(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3954125号
(P3954125)
(45)発行日　平成19年8月8日(2007.8.8)　(24)登録日　平成19年5月11日(2007.5.11)

(51)Int.Cl.		F I	
C03C 13/00	(2006.01)	C03C 13/00	
D21H 13/40	(2006.01)	D21H 13/40	
H05K 1/03	(2006.01)	H05K 1/03	610T

請求項の数 1　(全 6 頁)

(21)出願番号　特願平8-34226
(22)出願日　平成8年1月30日(1996.1.30)
(65)公開番号　特開平9-208252
(43)公開日　平成9年8月12日(1997.8.12)
審査請求日　平成15年1月21日(2003.1.21)

(73)特許権者　000003975
日東紡績株式会社
福島県福島市郷野目字東１番地
(73)特許権者　592056872
日東グラスファイバー工業株式会社
福島県郡山市富久山町福原字塩島１番地
(72)発明者　松本　守正
福島県福島市荒井字中町裏４３－９

審査官　時田　稔

最終頁に続く

(54)【発明の名称】低誘電率ガラスペーパー及びそれを用いたプリント配線基板

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
重量％で、SiO_2　５０～６０％、Al_2O_3　１０～２０％、B_2O_3　２０～３０％、CaO　０～２．５％、MgO　０～４％、$Li_2O+Na_2O+K_2O$　０～０．５％、TiO_2　０．５～５％、その他成分０～３％のガラス組成を有する低誘電率ガラスペーパーを基材として用いたプリント配線基板。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明はガラスペーパーに関し、特に低誘電率、低誘電正接を要求されるプリント配線基板用ガラスペーパーに関する。またそのガラスペーパーを基材として用いたプリント配線基板に関する。
【０００２】
【従来の技術】
近年、高度情報化社会の時代を迎え、衛星放送や移動無線などの通信機器は、デジタル化、信号の高速処理化の傾向にあり、そのためこれらに用いられるプリント配線基板は、低誘電率、低誘電正接のものが望まれている。低誘電率化、低誘電正接化の試みとして、プリント配線基板を構成するマトリックス樹脂からの検討は進められているが、マトリックス樹脂のみからでは低誘電率、低誘電正接に対しては不十分で、プリント配線基板の補強材であるガラス繊維に対しても検討する必要がある。プリント配線基板の補強材となるガ

ラスペーパーは経済的に安価であり、打抜き加工が容易であることからして、近年ＣＥＭ－３の基材用として増加しており、益々低誘電率化、低誘電正接化の要求が高まっている。また、プリント配線基板は、ＩＣチップを直接その基板上に実装する技術が導入され、そのために正確な位置決めがより必要となり、プリント配線基板の熱膨張の極めて少ないものが求められるようになった。通常、ガラス繊維のガラスの種類として、この種の商業的に生産されているものとしてはＥガラスが知られている。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】

一般に、ガラスに交流電流を流すと、ガラスは交流電流に対してエネルギー吸収を行い熱として吸収する。吸収される誘電損失エネルギーはガラスの成分及び構造により定まる誘電率及び誘電正接に比例し、次式で表される。

$W = kfv^2 \times \varepsilon \tan\theta$

Ｗは誘電損失エネルギー、ｋは定数、ｆは周波数、v^2 は電位傾度、εは誘電率、ｔａｎθは誘電正接を表す。

この式から誘電率及び誘電正接が大きい程、また周波数が高い程、誘電損失が大きくなることがわかる。

【０００４】

しかし、Ｅガラスは誘電率及び誘電正接が比較的高いため、Ｅガラス組成を有するガラスペーパーを用いたプリント配線基板では、要求には、十分には応えられない。

Ｅガラスより低い値を示すガラスとして、ガラス組成において、SiO_2 及び B_2O_3 の割合が比較的高いＤガラスがあるが、Ｄガラスの繊維は、溶融性が悪く脈理や泡が発生し易いため、紡糸工程において、繊維の切断が多く、生産性、作業性が悪いという問題があり、一般的ではない。また耐水性が悪いという問題もある。

【０００５】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記問題点を解決するために、低誘電率、低誘電正接が得られ、かつ溶解性、耐水性にも優れたガラスからガラスペーパーを得て、更にそれを用いてプリント配線基板を得ることとしている。

【０００６】

そして、このようなガラス組成としては、特に SiO_2 を６０％以下、TiO_2 を０．５～５％として、ガラスの溶解性を良くしながら、Li_2O、Na_2O、K_2Oの合計を０．５％以下とすることであり、即ち重量％で、SiO_2　５０～６０％、Al_2O_3　１０～２０％、B_2O_3　２０～３０％、ＣａＯ　０～５％、ＭｇＯ　０～４％、$Li_2O+Na_2O+K_2O$　０～０．５％、TiO_2 ０．５～５％のガラス組成を有することである。

このガラス組成を有するガラスペーパーを用いることにより、低誘電率、低誘電正接が要求されるプリント配線基板が得られる。

【０００７】

本発明のガラスペーパーは、好ましくは、重量％で、SiO_2　５０～５６％、Al_2O_3　１４～１８％、B_2O_3　２４～２８％、ＣａＯ　０～２．５％、ＭｇＯ　０～２．５％、Li_2O　０～０．１５％、Na_2O　０～０．１５％、K_2O　０～０．１５％、TiO_2 １～４％のガラス組成を有する。

【０００８】

本発明のガラスペーパーのガラス組成を限定した理由は以下の通りである。

SiO_2 は Al_2O_3、B_2O_3 とともに、ガラスの骨格を形成する成分であるが、５０％未満では誘電率が大きくなり過ぎる。６０％を超えると、粘度が高くなり過ぎて、紡糸時、溶出量が低くなって生産性が落ち、場合によっては、繊維化が困難となる。好ましくは５０～５６％である。

【０００９】

Al_2O_3 は１０％未満では、分相を生じ易く、そのため耐水性が悪くなる。２０％を超

えると液相温度が上昇し紡糸性が悪くなる。従ってAl_2O_3は１０～２０％に限定され、好ましくは１４～１８％である。

【００１０】

B_2O_3は融剤として使用し、粘度を低下させ、溶融を容易にする成分であるが、２０％未満では、誘電正接が大きくなり過ぎる。３０％を超えると耐水性が悪くなり過ぎる。従ってB_2O_3は２０～３０％に限定され、好ましくは２４～２８％である。

【００１１】

ＣａＯ、ＭｇＯは、ともに耐水性を向上させる成分であるが、ＣａＯが５％、ＭｇＯが４％を超えると誘電率、誘電正接が大きくなり過ぎるのでＣａＯは０～５％、ＭｇＯは０～４％に限定され、好ましくはＣａＯ　０～２．５％、ＭｇＯ　０～２．５％である。

【００１２】

Li_2O、Na_2O、K_2Oは、ともに融剤として使用するが、これらの合計が０．５％を超えると誘電正接が高くなり過ぎ、また耐水性も悪くなる。従って$Li_2O+Na_2O+K_2O$は０～０．５％に限定され、好ましくはLi_2O　０～０．１５％、Na_2O　０～０．１５％、K_2O　０～０．１５％である。

【００１３】

TiO_2は粘性を低下させ、誘電正接を下げるのに有効であるが、０．５％未満では紡糸時、脈理、未溶融を発生させて溶融性が悪くなったり、また誘電率、誘電正接が高くなる。逆に５％を超えると分相を生じ易く、化学的耐久性が悪くなる。従って、TiO_2は０．５～５％に限定され、好ましくは、１～４％である。

【００１４】

本発明においては上記成分以外にもガラス特性を損なわない程度に、ZrO_2、F_2、SO_3、ＺｎＯ、ＳｒＯ、ＢａＯ等の成分を３％まで含有することが可能である。

【００１５】

【実施の形態】

本発明のガラスペーパーを詳しく説明する。

まずSiO_2　５０～６０％、Al_2O_3　１０～２０％、B_2O_3　２０～３０％、ＣａＯ　０～５％、ＭｇＯ　０～４％、$Li_2O+Na_2O+K_2O$　０～０．５％、TiO_2　０．５～５％のガラス組成になるように調合したバッチを、白金ルツボに入れ電気炉中で１５００～１５５０℃で８時間の条件で、撹拌を加えながら溶融する。次にこの溶融ガラスをカーボン板上に流し出し、ガラスカレットを作成した。このガラスカレットをガラス繊維製造炉に投入後１３００～１４００℃で溶融紡糸して長繊維状のガラス繊維を得る。

【００１６】

この長繊維状のガラス繊維を、一定長に切断してガラスチョップドストランドとする。一定長に切断するには、切断装置として、例えば切断刃を円周上に有し、一定速度で回転する切断ローラーと、この切断ローラーに接触して逆回転するゴムローラーとからなり、切断ローラーとゴムローラーとの間で長繊維状のガラス繊維を切断する装置、或いは固定刃と一定速度で回転する回転刃とからなり、一定速度で進入する長繊維状のガラス繊維を、固定刃と回転刃との間で挟んで切断する装置などの公知の切断装置を用いることができる。

【００１７】

ガラスチョップドストランドは、樹脂への補強効果を向上するため、或いは取り扱いを良くするために、シランカップリング剤、フィルム形成剤、潤滑剤、分散剤、などを含む処理液で処理を施してもよい。処理を施すのは、通常はガラス繊維の紡糸工程で集束剤として付与されるが、紡糸工程でケーキとして巻き取られたガラス繊維ストランドを、チョップドストランド等に加工する工程の途中で付与してもよい。処理液を付与する方法には、ローラーコーターによる方法、ガラス繊維ストランドを処理液中に浸漬する方法等公知の方法が使用できる。

ガラス繊維に付着する処理液の重量は、ガラス繊維の重量に対して固形分値で０．０５～

２．０％であるのが好ましい。０．０５％未満であると集束が悪く取扱性が悪くなったり、また２．０％を超えると　分散性が悪くなる場合がある。

【００１８】

シランカップリング剤としては、アミノシラン、エポキシシラン、ビニルシラン、アクリルシラン、クロルシラン、カチオニックシラン等公知のものが使用できる。

フィルム形成剤としては、例えばポリ酢酸ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂のエマルジョンが使用できる。

潤滑剤としては、高級脂肪酸アミド、第４級アンモニウム塩などが使用でき、脂肪酸アミドとしては、例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン等のポリエチレンポリアミンと、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸等の脂肪酸との脱水縮合物が使用できる。また第４級アンモニウム塩としては、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライドなどアルキルトリメチルアンモニウム塩などが使用できる。

分散剤としては、ノニオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、両性界面活性剤など、例えばポリエチレングリコールノニルフェニルエーテルが使用できる。

【００１９】

このようにして得られたガラスチョップドストランドを、本発明のガラスペーパーにするには、公知の方法であるガラスチョップドストランドをスラリー化し、抄造装置を用いて抄紙すればよい。例えば、傾斜型金網式不織布抄紙機などの抄造装置で、ガラスチョップドストランドのスラリーを抄紙した後、バインダーをスプレー法、ロールコーター法により付着させ、次に乾燥させる。

バインダーは、例えば、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコールなど、これらを単独で或いは２種以上混合したものの水溶液又は分散液を用いる。

【００２０】

本発明のガラスペーパーを得るに適したガラスチョップドストランドの長さは、特に制限はないが、１～５０ｍｍが好ましい。１ｍｍ未満であるとプリント配線基板としたときの熱膨張係数が高くなったり、あるいは補強効果が得られなかったりする場合があり、逆に５０ｍｍを超えるとガラスチョップドストランドの水分散性が悪くなりすぎる場合がある。本発明のガラスペーパーに用いるガラス繊維は通常、繊維径が３～３０μｍのフィラメントが５０～４０００本程度集束されたものが使用される。繊維径が３μｍ未満であるとガラスペーパーの製造工程で、均一分散が得られず、逆に３０μｍを超えるとプリント配線基板としたときの表面平滑性が悪くなったり、熱膨張係数が高くなりすぎる場合がある。またガラス繊維の断面は、通常の円形に拘らず、繭型、略三角形、星形など非円形の形状であってもよい。

【００２１】

本発明のガラスペーパーを基材としたときのプリント配線基板に用いるマトリックスとなる合成樹脂は、熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂樹脂であってもよく、例えば、熱硬化性樹脂であれば、ポリイミド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等、熱可塑性樹脂であれば、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリフェニルサルファイド樹脂、フッ素樹脂等が挙げられる。

プリント配線基板用として特に好ましく用いることができる合成樹脂は、ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フッ素樹脂である。

【００２２】

【実施例】

［実施例］

まず下記に示すガラスチョップドストランドを作製した。

＜ガラス組成＞

SiO_2　５４．７％、Al_2O_3　１４．０％、B_2O_3　２６．０％、ＣａＯ

１．０％、 ＭｇＯ ３．０％、Li_2O ０．１５％、Na_2O ０．１５％、K_2O ０．００％、TiO_2 １．０％
＜集束剤付着率＞ ０．１５重量％（固形分）
＜繊維径＞ ９μｍ、 フィラメント数 ２００
＜繊維長＞ １３ｍｍ
【００２３】
次にこのガラスチョップドストランドを、ポリエチレンオキサイドを分散剤とした０．２重量％の水溶液に、０．３ｇ／ｌ添加し、次に傾斜型金網式不織布抄紙機で抄紙して、ガラスペーパーを得た。得られたガラスペーパーは、質量７５ｇ／m^2 、厚さ０．４ｍｍであった。
このガラスペーパーの誘電率、誘電正接を測定したところ、誘電率（１ＭＨｚ）は４．４、誘電正接（１ＭＨｚ）は０．６×10^{-3}であった。
【００２４】
更にこのガラスペーパー８枚を積層し、下記のワニスをガラス含有率が８０重量％になるように含浸させた後、上面と下面に１８μｍの銅箔を重ね、１００～１５０℃の温度で硬化させて、厚さ１．６ｍｍのプリント配線基板を得た。
＜ワニスの調製＞
不飽和ポリエステル樹脂
（ポリマール６３０４、武田薬品工業（株）製） １００部
過酸化ベンゾイル
（川口薬品（株）製） ２．２部
【００２５】
得られたプリント配線基板の誘電率、誘電正接、熱膨張係数を測定したところ、誘電率（１ＭＨｚ）は３．１、誘電正接（１ＭＨｚ）は５．９０×10^{-3}、熱膨張係数（７０～１００℃）は３１×10^{-6}／℃であった。
【００２６】
［比較例］
下記に示すＥガラスのガラス組成を有するガラスチョップドストランドを使用した他は実施例１と同一にして、ガラスペーパーを作製し、プリント配線基板を作製した。
ガラスペーパーの誘電率、誘電正接はを測定したところ、誘電率（１ＭＨｚ）は６．６、誘電正接（１ＭＨｚ）は１．２×10^{-3}であった。
またプリント配線基板の誘電率（１ＭＨｚ）は３．５、誘電正接（１ＭＨｚ）は７．１０×10^{-3}、熱膨張係数（７０～１００℃）は３５×10^{-6}／℃であった。
＜ガラス組成＞
SiO_2 ５４．５％、Al_2O_3 １４．０％、B_2O_3 ７．０％、
ＣａＯ ２２．４％、 ＭｇＯ ０．６％、Li_2O ０．２％、
Na_2O ０．３％、K_2O ０．１５％、TiO_2 ０．２％
＜集束剤付着率＞ ０．１５重量％（固形分）
＜繊維径＞ ９μｍ、フィラメント数 ２００本
＜繊維長＞ １３ｍｍ
【００２７】
【発明の効果】
本発明のガラスペーパーを用いて得られるプリント配線基板は、低誘電率、低誘電正接、低熱膨張係数を有しているので、特に、低誘電率、低誘電正接を要求される衛星放送や移動無線などの通信機器用に、熱膨張の少ないプリント配線基板として用いることができる。
また本発明のガラスペーパーは、ガラス繊維の製造において、Ｄガラスのような紡糸工程における、ガラス繊維の切断が多いことによる、生産性、作業性が悪いという問題はないので、安定して生産することができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特許第３２６９９３７（ＪＰ，Ｂ２）
特開平０６－１４３４４８（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２４２７７１（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－２２６８３９（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－３０５７７０（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－１３９６２８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C03C 1/00-14/00