



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I843479 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 05 月 21 日

(21)申請案號：112109270 (22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 03 月 14 日

(51)Int. Cl. : C03C13/02 (2006.01) C03C13/00 (2006.01)
C03C3/093 (2006.01) C03C3/091 (2006.01)

(30)優先權：2022/03/16 日本 2022-040940
2022/06/10 日本 2022-094481
2023/03/09 日本 2023-036411

(71)申請人：日商日本電氣硝子股份有限公司 (日本) NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.
(JP)
日本

(72)發明人：木村美樹 KIMURA, MIKI (JP)

(74)代理人：葉璟宗；卓俊傑

(56)參考文獻：

TW	202035328A	CN	111936440A
JP	5578322B2		

審查人員：張涵歲

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 32 頁

(54)名稱

玻璃纖維

(57)摘要

一種玻璃纖維，作為玻璃組成，以質量%計含有 SiO₂ 40%~ 80%、Al₂O₃ 0%~ 20%、B₂O₃ 10%~ 30%，並且含有選自 MgO、CaO、SrO、BaO、Li₂O、Na₂O、K₂O、ZrO₂、Fe₂O₃、SnO₂、F 及 Cl 中的至少一種，MoO₃、Cr₂O₃、Pt 及 Rh 的總量為 0.01 ppm ~ 500 ppm，且 TiO₂ (質量%) × MoO₃ (ppm) 的值為 3100 以下。

公告本

【發明摘要】

【中文發明名稱】玻璃纖維

【中文】

一種玻璃纖維，作為玻璃組成，以質量%計含有 SiO_2 40%～80%、 Al_2O_3 0%～20%、 B_2O_3 10%～30%，並且含有選自 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 ZrO_2 、 Fe_2O_3 、 SnO_2 、F 及 Cl 中的至少一種， MoO_3 、 Cr_2O_3 、Pt 及 Rh 的總量為 0.01 ppm～500 ppm，且 TiO_2 （質量%） $\times \text{MoO}_3$ （ppm）的值為 3100 以下。

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 玻璃纖維

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種較佳作為高速通訊機器用零件或車載用雷達等要求低介電常數及低介電損耗角正切特性的樹脂構件的增強材料的玻璃纖維。

【先前技術】

【0002】 伴隨支撐資訊產業的各種電子機器的发展，與行動電話或可攜式資訊終端等相關的技術取得了驚人的進展。對於高密度化、高速處理化發展的電子機器用電路零件，為了將由介電損耗、進而伴隨其的移動損耗、傳導損耗、變形損耗、振動損耗等引起的訊號傳播延遲抑制為最小限度，而且防止由熱損耗引起的基板的發熱，要求低介電常數及低介電損耗角正切特性。作為該些電子機器用電路基板的例子，可列舉印刷配線基板或低溫煅燒基板。印刷配線基板為在樹脂中混合有玻璃纖維作為強化材料並形成為片形狀的複合材料，低溫煅燒基板為對在含有大量的 SiO_2 或 B_2O_3 的粉末玻璃中混合有二氧化矽等填料（填充物）的複合粉末的生片進行煅燒而成者（例如參照專利文獻 1）。

【0003】 另外，除上述以外，伴隨電子機器的小型化、通訊的高速化，近年來對電路基板周邊的樹脂、通訊機器用零件及電子機器框體中使用的樹脂構件的低介電特性的要求提高，對於用作其

強化材料的玻璃纖維亦要求低介電常數化及低介電損耗角正切化。進而，在汽車產業中，亦認為伴隨自動駕駛系統的發展，作為車載用雷達或照相機中使用的構件，高強度、輕量、且具有低介電常數及低介電損耗角正切的特性的玻璃纖維強化樹脂的需求提高。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 [專利文獻 1]日本專利特開昭 63-2831 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】 作為印刷配線基板及樹脂強化用的玻璃纖維，一般已知有一種 E 玻璃（室溫（25℃）下的頻率 2.45 MHz 下的介電常數 ϵ 為 6.9、介電損耗角正切 $\tan\delta$ 為 46×10^{-4} ），但 E 玻璃存在不滿足所述低介電常數化及低介電損耗角正切化的要求的問題。因此，專利文獻 1 中揭示了一種以較 E 玻璃低的介電常數及介電損耗角正切為特徵的被稱為 D 玻璃的玻璃。D 玻璃例如在室溫下的頻率 2.45 GHz 下的介電常數 ϵ 為 4.2、介電損耗角正切 $\tan\delta$ 為 15×10^{-4} 。

【0006】 且說，車載用雷達或電子機器框體等大多在室外使用，會暴露於太陽光中包含的紫外線、或天氣及氣溫的變化等惡劣的環境下。特別是由紫外線引起的樹脂的劣化明顯，對材料的壽命帶來大的影響。

【0007】 鑒於上述狀況，本發明的目的在於提供一種玻璃纖維，

第2頁，共 30 頁(發明說明書)

132171.tif

其藉由在抑制由紫外線引起的樹脂劣化的同時亦抑制著色，而不易使作為複合材料的色調發生變化，且具有低介電常數及低介電損耗角正切的特性。

[解決課題之手段]

【0008】 本發明的玻璃纖維的特徵在於，作為玻璃組成，以質量%計含有 SiO_2 40%～80%、 Al_2O_3 0%～20%、 B_2O_3 10%～30%，並且含有選自 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 ZrO_2 、 Fe_2O_3 、 SnO_2 、F 及 Cl 中的至少一種， MoO_3 、 Cr_2O_3 、Pt 及 Rh 的總量為 0.01 ppm～500 ppm，且 TiO_2 （質量%） $\times \text{MoO}_3$ （ppm）的值為 3100 以下。藉由如上所述的方式，在與樹脂進行複合化時，能夠在抑制由紫外線引起的樹脂的劣化的同時不易使作為複合材料的色調發生變化，且能夠達成低介電常數及低介電損耗角正切特性。再者，在本說明書中，有時將樹脂與玻璃纖維進行複合化而成的材料簡稱為「複合材料」。

【0009】 較佳為，本發明的玻璃纖維在壁厚 1 mm 下，波長 300 nm 下的總光線透過率為 70%以下，波長 400 nm～800 nm 下的最小總光線透過率為 50%以上。若如此，則在與樹脂進行複合化時，玻璃纖維容易吸收太陽光中的紫外線，可減少照射至樹脂的紫外線，因此可抑制樹脂的劣化。另外，由於玻璃纖維自身的著色程度低，因此與樹脂進行複合化時不易使複合材料的色調發生變化。

【0010】 較佳為，本發明的玻璃纖維的 25℃、40 GHz 下的介電常數為 6 以下，介電損耗角正切為 0.011 以下。若如此，則可減少

第3頁，共 30 頁(發明說明書)

132171.tif

與樹脂進行複合化而獲得的構件的傳輸損耗。

【0011】 較佳為，本發明的玻璃纖維的紡絲溫度為 1450°C 以下。如此，套管設備的變形少，能夠達成長期運轉。另外，可抑制貴金屬元素自套管設備的溶出，且抑制因所述貴金屬元素引起的玻璃的分相，因此不易產生耐水性的降低。再者，在本發明中，所謂「紡絲溫度」，意指玻璃的黏度達到 $10^{3.0}$ dPa·s 的溫度。

【0012】 本發明的另一方面的玻璃纖維的特徵在於，作為玻璃組成，以質量%計含有 SiO_2 40%~80%、 Al_2O_3 0%~20%、 B_2O_3 10%~30%、 Fe_2O_3 0%~0.15%、Pt 0.01 ppm~100 ppm，並且含有選自 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 Na_2O 及 K_2O 中的至少一種，且含有選自 Li_2O 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 MoO_3 、 Cr_2O_3 、 SnO_2 、F、Cl 及 Rh 中的至少一種。

【0013】 本發明的又一方面的玻璃纖維的特徵在於，作為玻璃組成，以質量%計含有 SiO_2 55%~80%、 Al_2O_3 0%~15%、 B_2O_3 10%~30%，並且含有選自 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Fe_2O_3 、 SnO_2 、F 及 Cl 中的至少一種， MoO_3 、 Cr_2O_3 、Pt 及 Rh 的總量為 0.01 ppm~500 ppm，且 TiO_2 （質量%） $\times$ MoO_3 （ppm）的值為 3100 以下。

[發明的效果]

【0014】 藉由本發明，可提供一種玻璃纖維，其藉由在抑制由紫外線引起的樹脂劣化的同時亦抑制著色，而不易使作為複合材料的色調發生變化，且具有低介電常數及低介電損耗角正切的特性。

第4頁，共 30 頁(發明說明書)

132171.tif

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0015】 本發明的玻璃纖維的特徵在於，作為玻璃組成，以質量%計含有 SiO_2 40%~80%、 Al_2O_3 0%~20%、 B_2O_3 10%~30%，並且含有選自 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 ZrO_2 、 Fe_2O_3 、 SnO_2 、F 及 Cl 中的至少一種， MoO_3 、 Cr_2O_3 、Pt 及 Rh 的總量為 0.01 ppm~500 ppm，且 TiO_2 （質量%） $\times \text{MoO}_3$ （ppm）的值為 3100 以下。以下對如此限定玻璃組成的理由進行詳細敘述。再者，在本發明中，只要無特別說明，則%標記是指質量%。

【0016】 SiO_2 為在玻璃結構中形成其網眼狀結構的骨架的成分，而且為降低介電常數及介電損耗角正切的成分。當 SiO_2 的含量過少時，難以獲得所述效果。另一方面，當 SiO_2 的含量過多時，原料的溶解性降低而難以獲得均質的玻璃。另外，紡絲溫度變高，生產性降低。因此， SiO_2 的較佳的下限範圍為 40%以上、45%以上、50%以上、54%以上、55%以上、60%以上、64%以上、65%以上、67%以上、70%以上，最佳為 73%以上，較佳的上限範圍為 80%以下、未滿 80%、79%以下、78%以下，最佳為 76%以下。

【0017】 Al_2O_3 為形成玻璃的骨架並且抑制玻璃的分相而使其穩定化的成分。但是，當 Al_2O_3 的含量過多時，介電常數及介電損耗角正切容易變高。因此，較佳的上限範圍為 20%以下、19%以下、18 以下、17%以下、16%以下、15%以下、13%以下、10%以下、

第5頁，共 30 頁(發明說明書)

132171.tif

未滿 10%、8%以下、5%以下、3%以下、2%以下、1%以下、未滿 1%、0.9%以下、0.8%以下、未滿 0.5%、未滿 0.4%、未滿 0.2%、0.1%以下，特佳為未滿 0.1%。再者， Al_2O_3 的下限範圍並無特別限定，為 0%以上，但為了獲得上述效果，較佳為 0.01%以上，特佳為 0.015%以上。

【0018】 B_2O_3 與 SiO_2 同樣地為形成玻璃的骨架的成分，而且為降低介電常數及介電損耗角正切的成分。當 B_2O_3 的含量過少時，難以獲得所述效果。另一方面，當 B_2O_3 的含量過多時，玻璃容易分相，生產性有可能降低。因此， B_2O_3 的較佳的下限範圍為 10%以上、12%以上、13%以上、15%以上、16%以上、17%以上，特佳為 18%以上，較佳的上限範圍為 30%以下、28%以下、26%以下、25%以下，特佳為 23%以下。

【0019】 MgO 為降低玻璃的黏度的成分，且為較 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 等鹼金屬成分而言更難以提升介電常數及介電損耗角正切的成分。再者， MgO 藉由與鹼金屬元素共存而有抑制由鹼金屬離子的移動引起的介電損耗的效果。但是，當 MgO 的含量過多時，有可能促進分相。該傾向特別是在 Al_2O_3 含量少的玻璃組成體系中顯著。因此， MgO 含量的較佳的上限範圍為 8%以下、7%以下、6%以下、5%以下、4%以下、3%以下、2%以下、1.5%以下，特佳為 1%以下。再者， MgO 的下限範圍並無特別限定，為 0%以上，但為了獲得上述效果，較佳為 0.01%以上、0.05%以上、0.07%以上，特佳為 0.1%以上。

【0020】 CaO 與 MgO 同樣地為降低玻璃的黏度的成分，且為較 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 等鹼金屬成分而言更難以提升介電常數及介電損耗角正切的成分。再者， CaO 藉由與鹼金屬元素共存而有抑制鹼金屬離子的移動的效果。但是，當 CaO 的含量過多時，有可能促進分相。該傾向特別是在 Al_2O_3 含量少的玻璃組成體系中顯著。因此， CaO 含量的較佳的上限範圍為 8%以下、7%以下、6%以下、5%以下、4%以下、3%以下、2%以下、1.5%以下，特佳為 1%以下。再者， CaO 的下限範圍並無特別限定，為 0%以上，但為了獲得上述效果，較佳為 0.01%以上、0.05%以上、0.07%以上，特佳為 0.1%以上。

【0021】 SrO 與 MgO 或 CaO 同樣地為降低玻璃的黏度的成分，且為較 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 等鹼金屬成分而言更難以提升介電常數及介電損耗角正切的成分。再者， SrO 藉由與鹼金屬元素共存而有抑制鹼金屬離子的移動的效果。但是，當 SrO 的含量過多時，有可能促進分相。該傾向特別是在 Al_2O_3 含量少的玻璃組成體系中顯著。因此， SrO 含量的較佳的上限範圍為 8%以下、7%以下、6%以下、5%以下、4%以下、3%以下、2%以下、1.5%以下，特佳為 1%以下。就抑制分相的觀點而言，亦可將 SrO 的含量設為 0%。再者， SrO 的下限範圍並無特別限定，為 0%以上，但為了獲得上述效果，較佳為 0.01%以上、0.05%以上、0.07%以上，特佳為 0.1%以上。

【0022】 BaO 與 MgO 或 CaO 同樣地為降低玻璃的黏度的成分，

第7頁，共 30 頁(發明說明書)

132171pif

且為較 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 等鹼金屬成分而言更難以提升介電常數及介電損耗角正切的成分。再者， BaO 藉由與鹼金屬元素共存而有抑制鹼金屬離子的移動的效果。但是，當 BaO 的含量過多時，有可能促進分相。該傾向特別是在 Al_2O_3 含量少的玻璃組成體系中顯著。因此， BaO 含量的較佳的上限範圍為 8%以下、7%以下、6%以下、5%以下、4%以下、3%以下、2%以下、1.5%以下，特佳為 1%以下。就抑制分相的觀點而言，亦可將 BaO 的含量設為 0%。再者， BaO 的下限範圍並無特別限定，為 0%以上，但為了獲得上述效果，較佳為 0.01%以上、0.05%以上、0.07%以上，特佳為 0.1%以上。

【0023】 Li_2O 為可藉由降低玻璃的黏度、且降低紡絲溫度來減少製造成本的成分，當其含量過多時，介電常數及介電損耗角正切容易變高。另外，當玻璃纖維與樹脂的複合材料暴露於高溫高濕的環境下時， Li_2O 自玻璃中溶出，因此容易產生玻璃纖維與樹脂的密接性的降低、或由玻璃纖維被侵蝕引起的纖維直徑的減少，其結果，複合材料的機械性強度容易降低。因此，較佳的上限範圍為 2%以下、1.5%以下、1.4%以下，特佳為 1.3%以下。另一方面， Li_2O 的下限範圍並無特別限定，為 0%以上，但為了獲得上述效果，較佳為 0.001%以上、0.005%以上、0.01%以上、0.02%以上、0.05%以上、0.08%以上、0.1%以上，特佳為 0.15%以上。

【0024】 Na_2O 與 Li_2O 同樣地為可藉由降低玻璃的黏度、且降低紡絲溫度來減少製造成本的成分，當其含量過多時，介電常數及

介電損耗角正切容易變高。另外，當玻璃纖維與樹脂的複合材料暴露於高溫高濕的環境下時， Na_2O 自玻璃中溶出，因此容易產生玻璃纖維與樹脂的密接性的降低、或由玻璃纖維被侵蝕引起的纖維直徑的減少，其結果，複合材料的機械性強度容易降低。因此，較佳的上限範圍為 3%以下、2.4%以下，特佳為 2.3%以下。另一方面， Na_2O 的下限範圍並無特別限定，為 0%以上，但為了獲得上述效果，較佳為 0.01%以上、0.05%以上、0.08%以上、0.1%以上、0.5%以上、0.8%以上，特佳為 1%以上。

【0025】 K_2O 與 Li_2O 或 Na_2O 同樣地為可藉由降低玻璃的黏度、且降低紡絲溫度來減少製造成本的成分，當其含量過多時，介電常數及介電損耗角正切容易變高。另外，當玻璃纖維與樹脂的複合材料暴露於高溫高濕的環境下時， K_2O 自玻璃中溶出，因此容易產生玻璃纖維與樹脂的密接性的降低、或由玻璃纖維被侵蝕引起的纖維直徑的減少，其結果，複合材料的機械性強度容易降低。因此，較佳的上限範圍為 3%以下、2.4%以下、2.3%以下，特佳為 2%以下。另一方面， K_2O 的下限範圍並無特別限定，為 0%以上，但為了獲得上述效果，較佳為 0.01%以上、0.05%以上、0.08%以上、0.1%以上、0.5%以上、0.8%以上，特佳為 1%以上。

【0026】 當 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ (Li_2O 、 Na_2O 及 K_2O 的總量) 過多時，介電常數及介電損耗角正切容易變高。另外，當玻璃纖維與樹脂的複合材料暴露於高溫高濕的環境下時， Li_2O 、 Na_2O 及/或 K_2O 自玻璃中溶出，因此容易產生玻璃纖維與樹脂的密接性的降

第9頁，共 30 頁(發明說明書)

低、或由玻璃纖維被侵蝕引起的纖維直徑的減少，其結果，複合材料的機械性強度容易降低。因此，較佳的上限範圍為 7.5%以下、7.4%以下、7%以下，特佳為 6.5%以下。另一方面， $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 的下限範圍並無特別限定，為 0%以上，但為了獲得上述效果，較佳為 0.1%以上、0.3%以上、0.5%以上，特佳為 1%以上。再者， Li_2O 、 Na_2O 及 K_2O 是容易自玻璃中溶出的成分，但藉由共存亦可阻礙互相在玻璃內的移動，抑制溶出。因此，較佳為混合含有該些成分中的兩種或三種。

【0027】 ZrO_2 為提高玻璃的化學耐久性的成分。但是，當 ZrO_2 的含量過多時，液相溫度變高，紡絲時有可能發生失透而降低生產效率。因此，較佳的上限範圍為 1.5%以下、1.3%以下、1.2%以下、1%以下、0.5%以下、0.2%以下，特佳為未滿 0.2%。當 ZrO_2 的含量過少時，難以獲得所述效果。另一方面， ZrO_2 的下限範圍並無特別限定，為 0%以上，但為了獲得上述效果，較佳為 0.001%以上、0.005%以上、0.01%以上、0.05%以上、0.08%以上，特佳為 0.1%以上。

【0028】 Fe_2O_3 為具有澄清作用的成分。而且為可吸收紫外線、抑制樹脂的劣化的成分。但是，當 Fe_2O_3 的含量過多時，介電常數及介電損耗角正切有可能上升。另外，不僅在紫外區域而且在可見光區域亦會產生吸收，玻璃著色，作為複合材料的色調有可能發生變化。因此，較佳的上限範圍為 0.5%以下、0.4%以下、0.3%以下、未滿 0.2%、0.15%以下、0.1%以下、0.09%以下，特佳為 0.08%

第10頁，共 30 頁(發明說明書)

132171.tif

以下。另一方面， Fe_2O_3 的下限範圍並無特別限定，為 0%以上，但為了獲得上述效果，較佳為 0.0001%以上、0.0005%以上、0.001%以上、0.005%以上，特佳為 0.01%以上。

【0029】 SnO_2 亦為具有澄清作用的成分。具體而言，Sn 的價數根據熔融玻璃的溫度而發生變化，藉此在 1500°C以上放出氧氣。而且為可吸收紫外線、抑制樹脂的劣化的成分。但是，當其含量多時，在可見光區域中的光吸收變大，玻璃有可能著色。因此，較佳的上限範圍為 0.5%以下、0.45%以下、0.4%以下、0.35%以下，特佳為 0.3%以下。就抑制玻璃的著色的觀點而言，亦可將 SnO_2 的含量設為 0%。另一方面， SnO_2 的含量的下限範圍並無特別限定，為 0%以上，但為了獲得上述效果，為了獲得充分的澄清效果，較佳的下限範圍為 0%以上、0.01%以上、0.02%以上、0.05%以上。再者，在 Li_2O 、 Na_2O 及 K_2O 等鹼金屬成分含量少的情況下，熔融溫度容易變高。同樣具有澄清作用的 SO_3 在 1400°C以上分解，放出 SO_2 氣體，但當在熔融玻璃的黏度高的狀態下放出氣體時，無法期待充分的消泡。在此種情況下，較佳為使用 SnO_2 作為澄清劑。

【0030】 F 亦為具有澄清作用的成分。另外，亦具有降低熔融玻璃的黏度的效果。但是，當其含量多時，有可能環境負荷增大或熔融設備腐蝕。因此，較佳的上限範圍為 0.5%以下、0.3%以下、0.2%以下，特佳為 0.1%以下。另一方面，F 的含量的下限範圍並無特別限定，為 0%以上，但為了獲得上述效果，較佳為 0.01%以

上、0.02%以上、0.05%以上。

【0031】 Cl 亦為具有澄清作用的成分。另外，亦具有降低熔融玻璃的黏度的效果。但是，當其含量多時，有可能環境負荷增大或熔融設備腐蝕。因此，較佳的上限範圍為 0.5%以下、0.3%以下、0.2%以下，特佳為 0.1%以下。另一方面，Cl 的含量的下限範圍並無特別限定，為 0%以上，但為了獲得上述效果，較佳為 0.01%以上、0.02%以上、0.05%以上。

【0032】 MoO_3 可與 Fe_2O_3 同樣地作為紫外線吸收劑而添加。但是，當其含量過多時，在可見光區域中的吸收變強而容易著色。因此，較佳的上限範圍為 500 ppm 以下、300 ppm 以下、200 ppm 以下、100 ppm 以下、50 ppm 以下，特佳為未滿 20 ppm。另一方面， MoO_3 的含量的下限範圍並無特別限定，為 0 ppm 以上，但為了獲得上述效果，較佳為 0.01 ppm 以上、0.02 ppm 以上，特佳為 0.03 ppm 以上。

【0033】 再者，當 MoO_3 與 TiO_2 併用時容易被還原，因此玻璃有可能著色。因此， TiO_2 含量（質量%） $\times$ MoO_3 含量（ppm）的值較佳為 3100 以下、3000 以下、2900 以下、2800 以下、2500 以下、2000 以下、1500 以下、1000 以下、500 以下、100 以下、50 以下、20 以下，特佳為 10 以下。下限並無特別限定，可為 0 或 0 以上，較佳為 0.01 以上、0.1 以上，特佳為 1 以上。

【0034】 TiO_2 為降低玻璃的黏度、容易吸收紫外線的成分。另外，介電常數容易上升，但介電損耗角正切存在不易變化的傾向。

第12頁，共 30 頁(發明說明書)

132171.tif

當 TiO_2 的含量過多時，液相溫度變高，紡絲時有可能發生失透，生產效率降低。另外，在可見光區域中的吸收變強，玻璃容易著色。因此，較佳的上限範圍為 7% 以下、6.5% 以下、6% 以下、5.5% 以下、4% 以下、3% 以下、2% 以下、1% 以下、0.5% 以下、0.2% 以下，特佳為未滿 0.2%。另一方面， TiO_2 的含量的下限範圍並無特別限定，但為了獲得上述效果，亦可含有規定量。另外， TiO_2 大多作為天然原料的雜質而含有，當使用高純度的原料時，會導致生產成本的上升。因此，就減少生產成本的觀點而言，亦可含有規定量。根據以上內容， TiO_2 的含量的下限範圍亦可設為 0% 以上、0.01% 以上、0.05% 以上、0.1% 以上、特別是 0.2% 以上。

【0035】 Cr_2O_3 亦可與 Fe_2O_3 或 MoO_3 同樣地作為紫外線吸收劑而添加。但是，當其含量過多時，在可見光區域中的吸收變強而容易著色。因此，較佳的上限範圍為 500 ppm 以下、300 ppm 以下、200 ppm 以下、100 ppm 以下、50 ppm 以下、20 ppm 以下、10 ppm 以下、5 ppm 以下、1 ppm 以下、0.5 ppm 以下，特佳為未滿 0.2 ppm。另一方面， Cr_2O_3 的含量的下限範圍並無特別限定，為 0 ppm 以上，但為了獲得上述效果，亦可設為 0.01 ppm 以上、0.1 ppm 以上、0.5 ppm 以上、特別是 1 ppm 以上。

【0036】 Pt 亦可與 Fe_2O_3 或 MoO_3 同樣地作為紫外線吸收劑而添加。但是，當其含量過多時，在可見光區域中的吸收變強而容易著色。因此，較佳的上限範圍為 100 ppm 以下、90 ppm 以下、70 ppm 以下、50 ppm 以下、30 ppm 以下、10 ppm 以下、5 ppm 以下、1 ppm

第13頁，共 30 頁(發明說明書)

132171.tif

以下、0.5 ppm 以下，特佳為未滿 0.2 ppm。另一方面，Pt 的含量的下限範圍並無特別限定，為 0 ppm 以上，但為了獲得上述效果，較佳為 0.01 ppm 以上、0.02 ppm 以上，特佳為 0.03 ppm 以上。

【0037】 Rh 亦可與 Fe_2O_3 或 MoO_3 等同樣地作為紫外線吸收劑而添加。但是，當其含量過多時，在可見光區域中的吸收變強而容易著色。因此，較佳的上限範圍為 100 ppm 以下、90 ppm 以下、70 ppm 以下、50 ppm 以下、30 ppm 以下、10 ppm 以下、5 ppm 以下、1 ppm 以下、0.5 ppm 以下，特佳為未滿 0.2 ppm。另一方面，Rh 的含量的下限範圍並無特別限定，為 0 ppm 以上，但為了獲得上述效果，較佳為 0.01 ppm 以上、0.02 ppm 以上，特佳為 0.03 ppm 以上。

【0038】 再者，為了充分獲得紫外線吸收能力，較佳為將 MoO_3 、 Cr_2O_3 、Pt 及 Rh 的總量設為 0.01 ppm 以上、0.02 ppm 以上、特別是 0.03 ppm 以上。但是，當該些成分的含量過多時，在可見光區域中的吸收變強而容易著色，因此 MoO_3 、 Cr_2O_3 、Pt 及 Rh 的總量較佳為 500 ppm 以下、300 ppm 以下、200 ppm 以下、100 ppm 以下、90 ppm 以下、70 ppm 以下、50 ppm 以下、30 ppm 以下、25 ppm 以下，特佳為 20 ppm 以下。

【0039】 在紫外線吸收劑中，對玻璃的著色少，可效率良好地吸收紫外線的是 Pt 與 Rh。因此，藉由對紫外線吸收劑中的 Pt 及 Rh 的含有比率適宜進行調整，可使其有效率地具有紫外線吸收效果。因此，藉由 $\{ (\text{Pt} + \text{Rh}) / (\text{Pt} + \text{Rh} + \text{MoO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3) \} \times 100 (\%)$

第14頁，共 30 頁(發明說明書)

132171.tif

而計算出的 Pt 及 Rh 的含有比率的較佳的下限範圍為 0.01% 以上、0.02% 以上、0.05% 以上、0.1% 以上。另一方面，較佳的上限範圍為 100% 以下、99% 以下、98% 以下、80% 以下、70% 以下、60% 以下、50% 以下、40% 以下、30% 以下、20% 以下、10% 以下。再者， $\{ (Pt+Rh) / (Pt+Rh+MoO_3+Cr_2O_3) \} \times 100 (\%)$ 為對將 Pt 及 Rh 的含量 (ppm) 的總量除以 Pt、Rh、 MoO_3 及 Cr_2O_3 的含量 (ppm) 的總量所得的值乘以 100 而得的值。

【0040】 再者，波長 300 nm 下的透過率 (%T at 300 nm)、和 Pt 與 Pt 及 Rh 的比率 ($Pt / (Pt+Rh)$) 的積 ($(\%T \text{ at } 300 \text{ nm}) \times (Pt / (Pt+Rh))$) 的值的上限較佳為 50 以下、40 以下，特佳為 30 以下。若如此，則可有效率地具有紫外線吸收效果。

【0041】 Pt、Rh、 Cr_2O_3 、 MoO_3 、 Fe_2O_3 、 SnO_2 等紫外線吸收劑可作為原料而少量添加，亦可自熔融窯等熔融設備混入至玻璃中。在後者的情況下，可藉由對熔融窯的電極的輸出功率或套管的電力等進行調整來控制含量。

【0042】 本發明的玻璃纖維中除了含有上述成分以外，亦可含有下述成分。

【0043】 ZnO 與 MgO 或 CaO 同樣地為降低玻璃的黏度的成分，且為較 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 等鹼金屬成分而言更難以提升介電常數及介電損耗角正切的成分。再者， ZnO 藉由與鹼金屬元素共存而有抑制鹼金屬離子的移動的效果。但是，當 ZnO 的含量過多時，有可能促進分相。該傾向特別是在 Al_2O_3 含量少的玻璃組成體系中

第15頁，共 30 頁(發明說明書)

132171.tif

顯著。因此， ZnO 含量的較佳的上限範圍為 8%以下、7%以下、6%以下、5%以下、4%以下、3%以下、2%以下、1.5%以下，特佳為 1%以下。就抑制分相的觀點而言，亦可將 ZnO 的含量設為 0%。再者， ZnO 的下限範圍並無特別限定，為 0%以上，但為了獲得上述效果，較佳為 0.01%以上、0.05%以上、0.07%以上，特佳為 0.1%以上。

【0044】 SO_3 為作為澄清劑發揮功能的成分。具體而言， SO_3 在 1400°C以上的熔融玻璃中放出 SO_2 氣體，以帶來澄清效果。但是，當其含量過多時，熔融玻璃容易被還原，熔融玻璃中的過渡金屬被還原，藉此有可能會引起欠佳的著色。因此，較佳的上限範圍為 0.1%以下、未滿 0.1%、0.05%以下，特佳為 0.03%以下。另一方面， SO_3 的含量的下限範圍並無特別限定，為 0%以上，但為了獲得上述效果，較佳為 0.0005%以上、0.0050%以上、超過 0.0050%、0.0051%以上、0.0053%以上、0.0055%以上，特佳為 0.0057%以上。

【0045】 除了 SO_3 以外，作為澄清劑或者為了降低熔融玻璃的黏度，亦可含有 Sb_2O_3 、 As_2O_3 、 CeO_2 等。但是，當該些成分的含量過多時，擔心導致環境負荷或設備的腐蝕等。該些澄清劑的含量的較佳的上限範圍為 0.5%以下、0.3%以下、0.2%以下，特佳為 0.1%以下。考慮到上述擔心事項，亦可將 Sb_2O_3 、 As_2O_3 及 CeO_2 的含量設為 0%。另一方面，該些澄清劑的含量的下限範圍並無特別限定，為 0%以上，但為了獲得上述效果，較佳為 0.0005%以上、

0.0010%以上，特佳為 0.0050%以上。再者，該些澄清劑可單獨使用，亦可併用兩種以上。在併用兩種以上的情況下，該些的總量的上限範圍較佳為 0.5%以下、0.3%以下、0.2%以下，特佳為 0.1%以下，下限範圍較佳為 0%以上、0.0005%以上、0.0010%以上，特佳為 0.0050%以上。

【0046】 本發明的另一方面的玻璃纖維的特徵在於，作為玻璃組成，以質量%計含有 SiO_2 40%~80%、 Al_2O_3 0%~20%、 B_2O_3 10%~30%、 Fe_2O_3 0%~0.15%、Pt 0.01 ppm~100 ppm，並且含有選自 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 Na_2O 及 K_2O 中的至少一種，且含有選自 Li_2O 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 MoO_3 、 Cr_2O_3 、 SnO_2 、F、Cl 及 Rh 中的至少一種。

【0047】 本發明的又一方面的玻璃纖維的特徵在於，作為玻璃組成，以質量%計含有 SiO_2 55%~80%、 Al_2O_3 0%~15%、 B_2O_3 10%~30%，並且含有選自 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Fe_2O_3 、 SnO_2 、F 及 Cl 中的至少一種， MoO_3 、 Cr_2O_3 、Pt 及 Rh 的總量為 0.01 ppm~500 ppm，且 TiO_2 （質量%） $\times$ MoO_3 （ppm）的值為 3100 以下。

【0048】 在本發明的另一方面的玻璃纖維及又一方面的玻璃纖維中，關於各成分的含量的較佳範圍及其理由，與上述相同，因此此處省略記載。

【0049】 接著，以下對本發明的玻璃纖維的特性進行詳細敘述。

【0050】 為了保護複合材料中的樹脂免受太陽光中的紫外線的

第17頁，共 30 頁(發明說明書)

影響，樹脂最容易劣化的波長 300 nm 下的透過率變得重要。因此，本發明的玻璃纖維的壁厚 1 mm 下的波長 300 nm 下的總光線透過率較佳為 70%以下、69%以下、68%以下、67%以下、66%以下、65%以下。

【0051】 另外，為了不使作為複合材料的色調不當地發生變化，玻璃纖維的著色（在可見光區域中的透過率）亦變得重要。因此，本發明的玻璃纖維的壁厚 1 mm 下的 400 nm～800 nm 下的最小總光線透過率較佳為 50%以上、55%以上、60%以上、65%以上、70%以上、75%以上、80%以上、85%以上、86%以上、88%以上、90%以上。

【0052】 當介電常數及介電損耗角正切低時，介電損耗變小。因此，本發明的玻璃纖維的 25℃、40 GHz 下的介電常數較佳為 6 以下、5.5 以下、5 以下、4.8 以下，特佳為 4.7 以下。下限並未特別規定，現實而言為 1 以上。另外，25℃、40 GHz 下的介電損耗角正切較佳為 0.01 以下、0.009 以下、0.008 以下、0.007 以下，特佳為 0.006 以下。若如此，則較佳作為要求低介電特性的用途，例如印刷配線基板或通訊機器零件等的樹脂增強材料中使用的玻璃纖維。

【0053】 紡絲溫度為相當於 $10^{3.0}$ dPa·s 的黏度的溫度，當紡絲溫度高時，對套管的損傷會變大，套管壽命會變短。另外，套管更換頻率或能源成本增大，生產成本變高。因此，本發明的玻璃纖維的紡絲溫度較佳為 1450℃以下、1420℃以下，特佳為 1380℃以

下。

【0054】 當液相溫度高時，穩定的生產變得困難。因此，本發明的玻璃纖維的液相溫度較佳為 1350°C以下、1300°C以下、1250°C以下、1200°C以下、1150°C以下、1100°C以下、1010°C以下，特佳為 1000°C以下。

【0055】 另外，液相溫度與紡絲溫度之差越大，紡絲時結晶越不易流出，絲的切斷越少，因此生產性提高。因此，液相溫度與紡絲溫度之差（ ΔT ）較佳為 50°C以上、60°C以上、70°C以上、90°C以上、100°C以上、110°C以上、125°C以上，特佳為 180°C以上。

【0056】 密度是對樹脂與玻璃纖維的複合材料的重量產生影響的特性。當玻璃纖維密度變高時，複合材料的重量變大，輕量化變得困難。因此，玻璃纖維的密度較佳為 2.55 g/cm³ 以下、2.45 g/cm³ 以下，特佳為 2.4 g/cm³ 以下。下限值並無特別限制，現實而言為 2 g/cm³ 以上。

【0057】 楊氏模量是對樹脂與玻璃纖維的複合材料的強度產生影響的特性。當玻璃纖維的楊氏模量過低時，難以獲得充分的強度的複合材料。另一方面，當玻璃纖維的楊氏模量過高時，會失去複合材料的柔軟性，而難以進行加工。因此，楊氏模量的較佳的下限範圍為 40 GPa 以上、45 GPa 以上，特佳為 50 GPa 以上，較佳的上限範圍為 90 GPa 以下，特佳為 85 GPa 以下。

【0058】 玻璃中的水分量對介電特性帶來影響。玻璃中的水分量可根據「 β -OH 值」進行評價。 β -OH 值是指使用傅立葉轉換紅外

光譜儀（Fourier transform-infrared spectrometer，FT-IR）對透過率進行測定，並藉由下述式計算出的值。

$$\text{【0059】 } \beta\text{-OH 值} = (1/t) \times \log_{10} (T_1/T_2)$$

t：玻璃的壁厚（mm）

T₁：參照波長 3846 cm⁻¹（2600 nm）下的透過率（%）

T₂：羥基吸收波長 3600 cm⁻¹（2800 nm）附近處的最小透過率（%）

【0060】 當 $\beta\text{-OH}$ 值過大時，玻璃中的網路被切斷，非交聯氧容易增多。因此，有可能局部地產生極化，介電常數或介電損耗角正切變高。因此， $\beta\text{-OH}$ 值的較佳的上限範圍為 0.9/mm 以下、0.88/mm 以下、0.85/mm 以下、0.8/mm 以下、0.75/mm 以下、0.7/mm 以下、0.6/mm 以下、0.55/mm 以下、未滿 0.55/mm、0.54/mm 以下、0.53/mm 以下、未滿 0.53/mm、0.52/mm 以下、0.51/mm 以下、0.5/mm 以下、0.48/mm 以下、0.46/mm 以下、0.44/mm 以下、0.42/mm 以下，特佳為 0.4/mm 以下。另一方面，當 $\beta\text{-OH}$ 值過小時，熔融性容易降低。因此， $\beta\text{-OH}$ 值的較佳的下限範圍為 0.3/mm 以上，特佳為 0.35/mm 以上。

【0061】 再者， $\beta\text{-OH}$ 值的調整可藉由含水原料的使用、或熔融方法、熔融溫度、玻璃流量的調整等來進行。

【0062】 以下，對本發明的玻璃纖維的製造方法進行說明。再

者，在下述的說明中，以直接熔融法（DM（direct melt）法）及間接成形法（MM（marble melt）法：玻璃球熔融法）為例進行記載，但本發明的玻璃纖維的製造方法並不受下述限制，亦可採用其他方法。

【0063】 首先，以成為上述組成的方式調配原料批料。再者，亦可在玻璃原料的一部分或全部使用玻璃屑（cullet）。

【0064】 接下來，將所調配的原料批料投入至玻璃熔融爐中，進行玻璃化，並進行熔融、均質化。熔融溫度較佳為 1500℃～1600℃左右。

【0065】 繼而，將所獲得的熔融玻璃自套管連續地引出並成形為纖維狀，從而獲得玻璃纖維（DM 法）。或者在將所獲得的熔融玻璃暫時成形為玻璃球狀後，將對其進行再熔融後的熔融玻璃自套管連續地引出並成形為纖維狀，從而獲得玻璃纖維（MM 法）。

【0066】 根據需要，可在玻璃纖維的表面塗佈賦予所期望的物理化學性能的被覆劑。具體而言，可被覆聚胺基甲酸酯樹脂、環氧樹脂、酸共聚物、改質聚丙烯樹脂、聚酯樹脂、抗靜電劑、界面活性劑、抗氧化劑、偶合劑或潤滑劑。

【0067】 再者，作為可在玻璃纖維的表面處理中使用的偶合劑的例子，可列舉 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、N-苯基- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -(2-胺基乙基)胺基丙基三甲氧基矽烷、 β -(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、N- β -(N-乙基苄基胺基乙

第21頁，共 30 頁(發明說明書)

基)- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷鹽酸鹽、 γ -氯丙基三甲氧基矽烷、 γ -巯基丙基三甲氧基矽烷及乙烯基三乙氧基矽烷等。亦可根據要複合化的樹脂的種類適宜選擇該些。

【0068】 本發明的玻璃纖維除了較佳用作樹脂強化用切股(chopped strand)外，亦可加工成紗線、玻璃布、玻璃填料、玻璃切股、玻璃紙、不織布、連續纖維股氈(continuous strand mat)、編織物、玻璃紗束(glass roving)、磨碎纖維等任何玻璃纖維製品。

【0069】 本發明的玻璃纖維只要在不阻礙本發明的目的的範圍內，則可與本發明以外的纖維混合使用。作為此種纖維，可列舉 E 玻璃纖維及 S 玻璃纖維等玻璃纖維、以及碳纖維及金屬纖維等玻璃纖維以外的無機纖維。

[實施例]

【0070】 以下，基於實施例對本發明進行說明。但是，本發明並不限定於該些實施例。

【0071】 表 1 中示出本發明的實施例 1～實施例 6，表 2 中示出實施例 7～實施例 12，表 3 中示出比較例 1～比較例 3。

【0072】 [表 1]

	單位	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6
SiO ₂	質量%	74.7	53.3	56.9	52.4	52.7	70.8
Al ₂ O ₃		0.1	16	16	16	17	0.02
B ₂ O ₃		20	22	25	22	21	20.3
MgO		0.5	5	0.5	5	5	0.4
CaO		0.6	3	1	4.5	3.5	0.6
SrO		0	0	0	0	0	0
Li ₂ O		1	0.5	0	0	0	0
Na ₂ O		1.7	0.1	0.1	0	0	1.6
K ₂ O		1	0	0	0	0.1	1.1
TiO ₂		0.08	0	0.3	0	0.6	5
ZrO ₂		0.15	0.08	0.05	0.01	0.01	0
SO ₃		0	0	0.1	0.03	0	0
Fe ₂ O ₃		0.02	0.05	0.012	0.06	0.06	0.01
SnO ₂		0.2	0.01	0	0	0	0.2
MoO ₃	ppm	0	30	50	8	0.1	0
Cr ₂ O ₃		0	90	120	80	90	0
Pt		0.02	1.2	0.3	0.05	0.3	0.02
Rh		0.05	0	4.2	0.05	4	0.3
MoO ₃ +Cr ₂ O ₃ +Pt+Rh	ppm	0.07	121.2	174.5	88.1	94.4	0.32
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	質量%	3.7	0.6	0.1	0	0.1	2.7
TiO ₂ （質量%）×MoO ₃ （ppm）	-	0	0	15	0	0.06	0
（Pt+Rh）/（Pt+Rh+MoO ₃ +Cr ₂ O ₃ ）×100	%	100	0.99	2.58	0.11	4.56	100
介電常數 ε	-	4.3	4.9	4.8	4.6	4.8	4.4
介電損耗角正切 tanδ	-	0.0027	0.0105	0.0044	0.0038	0.004	0.0031
（%T at 300 nm）*（Pt/（Pt+Rh））	-	18.0	未測定	未測定	23.0	0	0
%T at 300 nm	%	63	未測定	未測定	46	0	0
min %T 400 nm-800 nm	%	90	未測定	未測定	88	71	51
10 ⁴	°C	1096	1140	1131	1174	1125	1158
10 ³ （紡絲溫度）		1325	1302	1285	1335	1245	1403
10 ^{2.5}		1410	1383	1380	1435	1335	1568
10 ²		1530	1500	1500	1564	1450	1776
液相溫度 T _L		912	1125	880	1100	1135	1086
ΔT（紡絲溫度-液相溫度）		413	177	405	235	110	317
密度 ρ	g/cm ³	2.19	2.32	2.32	2.317	2.35	2.222
楊氏模量	GPa	62	69	63	未測定	64	57
β-OH	/mm	0.41	0.53	0.6	0.5	0.8	0.56

【0073】 [表 2]

	單位	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11	實施例 12
SiO ₂	質量%	75.3	51.7	76.4	73.6	73.5	75.0
Al ₂ O ₃		0.02	15.5	0.06	0.05	0.05	0.1
B ₂ O ₃		19.6	20	18.8	22.3	22.6	20
MgO		0.4	6	0.3	0.3	0.3	0.4
CaO		0.6	4	0.6	0.6	0.6	0.6
SrO		0	0	0	0	0	0
Li ₂ O		0.9	0.3	0.9	0.8	0	0.9
Na ₂ O		1.6	0.1	1.7	1.4	0.13	1.6
K ₂ O		1.1	0	1.2	0.9	2.8	1.1
TiO ₂		0.08	2.21	0.02	0.015	0.015	0.1
ZrO ₂		0.15	0.03	0.002	0.002	0.002	0.14
SO ₃		0.002	0	0.006	0.006	0.006	0.006
Fe ₂ O ₃		0.033	0.1	0.006	0.005	0.005	0.033
SnO ₂	ppm	0.2	0.02	0	0	0	0
MoO ₃		450	100	0.1	1	3	3
Cr ₂ O ₃		0	30	80	100	90	90
Pt		0.02	0.2	0.5	0.4	0.6	0.5
Rh	ppm	0.03	0.03	3.8	4	3.5	4.2
MoO ₃ +Cr ₂ O ₃ +Pt+Rh		450.05	130.23	84.40	105.40	97.10	97.70
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	質量%	3.6	0.4	3.8	3.1	2.93	3.6
TiO ₂ （質量%）×MoO ₃ （ppm）	-	36	221	0.002	0.015	0.045	0.3
（Pt+Rh）/（Pt+Rh+MoO ₃ +Cr ₂ O ₃ ）×100	%	0.01	0.18	5.09	4.17	4.22	4.81
介電常數 ε	-	4.2	4.8	4.2	4.2	4.2	4.3
介電損耗角正切 tanδ	-	0.0036	0.0046	0.0041	0.0048	0.0033	0.0027
（%T at 300 nm）*（Pt/（Pt+Rh））	-	22.0	1.7	7.0	5.7	8.9	6.7
%T at 300 nm	%	55	2	60	63	61	63
min %T 400 nm-800 nm	%	91	87	90	89	89	90
10 ⁴	°C	1091	1132	1096	1061	1137	1090
10 ³ （紡絲溫度）		1315	1284	1326	1278	1372	1317
10 ^{2.5}		1478	1450	1406	1428	1536	1478
10 ²		1705	1680	1530	1620	1720	1659
液相溫度 T _L		964	1070	912	849	未測定	925
ΔT（紡絲溫度-液相溫度）		351	214	414	429	未測定	392
密度 ρ	g/cm ³	2.207	2.352	2.199	2.176	2.153	2.205
楊氏模量	GPa	62	69	62	58	未測定	62
β-OH	/mm	0.58	0.48	0.59	0.58	0.60	0.50

【0074】 [表 3]

	單位	比較例 1	比較例 2	比較例 3
SiO ₂	質量%	55.7	69	75.45
Al ₂ O ₃		13	0.02	0.09
B ₂ O ₃		5	20.7	20
MgO		2	0.4	0.4
CaO		23	0.6	0.6
SrO		0.06	0	0
Li ₂ O		0	0	0.7
Na ₂ O		0.6	1.7	1.6
K ₂ O		0.1	1.1	0.9
TiO ₂		0.3	6.3	0.08
ZrO ₂		0.02	0.01	0.15
SO ₃		0	0	0.002
Fe ₂ O ₃		0.2	0	0.033
SnO ₂		0.02	0.2	0
MoO ₃	ppm	0	500	0
Cr ₂ O ₃		50	0	0
Pt		0.06	0	0
Rh		0.02	0	0
MoO ₃ +Cr ₂ O ₃ +Pt+Rh	ppm	50.08	500	0
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	質量%	0.7	2.8	3.2
TiO ₂ （質量%）×MoO ₃ （ppm）	-	0	3150	0
（Pt+Rh）/（Pt+Rh+MoO ₃ +Cr ₂ O ₃ ）×100	%	0.16	0	-
介電常數 ε	-	6.6	4.4	4.1
介電損耗角正切 tanδ	-	0.0081	0.003	0.0034
（%T at 300 nm）*（Pt/（Pt+Rh））	-	12.0	-	-
%T at 300 nm	%	16	0	72
min %T 400 nm-800 nm	%	89	9	91
10 ⁴	°C	1068	1185	1100
10 ³ （紡絲溫度）		1185	1455	1320
10 ^{2.5}		1256	1610	1403
10 ²		1352	1768	1525
液相溫度 T _L		1075	1154	908
ΔT（紡絲溫度-液相溫度）		110	301	412
密度 ρ	g/cm ³	2.66	2.235	2.19
楊氏模量	GPa	89	57	61
β-OH	/mm	0.59	0.56	0.56

【0075】 表 1～表 3 中記載的各試樣以如下方式製作。

【0076】 首先，以使天然原料或化學合成原料等各種玻璃原料成為合計 500 g 的方式進行秤量，使熔融後獲得的玻璃組成成為表 1～表 3 所示的玻璃組成的方式進行製備。接著，將所獲得的原料批料磨碎混合 20 分鐘。接著，將磨碎的原料批料投入至 300 cc 的

鉑銑製的坩堝內，然後在間接加熱電爐內在大氣環境中以約 $1450^{\circ}\text{C}\sim 1650^{\circ}\text{C}$ 加熱 6 小時而製成熔融玻璃。使所獲得的熔融玻璃呈碳板狀流出，以使壁厚成為 5 mm 的方式進行輥軋成形並冷卻至室溫。

【0077】 再者，關於表 2 的實施例 7、表 3 的比較例 3，按照以下的流程進行熔融，從而獲得評價用樣品。以使天然原料或化學合成原料等各種玻璃原料成為合計 300 g 的方式進行秤量，使熔融後獲得的玻璃組成成為表 2 及表 3 所示的玻璃組成的方式進行製備。關於實施例 7，在所獲得的原料批料中添加 0.135 g 的 MoO_3 。將添加有 MoO_3 的原料批料磨碎混合 20 分鐘。關於比較例 3，未添加 MoO_3 。接著，將磨碎的原料批料投入至 300 cc 的石英玻璃製坩堝內，然後在間接加熱電爐內在大氣環境中以約 $1450^{\circ}\text{C}\sim 1650^{\circ}\text{C}$ 加熱 6 小時而製成熔融玻璃。使所獲得的熔融玻璃流出至碳板上，以使壁厚成為 5 mm 的方式進行輥軋成形並冷卻至室溫。

【0078】 對所獲得的各試樣測定以下特性。

【0079】 頻率 40 GHz 下的介電常數 ϵ 及介電損耗角正切 $\tan\delta$ 以如下方式進行測定。將利用上述方法獲得的玻璃試樣加工成 30 mm×40 mm×0.15 mm 的尺寸。兩主表面利用拋光研磨進行了鏡面精加工。對所獲得的試樣進行退火處理。測定是使用 40 GHz 用的諧振器與向量分析器，並藉由分裂圓柱體 (split cylinder) 法進行。另外，測定是在室溫 (25°C) 下進行。

【0080】 再者，退火處理是使用退火爐按照以下的溫度排程進

第26頁，共 30 頁(發明說明書)

行。在退火爐內設置試樣，以 $1^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 自室溫升溫至 $580^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$ ，在 $580^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$ 下保持 30 分鐘後，以 $3^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 冷卻至 $400^{\circ}\text{C}\sim 420^{\circ}\text{C}$ ，然後在退火爐內放冷至室溫。

【0081】 透過率是以如下方式進行測定。將利用上述方法獲得的玻璃試樣加工成 $25\text{ mm}\times 30\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ 的尺寸。兩主表面利用拋光研磨進行了鏡面精加工。對於所獲得的試樣，在上述條件下進行了退火處理。測定是使用分光光度計 V-670(日本分光製造)進行。將測定波長設為 $200\text{ nm}\sim 800\text{ nm}$ ，掃描速度設為 $200\text{ nm}/\text{分鐘}$ ，採樣間距設為 1 nm ，在室溫下進行測定。再者，在表中，「%T at 300 nm」意指波長 300 nm 下的總光線透過率，「min %T 400 nm-800 nm」意指波長 $400\text{ nm}\sim 800\text{ nm}$ 下的最小總光線透過率。

【0082】 高溫黏度 $10^4\text{ dPa}\cdot\text{s}$ 下的溫度、高溫黏度 $10^3\text{ dPa}\cdot\text{s}$ 下的溫度、高溫黏度 $10^{2.5}\text{ dPa}\cdot\text{s}$ 下的溫度、及高溫黏度 $10^2\text{ dPa}\cdot\text{s}$ 下的溫度（表中分別表述為「 10^4 」、「 10^3 」、「 $10^{2.5}$ 」及「 10^2 」）的測定是將利用上述方法獲得的玻璃試樣的一部分以預先成為適當的尺寸的方式進行破碎，並將其投入至鉑製坩堝中再加熱至熔融狀態後，藉由鉑球提拉法進行測定。

【0083】 液相溫度 T_L 的測定以如下方式進行。對利用上述方法獲得的玻璃試樣進行粉碎，採集相當於密度的 10 倍的重量的、通過孔徑 $500\text{ }\mu\text{m}$ 的篩子並堆積於 $300\text{ }\mu\text{m}$ 的篩子上的粉末。將所採集的玻璃粉末填充至內尺寸為約 $120\text{ mm}\times 20\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 的鉑舟皿中，投入至具有線性的溫度梯度的電爐中 24 小時。然後，自鉑舟

第27頁，共 30 頁(發明說明書)

皿中取出玻璃，冷卻至室溫，然後利用顯微鏡觀察確定結晶析出部位。根據電爐的溫度梯度圖表計算出與結晶析出部位對應的溫度，並將該溫度設為液相溫度。

【0084】 密度 ρ 是將利用上述方法獲得的玻璃試樣切出約 10 g，藉由阿基米德法進行測定。再者，在測定前利用前述方法進行了退火處理。

【0085】 楊氏模量以如下方式進行測定。將利用上述方法獲得的玻璃試樣加工成 40 mm×20 mm×2 mm。對於所獲得的試樣的兩主表面，藉由利用水對 1200 號的氧化鋁粉進行溶解而成的研磨液進行了研磨。所述試樣在測定前藉由上述退火處理去除了應變。進而，在試樣表面以成為厚度 1500 Å 以上的方式對金進行蒸鍍。測定是使用自由共振式彈性模量測定裝置（日本泰庫瑙普拉斯（Technoplus）（股）製造的 JE-RT3）進行。

【0086】 β -OH 值是藉由以下流程進行測定。將利用上述方法獲得的玻璃試樣加工成 20 mm×30 mm×1 mm。對所獲得的試樣的兩主表面進行了鏡面研磨精加工。所述試樣在測定前藉由上述退火處理去除了應變。使用所述試樣並藉由上述方法測定 β -OH 值。

【0087】 再者，上述各特性亦可利用以下流程由所製造的玻璃纖維試樣或玻璃珠試樣製作塊狀玻璃試樣，並使用所述塊狀玻璃試樣進行測定。將玻璃纖維試樣或玻璃珠試樣投入至石英製容器中，在設定為相當於高溫黏度 10^3 dPa·s 的溫度的電爐內進行熔融。熔融時間亦取決於玻璃的重量，較佳為 15 分鐘～5 小時左右。

第28頁，共 30 頁(發明說明書)

132171.tif

當向熔融玻璃中追加試樣時，石英容器有可能會因熱衝擊而發生破損，因此試樣的投入較佳為不分成多次，而以一次進行。再者，在玻璃纖維試樣的情況下，根據需要，為了去除塗佈於表面的集束劑，較佳為在石英容器內以 $400^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$ 進行 6 小時 $\sim$ 12 小時熱處理後，投入至石英製容器中。

【0088】 確認到熔融玻璃中的泡消失後，自電爐中取出樣品並流出至碳板上，以使壁厚成為 5 mm 的方式進行輥軋成形。將所獲得的玻璃板放冷至室溫。在玻璃過於少量而無法進行輥壓成形時，亦可利用鐵板推壓流出的熔融玻璃並進行冷卻。當在測定時需要去除應變的情況下，藉由上述方法進行退火。再者，在玻璃的量少至無法流出的程度的情況下，將每個石英容器靜置於退火爐內，並進行退火。

【0089】 如表 1 及表 2 所示，實施例 1 $\sim$ 實施例 12 的玻璃在 40 GHz 下的介電常數低至 4.9 以下，介電損耗角正切低至 0.0105 以下。另外，可知，由於 300 nm 下的總光線透過率低至 63% 以下，因此容易吸收紫外線。進而可知，由於 400 nm $\sim$ 800 nm 下的最小總光線透過率為 51% 以上，因此玻璃的著色小，難以改變作為複合材料的色調。

【0090】 另一方面，如表 3 所示，比較例 1 的 B_2O_3 少，介電常數高達 6.6。比較例 2 中，由於 $\text{TiO}_2\times\text{MoO}_3$ 的值大至 3150，因此玻璃強烈著色，波長 400 nm $\sim$ 800 nm 下的最小總光線透過率為 9% 以下。比較例 3 中，由於不包含 MoO_3 、 Cr_2O_3 、Pt 及 Rh 中的任一

者，因此波長 300 nm 下的透過率高達 72%。

[產業上之可利用性]

【0091】 關於本發明的玻璃纖維，作為纖維強化樹脂成型品，除較佳用作智慧型手機、輸入板、筆記型個人電腦、可攜式音樂播放器以及可攜式遊戲機等可攜式電子機器的框體及構件以外，亦可較佳用作車載用毫米波雷達或車輛外飾構件、車輛內飾構件、車輛發動機周邊構件、電子機器框體、電子零件等毫米波段中使用的通訊用構件。

【符號說明】

【0092】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種玻璃纖維，作為玻璃組成，以質量%計含有 SiO_2 55%~80%、 Al_2O_3 0%~15%、 B_2O_3 18%~25%、 MgO 0%~4%、 CaO 0%~5%、 SrO 0%~1%、 Li_2O 0%~2%、 Na_2O 0%~3%、 K_2O 0%~3%、 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 1%~3.8%、 ZrO_2 0%~0.2%、 Fe_2O_3 0%~0.5%、 SnO_2 0%~0.5%、 TiO_2 0.01%~6%及 MoO_3 0.01~500 ppm，並且

MoO_3 、 Cr_2O_3 、Pt 及 Rh 的總量為 0.01 ppm~500 ppm，且

TiO_2 （質量%） $\times \text{MoO}_3$ （ppm）的值為 3100 以下，

$\beta\text{-OH}$ 值為 0.3/mm 以上且未滿 0.55/mm。

【請求項2】 如請求項 1 所述的玻璃纖維，其中，在壁厚 1 mm 下，波長 300 nm 下的總光線透過率為 70%以下，波長 400 nm~800 nm 下的最小總光線透過率為 50%以上。

【請求項3】 如請求項 1 或 2 所述的玻璃纖維，其中，25°C、40 GHz 下的介電常數為 6 以下，介電損耗角正切為 0.011 以下。

【請求項4】 如請求項 1 或 2 所述的玻璃纖維，其中，紡絲溫度為 1450°C以下。

【請求項5】 如請求項 1 或 2 所述的玻璃纖維，作為玻璃組成，以質量%計含有 Fe_2O_3 0%~0.15%及 Pt 0.01 ppm~100 ppm。