

(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
2016 年 11 月 3 日(03.11.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/175248 A1

- (51) 国際特許分類:
D03D 15/12 (2006.01) *D06M 13/513* (2006.01)
C03C 13/00 (2006.01) *H05K 1/03* (2006.01)
C03C 25/10 (2006.01) *D06M 101/00* (2006.01)
C08J 5/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/063225
- (22) 国際出願日: 2016 年 4 月 27 日(27.04.2016)
- (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 2015-090518 2015 年 4 月 27 日(27.04.2015) JP
特願 2015-140410 2015 年 7 月 14 日(14.07.2015) JP
特願 2016-001188 2016 年 1 月 6 日(06.01.2016) JP
- (71) 出願人: 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KAKI BUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目 1 〇 5 番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 中西 憲一 (NAKANISHI, Kenichi); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目 1 〇 5 番地 Tokyo (JP). 立花 信一郎 (TACHIBANA, Shinichiro); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目 1 〇 5 番地 Tokyo (JP). 染矢 誠 (SOMEYA, Makoto); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目 1 〇 5 番地 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 稲葉 良幸, 外 (INABA, Yoshiyuki et al.); 〒1066123 東京都港区六本木 6-10-1 六本木ヒルズ森タワー 23 階 TMI 総合法律事務所 Tokyo (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: GLASS CLOTH

(54) 発明の名称: ガラスクロス

(57) Abstract: A glass cloth which is produced by weaving a glass yarn formed from a plurality of glass filaments, and wherein: the amount of B₂O₃ composition is from 20% by mass to 30% by mass and the amount of SiO₂ composition is from 50% by mass to 60% by mass in the glass filaments; and the loss on ignition value of the glass cloth is from 0.25% by mass to 1.0% by mass.

(57) 要約: 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、B₂O₃組成量が20質量%~30質量%であり、SiO₂組成量が50質量%~60質量%であり、前記ガラスクロスの強熱減量値が、0.25質量%~1.0質量%である、ガラスクロス。



WO 2016/175248 A1

明 細 書

発明の名称： ガラスクロス

技術分野

[0001] 本発明はガラスクロスに関する。

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。

[0003] このプリント配線板の絶縁材料としては、ガラスクロスの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、積層板時の高い誘電率の問題が顕在化してきている。

[0004] 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 SiO_2 と B_2O_3 の配合量を増やす必要がある。

[0005] この内、 B_2O_3 の配合量を増やすと、ガラス熔融粘度は下がり、ガラス糸を生産し易くなる。また、ガラス熔融粘度が下がることにより、ガラス糸をひく際に生じるガラス糸内の気泡（以下、「中空糸」という。）の量は少なくなる。この中空糸は、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。

[0006] しかしながら、 B_2O_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、上記中空糸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。そのため、これまで、プリント配線板用ガラスクロスに実際に応用されたガラス組成は、 B_2O_3 配合量が20%以下となる

ものがほとんどであった（例えば、特許文献 1 参照）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開昭 6 3 - 2 8 3 1 号公報

特許文献2：第 4 2 6 9 1 9 4 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかし、 B_2O_3 配合量が 20% 以下の場合、中空糸の量が大きくなることに起因する絶縁信頼性の低下と、高誘電率化が生じるという問題がある。そのため、低誘電率化、中空糸の減少による絶縁信頼性の向上、及び耐吸湿性の向上による絶縁信頼性の向上の全ての要求を満たしたガラスクロスを製造することは困難である。

[0009] また、このこのような問題を改善するために、ガラスクロスの表面を最適なシランカップリング剤で処理することが有効であると考えられる。しかしながら、シランカップリング剤で処理しただけのガラスクロスを用意するプリント配線板を、プリント配線板の加工で広く使用される炭酸ガスレーザで加工した場合、ガラス糸とマトリックス樹脂の界面がはがれ易く、高密度配線時の十分な絶縁信頼性を得ることが困難である。

[0010] 本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、薄くて、誘電率が低く、中空糸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を共に達成し得るガラスクロス、並びに、該ガラスクロスを用いたプリプレグ及びプリント配線板を提供することを目的とする。

[0011] また、本発明は、低い誘電率と、優れた炭酸ガスレーザ加工性と、高い絶縁信頼性と、を有する積層板を与えることができ、かつ、中空糸が少ないガラスクロス、該ガラスクロスから得られるプリプレグ、及び該プリプレグから得られるプリント配線板を提供することを他の目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、前記課題を解決するために検討した結果、所定の B_2O_3 組成量と SiO_2 組成量を有することにより低誘電率と優れた中空糸品質を達成し、かつ、ガラスクロスの強熱減量値が所定の範囲であることにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明の完成に至った。

[0013] すなわち本発明は、以下の通りである。

[1]

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20質量%～30質量%であり、 SiO_2 組成量が50質量%～60質量%であり、

前記ガラスクロスの強熱減量値が、0.25質量%～1.0質量%である、

ガラスクロス。

[2]

ガラスクロスの強熱減量値が、0.3質量%～0.9質量%である、前項[1]記載のガラスクロス。

[3]

ガラスクロスの強熱減量値が、0.35質量%～0.8質量%である、前項[1]又は[2]記載のガラスクロス。

[4]

ガラスフィラメントの平均フィラメント径が $5\mu m$ 以下であり、ガラスクロスの強熱減量値が、0.5質量%～1.0質量%である、前項[1]記載のガラスクロス。

[5]

ガラスクロスの通気度が、 $50\text{ cm}^3/\text{cm}^2/\text{秒}$ 以下である、前項[1]～[4]記載のガラスクロス。

[6]

ガラスクロスの引張強度が、 20 N/inch 以上である、前項[1]～

〔5〕記載のガラスクロス。

〔7〕

ガラスクロス上の炭素量が、 1 mol/cm^2 以上である、前項〔1〕～〔6〕記載のガラスクロス。

〔8〕

下記一般式（1）で示されるシランカップリング剤で表面処理された、前項〔1〕～〔7〕のいずれか1項に記載のガラスクロス。



（式中、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。）

〔9〕

下記一般式（2）で示されるシランカップリング剤で表面処理された、前項〔1〕～〔7〕のいずれか1項に記載のガラスクロス。



（式中、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。）

〔10〕

下記一般式（3）で示されるシランカップリング剤で表面処理された、前項〔1〕～〔7〕のいずれか1項に記載のガラスクロス。



（式中、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。）

〔 1 1 〕

前項〔 1 〕～〔 1 0 〕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。

〔 1 2 〕

前項〔 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。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、薄くて、誘電率が低く、かつ絶縁信頼性に優れたプリプレグ及びプリント配線板、又はこれらの積層板等の基板（以下、単に「基板」ともいう）を作製することができるガラスクロス、並びに、該ガラスクロスを用いたプリプレグ及びプリント配線板を提供することができる。

[0015] また、本発明によれば、低い誘電率と、優れた炭酸ガスレーザ加工性と、高い絶縁信頼性と、を有する積層板を与えることができ、かつ、中空糸が少ないガラスクロス、該ガラスクロスから得られるプリプレグ、及び該プリプレグから得られるプリント配線板を提供することもできる。

発明を実施するための形態

[0016] 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。

[0017] 〔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って、前記ガラスフィラメント中、 B_2O_3 組成量が 20 質量%～30 質量%であり、 SiO_2 組成量が 50 質量%～60 質量%であり、前記ガラスクロスの強熱減量値が、0.25 質量%～1.0 質量%である。

[0018] このようなガラスクロスを用いることにより、一般的な E ガラス組成のガラスクロスを用いて得られた基板に比べ、得られる基板誘電率がより低下し、絶縁信頼性がより向上する。

[0019] ガラスフィラメント中、 B_2O_3 組成量は、20 質量%～30 質量%であり

、好ましくは21質量%～27質量%であり、より好ましくは21質量%～25質量%である。 B_2O_3 組成量が20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、また、誘電率が低下する。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。一方、 B_2O_3 組成量が20質量%未満であると、中空糸数が上昇し、それに伴って絶縁信頼性が低下する。また、 B_2O_3 組成量がさらにEガラス組成量まで減少すると、中空糸数は減少する傾向にあるが、誘電率は増加する。また、 B_2O_3 組成量が30質量%超過であると、吸湿量が増大するため、絶縁信頼性が低下する。 B_2O_3 組成量は、ガラスフィラメント作製に用いる原料使用量に応じて調整することができる。

[0020] また、ガラスフィラメント中、 SiO_2 組成量は、50質量%～60質量%であり、好ましくは50質量%～58質量%であり、より好ましくは51質量%～56質量%である。 SiO_2 組成量が50%以上であることにより、得られる基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、得られる基板の炭酸ガスレーザ加工性、ドリル加工性がより向上する。 SiO_2 組成量は、ガラスフィラメント作製に用いる原料使用量に応じて調整することができる。

[0021] また、ガラスフィラメントは、 B_2O_3 、 SiO_2 の他、その他の組成を有していてもよい。その他の組成としては、特に限定されないが、例えば、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO が挙げられる。

[0022] ガラスフィラメント中、 Al_2O_3 組成量は、好ましくは11質量%～16質量%であり、より好ましくは12質量%～16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。

[0023] ガラスフィラメント中、 CaO 組成量は、好ましくは4質量%～8質量%であり、より好ましくは6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。

- [0024] 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2.5～9.0 μm であり、より好ましくは2.5～7.0 μm であり、さらに好ましくは3.5～7.0 μm であり、よりさらに好ましくは3.5～5.0 μm であり、特に好ましくは3.5～4.5 μm 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、得られる基板を、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。そのため薄くて高密度実装のプリント配線板を実現することができる。特に、平均直径が5 μm 以下になると、単位体積当りのマトリックス樹脂とガラスフィラメントの接する面積が増えるため、後述する強熱減量値0.25%以上の効果が大きく発現される傾向にある。
- [0025] ガラスクロスを構成する経糸及び緯糸の打ち込み密度は、好ましくは10～120本/inchであり、より好ましくは40～100本/inchであり、さらに好ましくは40～100本/inchである。
- [0026] また、ガラスクロスの布重量（目付け）は、好ましくは8～250 g/m²であり、より好ましくは8～100 g/m²であり、さらに好ましくは8～50 g/m²であり、特に好ましくは8～35 g/m²である。
- [0027] 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、平織り構造がより好ましい。
- [0028] ガラスクロス（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ことが好ましい。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。
- [0029] ガラスクロスの強熱減量値は、0.25質量%～1.0質量%であり、好ましくは0.3質量%～0.9質量%であり、より好ましくは0.35質量%～0.8質量%である。
- ガラスクロスの強熱減量値が0.25質量%以上であることにより、基板を製造する際に、十分なマトリックス樹脂との反応性が得られ、また、耐吸湿

性がより向上し、結果として絶縁信頼性がより向上する。また、ガラスクロス
の強熱減量値が1.0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。なお、本発明は連続したガラス長繊維からなるガラスクロスについてである。ガラスフィラー／ガラス粒子／ガラスパウダー等については、樹脂／ガラス界面が連続せず短くなるため、界面吸湿が基板の絶縁不良につながりにくく、また、優れた樹脂浸透性も求められないため、本発明の強熱減量値は必要ない。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0.1mg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℃、または500～600℃で加熱する。625±20℃の場合、10分間以上、500～600℃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0.1mg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。

[0030] 本実施形態においては、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0.1mg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0.1mg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。

[0031] 特に、ガラスフィラメントの平均フィラメント径が5μm以下の場合には、ガラスクロスの強熱減量値は、好ましくは0.5～1.0質量%である。また、ガラスフィラメントの平均フィラメント径が4.5μm以下の場合に

は、ガラスクロスの強熱減量値は、好ましくは0.6質量%～1.0質量%であり、さらに、ガラスフィラメントの平均フィラメント径が4 μm 以下の場合には、ガラスクロスの強熱減量値は、好ましくは0.6質量%～1.0質量%である。ガラスフィラメントの平均フィラメント径に応じた強熱減量値が上記範囲内であることにより、単位体積当りのマトリックス樹脂とガラスフィラメントの接する面積が増えるため、後述する強熱減量値0.25%以上の効果が大きく発現される傾向にある。

[0032] 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、下記の一般式(1)で示されるシランカップリング剤、下記一般式(2)で示されるシランカップリング剤、又は下記一般式(3)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。このような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し、結果として絶縁信頼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。



（式中、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。）



（式中、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。）



（式中、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。）

[0033] 一般式(1)～(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。

[0034] 一般式(1)～(3)中、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。

[0035] 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-β-(N-ビニルベンジルアミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン及びその塩酸塩、N-β-(N-ビニルベンジルアミノエチル)-γ-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-β-(N-ジ(ビニルベンジル)アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン及びその塩酸塩、N-β-(N-ジ(ビニルベンジル)アミノエチル)-N-γ-(N-ビニルベンジル)-γ-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、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。

[0036] 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。

- [0037] 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。
- [0038] ガラスクロスの通気度は、好ましくは $50 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 / \text{秒}$ 以下であり、より好ましくは $40 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 / \text{秒}$ 以下であり、さらに好ましくは $30 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 / \text{秒}$ 以下であり、よりさらに好ましくは $20 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 / \text{秒}$ 以下であり、特に好ましくは $10 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 / \text{秒}$ 以下である。ガラスクロスの通気度が $50 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 / \text{秒}$ 以下であることにより、メッキの染み込みにくさが向上し、得られる基板の炭酸ガスレーザ加工性及び絶縁信頼性がより向上する傾向にある。メッキの染み込みにくさは、通気度の他に、ガラスフィラメントの組成によっても異なり、本実施形態の組成を有するガラスフィラメントは、 B_2O_3 組成量がより低いガラスフィラメントと比較して、相対的にメッキが染み込みやすい傾向にある。しかしながら、通気度を上記範囲内とすることで、本実施形態の組成を有するガラスフィラメントの特性を維持しつつ、メッキの染み込みにくい、炭酸ガスレーザ加工性及び絶縁信頼性に優れたガラスクロスを得ることができる。また、ガラスクロスの通気度の下限は、特に限定されないが、 $0 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 / \text{秒}$ 以上が好ましい。ここで言う「通気度」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値である。具体的には、試験用機械器具としては、フランジール形試験機の手動形または自動形の試験機を用いる。円筒の一端にガラスクロス試験片を置き、クランプで押さえて取付ける。手動形の場合は、加減抵抗器によって傾斜形油気圧計が 124.5 Pa の圧力を示すように空気を吸い込み、吸込みファンを調整するときの垂直形油気圧計の示す圧力と、使用した空気孔の種類とから、試験片を通過する空気量 $\text{cm}^3 / \text{cm}^2 / \text{秒}$ を求める。
- [0039] ガラスクロスの通気度は、ガラスクロス開繊加工により、小さくすることができる。言い換えれば、開繊の程度により通気度を小さくすることができる。開繊加工方法としては、特に限定されないが、例えば、ガラスクロス、スプレー水（高圧水開繊）、バイブロウォッシャー、超音波水、マングル

等で開繊する方法が挙げられる。特に、加工時の工程張力を下げながら、高圧水開繊を施すことにより、通気度をより効果的に小さくすることができる。

[0040] ガラスクロスの引張強度は、好ましくは 20 N/inch 以上であり、より好ましくは 30 N/inch 以上であり、さらに好ましくは 40 N/inch 以上である。上記のように、通気度を $50\text{ cm}^3/\text{cm}^2/\text{秒}$ 以下にするために強い高圧水開繊を施す場合、ガラスクロス of 引張強度は小さくなる傾向にある。 B_2O_3 組成量が $20\text{ 質量}\%$ ～ $30\text{ 質量}\%$ であり、 SiO_2 組成量が $50\text{ 質量}\%$ ～ $60\text{ 質量}\%$ であるガラスクロスの場合、引張強度が 20 N/inch 以上であることにより、ガラスフィラメントの切れ（毛羽）が著しく生じ難くなる傾向にある。この毛羽は基板時に突起となり、銅箔等の導体部と接触するため、基板のZ方向の絶縁信頼性を大きく劣化させる傾向にある。そのため、引張強度が 20 N/inch 以上であることにより、得られる基板のZ方向の絶縁信頼性がより向上する傾向にある。

[0041] なお、ガラスクロス of 引張強度は、JIS R 3420 of 7.4項に準じて測定することができる。

[0042] ガラスクロス上 of 炭素量は、好ましくは 1 mol/cm^2 以上である。ガラスクロス上 of 炭素量が 1 mol/cm^2 以上であることにより、ガラスクロス表面 of 保護効果が高まり、絶縁信頼性が向上する傾向にある。

[0043] [ガラスクロス of 製造方法]

本実施形態 of ガラスクロス of 製造方法は、特に限定されないが、例えば、濃度 $0.1\sim3.0\text{ wt}\%$ of 処理液によってほぼ完全にガラスフィラメント of 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 of 表面に固着させる固着工程と、ガラスフィラメント of 表面に固着したシランカップリング剤 of 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 $0.25\text{ 質量}\%\sim1.0\text{ 質量}\%$ of 範囲になるように、シランカップリング剤 of 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。また、被覆工程、固着工程、及

び調製工程は、ガラス糸を製織してガラスクロスを得る製織工程前に、ガラス糸に対して行っても、製織工程後に、ガラスクロスに対して行ってもよい。さらに、必要に応じて、製織工程後に、ガラスクロスのガラス糸を開織する開織工程、ガラスクロスを加熱して脱糊する加熱脱糊工程等を有してもよい。なお、調製工程を製織工程後に行う場合には、調整工程が開織工程を兼ねるものであってもよい。なお、開織前後ではガラスクロスの組成は通常変化しない。

[0044] 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。

[0045] 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、また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。

[0046] 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。

[0047] 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。

[0048] また、開織工程の開織方法としては、特に限定されないが、例えば、ガラスクロス、スプレー水（高圧水開織）、バブロウワッシャー、超音波水、マングル等で開織加工する方法が挙げられる。この開織加工時に、ガラスクロスにかかる張力を下げることにより、通気度をより小さくすることができる傾向にある。なお、開織加工によるガラスクロスの引張強度の低下を抑えるため、ガラス糸を製織する際の接触部材の低摩擦化や、集束剤の最適化

と高付着量化、等の対策を施すことが好ましい。

[0049] 開繊工程後においても、任意の工程を有していてもよい。任意の工程としては、特に限定されないが、例えば、スリット加工工程が挙げられる。

[0050] [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浸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、中空糸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。

[0051] 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、特に限定されないが、例えば、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、及び水酸基等の少なくとも1つを有する化合物と、を、無触媒で、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、及びアクリル基の少なくとも1つを有する化合物を、熱分解型触媒、また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と、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、アミン化合物と、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。

[0052] また、熱可塑性樹脂としては、特に限定されないが、例えば、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。

[0053] [プリント配線板]

本実施形態のプリント配線板は、上記プリプレグを備える。これにより、薄くて、誘電率が低く、中空糸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ント配線板を提供することができる。

実施例

[0054] 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。

[0055] [実施例 A]

(実施例 A 1)

B_2O_3 が 21 質量%、 SiO_2 が 56 質量% のガラスクロス (スタイル 2116 : 平均フィラメント径 $7\mu m$ 、経糸の打ち込み密度 60 本 / inch、緯糸の打ち込み密度 58 本 / inch、厚さ $92\mu m$) を、 $N-\beta-(N-$ ビニルベンジルアミノエチル) $-\gamma$ -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、加熱乾燥して製品を得た。シランカップリング剤の強熱減量値は 0.50 wt % であった。ガラスクロス上の炭素量は $3.1\text{ mol} / \text{cm}^2$ であった。

[0056] (実施例 A 2)

B_2O_3 が 25 質量%、 SiO_2 が 52 質量% のガラスクロス (スタイル 2116 : 平均フィラメント径 $7\mu m$ 、経糸の打ち込み密度 60 本 / inch、緯糸の打ち込み密度 58 本 / inch、厚さ $92\mu m$) を、 $N-\beta-(N-$ ビニルベンジルアミノエチル) $-\gamma$ -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、加熱乾燥して製品を得た。シランカップリング剤の強熱減量値は 0.26 wt % であった。ガラスクロス上の炭素量は $1.1\text{ mol} / \text{cm}^2$ であった。

[0057] (実施例 A 3)

B_2O_3 が29質量%、 SiO_2 が51質量%のガラスクロス（スタイル2116：平均フィラメント径 $7\mu m$ 、経糸の打ち込み密度60本／inch、緯糸の打ち込み密度58本／inch、厚さ $92\mu m$ ）を、 $N-\beta-(N-$ ビニルベンジルアミノエチル) $-\gamma-$ 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、加熱乾燥して製品を得た。シランカップリング剤の強熱減量値は0.33wt%であった。ガラスクロス上の炭素量は $1.5mol/cm^2$ であった。

[0058]（実施例A4）

B_2O_3 が25質量%、 SiO_2 が52質量%のガラスクロス（スタイル2116：平均フィラメント径 $7\mu m$ 、経糸の打ち込み密度60本／inch、緯糸の打ち込み密度58本／inch、厚さ $92\mu m$ ）を、 $N-\beta-(N-$ ビニルベンジルアミノエチル) $-\gamma-$ 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、加熱乾燥して製品を得た。シランカップリング剤の強熱減量値は0.90wt%であった。ガラスクロス上の炭素量は $5.5mol/cm^2$ であった。

[0059]（実施例A5）

B_2O_3 が25質量%、 SiO_2 が52質量%のガラスクロス（スタイル2116：平均フィラメント径 $7\mu m$ 、経糸の打ち込み密度60本／inch、緯糸の打ち込み密度58本／inch、厚さ $92\mu m$ ）を、 $N-\beta-(N-$ ビニルベンジルアミノエチル) $-\gamma-$ 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、加熱乾燥して製品を得た。シランカップリング剤の強熱減量値は0.55wt%であった。ガラスクロス上の炭素量は $3.3mol/cm^2$ であった。

[0060]（実施例A6）

B_2O_3 が23質量%、 SiO_2 が53質量%のガラスクロス（スタイル21

16 : 平均フィラメント径 $7\ \mu\text{m}$ 、経糸の打ち込み密度 60 本 / inch、緯糸の打ち込み密度 58 本 / inch、厚さ $92\ \mu\text{m}$) を、N- β - (N-ビニルベンジルアミノエチル) - γ -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、加熱乾燥して製品を得た。シランカップリング剤の強熱減量値は 0.52 wt % であった。ガラスクロス上の炭素量は $3.2\ \text{mol} / \text{cm}^2$ であった。

[0061] (実施例 A7)

B_2O_3 が 25 質量%、 SiO_2 が 52 質量% のガラスクロス (スタイル 2116 : 平均フィラメント径 $7\ \mu\text{m}$ 、経糸の打ち込み密度 60 本 / inch、緯糸の打ち込み密度 58 本 / inch、厚さ $92\ \mu\text{m}$) 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繊を実施し、加熱乾燥して製品を得た。シランカップリング剤の強熱減量値は 0.55 wt % であった。ガラスクロス上の炭素量は $3.4\ \text{mol} / \text{cm}^2$ であった。

[0062] (実施例 A8)

B_2O_3 が 25 質量%、 SiO_2 が 52 質量% のガラスクロス (スタイル 2116 : 平均フィラメント径 $7\ \mu\text{m}$ 、経糸の打ち込み密度 60 本 / inch、緯糸の打ち込み密度 58 本 / inch、厚さ $92\ \mu\text{m}$) 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、加熱乾燥して製品を得た。シランカップリング剤の強熱減量値は 0.55 wt % であった。ガラスクロス上の炭素量は $3.3\ \text{mol} / \text{cm}^2$ であった。

[0063] (比較例 A1)

B_2O_3 が 19 質量%、 SiO_2 が 61 質量% のガラスクロス (スタイル 2116 : 平均フィラメント径 $7\ \mu\text{m}$ 、経糸の打ち込み密度 60 本 / inch、

緯糸の打ち込み密度 58 本／inch、厚さ 92 μm) を、N- β - (N-ビニルベンジルアミノエチル) - γ -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、加熱乾燥して製品を得た。シランカップリング剤の強熱減量値は 0.26 wt % であった。

[0064] (比較例 A 2)

B₂O₃ が 31 質量%、SiO₂ が 49 質量% のガラスクロス (スタイル 2116: 平均フィラメント径 7 μm 、経糸の打ち込み密度 60 本／inch、緯糸の打ち込み密度 58 本／inch、厚さ 92 μm) を、N- β - (N-ビニルベンジルアミノエチル) - γ -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、加熱乾燥して製品を得た。シランカップリング剤の強熱減量値は 0.26 wt % であった。

[0065] (比較例 A 3)

B₂O₃ が 25 質量%、SiO₂ が 52 質量% のガラスクロス (スタイル 2116: 平均フィラメント径 7 μm 、経糸の打ち込み密度 60 本／inch、緯糸の打ち込み密度 58 本／inch、厚さ 92 μm) を、N- β - (N-ビニルベンジルアミノエチル) - γ -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、加熱乾燥して製品を得た。シランカップリング剤の強熱減量値は 0.24 wt % であった。ガラスクロス上の炭素量は 0.9 mol / cm² であった。

[0066] (比較例 A 4)

B₂O₃ が 25 質量%、SiO₂ が 52 質量% のガラスクロス (スタイル 2116: 平均フィラメント径 7 μm 、経糸の打ち込み密度 60 本／inch、緯糸の打ち込み密度 58 本／inch、厚さ 92 μm) を、N- β - (N-

ビニルベンジルアミノエチル)－ γ －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; Z 6 0 3 2)、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、加熱乾燥して製品を得た。シランカップリング剤の強熱減量値は 1. 1 0 w t % であった。ガラスクロス上の炭素量は 7. 5 m o l / c m² であった。

[0067] (比較例 A 5)

B₂O₃が7質量%、S i O₂が54質量%のE ガラスクロス(スタイル 2 1 1 6 : 平均フィラメント径 7 μ m、経糸の打ち込み密度 6 0 本 / i n c h、緯糸の打ち込み密度 5 8 本 / i n c h、厚さ 9 2 μ m) を、N－ β －(N－ビニルベンジルアミノエチル)－ γ －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; Z 6 0 3 2)、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、加熱乾燥して製品を得た。シランカップリング剤の強熱減量値は 0. 2 4 w t % であった。

[0068] <強熱減量値の評価方法>

J I S R 3 4 2 0 に記載されている方法に従って強熱減量値を測定した。マッフル炉による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。

[0069] [ガラスフィラメントの平均フィラメント径]

ガラスフィラメントの平均フィラメント径は、樹脂を含浸させて硬化させたガラスクロスの横断面を電子顕微鏡で観察し、無作為にガラスフィラメント 2 5 個の直径を測定し、2 5 個の平均値を平均フィラメント径として算出した。

[0070] <ガラスクロス上の炭素量の評価方法>

表面処理ガラスクロスを約 8 0 0 °C で 1 分間加熱し、発生した気体中の二酸化炭素量をガスクロマトグラフィーで測定し、表面処理していない加熱脱糊後のガラスクロスから発生した気体中の二酸化炭素量を差し引いて、ガラスクロス表面処理剤から発生する炭素数を求めた。ガラスクロスのガラスフ

フィラメント径、ガラスフィラメント数、繊維密度から、ガラスクロスの表面積を計算し、ガラスクロス上の炭素量 mg / cm^2 を求めた。

[0071] <中空糸の評価方法>

ガラスクロスをガラスと等屈折率の有機溶媒（ベンジルアルコール）に浸し、光を照射しながら、上から光学顕微鏡により観察し、単糸フィラメント内に見える中空糸の数を数えた。単糸フィラメント 10 万本あたりの中空糸の数を算出した。

[0072] <基板の作製方法>

上述の実施例 A・比較例 A 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（三菱化学社製）40 質量部、オークレゾール型ノボラックエポキシ樹脂（三菱化学社製）10 質量部、ジメチルホルムアミド 50 質量部、ジシアンジアミド 1 質量部、及び 2-エチル-4-メチルイミダゾール 0.1 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 分間加熱加圧して基板を得た。

[0073] <基板の誘電率の評価方法>

上記のようにしてプリプレグ 100 質量%あたりの樹脂含量が 60 質量%となるように厚さ 1 mm の基板を作製し、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 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。

[0074] <基板の吸水性の評価方法 1>

上記のようにしてプリプレグ 100 質量%あたりの樹脂含量が 60 質量%となるように厚さ 0.4 mm の基板を作製し、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、まず乾燥機内で 120℃で 60 分加熱し、デシケータで室温まで放冷後に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℃ 500 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、基板の吸水率を求めた。

[0075] <基板の絶縁信頼性の評価方法>

上記のようにして厚さ 0.4 mm となるように基板を作製し、基板の両面の銅箔上に、0.15 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%RH の雰囲気下で 10V 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 MΩ 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。

[0076] 実施例 A 1～8 と比較例 A 1～5 で示したガラスクロスの中空系数、基板の誘電率、吸水率、絶縁信頼性評価結果を表 1 にまとめた。

[0077] [表1]

	B ₂ O ₃	SiO ₂	強熱減量値 wt%	中空系数 ppm	誘電率	吸水率 wt%	絶縁信頼性 %
実施例 A 1	21	56	0.50	0	4.2	0.9	100
実施例 A 2	25	52	0.26	0	4.2	1.1	90
実施例 A 3	29	51	0.33	0	4.2	1.2	90
実施例 A 4	25	52	0.90	0	4.2	1	90
実施例 A 5	25	52	0.55	0	4.2	0.8	100
実施例 A 6	23	53	0.52	0	4.2	0.5	100
実施例 A 7	25	52	0.55	0	4.2	1.2	100
実施例 A 8	25	52	0.55	0	4.2	1	100
比較例 A 1	19	61	0.26	50	4.2	1	0
比較例 A 2	31	49	0.26	0	4.4	3.1	0
比較例 A 3	25	52	0.24	0	4.2	3.5	0
比較例 A 4	25	52	1.10	0	4.2	1.8	10
比較例 A 5	7	54	0.24	0	5.3	0.8	100

[0078] 実施例 A 1～8 のガラスクロスは、低誘電率で、中空系数が少なく、吸水率も低く、絶縁信頼性に非常に優れていることが分かった。

[0079] [実施例 B]

(実施例 B 1)

B_2O_3 が21質量%、 SiO_2 が56質量%のガラスクロス（スタイル1078：平均フィラメント径 $5\mu m$ 、経糸の打ち込み密度54本／inch、緯糸の打ち込み密度54本／inch、厚さ $46\mu m$ ）を、N-β-（N-ビニルベンジルアミノエチル）-γ-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（水圧： $10kgf/cm^2$ 、開繊加工時の張力：100N）を実施し、加熱乾燥して製品を得た。ガラスクロス通気度は $45cm^3/cm^2/秒$ 、平均フィラメント径は $5\mu m$ 、ガラスクロスの経糸方向引張強度は $130N/inch$ であった。

[0080]（実施例B2）

B_2O_3 が25質量%、 SiO_2 が52質量%のガラスクロス（スタイル1078：平均フィラメント径 $5\mu m$ 、経糸の打ち込み密度54本／inch、緯糸の打ち込み密度54本／inch、厚さ $46\mu m$ ）を、N-β-（N-ビニルベンジルアミノエチル）-γ-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（水圧： $10kgf/cm^2$ 、開繊加工時の張力：100N）を実施し、加熱乾燥して製品を得た。ガラスクロス通気度は $45cm^3/cm^2/秒$ 、平均フィラメント径は $5\mu m$ 、ガラスクロスの経糸方向引張強度は $120N/inch$ であった。

[0081]（実施例B3）

B_2O_3 が29質量%、 SiO_2 が51質量%のガラスクロス（スタイル1078：平均フィラメント径 $5\mu m$ 、経糸の打ち込み密度54本／inch、緯糸の打ち込み密度54本／inch、厚さ $46\mu m$ ）を、N-β-（N-ビニルベンジルアミノエチル）-γ-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（水圧： $10kgf/cm^2$ 、開繊加工時の張力：100N）を実施し、加熱乾燥して製品を得た。ガラスクロス通気度は $45cm^3/cm^2/秒$ 、平均フィラメント径は5

μm 、ガラスクロスの経糸方向引張強度は $100\text{N}/\text{inch}$ であった。

[0082] (実施例 B 4)

B_2O_3 が 25 質量%、 SiO_2 が 52 質量% のガラスクロス (スタイル 1078 : 平均フィラメント径 $5\mu\text{m}$ 、経糸の打ち込み密度 54 本/ inch 、緯糸の打ち込み密度 54 本/ inch 、厚さ $44\mu\text{m}$) を、 $\text{N}-\beta-(\text{N}-\text{ビニルベンジルアミノエチル})-\gamma\text{-アミノプロピルトリメトキシシラン}$ 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 (水圧 : $13\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、開繊加工時の張力 : 100N) を実施し、加熱乾燥して製品を得た。ガラスクロス通気度は $29\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{秒}$ 、平均フィラメント径は $5\mu\text{m}$ 、ガラスクロスの経糸方向引張強度は $90\text{N}/\text{inch}$ であった。

[0083] (実施例 B 5)

B_2O_3 が 25 質量%、 SiO_2 が 52 質量% のガラスクロス (スタイル 1078 : 平均フィラメント径 $5\mu\text{m}$ 、経糸の打ち込み密度 54 本/ inch 、緯糸の打ち込み密度 54 本/ inch 、厚さ $43\mu\text{m}$) を、 $\text{N}-\beta-(\text{N}-\text{ビニルベンジルアミノエチル})-\gamma\text{-アミノプロピルトリメトキシシラン}$ 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 (水圧 : $15\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、開繊加工時の張力 : 100N) を実施し、加熱乾燥して製品を得た。ガラスクロス通気度は $8\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{秒}$ 、平均フィラメント径は $5\mu\text{m}$ 、ガラスクロスの経糸方向引張強度は $80\text{N}/\text{inch}$ であった。

[0084] (実施例 B 6)

B_2O_3 が 25 質量%、 SiO_2 が 52 質量% のガラスクロス (スタイル 3313 : 平均フィラメント径 $6\mu\text{m}$ 、経糸の打ち込み密度 60 本/ inch 、緯糸の打ち込み密度 62 本/ inch 、厚さ $73\mu\text{m}$) を、 $\text{N}-\beta-(\text{N}-\text{ビニルベンジルアミノエチル})-\gamma\text{-アミノプロピルトリメトキシシラン}$ 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 (水圧 : 10kg

f / cm²、開織加工時の張力：100N)を実施し、加熱乾燥して製品を得た。ガラスクロス通気度は45 cm³/cm²/秒、平均フィラメント径は6 μm、ガラスクロスの経糸方向引張強度は160N/inchであった。

[0085] (比較例B1)

B₂O₃が19質量%、SiO₂が61質量%のガラスクロス(スタイル1078：平均フィラメント径5 μm、経糸の打ち込み密度54本/inch、緯糸の打ち込み密度54本/inch、厚さ46 μm)を、N-β-(N-ビニルベンジルアミノエチル)-γ-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(水圧：10 kgf/cm²、開織加工時の張力：100N)を実施し、加熱乾燥して製品を得た。ガラスクロス通気度は45 cm³/cm²/秒、平均フィラメント径は5 μm、ガラスクロスの経糸方向引張強度は140N/inchであった。

[0086] (比較例B2)

B₂O₃が31質量%、SiO₂が49質量%のガラスクロス(スタイル1078：平均フィラメント径5 μm、経糸の打ち込み密度54本/inch、緯糸の打ち込み密度54本/inch、厚さ46 μm)を、N-β-(N-ビニルベンジルアミノエチル)-γ-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(水圧：10 kgf/cm²、開織加工時の張力：100N)を実施し、加熱乾燥して製品を得た。ガラスクロス通気度は45 cm³/cm²/秒、平均フィラメント径は5 μm、ガラスクロスの経糸方向引張強度は80N/inchであった。

[0087] (比較例B3)

B₂O₃が25質量%、SiO₂が52質量%のガラスクロス(スタイル1078：平均フィラメント径5 μm、経糸の打ち込み密度54本/inch、緯糸の打ち込み密度54本/inch、厚さ46 μm)を、N-β-(N-ビニルベンジルアミノエチル)-γ-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；Z 6 0 3 2）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（水圧：5 k g f / c m²、開繊加工時の張力：1 0 0 N）を実施し、加熱乾燥して製品を得た。ガラスクロス通気度は5 5 c m³ / c m² / 秒、平均フィラメント径は5 μ m、ガラスクロスの経糸方向引張強度は1 5 0 N / i n c hであった。

[0088]（比較例 B 4）

B₂O₃が2 5 質量%、S i O₂が5 2 質量%のガラスクロス（スタイル1 0 7 8：平均フィラメント径5 μ m、経糸の打ち込み密度5 4 本 / i n c h、緯糸の打ち込み密度5 4 本 / i n c h、厚さ4 6 μ m）を、N-β-（N-ビニルベンジルアミノエチル）-γ-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；Z 6 0 3 2）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（水圧：5 k g f / c m²、開繊加工時の張力：3 0 0 N）を実施し、加熱乾燥して製品を得た。ガラスクロス通気度は9 0 c m³ / c m² / 秒、平均フィラメント径は5 μ m、ガラスクロスの経糸方向引張強度は1 6 0 N / i n c hであった。

[0089]（比較例 B 5）

B₂O₃が7 質量%、S i O₂が5 4 質量%のE ガラスクロス（スタイル1 0 7 8：平均フィラメント径5 μ m、経糸の打ち込み密度5 4 本 / i n c h、緯糸の打ち込み密度5 4 本 / i n c h、厚さ4 6 μ m）を、N-β-（N-ビニルベンジルアミノエチル）-γ-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；Z 6 0 3 2）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（水圧：5 k g f / c m²、開繊加工時の張力：1 0 0 N）を実施し、加熱乾燥して製品を得た。ガラスクロス通気度は5 5 c m³ / c m² / 秒で、平均フィラメント径は5 μ m、ガラスクロスの経糸方向引張強度は1 6 0 N / i n c hあった。

[0090]〔ガラスクロスの引張強度〕

ガラスクロスの引張強度は、J I S R 3 4 2 0 の 7 . 4 項に準じて測定した。

[0091] 〔ガラスフィラメントの平均フィラメント径〕

ガラスフィラメントの平均フィラメント径は、樹脂を含浸させて硬化させたガラスクロス横断面を電子顕微鏡で観察し、無作為にガラスフィラメント25個の直径を測定し、25個の平均値を平均フィラメント径として算出した。

[0092] 〔通気度の測定方法〕

ガラスクロス通気度は、JIS R 3420に従って測定した。

[0093] <中空糸の評価方法>

ガラスクロスガラスと等屈折率有機溶媒（ベンジルアルコール）に浸し、光を照射しながら、上から光学顕微鏡により観察し、単糸フィラメント内に見える中空糸の数を数えた。単糸フィラメント10万本あたりの中空糸の数を算出した。

[0094] <積層板の作製方法>

上述の実施例B・比較例B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（三菱化学社製）40質量部、オークレゾール型ノボラックエポキシ樹脂（三菱化学社製）10質量部、ジメチルホルムアミド50質量部、ジシアンジアミド1質量部、及び2-エチル-4-メチルイミダゾール0.1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 μ mの銅箔を重ね、175℃、40kg/cm²で60分間加熱加圧して積層板を得た。

[0095] <積層板の誘電率の評価方法>

上記のようにして厚さ1mm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1GHz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。

[0096] <積層板のレーザ加工性の評価方法>

上記のようにして厚さ0.2mmとなるように積層板を作製し、銅箔を除

去し、炭酸ガスレーザ加工機LC-2G212/2Cで直径100 μ mのスルーホールを100穴作製した。さらに、デスミア処理、メッキ処理を施した後、スルーホールの断面を光学顕微鏡で観察し、各スルーホールのメッキ染込み長さ平均値を評価した。

[0097] <積層板の絶縁信頼性の評価方法>

上記のようにして厚さ0.4mmとなるように積層板を作製し、積層板の両面の銅箔上に、0.15mm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%RHの雰囲気下で10V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1M Ω 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。

[0098] 実施例B1～6と比較例B1～5で示したガラスクロスの中空系数、積層板の誘電率、メッキ染込み長さ、絶縁信頼性評価結果を表2にまとめた。

[0099] [表2]

	B ₂ O ₃	SiO ₂	通気度 cm ³ /cm ² /秒	中空系数 ppm	誘電率	メッキ染込長 μ m	絶縁信頼性 %
実施例 B1	21	56	45	0	4.2	25	100
実施例 B2	25	52	45	0	4.2	27	100
実施例 B3	29	51	45	0	4.2	30	90
実施例 B4	25	52	29	0	4.2	15	100
実施例 B5	25	52	8	0	4.2	5	100
実施例 B6	25	52	45	0	4.2	55	90
比較例 B1	19	61	45	21	4.2	25	0
比較例 B2	31	49	45	0	4.4	80	0
比較例 B3	25	52	55	0	4.2	130	10
比較例 B4	25	52	90	0	4.2	250	0
比較例 B5	7	54	55	0	5.3	5	100

[0100] 実施例B1～6のガラスクロスは、低誘電率で、中空系数が少なく、レーザ加工性も良く、絶縁信頼性に非常に優れていることが分かった。

[0101] [実施例C]

(実施例C 1)

B₂O₃が21質量%、SiO₂が56質量%のガラスクロス（スタイル1067：ガラスフィラメントの平均径5μm、経糸の打ち込み密度70本／inch、緯糸の打ち込み密度70本／inch、厚さ30μm、質量28g／m²）を、N-β-（N-ビニルベンジルアミノエチル）-γ-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、加熱乾燥して製品を得た。シランカップリング剤の強熱減量値は0.51wt%であった。

[0102]（実施例C 2）

B₂O₃が25質量%、SiO₂が52質量%のガラスクロス（スタイル1067：ガラスフィラメントの平均径5μm、経糸の打ち込み密度70本／inch、緯糸の打ち込み密度70本／inch、厚さ30μm、質量28g／m²）を、N-β-（N-ビニルベンジルアミノエチル）-γ-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、加熱乾燥して製品を得た。シランカップリング剤の強熱減量値は0.51wt%であった。

[0103]（実施例C 3）

B₂O₃が29質量%、SiO₂が51質量%のガラスクロス（スタイル1067：ガラスフィラメントの平均径5μm、経糸の打ち込み密度70本／inch、緯糸の打ち込み密度70本／inch、厚さ30μm、質量28g／m²）を、N-β-（N-ビニルベンジルアミノエチル）-γ-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、加熱乾燥して製品を得た。シランカップリング剤の強熱減量値は0.51wt%であった。

[0104]（実施例C 4）

B₂O₃が25質量%、SiO₂が52質量%のガラスクロス（スタイル1067：ガラスフィラメントの平均径5 μm、経糸の打ち込み密度70本／inch、緯糸の打ち込み密度70本／inch、厚さ30 μm、質量28 g／m²）を、N-β-（N-ビニルベンジルアミノエチル）-γ-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、加熱乾燥して製品を得た。シランカップリング剤の強熱減量値は0.75 wt %であった。

[0105]（実施例C5）

B₂O₃が23質量%、SiO₂が53質量%のガラスクロス（スタイル1067：ガラスフィラメントの平均径5 μm、経糸の打ち込み密度70本／inch、緯糸の打ち込み密度70本／inch、厚さ30 μm、質量28 g／m²）を、N-β-（N-ビニルベンジルアミノエチル）-γ-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、加熱乾燥して製品を得た。シランカップリング剤の強熱減量値は0.90 wt %であった。

[0106]（実施例C6）

B₂O₃が25質量%、SiO₂が52質量%のガラスクロス（スタイル1067：ガラスフィラメントの平均径5 μm、経糸の打ち込み密度70本／inch、緯糸の打ち込み密度70本／inch、厚さ30 μm、質量28 g／m²）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繊を実施し、加熱乾燥して製品を得た。シランカップリング剤の強熱減量値は0.51 wt %であった。

[0107]（実施例C7）

B₂O₃が25質量%、SiO₂が52質量%のガラスクロス（スタイル1067：ガラスフィラメントの平均径5 μm、経糸の打ち込み密度70本／i

n c h、緯糸の打ち込み密度 70 本 / i n c h、厚さ 30 μ m、質量 28 g / m²) 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；Z 6020）、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、加熱乾燥して製品を得た。シランカップリング剤の強熱減量値は 0.51 wt % であった。

[0108]（実施例 C 8）

B₂O₃ が 25 質量%、S i O₂ が 52 質量% のガラスクロス（スタイル 1037：ガラスフィラメントの平均径 4.5 μ m、経糸の打ち込み密度 70 本 / i n c h、緯糸の打ち込み密度 73 本 / i n c h、厚さ 25 μ m、質量 20 g / m²) を、N- β -（N-ビニルベンジルアミノエチル）- γ -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；Z 6032）、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、加熱乾燥して製品を得た。シランカップリング剤の強熱減量値は 0.65 wt % であった。

[0109]（実施例 C 9）

B₂O₃ が 25 質量%、S i O₂ が 52 質量% のガラスクロス（スタイル 1027：ガラスフィラメントの平均径 4 μ m、経糸の打ち込み密度 75 本 / i n c h、緯糸の打ち込み密度 75 本 / i n c h、厚さ 20 μ m、質量 17 g / m²) を、N- β -（N-ビニルベンジルアミノエチル）- γ -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；Z 6032）、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、加熱乾燥して製品を得た。シランカップリング剤の強熱減量値は 0.75 wt % であった。

[0110]（実施例 C 10）

B₂O₃ が 25 質量%、S i O₂ が 52 質量% のガラスクロス（スタイル 3313：ガラスフィラメントの平均径 6 μ m、経糸の打ち込み密度 60 本 / i n c h、緯糸の打ち込み密度 62 本 / i n c h、厚さ 73 μ m、質量 72 g / m²) を、N- β -（N-ビニルベンジルアミノエチル）- γ -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；Z 6 0 3 2）、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、加熱乾燥して製品を得た。シランカップリング剤の強熱減量値は0. 5 1 w t %であった。

[0111] （実施例C 1 1）

B₂O₃が2 5 質量%、S i O₂が5 2 質量%のガラスクロス（スタイル3 3 1 3：ガラスフィラメントの平均径6 μm、経糸の打ち込み密度6 0 本／i n c h、緯糸の打ち込み密度6 2 本／i n c h、厚さ7 3 μm、質量7 2 g／m²）を、N-β-（N-ビニルベンジルアミノエチル）-γ-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；Z 6 0 3 2）、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、加熱乾燥して製品を得た。シランカップリング剤の強熱減量値は0. 4 5 w t %であった。

[0112] （比較例C 1）

B₂O₃が1 9 質量%、S i O₂が6 1 質量%のガラスクロス（スタイル1 0 6 7：ガラスフィラメントの平均径5 μm、経糸の打ち込み密度7 0 本／i n c h、緯糸の打ち込み密度7 0 本／i n c h、厚さ3 0 μm、質量2 8 g／m²）を、N-β-（N-ビニルベンジルアミノエチル）-γ-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；Z 6 0 3 2）、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、加熱乾燥して製品を得た。シランカップリング剤の強熱減量値は0. 5 1 w t %であった。

[0113] （比較例C 2）

B₂O₃が3 1 質量%、S i O₂が4 9 質量%のガラスクロス（スタイル1 0 6 7：ガラスフィラメントの平均径5 μm、経糸の打ち込み密度7 0 本／i n c h、緯糸の打ち込み密度7 0 本／i n c h、厚さ3 0 μm、質量2 8 g／m²）を、N-β-（N-ビニルベンジルアミノエチル）-γ-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；Z 6 0

32)、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、加熱乾燥して製品を得た。シランカップリング剤の強熱減量値は0.51wt%であった。

[0114] (比較例C3)

B₂O₃が25質量%、SiO₂が52質量%のガラスクロス(スタイル1067:ガラスフィラメントの平均径5μm、経糸の打ち込み密度70本/inch、緯糸の打ち込み密度70本/inch、厚さ30μm、質量28g/m²)を、N-β-(N-ビニルベンジルアミノエチル)-γ-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、加熱乾燥して製品を得た。シランカップリング剤の強熱減量値は1.10wt%であった。

[0115] (比較例C4)

B₂O₃が7質量%、SiO₂が54質量%のEガラスクロス(スタイル1067:ガラスフィラメントの平均径5μm、経糸の打ち込み密度70本/inch、緯糸の打ち込み密度70本/inch、厚さ30μm、質量28g/m²)を、N-β-(N-ビニルベンジルアミノエチル)-γ-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、加熱乾燥して製品を得た。シランカップリング剤の強熱減量値は0.45wt%であった。

[0116] <強熱減量値の評価方法>

JISR3420に記載されている方法に従って強熱減量値を測定した。マッフル炉による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。

[0117] <中空糸の評価方法>

ガラスクロスをガラスと等屈折率の有機溶媒(ベンジルアルコール)に浸し、光を照射しながら、上から光学顕微鏡により観察し、単糸フィラメント

内に見える中空糸の数を数えた。単糸フィラメント10万本あたりの中空糸の数を算出した。

[0118] <基板の作製方法>

上述の実施例・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（三菱化学社製）40質量部、オークレゾール型ノボラックエポキシ樹脂（三菱化学社製）10質量部、ジメチルホルムアミド50質量部、ジシアンジアミド1質量部、及び2-エチル-4-メチルイミダゾール0.1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 μm の銅箔を重ね、175℃、40kg/cm²で60分間加熱加圧して基板を得た。

[0119] <基板の誘電率の評価方法>

上記のようにしてプリプレグ100質量%あたりの樹脂含量が60質量%となるように基板を作製し、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1GHz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。

[0120] <基板の吸水率の評価方法>

上記のようにしてプリプレグ100質量%あたりの樹脂含量が60質量%となるように基板を作製し、銅箔を除去して吸水率評価のための試料を得た。得られた試料を、まず乾燥機内で120℃1時間乾燥し、デシケータ内で室温まで冷却後に電子天秤で重量を測定し、次に、プレッシャークッカー内に121℃2気圧168時間置き試料を吸水させ、最後に試料表面の水分を除去後に電子天秤で重量を測定した。重量変化から吸水率を算出した。

[0121] <基板の絶縁信頼性の評価方法>

上記のようにして厚さ0.4mmとなるように基板を作製し、基板の両面の銅箔上に、0.15mm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%RHの雰囲気下で10V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1MΩ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。

[0122] 実施例C1～11と比較例C1～4で示したガラスクロスの評価結果を表3にまとめた。

[0123] [表3]

	B ₂ O ₃	SiO ₂	強熱減量値 wt%	ガラス フィラメント 平均直径 μm	中空糸数 ppm	誘電率	吸水率 wt%	絶縁信頼性 %
実施例 C1	21	56	0.51	5	0	4.2	1.1	100
実施例 C2	25	52	0.51	5	0	4.2	1.3	90
実施例 C3	29	51	0.51	5	0	4.2	1.5	90
実施例 C4	25	52	0.75	5	0	4.2	0.7	100
実施例 C5	23	53	0.90	5	0	4.2	0.6	100
実施例 C6	25	52	0.51	5	0	4.2	1.4	100
実施例 C7	25	52	0.51	5	0	4.2	1.2	100
実施例 C8	25	52	0.65	4.5	0	4.2	1.0	100
実施例 C9	25	52	0.75	4	0	4.2	1.0	100
実施例 C10	25	52	0.51	6	0	4.2	1.1	100
実施例 C11	25	52	0.45	6	0	4.2	1.2	90
比較例 C1	19	61	0.51	5	40	4.2	1.2	0
比較例 C2	31	49	0.51	5	0	4.4	3.5	0
比較例 C3	25	52	1.10	5	0	4.2	2.2	10
比較例 C4	7	54	0.45	5	0	5.3	1.0	100

[0124] 実施例C1～12のガラスクロスは、薄くて、低誘電率で、絶縁信頼性に非常に優れていることが分かった。

[0125] 本出願は、2015年4月27日に日本国特許庁へ出願された日本特許出願（特願2015-090518）、2015年7月14日に日本国特許庁へ出願された日本特許出願（特願2015-140410）、2016年1月6日に日本国特許庁へ出願された日本特許出願（特願2016-001188）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0126] 本発明のガラスクロスは、電子・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。

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20質量%～30質量%であり、 SiO_2 組成量が50質量%～60質量%であり、前記ガラスクロスの強熱減量値が、0.25質量%～1.0質量%である、ガラスクロス。
- [請求項2] ガラスクロスの強熱減量値が、0.3質量%～0.9質量%である、請求項1記載のガラスクロス。
- [請求項3] ガラスクロスの強熱減量値が、0.35質量%～0.8質量%である、請求項1又は2記載のガラスクロス。
- [請求項4] ガラスフィラメントの平均フィラメント径が $5\mu m$ 以下であり、ガラスクロスの強熱減量値が、0.5質量%～1.0質量%である、請求項1記載のガラスクロス。
- [請求項5] ガラスクロスの通気度が、 $50cm^3/cm^2/秒$ 以下である、請求項1～4記載のガラスクロス。
- [請求項6] ガラスクロスの引張強度が、 $20N/inch$ 以上である、請求項1～5記載のガラスクロス。
- [請求項7] ガラスクロス上の炭素量が、 $1mol/cm^2$ 以上である、請求項1～6記載のガラスクロス。
- [請求項8] 下記一般式（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1～7のいずれか1項に記載のガラスクロス。
- $$X(R)_{3-n}SiY_n \quad \cdots (1)$$
- （式中、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9] 下記一般式（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 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のガラスクロス。



(式中、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10] 下記一般式 (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 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のガラスクロス。



(式中、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11] 請求項 1 ～ 10 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12] 請求項 11 に記載のプリプレグを備える、プリント配線板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/063225

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D03D15/12(2006.01)i, C03C13/00(2006.01)i, C03C25/10(2006.01)i, C08J5/08(2006.01)i, D06M13/513(2006.01)i, H05K1/03(2006.01)i, D06M101/00(2006.01)n

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)

D03D15/12, C03C13/00, C03C25/10, C08J5/08, D06M13/513, H05K1/03, D06M101/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-315981 A (Kanebo, Ltd.), 11 November 2004 (11.11.2004), claims; paragraphs [0001], [0002], [0007], [0020]; examples (Family: none)	1-12
Y	JP 2010-508226 A (AGY Holding Corp.), 18 March 2010 (18.03.2010), claims; paragraph [0001]; examples & US 2008/0103036 A1 claims; paragraph [0001]; DETAILED DESCRIPTION & WO 2008/052154 A2 & EP 2076386 A & CA 2667439 A & KR 10-2009-0079910 A & TW 200833624 A	1-12

☒ 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
07 July 2016 (07.07.16)

Date of mailing of the international search report
19 July 2016 (19.07.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/063225

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 02-089634 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 29 March 1990 (29.03.1990), claims; Industrial Applicability; prior art; page 2, upper right column, line 7 to lower right column, line 8; examples (Family: none)	1-12
Y	JP 2003-183982 A (Nitto Boseki Co., Ltd.), 03 July 2003 (03.07.2003), claims; paragraphs [0001], [0005], [0040]; examples (Family: none)	1-12
A	JP 2005-054293 A (Unitika Glass Fiber Co., Ltd.), 03 March 2005 (03.03.2005), (Family: none)	1-12
A	JP 2005-281889 A (Asahi-Schwebel Co., Ltd.), 13 October 2005 (13.10.2005), (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. D03D15/12(2006.01)i, C03C13/00(2006.01)i, C03C25/10(2006.01)i, C08J5/08(2006.01)i,
D06M13/513(2006.01)i, H05K1/03(2006.01)i, D06M101/00(2006.01)n

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))

Int.Cl. D03D15/12, C03C13/00, C03C25/10, C08J5/08, D06M13/513, H05K1/03, D06M101/00

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使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)

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
Y	JP 2004-315981 A (カネボウ株式会社) 2004.11.11, [特許請求の範囲]、[0001]、[0002]、[0007]、 [0020]、[実施例] (ファミリーなし)	1-12

☒ 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矛盾するものではなく、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

07.07.2016

国際調査報告の発送日

19.07.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

長谷川 大輔

4 S

4773

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き) . 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
Y	JP 2010-508226 A (エイジーワイ ホールディングス コーポレイ ション) 2010.03.18, [特許請求の範囲]、[0001]、[実施例] & US 2008/0103036 A1, claims, [0001], DETAILED DESCRIPTION & WO 2008/052154 A2 & EP 2076386 A & CA 2667439 A & KR 10-2009-0079910 A & TW 200833624 A	1 - 1 2
Y	JP 02-089634 A (松下電工株式会社) 1990.03.29, 特許請求の範囲、[産業上の利用分野]、[従来技術]、 第2頁右上欄第7行-右下欄第8行、[実施例] (ファミリーなし)	1 - 1 2
Y	JP 2003-183982 A (日東紡績株式会社) 2003.07.03, 特許請求の範囲、[0001]、[0005]、[0040]、[実施例] (ファミリーなし)	1 - 1 2
A	JP 2005-054293 A (ユニチカグラスファイバー株式会社) 2005.03.03, (ファミリーなし)	1 - 1 2
A	JP 2005-281889 A (旭シュエーベル株式会社) 2005.10.13, (ファミリーなし)	1 - 1 2