

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-81987  
(P2019-81987A)

(43) 公開日 令和1年5月30日(2019.5.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>DO3D</b> 15/12 (2006.01)	DO3D 15/12 A	4F072
<b>DO3D</b> 1/00 (2006.01)	DO3D 1/00 A	4G060
<b>CO8J</b> 5/24 (2006.01)	CO8J 5/24 CER	4G062
<b>HO5K</b> 1/03 (2006.01)	CO8J 5/24 CEZ	4L048
<b>CO3C</b> 25/10 (2018.01)	HO5K 1/03 610T	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-210984 (P2017-210984)  
(22) 出願日 平成29年10月31日 (2017.10.31)

(71) 出願人 000000033  
旭化成株式会社  
東京都千代田区有楽町一丁目1番2号  
(74) 代理人 100079108  
弁理士 稲葉 良幸  
(74) 代理人 100109346  
弁理士 大貫 敏史  
(74) 代理人 100117189  
弁理士 江口 昭彦  
(74) 代理人 100134120  
弁理士 内藤 和彦  
(72) 発明者 松原 央樹  
東京都千代田区神田神保町一丁目105番  
地 旭化成株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラスクロス、プリプレグ、及びプリント配線板

(57) 【要約】

【課題】 誘電率が低く、絶縁信頼性に優れるガラスクロスを提供することを目的とする。

【解決手段】 複数本のガラスフィラメントからなるガラス糸を製織してなるガラスクロスであって、前記ガラスフィラメント中、 $B_2O_3$ 組成量が15質量%~30質量%であり、 $SiO_2$ 組成量が45質量%~60質量%であり、 $P_2O_5$ 組成量が2質量%~8質量%であり、前記ガラスクロスの強熱減量値が、0.90質量%~2.0質量%である、ガラスクロス。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

複数本のガラスフィラメントからなるガラス系を製織してなるガラスクロスであって、前記ガラスフィラメント中、 $B_2O_3$ 組成量が 15 質量% ~ 30 質量%であり、 $SiO_2$ 組成量が 45 質量% ~ 60 質量%であり、 $P_2O_5$ 組成量が 2 質量% ~ 8 質量%であり、前記ガラスクロスの強熱減量値が、0.90 質量% ~ 2.0 質量%である、ガラスクロス。

## 【請求項 2】

下記式(1)で示されるシランカップリング剤で表面処理された、請求項 1 に記載のガラスクロス。



(式(1)中、Xは、アミノ基及び不飽和二重結合基の少なくともいずれかを 1 つ以上有する有機官能基であり、Yは、各々独立して、アルコキシ基であり、nは 1 以上 3 以下の整数であり、Rは、各々独立して、メチル基、エチル基、及びフェニル基からなる群より選ばれる基である。)

## 【請求項 3】

下記式(2)で示されるシランカップリング剤で表面処理された、請求項 1 に記載のガラスクロス。



(式(2)中、Xは、アミノ基及び不飽和二重結合基の少なくともいずれかを 3 つ以上有する有機官能基であり、Yは、各々独立して、アルコキシ基であり、nは 1 以上 3 以下の整数であり、Rは、各々独立して、メチル基、エチル基、及びフェニル基からなる群より選ばれる基である。)

## 【請求項 4】

下記式(3)で示されるシランカップリング剤で表面処理された、請求項 1 に記載のガラスクロス。



(式(3)中、Xは、アミノ基及び不飽和二重結合基の少なくともいずれかを 4 つ以上有する有機官能基であり、Yは、各々独立して、アルコキシ基であり、nは 1 以上 3 以下の整数であり、Rは、各々独立して、メチル基、エチル基、及びフェニル基からなる群より選ばれる基である。)

## 【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のガラスクロスと、該ガラスクロスに含浸されたマトリックス樹脂と、を含む、プリプレグ。

## 【請求項 6】

請求項 5 に記載のプリプレグを用いて作製された、プリント配線板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ガラスクロス、プリプレグ、及びプリント配線板に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

現在、スマートフォン等の情報端末の高性能化、高速通信化に伴い、使用されるプリント配線板において、低誘電率化、低誘電正接化が著しく進行している。

このプリント配線板の絶縁材料としては、ガラスクロスをエポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂(以下、「マトリックス樹脂」という。)に含浸させて得られるプリプレグを積層して加熱加圧硬化させた積層板が広く使用されている。上記の高速通信基板に使用されるマトリックス樹脂の誘電率は 3 程度であるのに対し、一般的な E ガラスクロスの誘電率は 6.7 程度であり、積層板にしたときの高い誘電率の問題が顕在化してきている。

そのため、E ガラスとは異なる組成の D ガラス、NE ガラス、L ガラス等の低誘電率ガ

10

20

30

40

50

ラスクロスが提案されている。一般的に、低誘電率化にはガラス組成中の  $\text{SiO}_2$  と  $\text{B}_2\text{O}_3$  の配合量を増やす必要がある。

【0003】

この内、 $\text{B}_2\text{O}_3$  の配合量を増やすと、ガラス溶融粘度は下がり、ガラス系を生産し易くなる。また、ガラス溶融粘度が下がることにより、ガラス系をひく際に生じるガラス系内の気泡（以下、「中空系」という。）の量は少なくなる。この中空系は、基板の絶縁信頼性劣化に大きく影響する重要な品質である。

一方、 $\text{B}_2\text{O}_3$  の配合量を増やすと、ガラスの吸湿量が増えるという問題が生じる。ガラスの吸湿量は、基板の絶縁信頼性劣化に極めて大きく影響する因子であり、上記中空系の量の低減を考慮しても基板の絶縁信頼性低下に対する影響が大きい。この課題に対し、ガラスクロスに、表面処理剤を 0.25% 以上付着させる方法等が開示されている（例えば、特許文献 1 参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】国際公開第 2016/175248 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、次世代 5G 通信化等に伴い、基板、樹脂、及びガラスクロスにはさらなる低誘電率化が求められている。また、樹脂とガラスクロスが低誘電率化することに伴う接着性の低下、及び絶縁信頼性の低下を改善する必要がある。

本発明は、上記問題点を鑑みてなされたものであり、誘電率が低く、絶縁信頼性に優れたガラスクロスを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、前記課題を解決するために検討した結果、ガラスクロスを構成するガラスフィラメントが、所定の、 $\text{B}_2\text{O}_3$  組成量、 $\text{SiO}_2$  組成量、及び  $\text{P}_2\text{O}_5$  組成量を有し、且つガラスクロスの強熱減量値が所定の範囲であるガラスクロスは、誘電率が低く、絶縁信頼性に優れることを見出し、本発明の完成に至った。

すなわち本発明は、以下のとおりである。

【0007】

[ 1 ]

複数本のガラスフィラメントからなるガラス系を製織してなるガラスクロスであって、前記ガラスフィラメント中、 $\text{B}_2\text{O}_3$  組成量が 15 質量% ~ 30 質量% であり、 $\text{SiO}_2$  組成量が 45 質量% ~ 60 質量% であり、 $\text{P}_2\text{O}_5$  組成量が 2 質量% ~ 8 質量% であり、前記ガラスクロスの強熱減量値が、0.90 質量% ~ 2.0 質量% である、ガラスクロス。

[ 2 ]

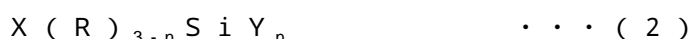
下記式 ( 1 ) で示されるシランカップリング剤で表面処理された、[ 1 ] に記載のガラスクロス。



( 式 ( 1 ) 中、X は、アミノ基及び不飽和二重結合基の少なくともいずれかを 1 つ以上有する有機官能基であり、Y は、各々独立して、アルコキシ基であり、n は 1 以上 3 以下の整数であり、R は、各々独立して、メチル基、エチル基、及びフェニル基からなる群より選ばれる基である。)

[ 3 ]

下記式 ( 2 ) で示されるシランカップリング剤で表面処理された、[ 1 ] に記載のガラスクロス。



10

20

30

40

50

(式(2)中、Xは、アミノ基及び不飽和二重結合基の少なくともいずれかを3つ以上有する有機官能基であり、Yは、各々独立して、アルコキシ基であり、nは1以上3以下の整数であり、Rは、各々独立して、メチル基、エチル基、及びフェニル基からなる群より選ばれる基である。)

[4]

下記式(3)で示されるシランカップリング剤で表面処理された、[1]に記載のガラスクロス。



(式(3)中、Xは、アミノ基及び不飽和二重結合基の少なくともいずれかを4つ以上有する有機官能基であり、Yは、各々独立して、アルコキシ基であり、nは1以上3以下の整数であり、Rは、各々独立して、メチル基、エチル基、及びフェニル基からなる群より選ばれる基である。)

10

[5]

[1]~[4]のいずれかに記載のガラスクロスと、該ガラスクロスに含浸されたマトリックス樹脂と、を含む、プリプレグ。

[6]

[5]に記載のプリプレグを用いて作製された、プリント配線板。

【発明の効果】

【0008】

本発明のガラスクロスを用いることにより、低誘電率、且つ絶縁信頼性に優れる、プリプレグ、及びプリント配線板を作製することができる。

20

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、本発明の実施の形態(以下、「本実施形態」という。)について詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。

【0010】

〔ガラスクロス〕

本実施形態のガラスクロスは、複数本のガラスフィラメントからなるガラス糸を製織してなるガラスクロスである。

30

前記ガラスフィラメント中、 $B_2O_3$ 組成量は15質量%~30質量%であり、 $SiO_2$ 組成量は45質量%~60質量%であり、 $P_2O_5$ 組成量は2質量%~8質量%である。

また、本実施形態のガラスクロスの強熱減量値は、0.90質量%~2.0質量%である。

本実施形態のガラスクロスを用いることにより、一般的なEガラス、Dガラス、NEガラス、及びLガラス組成のガラスクロスを用いて得られた積層板に比べ、誘電率がより低下する。

【0011】

ガラスフィラメント中、 $B_2O_3$ 組成量は、15質量%~30質量%であり、好ましくは20質量%~27質量%であり、より好ましくは21質量%~25質量%である。

40

$B_2O_3$ 組成量が15質量%以上であることにより、ガラス熔融粘度が下がり、ガラス糸を引き易くなるため、ガラスクロスの中空糸品質を安定化できる。また、 $B_2O_3$ 組成量が30質量%以下であることにより、表面処理を施した場合において、耐吸湿性がより向上する。

【0012】

ガラスフィラメント中、 $SiO_2$ 組成量は、45質量%~60質量%であり、好ましくは47質量%~58質量%であり、より好ましくは50質量%~55質量%である。

$SiO_2$ 組成量が45%以上であることにより、得られる積層板の誘電率が低くなる。また、 $SiO_2$ 組成量が60%以下であることにより、得られる積層板のドリル加工性がより向上する。

50

## 【 0 0 1 3 】

ガラスフィラメント中、 $P_2O_5$ 組成量は、2質量%～8質量%であり、好ましくは3質量%～7質量%であり、より好ましくは3質量%～6質量%である。

$P_2O_5$ 組成量が2質量%以上であることにより、ガラスクロスさらなる低誘電率化ができる。また、 $P_2O_5$ 組成量が8質量%以下であることにより、表面処理を施した場合において、耐熱性がより向上する。

## 【 0 0 1 4 】

本実施形態のガラスクロス、及び当該ガラスクロスを構成するガラスフィラメントにおける各成分の組成は、各成分の原料仕込み比により調整することができる。また、各成分の組成量は、公知の分析方法によって、例えば、蛍光X線分析/プラズマ発光分析等の組合せ評価によって求めることができる。

10

## 【 0 0 1 5 】

また、ガラスフィラメントは、 $B_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $P_2O_5$ の他、その他の成分を有していてもよい。その他の成分としては、特に限定されないが、例えば、 $Al_2O_3$ 、 $CaO$ 、 $MgO$ 等が挙げられる。

ガラスフィラメント中、 $Al_2O_3$ 組成量は、好ましくは10質量%～20質量%であり、より好ましくは13質量%～19質量%である。 $Al_2O_3$ 組成量が上記範囲内であることにより、糸の生産性がより向上する傾向にある。

ガラスフィラメント中、 $CaO$ 組成量は、好ましくは0質量%～8質量%であり、より好ましくは1質量%～8質量%である。 $CaO$ 組成量が上記範囲内であることにより、糸の生産性がより向上する傾向にある。

20

ガラスフィラメント中、 $MgO$ 組成量は、好ましくは0質量%～5質量%であり、より好ましくは1質量%～5質量%である。 $MgO$ 組成量が上記範囲内であることにより、糸の生産性がより向上する傾向にある。

本実施形態におけるガラスフィラメントの組成は、 $B_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $P_2O_5$ 、及び上述したその他の成分を合計して100質量%となることが好ましい。

## 【 0 0 1 6 】

ガラスフィラメントの平均フィラメント径は、好ましくは2.5 $\mu m$ ～9.0 $\mu m$ であり、より好ましくは3.5 $\mu m$ ～7.0 $\mu m$ である。ガラスフィラメントの平均フィラメント径が上記範囲内であることにより、得られる積層板を、メカニカルドリルや炭酸ガスレーザ、UV-YAGレーザにより加工する際、加工性がより向上する傾向にある。

30

ガラスクロスを構成する経系及び緯系の打ち込み密度は、好ましくは10本/inch～120本/inchであり、より好ましくは40本/inch～100本/inchである。

また、ガラスクロスの布重量(目付け)は、好ましくは8g/m<sup>2</sup>～250g/m<sup>2</sup>であり、より好ましくは8g/m<sup>2</sup>～100g/m<sup>2</sup>である。

さらにまた、表面処理剤で処理される前のガラスクロスの厚さは、好ましくは7 $\mu m$ ～100 $\mu m$ である。

## 【 0 0 1 7 】

ガラスクロスの織り構造については、特に限定されないが、例えば、平織り、ななこ織り、朱子織り、綾織り、等の織り構造が挙げられる。このなかでも、平織り構造が好ましい。

40

## 【 0 0 1 8 】

本実施形態のガラスクロス、及び当該ガラスクロスを構成するガラスフィラメントは、表面処理剤で処理されたものである。

表面処理剤としては、特に限定されないが、例えば、シランカップリング剤が好適に挙げられる。ガラスクロスの表面処理剤による処理量は、以下の強熱減量値で見積もることができる。

## 【 0 0 1 9 】

ガラスクロスの強熱減量値は、0.90質量%～2.0質量%であり、好ましくは0.

50

9.5質量%～1.8質量%であり、より好ましくは0.95質量%～1.5質量%である。

ガラスクロスが強熱減量値が0.90質量%以上であることにより、積層板を製造する際に、十分なマトリックス樹脂との接着性が得られ、また、耐吸湿性がより向上する。また、ガラスクロスが強熱減量値が2.0質量%以下であることにより、ガラスクロスへの樹脂浸透性がより向上する。

ここで言う「強熱減量値」とは、JIS R 3420に記載されている方法に従って測定することができる。すなわち、まずガラスクロスを105 ± 5 の乾燥機の中に入れ、少なくとも30分間乾燥する。乾燥後、ガラスクロス desidicator に移し、室温まで放冷する。放冷後、ガラスクロス を 0.1 mg 以下の単位で量る。次に、ガラスクロス を マッフル炉で 625 ± 20、又は 500 ~ 600 で選んだ温度で加熱する。625 ± 20 の場合、10分間以上、500 ~ 600 で選んだ温度の場合、1時間以上で加熱する。マッフル炉で加熱後、ガラスクロス を desidicator に移し、室温まで放冷する。放冷後、ガラスクロス を 0.1 mg 以下の単位で量る。以上の測定方法で求める強熱減量値により、ガラスクロスの表面処理剤による処理量を定義する。

#### 【0020】

本実施形態においては、具体的には、以下の方法にしたがって強熱減量値を算出することができる。

まずガラスクロス を 110 の乾燥機の中に入れ、60分間乾燥する。乾燥後、ガラスクロス を desidicator に移し、20分間置き、室温まで放冷する。放冷後、ガラスクロス を 0.1 mg 以下の単位で量る。次に、ガラスクロス を マッフル炉で 625、20分間加熱する。マッフル炉で加熱後、ガラスクロス を desidicator に移し、20分間置き、室温まで放冷する。放冷後、ガラスクロス を 0.1 mg 以下の単位で量る。以上の測定方法で求める強熱減量値により、ガラスクロスのシランカップリング剤処理量を定義する。

#### 【0021】

本実施形態における強熱減量値を0.90質量%～2.0質量%にする方法としては、例えば、表面処理する前のガラスクロス を表面処理剤によって処理する際に、表面処理液中の表面処理剤の濃度を調整する方法、ガラスクロス を表面処理液に浸漬する時間及び/又はスクイズロール等での絞り圧力により調整する方法、表面処理剤のガラスクロスへの加熱固着方法、処理剤によって処理した後のガラスクロス を高圧スプレー水等によって洗浄する方法等が挙げられる。これらの方法は、1種のみを用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0022】

表面処理剤の一つであるシランカップリング剤としては、特に限定されないが、例えば、下記の式(1)で示されるシランカップリング剤を使用することが好ましい。式(1)で示されるシランカップリング剤を用いることにより、耐吸湿性がより向上する傾向にある。なお、ガラスクロスの製造方法においては、ガラスクロスにシランカップリング剤を塗布する際には、シランカップリング剤を溶媒に溶解、又は分散させた処理液(以下、単に「処理液」という。)で処理する方法が好ましい。

#### 【0023】



#### 【0024】

式(1)中、Xは、アミノ基及び不飽和二重結合基の少なくともいずれかを1つ以上有する有機官能基であり、Yは、各々独立して、アルコキシ基であり、nは1以上3以下の整数であり、Rは、各々独立して、メチル基、エチル基、及びフェニル基からなる群より選ばれる基である。

Xは、アミノ基及び不飽和二重結合基の少なくともいずれかを3つ以上有する有機官能基であることがより好ましく、アミノ基及び不飽和二重結合基の少なくともいずれかを4つ以上有する有機官能基であることがさらに好ましい。Xがこのような官能基であることにより、耐吸湿性がより向上する傾向にある。

10

20

30

40

50

式(1)におけるXが、アミノ基及び不飽和二重結合基の少なくともいずれかを3つ以上有する有機官能基である場合のシランカップリング剤を、式(2)で示されるシランカップリング剤ともいう。

式(1)におけるXが、アミノ基及び不飽和二重結合基の少なくともいずれかを4つ以上有する有機官能基である場合のシランカップリング剤を、式(3)で示されるシランカップリング剤ともいう。

【0025】

本実施形態における式(1)～(3)中のアミノ基は、第一級アミンの基(-NH<sub>2</sub>)、第二級アミンの基(-NH-)、第三級アミンの基(-N<)であってもよく、これら第一級～第三級のアミンの基のいずれも包含する。

10

【0026】

上記のアルコキシ基としては、何れの形態も使用できるが、ガラスクロスへの安定処理化のためには、炭素数5以下のアルコキシ基が好ましい。

【0027】

具体的に使用できるシランカップリング剤としては、特に限定されないが、例えば、N-(N-ビニルベンジルアミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシシラン及びその塩酸塩、N-(N-ビニルベンジルアミノエチル)-アミノプロピルメチルジメトキシシラン及びその塩酸塩、N-(N-ジ(ビニルベンジル)アミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシシラン及びその塩酸塩、N-(N-ジ(ビニルベンジル)アミノエチル)-N-(N-ビニルベンジル)-アミノプロピルトリメトキシシラン及びその塩酸塩、アミノプロピルトリメトキシシラン、(アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の公知の単体、又はこれらの混合物が挙げられる。

20

シランカップリング剤を溶解又は分散させる溶媒としては、水、又は有機溶媒の何れも使用できるが、安全性、地球環境保護の観点から、水を主溶媒とすることが好ましい。水を主溶媒とした処理液を得る方法としては、シランカップリング剤を直接水に投入する方法、シランカップリング剤を水溶性有機溶媒に溶解させて有機溶媒溶液とした後に該有機溶媒溶液を水に投入する方法、の何れかの方法が好ましい。

また、シランカップリング剤の処理液中での水分散性、安定性を向上させるために、界面活性剤を併用することも可能である。

30

【0028】

〔ガラスクロスの製造方法〕

本実施形態のガラスクロスの製造方法は、特に限定されないが、例えば、濃度0.10質量%～3.0質量%の処理液によってほぼ完全にガラスフィラメントの表面をシランカップリング剤で覆う被覆工程と、加熱乾燥によりシランカップリング剤をガラスフィラメントの表面に固着させる固着工程と、ガラスフィラメントの表面に固着したシランカップリング剤の少なくとも一部を高圧スプレー水等により洗浄することにより、強熱減量値が0.90質量%～2.0質量%の範囲になるように、シランカップリング剤の付着量を調整する調製工程と、を有する方法が挙げられる。

40

【0029】

上記製造方法により、ガラス糸を構成するガラスフィラメント1本1本の表面全体に、ほぼ完全、かつ均一にシランカップリング剤層を形成することができると考えられる。

処理液をガラスクロスに塗布する方法としては、(ア)処理液をバスに溜め、ガラスクロスを浸漬、通過させる方法(以下、「浸漬法」という。)、(イ)ロールコーター、ダイコーター、又はグラビアコーター等で処理液をガラスクロスに直接塗布する方法、等が可能である。上記(ア)の浸漬法にて塗布する場合は、ガラスクロスの処理液への浸漬時間を0.5秒以上、1分以下に選定することが好ましい。

また、ガラスクロスに処理液を塗布した後、溶媒を加熱乾燥させる方法としては、熱風、電磁波等公知の方法が挙げられる。

50

加熱乾燥温度は、シランカップリング剤とガラスとの反応が十分に行われるように、90以上が好ましく、100以上であればより好ましい。また、シランカップリング剤が有する有機官能基の劣化を防ぐために、300以下が好ましく、200以下であればより好ましい。

#### 【0030】

##### 〔プリプレグ〕

本実施形態のプリプレグは、上記ガラスクロスと、該ガラスクロスに含侵されたマトリックス樹脂と、を含む。これにより、誘電率が低く、中空系の減少による絶縁信頼性の向上と耐吸湿性の向上による絶縁信頼性の向上が図られたプリプレグを提供することができる。

10

#### 【0031】

マトリックス樹脂としては、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂の何れも使用可能である。

熱硬化性樹脂としては、a) エポキシ基を有する化合物と、エポキシ基と反応するアミノ基、フェノール基、酸無水物基、ヒドラジド基、イソシアネート基、シアネート基、水酸基等を有する化合物を、無触媒、又は、イミダゾール化合物、3級アミン化合物、尿素化合物、燐化合物等の反応触媒能を持つ触媒を添加して、反応させて硬化させるエポキシ樹脂、b) アリル基、メタクリル基、アクリル基を有する化合物を、熱分解型触媒、又は光分解型触媒を反応開始剤として使用して、硬化させるラジカル重合型硬化樹脂、c) シアネート基を有する化合物とマレイミド基を有する化合物を反応させて硬化させるマレイミドトリアジン樹脂、d) マレイミド化合物とアミン化合物を反応させて硬化させる熱硬化性ポリイミド樹脂、e) ベンゾオキサジン環を有する化合物を加熱重合により架橋硬化させるベンゾオキサジン樹脂等が例示される。

20

また、熱可塑性樹脂としては、ポリフェニレンエーテル、変性ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンサルファイド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、芳香族ポリアミド、ポリエーテルエーテルケトン、熱可塑性ポリイミド、不溶性ポリイミド、ポリアミドイミド、フッ素樹脂等が例示される。また、熱硬化性樹脂と、熱可塑性樹脂を併用してもよい。

#### 【0032】

##### 〔プリント配線板〕

本実施形態のプリント配線板は、上記プリプレグを用いて作製されたものである。これにより、誘電率が低く、絶縁信頼性に優れたプリント配線板を提供することができる。

30

#### 【実施例】

#### 【0033】

次に、本発明を実施例、比較例によって本発明をさらに詳細に説明する。本発明は、以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

なお、いずれの実施例、及び比較例においても、強熱減量値は、処理液中の表面処理剤の濃度を0.10質量%~3.0質量%の範囲に適宜調整し、ガラスクロスを表面処理液に浸漬する時間及び/又はスクイズロール等での絞り圧力を適宜調整し、加熱乾燥によりシランカップリング剤をガラスフィラメントの表面に固着させる固着工程と、ガラスフィラメントの表面に固着したシランカップリング剤を高圧水開繊によって洗浄することによって、調整した。

40

#### 【0034】

##### (実施例1)

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が16質量%、SiO<sub>2</sub>が59質量%、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が4質量%のガラスクロス(スタイル1078:平均フィラメント径5μm、経系の打ち込み密度54本/inch、緯系の打ち込み密度54本/inch、厚さ46μm)を、N- - (N-ビニルベンジルアミノエチル) - - アミノプロピルトリメトキシシランの塩酸塩(東レダウコーニング株式会社製;Z6032)、を水に分散させた処理液に浸漬し、加熱乾燥した。次にスプレーで高圧水開繊を実施し、加熱乾燥してガラスクロスを得た。シランカップリング剤の強熱減量値は0.95質量%であった。

50

## 【0035】

## (実施例2)

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が25質量%、SiO<sub>2</sub>が52質量%、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が4質量%のガラスクロス(スタイル1078:平均フィラメント径5μm、経系の打ち込み密度54本/inch、緯系の打ち込み密度54本/inch、厚さ46μm)を、N- (N-ビニルベンジルアミノエチル)- -アミノプロピルトリメトキシシランの塩酸塩(東レダウコーニング株式会社製;Z6032)、を水に分散させた処理液に浸漬し、加熱乾燥した。次にスプレーで高圧水開織を実施し、加熱乾燥してガラスクロスを得た。シランカップリング剤の強熱減量値は0.96質量%であった。

## 【0036】

## (実施例3)

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が29質量%、SiO<sub>2</sub>が50質量%、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が4質量%のガラスクロス(スタイル1078:平均フィラメント径5μm、経系の打ち込み密度54本/inch、緯系の打ち込み密度54本/inch、厚さ46μm)を、N- (N-ビニルベンジルアミノエチル)- -アミノプロピルトリメトキシシランの塩酸塩(東レダウコーニング株式会社製;Z6032)、を水に分散させた処理液に浸漬し、加熱乾燥した。次にスプレーで高圧水開織を実施し、加熱乾燥してガラスクロスを得た。シランカップリング剤の強熱減量値は0.99質量%であった。

## 【0037】

## (実施例4)

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が25質量%、SiO<sub>2</sub>が52質量%、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が7質量%のガラスクロス(スタイル1078:平均フィラメント径5μm、経系の打ち込み密度54本/inch、緯系の打ち込み密度54本/inch、厚さ46μm)を、N- (N-ビニルベンジルアミノエチル)- -アミノプロピルトリメトキシシランの塩酸塩(東レダウコーニング株式会社製;Z6032)、を水に分散させた処理液に浸漬し、加熱乾燥した。次にスプレーで高圧水開織を実施し、加熱乾燥してガラスクロスを得た。シランカップリング剤の強熱減量値は1.3質量%であった。

## 【0038】

## (実施例5)

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が25質量%、SiO<sub>2</sub>が52質量%、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が4質量%のガラスクロス(スタイル1078:平均フィラメント径5μm、経系の打ち込み密度54本/inch、緯系の打ち込み密度54本/inch、厚さ46μm)を、N- (N-ビニルベンジルアミノエチル)- -アミノプロピルトリメトキシシランの塩酸塩(東レダウコーニング株式会社製;Z6032)、を水に分散させた処理液に浸漬し、加熱乾燥した。次にスプレーで高圧水開織を実施し、加熱乾燥してガラスクロスを得た。シランカップリング剤の強熱減量値は1.3質量%であった。

## 【0039】

## (実施例6)

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が25質量%、SiO<sub>2</sub>が52質量%、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が4質量%のガラスクロス(スタイル1078:平均フィラメント径5μm、経系の打ち込み密度54本/inch、緯系の打ち込み密度54本/inch、厚さ46μm)を、(アミノプロピル)トリエトキシシラン(東レダウコーニング株式会社製;Z6011)、を水に分散させた処理液に浸漬し、加熱乾燥した。次にスプレーで高圧水開織を実施し、加熱乾燥してガラスクロスを得た。シランカップリング剤の強熱減量値は0.91質量%であった。

## 【0040】

## (実施例7)

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が25質量%、SiO<sub>2</sub>が52質量%、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が4質量%のガラスクロス(スタイル1078:平均フィラメント径5μm、経系の打ち込み密度54本/inch、緯系の打ち込み密度54本/inch、厚さ46μm)を、(アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン(東レダウコーニング株式会社製;Z6020)、を水に分散させた

10

20

30

40

50

処理液に浸漬し、加熱乾燥した。次にスプレーで高圧水開織を実施し、加熱乾燥してガラスクロスを得た。シランカップリング剤の強熱減量値は0.92質量%であった。

【0041】

(比較例1)

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が1.4質量%、SiO<sub>2</sub>が6.1質量%、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が4質量%のガラスクロス(スタイル1078:平均フィラメント径5μm、経系の打ち込み密度54本/inch、緯系の打ち込み密度54本/inch、厚さ46μm)を、N-(N-ビニルベンジルアミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシシランの塩酸塩(東レダウコーニング株式会社製;Z6032)、を水に分散させた処理液に浸漬し、加熱乾燥した。次にスプレーで高圧水開織を実施し、加熱乾燥してガラスクロスを得た。シランカップリング剤の強熱減量値は0.90質量%であった。

10

【0042】

(比較例2)

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が3.1質量%、SiO<sub>2</sub>が4.4質量%、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が4質量%のガラスクロス(スタイル1078:平均フィラメント径5μm、経系の打ち込み密度54本/inch、緯系の打ち込み密度54本/inch、厚さ46μm)を、N-(N-ビニルベンジルアミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシシランの塩酸塩(東レダウコーニング株式会社製;Z6032)、を水に分散させた処理液に浸漬し、加熱乾燥した。次にスプレーで高圧水開織を実施し、加熱乾燥してガラスクロスを得た。シランカップリング剤の強熱減量値は0.93質量%であった。

20

【0043】

(比較例3)

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が2.5質量%、SiO<sub>2</sub>が5.2質量%、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が4質量%のガラスクロス(スタイル1078:平均フィラメント径5μm、経系の打ち込み密度54本/inch、緯系の打ち込み密度54本/inch、厚さ46μm)を、N-(N-ビニルベンジルアミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシシランの塩酸塩(東レダウコーニング株式会社製;Z6032)、を水に分散させた処理液に浸漬し、加熱乾燥した。次にスプレーで高圧水開織を実施し、加熱乾燥してガラスクロスを得た。シランカップリング剤の強熱減量値は0.80質量%であった。

30

【0044】

(比較例4)

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が2.5質量%、SiO<sub>2</sub>が5.2質量%、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が4質量%のガラスクロス(スタイル1078:平均フィラメント径5μm、経系の打ち込み密度54本/inch、緯系の打ち込み密度54本/inch、厚さ46μm)を、N-(N-ビニルベンジルアミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシシランの塩酸塩(東レダウコーニング株式会社製;Z6032)、を水に分散させた処理液に浸漬し、加熱乾燥した。次にスプレーで高圧水開織を実施し、加熱乾燥してガラスクロスを得た。シランカップリング剤の強熱減量値は2.1質量%であった。

40

【0045】

(比較例5)

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が2.5質量%、SiO<sub>2</sub>が5.2質量%、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が9質量%のガラスクロス(スタイル1078:平均フィラメント径5μm、経系の打ち込み密度54本/inch、緯系の打ち込み密度54本/inch、厚さ46μm)を、N-(N-ビニルベンジルアミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシシランの塩酸塩(東レダウコーニング株式会社製;Z6032)、を水に分散させた処理液に浸漬し、加熱乾燥した。次にスプレーで高圧水開織を実施し、加熱乾燥してガラスクロスを得た。シランカップリング剤の強熱減量値は1.3質量%であった。

50

【0046】

(比較例6)

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が7質量%、SiO<sub>2</sub>が5.4質量%のEガラスクロス(スタイル1078:平均

フィラメント径  $5 \mu\text{m}$ 、経系の打ち込み密度  $54 \text{本}/\text{inch}$ 、緯系の打ち込み密度  $54 \text{本}/\text{inch}$ 、厚さ  $46 \mu\text{m}$ ) を、N - - (N - ビニルベンジルアミノエチル) - - アミノプロピルトリメトキシシランの塩酸塩 (東レダウコーニング株式会社製; Z6032)、を水に分散させた処理液に浸漬し、加熱乾燥した。次にスプレーで高圧水開繊を実施し、加熱乾燥してガラスクロスを得た。シランカップリング剤の強熱減量値は  $0.24 \text{質量}\%$  であった。

#### 【0047】

##### < 強熱減量値の評価方法 >

JIS R 3420 に記載されている方法に従って強熱減量値を測定した。具体的には、ガラスクロス  $110$  の乾燥機の中に入れ、 $60$  分間乾燥した。乾燥後、ガラスクロス  $10$  をデシケータに移し、 $20$  分間置き、室温まで放冷した。放冷後、ガラスクロス  $0.1 \text{mg}$  以下の単位で量った。次に、ガラスクロスをマッフル炉で  $625$ 、 $20$  分間加熱した。マッフル炉で加熱後、ガラスクロス  $10$  をデシケータに移し、 $20$  分間置き、室温まで放冷した。放冷後、ガラスクロス  $0.1 \text{mg}$  以下の単位で量った。マッフル炉の加熱前後の重量変化を測定して、処理剤付着量として強熱減量値を計算した。

10

#### 【0048】

##### < 積層板の作製方法 >

上述の実施例及び比較例で得たガラスクロスに、エポキシ樹脂ワニス (低臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂  $40 \text{質量部}$ 、o - クレゾール型ノボラックエポキシ樹脂  $10 \text{質量部}$ 、ジメチルホルムアミド  $50 \text{質量部}$ 、ジシアンジアミド  $1 \text{質量部}$ 、及び 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール  $0.1 \text{質量部}$  の混合物) を含浸させ、 $160$  で  $2$  分間乾燥後プリプレグを得た。このプリプレグを重ね、さらに上下に厚さ  $12 \mu\text{m}$  の銅箔を重ね、 $175$ 、 $40 \text{kg}/\text{cm}^2$  で  $60$  分間加熱加圧して積層板を得た。

20

#### 【0049】

##### < 積層板の誘電率の評価方法 >

上記のようにして厚さ  $1 \text{mm}$  となるように積層板を作製し、銅箔を除去して誘電率評価のための試料を得た。得られた試料の周波数  $1 \text{GHz}$  における誘電率を、インピーダンスアナライザー (Agilent Technologies 社製) を用いて測定した。

#### 【0050】

##### < 積層板の吸水率、耐熱性の評価方法 >

上記のようにして厚さ  $0.4 \text{mm}$  となるように積層板を作製し、銅箔を除去して吸水性評価のための試料を得た。得られた試料を  $120$  で  $60$  分加熱し、デシケータで室温まで放冷し、電子天秤で重量を測定した。次に、プレッシャーコッカー容器で  $121$   $50$   $0$  時間加熱吸水させ、水中で室温まで放冷した後、表面の水分を除去して、電子天秤で重量を測定した。加熱吸水前後の重量変化から、積層板の吸水率を求めた。さらに、吸水後の積層板を、 $288$  のハンダ浴に  $20$  秒浸漬し、積層板のクラックの有無を目視確認した。表 1 中、耐熱性について、クラックが無かったときを  $\circ$ 、クラックがあったときを  $\times$  として表す。クラックが無かったことは、耐熱性に優れることを指す。

30

#### 【0051】

##### < 積層板の接着性の評価方法 >

上記のようにして厚さ  $0.4 \text{mm}$  となるように積層板を作製し、層間中央部をオートグラフで引き剥がし、接着強度 ( $\text{kN}/\text{m}$ ) を求めた。

40

#### 【0052】

##### < 積層板の絶縁信頼性の評価方法 >

上記のようにして厚さ  $0.4 \text{mm}$  となるように積層板を作製し、積層板の両面の銅箔上に、 $0.15 \text{mm}$  間隔のスルーホールを配する配線パターンを作製して絶縁信頼性評価の試料を得た。得られた試料に対して温度  $120$  湿度  $85\% \text{RH}$  の雰囲気下で  $10 \text{V}$  の電圧をかけ、抵抗値の変化を測定した。この際、試験開始後  $500$  時間以内に抵抗が  $1 \text{M}$  未満になった場合を絶縁不良としてカウントした。 $10$  枚の試料について同様の測定を行い、 $10$  枚中絶縁不良とならなかったサンプルの割合を算出した。

50

## 【 0 0 5 3 】

実施例 1 ~ 7 と比較例 1 ~ 6 で示した積層板の誘電率、吸水率、耐熱性、接着性、絶縁信頼性評価結果を表 1 にまとめた。

## 【 0 0 5 4 】

【表 1】

	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	強熱減 量 値 質量%	誘電率	吸水率 質量%	耐熱性	接着性 kN/m	絶縁信 頼性 %
実施例 1	16	59	4	0.95	4.0	1.1	○	2.0	90
実施例 2	25	52	4	0.96	4.0	1.3	○	1.9	100
実施例 3	29	50	4	0.99	3.9	1.4	○	1.7	90
実施例 4	25	52	7	1.3	3.9	1.4	○	1.7	90
実施例 5	25	52	4	1.3	4.0	1.2	○	2.0	100
実施例 6	25	52	4	0.91	4.0	1.5	○	1.8	90
実施例 7	25	52	4	0.92	4.0	1.4	○	1.9	90
比較例 1	14	61	4	0.90	3.9	1.1	○	2.0	0
比較例 2	31	44	4	0.93	3.9	2.0	×	1.5	0
比較例 3	25	52	4	0.80	4.0	2.0	×	1.3	0
比較例 4	25	52	4	2.1	4.0	1.5	○	1.9	0
比較例 5	25	52	9	1.3	3.9	2.1	×	1.2	0
比較例 6	7	54	0	0.24	5.4	1.1	○	2.0	100

## 【 0 0 5 5 】

実施例 1 ~ 7 のガラスクロスは、低誘電率で、吸水率、耐熱性、接着性、絶縁信頼性に非常に優れていることが分かった。

## 【産業上の利用可能性】

## 【 0 0 5 6 】

本発明のガラスクロスは、電子、及び電気分野で使用されるプリント配線板に用いられる基材として産業上の利用可能性を有する。

10

20

30

40

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
**C 0 3 C 13/00 (2006.01)** C 0 3 C 25/02 Q  
 C 0 3 C 13/00

(72)発明者 杉村 昌治

東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 旭化成株式会社内

(72)発明者 立花 信一郎

東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 旭化成株式会社内

Fターム(参考) 4F072 AA07 AA08 AB09 AB28 AC06 AD28 AG03 AL13  
 4G060 AA01 AB00 AC07 AD22 BA05 BC07 BD08 CB33  
 4G062 AA05 BB05 CC01 DA05 DA06 DB01 DC04 DC05 DD03 DE01  
 DF01 EA01 EA10 EB01 EC01 ED01 EE01 EF01 EG01 FA01  
 FA10 FB01 FC01 FD01 FE01 FF01 FG01 FH01 FJ01 FK01  
 FL01 GA01 GA10 GB01 GC01 GD01 GE01 HH01 HH03 HH05  
 HH07 HH09 HH11 HH13 HH15 HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ05  
 JJ07 JJ10 KK01 KK03 KK05 KK07 KK10 MM28 MM40 NN26  
 NN40  
 4L048 AA03 AA46 AB07 BA02 CA00 DA43 EB00