

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4540186号
(P4540186)

(45) 発行日 平成22年9月8日 (2010.9.8)

(24) 登録日 平成22年7月2日 (2010.7.2)

(51) Int. Cl.

F I

D O 6 C 29/00 (2006.01)

D O 6 C 29/00 A

D O 3 D 1/00 (2006.01)

D O 3 D 1/00 A

D O 3 D 15/12 (2006.01)

D O 3 D 15/12 A

請求項の数 1 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-166154 (P2000-166154)
 (22) 出願日 平成12年6月2日 (2000.6.2)
 (65) 公開番号 特開2001-348757 (P2001-348757A)
 (43) 公開日 平成13年12月21日 (2001.12.21)
 審査請求日 平成19年5月14日 (2007.5.14)

(73) 特許権者 309002329
 旭化成イーマテリアルズ株式会社
 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
 (74) 代理人 100103436
 弁理士 武井 英夫
 (74) 代理人 100108693
 弁理士 鳴井 義夫
 (74) 代理人 100151965
 弁理士 松井 佳章
 (72) 発明者 木村 康之
 滋賀県守山市川田町下替場397番地の4
 旭シュエーベル株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラスクロス及びプリント配線板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

たて糸とよこ糸から構成されるガラスクロスにおいて、たて糸とよこ糸のうち、少なくともどちらか一方が、実質的に隙間なく配列された状態を示す下記式(1)を満たし、かつ、該ガラスクロス単位重量当たりの隙間体積 $V(c\text{ m}^3/g)$ が総隙間体積 V_t の45%以上を5 $\mu\text{ m}$ 以上の隙間直径で構成されるガラスクロスの製造方法であって、ガラスクロスに扁平化加工を施し、シランカップリング剤を含んだ処理液による表面処理を施した後、高圧水流による開繊加工を施すことを特徴とするガラスクロスの製造方法。

$$(A + Bc) \times C / 25000 \quad 0.95 \quad \cdots (1)$$

〔式中、糸の織物密度を C (本/25 mm)、糸束断面幅を A ($\mu\text{ m}$) 及び該糸に直交する糸束断面厚みを Bc ($\mu\text{ m}$) とする。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ガラスクロス及びそれを用いたプリント配線板に関する。

特に、電子・電気分野で使用される改良されたプリント配線板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

プリント配線板、特に多層プリント配線板は導体層を設けた絶縁基材を複数枚、多層状に積層し、接合することにより構成されている。そして、各絶縁基材に設けた導体層は、そ

10

20

の上下方向における任意の導体層との間にスルーホール、インナビアホール、ブラインドビアホールと呼ばれる導通穴を介して電氣的に接続される。これらの穴はドリルまたはレーザーにより加工されるため、基材として用いるガラスクロスのを扁平化し、加工性を改良したガラスクロスが用いられるようになってきている。

一方、プリント配線板を加工する工程では、環境への配慮から鉛フリーハンダの使用拡大が見込まれているが、鉛フリーハンダは一般に融点が高いため、リフローなどの加熱工程において、プリスターやミーズリングが発生しやすくなることが考えられる。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、プリント配線基板の高耐熱性、耐吸湿性、高含浸性を発現させるガラスクロス、及びこのガラスクロスを強化材としたプリント配線板を提供することを目的としている。

【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、ガラスクロスの織物構造に着目し、バスケットホールと呼ばれるたて糸とよこ糸により囲まれた、ガラス糸のない部分を減らし、並びに、ガラス糸束の単繊維間の隙間を拡げること、すなわち、ガラスクロスを構成するたて糸及びよこ糸の少なくともどちらか一方の糸が、実質的に隙間なく配列され、水銀圧入法により求められる隙間体積および隙間径を特定領域以上にすることにより、従来のガラスクロスを基材として用いた積層板と比較して、耐熱性、耐吸湿性、含浸性に優れた積層板が得られることを見だし、本発明に到達した。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明は、

(1) たて糸とよこ糸から構成されるガラスクロスにおいて、たて糸とよこ糸のうち、少なくともどちらか一方が、実質的に隙間なく配列された状態を示す下記式(1)を満たし、かつ、該ガラスクロス単位重量当たりの隙間体積 V (cm^3/g) が総隙間体積 V_t の 45% 以上を $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上の隙間直径で構成されるガラスクロスの製造方法であって、ガラスクロスに扁平化加工を施し、シランカップリング剤を含んだ処理液による表面処理を施した後、高圧水流による開繊加工を施すことを特徴とするガラスクロスの製造方法である。

$$(A + Bc) \times C / 25000 \quad 0.95 \quad \cdots (1)$$

〔式中、糸の織物密度を C (本/25mm)、糸束断面幅を A (μm) 及び該糸に直交する糸束断面厚みを Bc (μm) とする。〕

【 0 0 0 6 】

以下本発明を詳細に説明する。

(i) ガラスクロスの特徴

ガラスクロスはたて糸とよこ糸が交互に浮沈している平織り構造が一般的であり、その場合、該糸が重なっている部分と、どちらか一方の糸が存在している部分、バスケットホールと呼ばれるたて糸とよこ糸により囲まれたガラス糸のない部分の3種の状態が混在している。穴加工に優れたプリント配線板や厚み方向の吸湿が低く抑えられたプリント配線板を得るためには、絶縁基材中のガラスクロスのバスケットホールを減らすことが重要である。そのため、ガラスクロスを構成するたて糸及びよこ糸の少なくともどちらか一方の糸が実質的に隙間がなく配列されることが必要である。

【 0 0 0 7 】

しかしながら、織物を均一にする目的で、たて糸とよこ糸の形状を近づけた場合には、たて糸とよこ糸は交互に浮沈するため、一方の糸同士の間隔は該糸に直交する糸束の厚みの影響を受ける。そのため、糸同士の間隔を最小にするためには、一方の糸の織物密度を C (本/25mm)、糸束断面幅を A (μm) 及び該糸に直交する糸束断面厚みを Bc (μm) とすると、実質的に隙間がなく配列された状態とは、下記式(1)で定義される状態である。

$(A + Bc) \times C / 25000 \quad 0.95 \quad \dots (1)$

好ましくは、 $1.12 \quad (A + Bc) \times C / 25000 \quad 1.00$ の関係を満たすことである。すなわち、 $(A + Bc) \times C$ がガラスクロス繊維密度の単位長さである 25 (mm) より小さいければ、糸間の間隔が広く、吸湿を妨げるには十分ではなく、吸湿試験時の耐熱性に影響を及ぼす。また、面方向のガラス繊維の分布が不均一になり、穴加工性が低下する。

【0008】

図1に、ガラスクロス構成するガラス糸の関係を説明する模式図を示す。図1において、Aは、たて糸あるいはよこ糸の糸束断面幅を示し、Bcは、該糸に直交する糸の糸束断面厚みを示す。

また、樹脂との含浸性を高め、耐熱性の向上を図るためには、ガラス糸束の単繊維間の隙間を拡げ、可能な限り樹脂の含浸が容易な空間を大きくすることが重要である。すなわち、ガラスクロスの単位重量当たり隙間体積 $V \text{ (cm}^3 / \text{g)}$ が該総隙間体積 V_t の45%以上を $5 \mu\text{m}$ 以上の隙間直径で構成されることが必要であり、好ましくは50%以上を $5 \mu\text{m}$ 以上の隙間直径で構成されることが望ましい。

ガラスクロス構成するガラス糸の単繊維の直径は細い方が分散しやすく、穴加工も容易である。つまり、JIS-R-3413における呼び径E以下の太さ、好ましくは呼び径D以下の単繊維直径が適している。

【0009】

(ii) ガラスクロスの製造

本発明のたて糸とよこ糸のうち少なくともどちらか一方が実質的に隙間なく配列されたガラスクロスを得るためには、ガラスクロスの扁平化加工を、例えば、流体の圧力による加工、液体を媒体とした高周波の振動による加工、面圧を有する流体の噴射による加圧、ロールによる加圧での加工等を単独または組み合わせて施すことにより、より糸幅が広がり、糸の隙間を狭めることが可能である。

好ましくは、脱油工程以前の生機に高圧水流により加工することが望ましい。生機にはガラス繊維を保護するためのサイジング剤や収束剤と呼ばれる有機のバインダーが付与されているため、バインダーを除去するための水洗または加熱などの脱油工程以前に高圧水流により面圧加工を施すことにより、加工時におけるガラス繊維の損傷を抑えることができ、また、バインダーは滑剤としての作用・効果があるため、脱油工程後の加工より扁平化することができる。

【0010】

一方、シランカップリング剤を含んだ処理液による表面処理を施すと、ガラス繊維同士が密着し、ガラス繊維間の隙間が小さくなるため、表面処理した後、高圧水流により開繊加工を施し、ガラス繊維間の隙間を拡げる必要がある。たて糸とよこ糸のうち少なくともどちらか一方が実質的に隙間なく配列されたガラスクロスに、高圧水流による開繊加工を施すことにより、本発明の前記1のガラスクロスを得ることができる。

また、本発明のガラスクロスで使用するガラス糸の撚り数は通常使用される撚り数で良い。好ましくは、ガラス糸の撚り数を0.7回/インチ以下、更に好ましくは、0~0.3回/インチにすることにより、より糸幅は広がりやすくなる。また、低撚糸を使用することにより、糸が扁平化し、糸自体の断面形状が楕円の形状から平板の形状に近づき、ガラスクロス中のガラス繊維の分布がより均一となる。

【0011】

(iii) ガラスの組成および処理

プリント配線板等に使用される積層板のガラスクロスには通常Eガラスと呼ばれるガラスが使用されるが、Dガラス、Sガラス、高誘電率ガラス等を使用してもよい。ガラスの組成によって本発明の効果が損なわれることはない。

同様に、プリント配線板等に使用される積層板のガラスクロスには、通常シランカップリング剤を含んだ処理液による表面処理が施されるが、通常一般に用いられるシランカップリング剤を使用することができ、必要に応じて、酸、染料、顔料、界面活性剤などを添加

10

20

30

40

50

してもよい。表面処理によって本発明の効果が損なわれることはない。

【 0 0 1 2 】

(i v) 積層板の製造

本発明のプリント配線板を作成するには常法に従えばよく、例えば、ガラスクロスにエポキシ樹脂のようなマトリックス樹脂を含浸させて、樹脂含浸プリプレグを作り、これを複数枚積層し、または内層コア板の上にこれを複数枚または 1 枚積層し、加熱加圧成形することにより、またこれらの工程を繰り返すことにより得られる。

プリント配線板に使用される樹脂としては、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、BT樹脂、シアネート樹脂等の熱硬化性樹脂や、PPO樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、フッ素樹脂等の熱可塑性樹脂、またはそれらの混合樹脂などがあげられる。また、樹脂中に水酸化アルミニウム等の無機充填剤を混在させた樹脂を使用しても構わない。

【 0 0 1 3 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施例により更に詳しく説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。

また、実施例、比較例中のガラスクロスの物性、ガラスクロスの糸束断面幅、隙間直径及び隙間体積、ガラスクロスを用いた積層板の作成方法、及び試験方法は以下の方法により測定した。

(1) ガラスクロスの物性測定方法

JIS - R - 3 4 2 0 に従い測定した。

(2) たて糸及びよこ糸の糸束断面幅の測定方法

ガラスクロスを常温硬化のエポキシで包埋し、研磨してガラス糸束断面を削りだし、たて糸およびよこ糸をそれぞれ電子顕微鏡にて断面写真を撮影し、糸束断面の幅を測定した。

【 0 0 1 4 】

(3) ガラスクロスの隙間体積の測定方法

水銀圧入ポロシメーターを用い、測定圧力は 1 気圧から 2 0 0 0 気圧まで、隙間直径で 1 3 μm から 7 nm までの範囲で隙間体積を測定した。

(4) プリント配線板用積層板の作成方法

ガラスクロスに樹脂ワニスを含浸し、乾燥してプリプレグを得た。このプリプレグを 6 枚積層し、その上下に 1 2 μm 厚の銅箔を重ねて 1 7 5 、 4 0 kgf/cm^2 で加熱加圧して積層板を得た。

(5) 積層板の吸水性の測定方法

前記 (4) に記載した方法で作成した両面銅張積層板から銅をエッチングによって除去し、5 cm 角の試験片に切断し、沸騰水中に浸漬して、浸漬前後の重量変化から吸水量を測定した。表中 D - n は沸騰水中に試験片を n 時間浸漬し吸湿させたことを示す。

【 0 0 1 5 】

(6) 積層板の耐熱性の評価方法

前記 (4) に記載した方法で作成した両面銅張積層板から銅をエッチングによって除去し、5 cm 角の試験片に切断し、1 2 1 の飽和プレッシャーコッカー中で吸湿させた後、試験片を 2 9 0 のはんだ浴に 2 0 秒間浸漬し、ふくれの有無を調べた。なお、表中 PCT - n は 1 2 1 の飽和プレッシャーコッカー中で試験片を n 時間吸湿させたことを示す。

：極めて良好、：良好、：普通、x：悪い

(7) 樹脂の含浸性

ガラスクロスに樹脂ワニスを含浸する状態を目視及び光学顕微鏡で観察し、含浸性を評価した。

：極めて良好、：良好、：普通、x：悪い

なお、前記 (5) ~ (7) の評価結果については、糸種が同じ織物同士の実施例及び比較例を比較した。

【 0 0 1 6 】

【実施例 1】

ガラスクロスとして、たて糸及びよこ糸に E 2 2 5 1 / 0 1 . 0 Z を使用し、エアジェットルームで、たて糸 6 0 本 / 2 5 mm、よこ糸 5 8 本 / 2 5 mm の織物密度でガラスクロスを製織し、得られた生機に高圧散水流による加工を施した。その後、4 0 0 で 2 4 時間高温脱糊した。

続いて、表面処理としてシランカップリング剤である S Z 6 0 3 2 (東レ・ダウコーニング (株) 製 : 商品名) を用いて処理液とし、ガラスクロスを浸漬し、絞液後、1 2 0 で 1 分間乾燥し、更に高圧水流による加工を施し、重量 1 0 4 g / m² の実施例 1 のガラスクロスを得た。

10

このガラスクロスを用いて、前述の方法で評価を実施した。

【 0 0 1 7 】

【実施例 2】

ガラスクロスとして、たて糸及びよこ糸に D 4 5 0 1 / 0 1 . 0 Z を使用し、エアジェットルームで、たて糸 6 0 本 / 2 5 mm、よこ糸 4 7 本 / 2 5 mm の織物密度でガラスクロスを製織し、得られた生機に高圧散水流による加工を施した。その後、4 0 0 で 2 4 時間高温脱糊した。

続いて、表面処理としてシランカップリング剤である S Z 6 0 3 2 (東レ・ダウコーニング (株) 製) を用いて処理液とし、ガラスクロスを浸漬し、絞液後、1 2 0 で 1 分間乾燥し、更に高圧水流による加工を施し、重量 4 8 g / m² の実施例 2 のガラスクロスを得た。

20

このガラスクロスを用いて、前述の方法で評価を実施した。

【 0 0 1 8 】

【実施例 3】

ガラスクロスとして、たて糸及びよこ糸に D 4 5 0 1 / 0 1 . 0 Z を使用し、エアジェットルームで、たて糸 6 0 本 / 2 5 mm、よこ糸 6 0 本 / 2 5 mm の織物密度でガラスクロスを製織し、得られた生機に高圧散水流による加工を施した。その後、4 0 0 で 2 4 時間高温脱糊した。

続いて、表面処理としてシランカップリング剤である S Z 6 0 3 2 (東レ・ダウコーニング (株) 製) を用いて処理液とし、ガラスクロスを浸漬し、絞液後、1 2 0 で 1 分間乾燥し、更に高圧水流による加工を施し、重量 5 4 g / m² の実施例 3 のガラスクロスを得た。

30

このガラスクロスを用いて、前述の方法で評価を実施した。

【 0 0 1 9 】

【実施例 4】

ガラスクロスとして、たて糸及びよこ糸に D 4 5 0 1 / 0 0 . 3 Z を使用し、エアジェットルームで、たて糸 6 0 本 / 2 5 mm、よこ糸 6 0 本 / 2 5 mm の織物密度でガラスクロスを製織し、得られた生機に高圧散水流による加工を施した。その後、4 0 0 で 2 4 時間高温脱糊した。

続いて、表面処理としてシランカップリング剤である S Z 6 0 3 2 (東レ・ダウコーニング (株) 製) を用いて処理液とし、ガラスクロスを浸漬し、絞液後、1 2 0 で 1 分間乾燥し、更に高圧水流による加工を施し、重量 5 4 g / m² の実施例 4 のガラスクロスを得た。

40

このガラスクロスを用いて、前述の方法で評価を実施した。

【 0 0 2 0 】

【比較例 1】

ガラスクロスとして、たて糸及びよこ糸に E 2 2 5 1 / 0 1 . 0 Z を使用し、エアジェットルームで、たて糸 6 0 本 / 2 5 mm、よこ糸 5 8 本 / 2 5 mm の織物密度でガラスクロスを製織した。その後、4 0 0 で 2 4 時間高温脱糊した。

続いて、表面処理としてシランカップリング剤である S Z 6 0 3 2 (東レ・ダウコーニン

50

グ(株)製)を用いて処理液とし、ガラスクロスを浸漬し、絞液後、120 で1分間乾燥し、重量104 g/m²の比較例1のガラスクロスを得た。

このガラスクロスを用いて、前述の方法で評価を実施した。

【0021】

【比較例2】

ガラスクロスとして、たて糸及びよこ糸にE225 1/0 1.0Zを使用し、エアジェットルームで、たて糸60本/25mm、よこ糸58本/25mmの織物密度でガラスクロスを製織し、得られた生機に高圧散水流による加工を施した。その後、400 で24時間高温脱糊した。

続いて、表面処理としてシランカップリング剤であるSZ6032(東レ・ダウコーニング(株)製)を用いて処理液とし、ガラスクロスを浸漬し、絞液後、120 で1分間乾燥し、重量104 g/m²の比較例2のガラスクロスを得た。

このガラスクロスを用いて、前述の方法で評価を実施した。

【0022】

【比較例3】

ガラスクロスとして、たて糸及びよこ糸にD450 1/0 1.0Zを使用し、エアジェットルームで、たて糸60本/25mm、よこ糸47本/25mmの織物密度でガラスクロスを製織し、得られた生機に高圧散水流による加工を施した。その後、400 で24時間高温脱糊した。

続いて、表面処理としてシランカップリング剤であるSZ6032(東レ・ダウコーニング(株)製)を用いて処理液とし、ガラスクロスを浸漬し、絞液後、120 で1分間乾燥し、重量48 g/m²の比較例3のガラスクロスを得た。このガラスクロスを用いて、前述の方法で評価を実施した。

【0023】

【比較例4】

ガラスクロスとして、たて糸及びよこ糸にD450 1/0 1.0Zを使用し、エアジェットルームで、たて糸60本/25mm、よこ糸60本/25mmの織物密度でガラスクロスを製織し、得られた生機に高圧散水流による加工を施した。その後、400 で24時間高温脱糊した。

続いて、表面処理としてシランカップリング剤であるSZ6032(東レ・ダウコーニング(株)製)を用いて処理液とし、ガラスクロスを浸漬し、絞液後、120 で1分間乾燥し、重量48 g/m²の比較例4のガラスクロスを得た。このガラスクロスを用いて、前述の方法で評価を実施した。

【0024】

【比較例5】

ガラスクロスとして、たて糸及びよこ糸にD450 1/0 1.0Zを使用し、エアジェットルームで、たて糸60本/25mm、よこ糸60本/25mmの織物密度でガラスクロスを製織し、得られた生機に高圧散水流による加工を施した。その後、400 で24時間高温脱糊した。

続いて、表面処理としてシランカップリング剤であるSZ6032(東レ・ダウコーニング(株)製)を用いて処理液とし、ガラスクロスを浸漬し、絞液後、120 で1分間乾燥し、重量54 g/m²の比較例5のガラスクロスを得た。

このガラスクロスを用いて、前述の方法で評価を実施した。

【0025】

【表1】

10

20

30

40

表 1

		実施例 1	比較例 1	比較例 2
織物密度 (本/25mm)	たて糸 C t	60	60	60
	よこ糸 C y	58	58	58
糸束断面幅 (μ m)	たて糸 A t	340	324	352
	よこ糸 A y	421	351	389
糸束断面厚 (μ m)	たて糸 B t	49	49	48
	よこ糸 B y	49	48	48
(A+Bc)*C/25000 たて糸		0.93	0.89	0.96
よこ糸		1.09	0.93	1.01
1 g 中の隙間体積 V t (cm ³ /g)		0.157	0.152	0.151
5 μ m 以上の隙間直径からなる 隙間体積の割合 (%)		50.1	48.8	44.7
含浸性	樹脂	◎	○	△
吸水量 (w t %)	D-2	0.28	0.34	0.32
	D-4	0.39	0.46	0.42
はんだ耐熱性	PCT-1.0	◎	○	○
	PCT-1.5	○	△	△
	PCT-2.0	△	×	×

10

20

【 0 0 2 6 】

【 表 2 】

表 2

	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 3	比較例 4	比較例 5
織物密度 (本/25mm)	たて糸 C t よこ糸 C y	60 47	60 60	60 47	60 47	60 60
糸束断面幅 (μ m)	たて糸 A t よこ糸 A y	278 542	299 415	241 535	250 354	252 355
糸束断面厚 (μ m)	たて糸 B t よこ糸 B y	30 23	33 23	33 21	38 29	35 30
(A+Bc)*C/25000	たて糸 よこ糸	0.72 1.08	0.77 1.08	0.63 1.07	0.67 0.74	0.68 0.94
1 g 中の隙間体積 V t (cm ³ /g)		0.180	0.182	0.176	0.171	0.167
5 μ m 以上の隙間直径からなる 隙間体積の割合 (%)		51.9	52.1	44.4	46.0	44.4
含浸性	樹脂	◎	◎	△	○	△
吸水量	D-1	0.81	0.70	0.86	0.85	0.75
(w t %)	D-2	0.96	0.84	0.96	0.98	0.88
はんだ耐熱性	PCT-2.0	◎	◎	△	○	○
	PCT-3.0	○	◎	×	○	△
	PCT-3.5	△	○	×	×	×

【 0 0 2 7 】

【発明の効果】

本発明のガラスクロスを用いることにより、樹脂塗工時の含浸性を良好にすることが可能となる。さらに、本発明のプリント配線板を用いることにより、吸水性が低減され、耐熱性に優れた穴加工性の良好なプリント配線板を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】ガラスクロスを構成するガラス糸の関係を説明する模式図である。

【符号の説明】

- A たて糸あるいはよこ糸の糸束断面幅
B c 該糸に直交する糸の糸束断面厚み

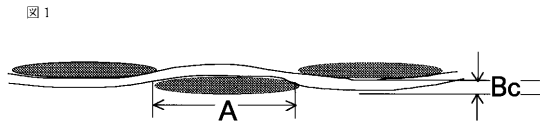
10

20

30

40

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 廣富 直勝

滋賀県守山市川田町下替場397番地の4 旭シュエーベル株式会社内

(72)発明者 権藤 義宣

滋賀県守山市川田町下替場397番地の4 旭シュエーベル株式会社内

審査官 斎藤 克也

(56)参考文献 特開平11-315446(JP,A)

特開平11-061596(JP,A)

特開平11-107112(JP,A)

特開2000-022302(JP,A)

特公平02-032383(JP,B2)

特開平03-093653(JP,A)

特許第2854591(JP,B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D03D 1/00 - 27/18

D06B 1/00 - 23/30

D06C 3/00 - 29/00

D06G 1/00 - 5/00

D06H 1/00 - 7/24

D06J 1/00 - 1/12