.44	-	-	-	-	-
ZnO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.25
Li ₂ O	0.32	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.32	0.18	-	0.18
Na ₂ O	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.38	0.09
K ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	0.14	-
TiO ₂	-	-	-	-	-	0.61	-	-	-	-
T-Fe ₂ O ₃	0.24	0.24	0.24	-	-	-	0.24	-	0.24	-
T-SnO ₂	0.46	0.46	0.23	0.69	0.69	0.69	0.46	0.69	0.23	0.46
CeO ₂	-	-	-	-	-	-	-	0.26	-	-
F ₂	-	-	-	-	-	-	0.12	-	-	-
失透温度 [°C]	1242	1289	1051	1288	1320	1285	1242	1320	1111	1109
作業温度 [°C]	1306	1339	1336	1337	1329	1326	1298	1343	1332	1326
ΔT [°C]	64	50	285	49	9	41	56	23	221	217
誘電率	4.6	4.4	4.8	4.8	4.8	4.9	4.5	4.8	4.8	4.8
試験温度 [°C]	1600	1600	1600	1600	1600	1600	1600	1600	1600	1600
泡数	C	C	A	B	B	B	C	B	C	C
発光色	青白色	青白色	青白色	青白色	青白色	青白色	青白色	青白色	青白色	青白色

[0080]

[表2]

[illegible]

[0081] [表3]

成分(質量%)又は物性	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
SiO ₂	74.20	51.90	51.72	51.17	53.30
B ₂ O ₃	22.00	26.60	26.51	26.23	27.68
Al ₂ O ₃	0.30	13.56	13.51	13.37	12.79
MgO	—	0.93	0.91	0.82	2.16
CaO	0.50	6.68	6.59	5.87	2.66
SrO	—	—	—	—	—
BaO	—	—	—	—	—
ZnO	—	—	—	—	—
Li ₂ O	0.50	0.14	—	0.18	0.18
Na ₂ O	1.00	0.19	0.38	0.09	0.09
K ₂ O	1.50	—	0.14	—	—
TiO ₂	—	—	—	—	0.61
T—Fe ₂ O ₃	—	—	0.24	—	—
T—SnO ₂	—	—	—	2.27	—
CeO ₂	—	—	—	—	0.53
F ₂	—	—	—	—	—
失透温度 [°C]	—	1030	1040	>1308	1208
作業温度 [°C]	—	1331	1341	1308	1305
ΔT [°C]	—	301	301	<0	97
誘電率	4.1	4.8	4.9	4.8	4.5
試験温度 [°C]	1600	1600	1600	1600	1600
泡数	D	D	D	A	D
発光色	—	—	—	青白色	—

[0082] 実施例1～21で得られたガラス組成物の温度差ΔT（作業温度－失透温度）は、7℃～285℃であった。実施例1～21で得られたガラス組成物の周波数1GHzにおける誘電率は、4.4～5.0であった。実施例1～21で得られたガラス組成物の泡数は、A～Cであった。実施例1～21で得られたいずれのガラス組成物においても、紫外線による発光が見られた。

[0083] 他方、比較例1で得られたガラス組成物は、T—SnO₂の含有率が本発明において規定される組成範囲より外にあった。そのため、比較例1で得られたガラス組成物の泡数はDであり、実施例1～21で得られたガラス組成物の泡数に比べて大きかった。また、比較例1で得られたガラス組成物において、紫外線による発光は見られなかった。

[0084] 比較例2で得られたガラス組成物は、T—SnO₂の含有率が本発明において規定される組成範囲より外にあった。そのため、比較例2で得られたガラス組成物の泡数はDであり、実施例1～21で得られたガラス組成物の泡数

に比べて大きかった。また、比較例 2 で得られたガラス組成物において、紫外線による発光は見られなかった。

[0085] 比較例 3 で得られたガラス組成物は、 $T-SnO_2$ の含有率が本発明において規定される組成範囲より外にあった。そのため、比較例 3 で得られたガラス組成物の泡数は D であり、実施例 1 ～ 21 で得られたガラス組成物の泡数に比べて大きかった。また、比較例 3 で得られたガラス組成物において、紫外線による発光は見られなかった。

[0086] 比較例 4 で得られたガラス組成物は、 $T-SnO_2$ の含有率が本発明において規定される組成範囲より外にあった。そのため、比較例 4 で得られたガラス組成物の ΔT は 0°C 未満であり、実施例 1 ～ 21 で得られたガラス組成物の ΔT に比べて小さかった。

[0087] 比較例 5 で得られたガラス組成物は、 $T-SnO_2$ の含有率が本発明において規定される組成範囲より外にあった。そのため、比較例 5 で得られたガラス組成物の泡数は D であり、実施例 1 ～ 21 で得られたガラス組成物の泡数に比べて大きかった。

請求の範囲

- [請求項1] 質量％で表して、
 $45 \leq \text{SiO}_2 \leq 80$ 、
 $10 \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 40$ 、
 $0.1 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 20$ 、
 $0.1 \leq (\text{MgO} + \text{CaO}) \leq 10$ 、
 $0 \leq (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \leq 5$ 、
 $0.1 \leq \text{T-SnO}_2 \leq 2$ 、
(ただし、 T-SnO_2 は、 SnO_2 に換算した全酸化錫である)
の成分を含有し、
質量基準で、
 $0 \leq \text{MgO} / (\text{MgO} + \text{CaO}) \leq 0.50$
が成立する、ガラス組成物。
- [請求項2] 質量％で表して、
 $45 \leq \text{SiO}_2 \leq 65$ 、である請求項1に記載のガラス組成物。
- [請求項3] 質量％で表して、
 $20 \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 40$ 、である請求項1に記載のガラス組成物。
- [請求項4] 質量％で表して、
 $5 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 20$ 、である請求項1に記載のガラス組成物。
- [請求項5] 質量％で表して、
 $0.1 \leq (\text{MgO} + \text{CaO}) < 5$ 、である請求項1に記載のガラス組成物。
- [請求項6] 質量％で表して、
 $0.1 \leq \text{T-SnO}_2 \leq 0.5$ 、である請求項1に記載のガラス組成物。
- [請求項7] 質量％で表して、
 $1 \leq \text{SrO} \leq 3$ 、である請求項1に記載のガラス組成物。
- [請求項8] 質量％で表して、

0. 05 ≤ BaO ≤ 1、である請求項1に記載のガラス組成物。
- [請求項9] 質量%で表して、
0. 1 ≤ (Li₂O + Na₂O + K₂O) ≤ 5、である請求項1に記載のガラス組成物。
- [請求項10] 質量%で表して、
0. 1 ≤ Li₂O ≤ 5、である請求項1に記載のガラス組成物。
- [請求項11] 質量%で表して、
0. 01 ≤ Li₂O / (Li₂O + Na₂O) ≤ 0. 9、である請求項1に記載のガラス組成物。
- [請求項12] 質量%で表して、
0 ≤ P₂O₅ ≤ 5、である請求項1に記載のガラス組成物。
- [請求項13] 質量%で表して、
0 ≤ F₂ ≤ 1、である請求項1に記載のガラス組成物。
- [請求項14] 質量%で表して、
0. 1 ≤ CeO₂ ≤ 5、である請求項1に記載のガラス組成物。
- [請求項15] 前記ガラス組成物の粘度が1000 dPa · secであるときの温度を作業温度としたとき、前記作業温度が1450℃以下である、請求項1に記載のガラス組成物。
- [請求項16] 前記ガラス組成物の粘度が1000 dPa · secであるときの温度を作業温度としたとき、前記作業温度から失透温度を差し引いた温度差ΔTが0℃以上である、請求項1に記載のガラス組成物。
- [請求項17] 前記ガラス組成物の周波数1 GHzにおける誘電率が5. 5以下である、請求項1に記載のガラス組成物。
- [請求項18] 請求項1～17のいずれか1項に記載のガラス組成物から構成されるガラス繊維。
- [請求項19] 請求項1～17のいずれか1項に記載のガラス組成物を熔融する工程と、熔融した前記ガラス組成物をガラス繊維へと成形する工程と、を含む、

ガラス繊維の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/004565

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C 3/091(2006.01)i; **C03C 3/095**(2006.01)i; **C03C 3/097**(2006.01)i; **C03C 3/11**(2006.01)i; **C03C 13/00**(2006.01)i
 FI: C03C3/091; C03C3/097; C03C3/095; C03C3/11; C03C13/00

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)
 C03C1/00-14/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 INTERGLAD

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-51773 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO.) 15 March 2012 (2012-03-15) paragraphs [0020], [0034], [0042], examples 1-17	1-19
X	JP 2016-537289 A (CORNING INC.) 01 December 2016 (2016-12-01) paragraphs [0029], [0030], [0035], [0036], examples 1-4	1-7, 9-17
X	JP 2019-501859 A (CORNING INC.) 24 January 2019 (2019-01-24) paragraphs [0050], [0058]-[0075], example 1	1-7, 9-17
X	JP 2018-519229 A (CORNING INC.) 19 July 2018 (2018-07-19) table 2, Contego	1-6, 9, 12, 13, 15-17
X	WO 2012/132328 A1 (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.) 04 October 2012 (2012-10-04) paragraphs [0046]-[0051], examples 8, 11, 14, 17, 19, 20	1, 2, 4, 6-17

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family 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 application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) 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
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 March 2022

Date of mailing of the international search report

05 April 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/004565

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2012-51773	A	15 March 2012	(Family: none)	
JP	2016-537289	A	01 December 2016	US 2015/0140299 A1 paragraphs [0027], [0028], [0033], [0034], examples 1-4	
				WO 2015/077109 A1	
				EP 3071531 A1	
				TW 201527250 A	
				KR 10-2016-0087867 A	
				CN 106414358 A	
JP	2019-501859	A	24 January 2019	US 2017/0174559 A1 paragraphs [0059], [0067]- [0085], example 1	
				WO 2017/112616 A1	
				EP 3393989 A1	
				TW 201731789 A	
				KR 10-2018-0096723 A	
				CN 108602711 A	
JP	2018-519229	A	19 July 2018	US 2018/0057390 A1 table 2, Contego	
				WO 2016/154284 A1	
				EP 3274306 A1	
				TW 201703912 A	
				KR 10-2017-0131586 A	
				CN 107922237 A	
WO	2012/132328	A1	04 October 2012	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C03C 3/091(2006.01)i; C03C 3/095(2006.01)i; C03C 3/097(2006.01)i; C03C 3/11(2006.01)i; C03C 13/00(2006.01)i FI: C03C3/091; C03C3/097; C03C3/095; C03C3/11; C03C13/00		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C03C1/00-14/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年		
国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） INTERGLAD		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2012-51773 A（日本電気硝子株式会社）15.03.2012（2012-03-15） [0020], [0034], [0042], 実施例1-17	1-19
X	JP 2016-537289 A（コーニング インコーポレイテッド）01.12.2016（2016-12-01） [0029], [0030], [0035], [0036], 実施例1-4	1-7, 9-17
X	JP 2019-501859 A（コーニング インコーポレイテッド）24.01.2019（2019-01-24） [0050], [0058]-[0075], 実施例1	1-7, 9-17
X	JP 2018-519229 A（コーニング インコーポレイテッド）19.07.2018（2018-07-19） 表2の'Contego'	1-6, 9, 12, 13, 15-17
X	WO 2012/132328 A1（日本板硝子株式会社）04.10.2012（2012-10-04） [0046]-[0051], 実施例8, 11, 14, 17, 19, 20	1, 2, 4, 6-17
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 15.03.2022		国際調査報告の発送日 05.04.2022
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 松本 瞳 4T 4435 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/004565

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2012-51773	A	15.03.2012	(ファミリーなし)	
JP	2016-537289	A	01.12.2016	US 2015/0140299 A1	
				[0027], [0028], [0033],	
				[0034], example 1-4	
				WO 2015/077109 A1	
				EP 3071531 A1	
				TW 201527250 A	
				KR 10-2016-0087867 A	
				CN 106414358 A	
JP	2019-501859	A	24.01.2019	US 2017/0174559 A1	
				[0059], [0067]-[0085],	
				example 1	
				WO 2017/112616 A1	
				EP 3393989 A1	
				TW 201731789 A	
				KR 10-2018-0096723 A	
				CN 108602711 A	
JP	2018-519229	A	19.07.2018	US 2018/0057390 A1	
				table 2, 'Contego'	
				WO 2016/154284 A1	
				EP 3274306 A1	
				TW 201703912 A	
				KR 10-2017-0131586 A	
				CN 107922237 A	
WO	2012/132328	A1	04.10.2012	(ファミリーなし)	