



(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 I820954 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：111137948

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 10 月 06 日

(51)Int. Cl. : **D03D15/267 (2021.01)****D03D1/00 (2006.01)****D06M13/224 (2006.01)****C08J5/24 (2006.01)****H05K1/03 (2006.01)****H01L23/14 (2006.01)**

(30)優先權：2021/10/08 日本

2021-166225

(71)申請人：日商旭化成股份有限公司(日本) ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA (JP)
日本

(72)發明人：廣瀨周 HIROSE, AMANE (JP)；深谷結花 FUKAYA, YUKA (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 103228703A

CN 109721752A

JP 62-259811A

JP 11-188728A

JP 2005-281889A

US 2005/0154978A1

審查人員：呂振榮

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：0 共 43 頁

(54)名稱

玻璃布、預浸體、印刷佈線板、積體電路、及電子機器

(57)摘要

本發明係關於一種玻璃布、預浸體、及印刷佈線板。本發明之玻璃布係由玻璃線織造而成者，構成上述玻璃線之玻璃之體介電損耗因數為 0.0010 以下，上述玻璃布之灼燒減量值為 0.01 質量% 以上且未達 0.12 質量%，上述玻璃布含浸蓖麻油時 5 分鐘後之孔隙數為 180 以下。



I820954

【發明摘要】

【中文發明名稱】

玻璃布、預浸體、印刷佈線板、積體電路、及電子機器

【中文】

本發明係關於一種玻璃布、預浸體、及印刷佈線板。本發明之玻璃布係由玻璃線織造而成者，構成上述玻璃線之玻璃之體介電損耗因數為0.0010以下，上述玻璃布之灼燒減量值為0.01質量%以上且未達0.12質量%，上述玻璃布含浸蓖麻油時5分鐘後之孔隙數為180以下。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

玻璃布、預浸體、印刷佈線板、積體電路、及電子機器

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種玻璃布、預浸體、及印刷佈線板。

【先前技術】

【0002】

當前，智慧型手機等資訊終端之高性能化、及以5G通信為代表之高速通信化不斷發展。於此背景下，尤其是對於高速通信用印刷佈線板，不僅期望提高自先前要求之耐熱性，還期望進一步提高其絕緣材料之介電特性(例如，低介電損耗因數化)。同樣地，對於印刷佈線板之絕緣材料中使用之預浸體、及該預浸體中所包含之玻璃線以及玻璃布，亦有期望提高其介電特性之背景。

【0003】

為了實現絕緣材料之低介電化，已知有使用將低介電樹脂(以下稱為「基質樹脂」)含浸於玻璃布中所得之預浸體來構成絕緣材料之方法(專利文獻1及2)。於專利文獻1及2中記載了：利用乙烯基或甲基丙烯醯氧基進行末端改性之聚苯醚有利於低介電特性及耐熱性、及使用該改性聚苯醚作為基質樹脂。

【0004】

又，為了提高預浸體之介電特性，亦知有使用低介電玻璃來構成預浸體之方法(專利文獻3)。於專利文獻3中，使用了SiO₂組成量為98質量%

~100質量%之玻璃線。並且，於專利文獻3中，記載有使用下述低介電玻璃布來構成預浸體之方法，上述低介電玻璃布具備利用具有不飽和雙鍵基之矽烷偶合劑進行表面處理、且其灼燒減量值為0.12質量%~0.40質量%等各種條件。又，作為偶合劑，例如已知有胺基矽烷或胺基矽烷鹽酸鹽(專利文獻4)。

【0005】

又，於專利文獻5及6中，揭示有利用射水機等之水流壓力之玻璃布開纖技術、及利用超音波等之玻璃布開纖技術。藉由對玻璃布進行開纖處理，能夠使預浸體及印刷佈線板中存在之被稱作孔隙之氣泡不易產生。已知藉由減少孔隙可提高印刷佈線板之耐熱性及絕緣性，因此開纖處理步驟在玻璃布之製造步驟中較為重要。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻1]國際公開第2019/065940號

[專利文獻2]國際公開第2019/065941號

[專利文獻3]日本專利特開2018-127747號公報

[專利文獻4]日本專利特開2016-98135號公報

[專利文獻5]日本專利特開2009-263824號公報

[專利文獻6]日本專利特開2020-158945號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0007】

然而，就進一步提高介電特性之觀點而言，專利文獻1及2存在研究餘地。例如，於專利文獻1及2中，未考慮使用如專利文獻3中所記載之低介電玻璃。又，於專利文獻3中，記載了SiO₂組成量為98質量%~100質量%之玻璃就實用上之觀點而言存在問題，因此，期待提供使用此種玻璃線來適宜地製造玻璃布乃至預浸體之其他方法。

【0008】

又，若使用專利文獻6中記載之胺基矽烷或胺基矽烷鹽酸鹽作為矽烷偶合劑，則玻璃布及基質樹脂之界面處容易產生剝離，其結果，存在容易使各種特性難以得到確保之問題。進而，就進一步提高介電特性之觀點而言，專利文獻4之玻璃布亦存在研究餘地。換言之，有待提供一種與如專利文獻4所指出之減少存在於玻璃布表面之矽烷醇基之方法不同的用於玻璃布之低介電損耗因數化之新方法。

進而，發明人等發現：石英玻璃與除石英玻璃以外之玻璃相比，硬度較高，因此由石英玻璃紗所構成之玻璃布藉由專利文獻5及6中記載之先前之開纖處理無法充分地開纖。

【0009】

因此，本發明之目的在於提供一種玻璃布及預浸體，其等可適當地獲得以石英玻璃布為代表之低介電玻璃、及利用特定矽烷偶合劑進行玻璃線之表面處理之優點，並且可提高介電特性(例如降低介電損耗因數)。又，本發明之目的亦在於提供一種印刷佈線板、積體電路及電子機器，其等藉由使用實施了如與先前相比開纖程度更高之加工之玻璃布，亦可實現絕緣可靠性及耐熱性之提高。進而，本發明之目的亦在於提供一種用以適當地得到上述玻璃布之玻璃之處理方法。

[解決問題之技術手段]

【0010】

本發明人等為了解決上述課題而進行了銳意研究，結果注意到將低介電玻璃用作玻璃線之情形時與該玻璃之表面化學結合之矽烷偶合劑之種類及量。並且發現，藉由控制與玻璃之表面化學結合之矽烷偶合劑之種類及量，能夠確保所得之印刷佈線板之耐熱性，同時能夠適當地降低玻璃布之介電損耗因數。又，發現藉由利用例如乾冰噴射對玻璃布進行開纖處理，能夠減少矽烷偶合劑之附著量，同時提高印刷佈線板之絕緣可靠性及耐熱性，從而完成本發明。以下例示本發明之一部分形態。

[1]

一種玻璃布，其係由玻璃線織造而成者，
構成上述玻璃線之玻璃之體介電損耗因數為0.0010以下，
上述玻璃布之灼燒減量值為0.01質量%以上且未達0.12質量%，
上述玻璃布含浸蓖麻油時5分鐘後之孔隙數為180以下。

[2]

如項目1中記載之玻璃布，其中上述玻璃布含浸蓖麻油時1分鐘後至5分鐘後之孔隙減少率為70%以上。

[3]

一種玻璃布，其係由玻璃線織造而成者，
構成上述玻璃線之玻璃之體介電損耗因數為0.0010以下，
上述玻璃布之灼燒減量值為0.01質量%以上且未達0.12質量%，
上述玻璃布含浸蓖麻油時1分鐘後至5分鐘後之孔隙減少率為70%以上。

[4]

如項目1或2中記載之玻璃布，其中上述玻璃布含浸蓖麻油時5分鐘後之孔隙數為160以下。

[5]

如項目2或3中記載之玻璃布，其中上述玻璃布含浸蓖麻油時1分鐘後至5分鐘後之孔隙減少率為80%以上。

[6]

如項目1至5中任一項中記載之玻璃布，其中構成上述玻璃線之玻璃之體介電損耗因數為0.0008以下。

[7]

如項目1至6中任一項中記載之玻璃布，其中上述玻璃線中之矽(Si)含量以二氧化矽(SiO₂)換算計為95.0質量%~100質量%。

[8]

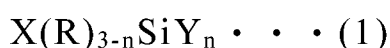
如項目1至7中任一項中記載之玻璃布，其中上述玻璃線中之矽(Si)含量以二氧化矽(SiO₂)換算計為99.0質量%~100質量%。

[9]

如項目1至8中任一項中記載之玻璃布，其經過表面處理。

[10]

如項目9中記載之玻璃布，其中上述表面處理係利用具有下述通式(1)所表示之結構之矽烷偶合劑進行處理：



(式中，

X為含有1個以上具有自由基反應性之不飽和雙鍵基之有機官能基，

Y各自獨立地為烷氧基，

n為1~3之整數，

R各自獨立地為選自由甲基、乙基、及苯基所組成之群中之至少1個基)。

[11]

如項目10中記載之玻璃布，其中上述通式(1)中之X不包含胺基，並且具有(甲基)丙烯酸醯氧基。

[12]

如項目1至11中任一項中記載之玻璃布，其中上述玻璃布之灼燒減量值為0.10質量%以下。

[13]

如項目1至12中任一項中記載之玻璃布，其中每單位質量之氮含量未達0.004質量%。

[14]

如項目1至13中任一項中記載之玻璃布，其中藉由共振法測得之10 GHz下之玻璃布之介電損耗因數超過0且為0.0008以下。

[15]

如項目1至14中任一項中記載之玻璃布，其中藉由共振法測得之10 GHz下之玻璃布之介電損耗因數超過0且為0.0005以下。

[16]

一種預浸體，其含有如項目1至15中任一項中記載之玻璃布、及含浸於上述玻璃布中之基質樹脂。

[17]

如項目16中記載之預浸體，其進而含有無機填充劑。

[18]

一種印刷佈線板，其包含如項目16或17中記載之預浸體。

[19]

一種積體電路，其包含如項目18中記載之印刷佈線板。

[20]

一種電子機器，其包含如項目18中記載之印刷佈線板。

[發明之效果]

【0011】

根據本發明，可提供一種玻璃布及預浸體，其等可適當地獲得低介電玻璃、及利用特定矽烷偶合劑進行玻璃線之表面處理之優點，並且可提高介電特性(例如降低介電損耗因數)。又，根據本發明，亦可提供一種使用有該預浸體、亦可實現耐熱性之提高之印刷佈線板、積體電路及電子機器。

【實施方式】

【0012】

以下，對本發明之實施方式(以下稱為「本實施方式」)進行說明，但本發明並不限定於此，可於不脫離其主旨之範圍內進行各種變化。

【0013】

於本實施方式中，使用「～」所記載之數值範圍表示包含「～」前後之數值作為下限值及上限值之數值範圍。又，於本實施方式中，關於階段性地記載之數值範圍，某個數值範圍中記載之上限值或下限值可替換為其他階段性記載之數值範圍之上限值或下限值。進而，於本實施方式中，

某個數值範圍中記載之上限值或下限值亦可替換為實施例中示出之值。並且，於本實施方式中，用語「步驟」不僅指獨立之步驟，即便於無法與其他步驟明確區分之情形時，只要能達成步驟之功能，則亦包括於本用語中。

【0014】

[玻璃布]

[整體構成]

本實施方式之玻璃布係由玻璃線織造而成者，構成玻璃線之玻璃之體介電損耗因數為0.0010以下，玻璃布之灼燒減量值為0.01質量%以上且未達0.12質量%，玻璃布含浸蓖麻油時5分鐘後之孔隙數為180以下。進而，較佳為含浸蓖麻油時1分鐘後至5分鐘後之孔隙減少率為70%以上。

又，本實施方式之第二玻璃布係由玻璃線織造而成者，構成玻璃線之玻璃之體介電損耗因數為0.0010以下，玻璃布之灼燒減量值為0.01質量%以上且未達0.12質量%，含浸蓖麻油時1分鐘後至5分鐘後之孔隙減少率為70%以上。

再者，玻璃布含浸蓖麻油時5分鐘後之孔隙數較佳為160以下，又，玻璃布含浸蓖麻油時1分鐘後至5分鐘後之孔隙減少率較佳為80%以上。

【0015】

藉此，可提供一種可實現介電特性之提高(例如，介電損耗因數之降低)、以及印刷佈線板之耐熱性及絕緣可靠性之提高的玻璃布及預浸體。並且，藉由本實施方式，可獲得具有與玻璃之體介電損耗因數接近之介電損耗因數的上述玻璃布。

【0016】

本實施方式之玻璃布可將玻璃線(例如由複數根玻璃長絲所構成之玻璃線)作為經紗及緯紗織造而成。玻璃布之編織結構例如可例舉平紋編織、方平編織、緞紋編織、斜紋編織等編織結構。其中，較佳為平紋編織結構。

【0017】

構成本實施方式之玻璃布之經紗及緯紗之織入密度較佳為10根/英吋～120根/英吋(=10～120根/25.4 mm)，更佳為40根/英吋～100根/英吋。若織入密度處於上述範圍內，則容易獲得本發明之效果。

【0018】

本實施方式之玻璃布之單位面積重量(玻璃布之質量)較佳為8 g/m²～250 g/m²，更佳為8 g/m²～100 g/m²，進而較佳為8 g/m²～80 g/m²，特佳為8 g/m²～50 g/m²。若玻璃布之單位面積重量處於上述範圍內，則容易獲得本發明之效果。

【0019】

[玻璃線]

構成本實施方式之玻璃布之玻璃線可以低介電玻璃為原料而獲得。具體而言，該玻璃線中，構成該玻璃線之玻璃之體介電損耗因數為0.0010以下。藉由使用此種玻璃線，可提高所得之玻璃布之介電特性。就提高所得之玻璃布之介電特性之觀點而言，玻璃之體介電損耗因數較佳為0.0008以下，更佳為0.0006以下，進而較佳為0.0005以下，特佳為0.0003以下。

【0020】

體介電損耗因數處於0.0010以下之範圍內之玻璃線的Si含量以SiO₂換算計，較佳為95.0質量%～100質量%之範圍，更佳為99.0～100質量

%，進而較佳為99.5~100質量%，特佳為99.9~100質量%。藉由使用此種玻璃線，可提高所得之玻璃布之介電特性。

【0021】

構成本實施方式之玻璃布之玻璃之體介電損耗因數處於0.0010以下之範圍內，更佳為0.0008以下之範圍，進而較佳為0.0005以下之範圍，特佳為0.0004以下之範圍。構成玻璃布之玻璃之體介電損耗因數可藉由實施例中記載之方法進行測定。

【0022】

構成玻璃線之玻璃長絲之平均長絲直徑較佳為2.5 μm ~9.0 μm ，更佳為2.5 μm ~7.5 μm ，進而較佳為3.5 μm ~7.0 μm ，進而更佳為3.5 μm ~6.0 μm ，特佳為3.5 μm ~5.0 μm 。若長絲直徑未達上述值，則長絲之斷裂強度降低，因此所得之玻璃布容易產生毛羽。又，若長絲直徑超過上述值，則玻璃布之質量變大，因此難以進行搬送或加工。又，若玻璃長絲之平均長絲直徑處於上述範圍內，則容易獲得本發明之效果。

【0023】

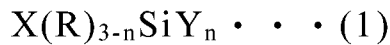
對於本實施方式之玻璃布，就提高與預浸體中所使用之樹脂之密接性之觀點而言，較佳為對玻璃線進行表面處理。玻璃線例如可利用鈦酸酯系偶合劑、矽烷偶合劑進行表面處理，就容易修飾每種預浸體樹脂適合之官能基之觀點而言，較佳為利用矽烷偶合劑進行表面處理。

玻璃布之每單位質量之氮含量較佳為未達0.004質量%。此種氮含量係基於例如矽烷偶合劑中之包含胺基之分量。再者，玻璃布之每單位質量之氮含量可為0以上。

【0024】

[矽烷偶合劑]

本實施方式中使用之矽烷偶合劑較佳為具有下述通式(1)所表示之結構：



(式中，

X為含有1個以上具有自由基反應性之不飽和雙鍵基之有機官能基，

Y各自獨立地為烷氧基，

n為1~3之整數，

R各自獨立地為選自由甲基、乙基、及苯基所組成之群中之基)。

藉由利用通式(1)之矽烷偶合劑對玻璃布進行表面處理，容易提高印刷佈線板之絕緣可靠性、耐熱性。

【0025】

又，通式(1)之矽烷偶合劑較佳為分子結構中之X不包含胺基且具有(甲基)丙烯酸酯氧基。包含胺基之成分極其微量、或不含胺基的矽烷偶合劑之疏水性較高。藉由使用此種疏水性較高之矽烷偶合劑對作為低介電玻璃之玻璃線進行表面處理，可抑制所得之玻璃布及基質樹脂之界面處之剝離，從而可提高包括介電特性在內之各種特性(例如絕緣性)。再者，於本說明書中，利用矽烷偶合劑對玻璃長絲進行表面處理之情形、及利用矽烷偶合劑對玻璃布進行表面處理之情形這兩種情形均包含於利用矽烷偶合劑對玻璃線進行表面處理之概念中。評價是否含有胺基之方法並無特別限定，已知有使用氣相層析儀之方法。藉由利用氣相層析儀對因熱分解而產生之二氧化氮量進行測定，能夠判斷矽烷偶合劑中是否含有胺基。具體而言，若玻璃布之每單位質量之氮含量未達0.004質量%，則可判斷矽烷偶

合劑中不含胺基。再者，玻璃布之每單位質量之氮含量可為0以上。於矽烷偶合劑中包含胺基之成分極其微量、或不含該成分之情形時，根據其測定方法，亦可能因基準線之混亂等而導致「矽烷偶合劑中之包含胺基之成分之含量」、乃至「玻璃布之每單位質量之氮含量」以負值導出。但是，於符合玻璃布之每單位質量之氮含量為微量之主旨之情形時，該情形亦包含於「未達0.004質量%」之概念中。

【0026】

此處，本發明人推測導致玻璃布之介電損耗因數上升之原因之一在於未與玻璃線之表面形成化學鍵而直接物理附著之無用成分。作為無用成分，例如可例舉未與玻璃線之表面形成化學鍵而直接物理附著的未洗淨之矽烷偶合劑之殘留物或改性物。就抑制此種本應從玻璃線之表面減少的無用成分之殘存及產生(改性)之觀點而言，較佳為通式(1)中之X為不包含胺基且含有1個以上具有自由基反應性之不飽和雙鍵基的有機官能基。

【0027】

通式(1)中之X不包含胺基。例如，通式(1)中之X較佳為不包含一級胺、二級胺、三級胺等胺、或四級銨陽離子等銨陽離子。藉此，可適當地控制與玻璃線之表面化學結合之矽烷偶合劑之量，可適當地提高玻璃布之介電特性。又，亦可確保所得之印刷佈線板之耐熱性。

【0028】

為了對玻璃布進行穩定處理，較佳為通式(1)中存在複數個之Y中之至少1個為碳數1~5之烷氧基(碳數為1、2、3、4或5之烷氧基)。較佳為存在複數個之Y中之半數以上或全部為碳數1以上5以下之烷氧基。

【0029】

通式(1)所表示之矽烷偶合劑可單獨使用1種，亦可併用2種以上之矽烷偶合劑。例如，可併用通式(1)中之X互不相同之2種以上之矽烷偶合劑，又，亦可併用通式(1)中之R互不相同之2種以上之矽烷偶合劑。

【0030】

對玻璃線進行表面處理之矽烷偶合劑中之來自通式(1)所表示之矽烷偶合劑之含量較佳為95.0質量%~100質量%，更佳為96.5質量%~100質量%，進而較佳為98.0質量%~100質量%，進而更佳為99.0質量%~100質量%，特佳為99.9質量%~100質量%。藉此，容易提高所得之玻璃布之包括介電特性在內之各種特性。本實施方式中所使用之矽烷偶合劑可包含除通式(1)所表示之矽烷偶合劑以外之矽烷偶合劑(其他矽烷偶合劑)，亦可於本發明之範圍內包含除矽烷偶合劑以外之成分。

【0031】

通式(1)所表示之矽烷偶合劑之分子量較佳為100~600，更佳為150~500，進而較佳為200~450。其中，作為矽烷偶合劑，較佳為併用於上述範圍內分子量互不相同之複數種矽烷偶合劑。藉此，可利用種類不同之矽烷偶合劑適當地對玻璃線進行表面處理，且玻璃表面之矽烷偶合劑之密度提高。藉此，有與基質樹脂之反應性進一步提高之傾向。於併用分子量互不相同之複數種矽烷偶合劑之情形時，較佳為至少2種矽烷偶合劑為由通式(1)所表示且處於上述分子量範圍內之矽烷偶合劑。

【0032】

由通式(1)表示之矽烷偶合劑較佳為非離子性。例如，通式(1)中之X較佳為具有選自由乙烯基、(甲基)丙烯醯氧基所組成之群中之至少1個基，更佳為具有(甲基)丙烯醯氧基。藉此，可確保與基質樹脂之適當之反

應性，容易提高印刷佈線板之耐熱性及可靠性。再者，(甲基)丙烯醯氧基包括甲基丙烯醯氧基、及丙烯醯氧基中之至少一者。

【0033】

作為通式(1)所示之矽烷偶合劑，例如較佳為乙烯基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、5-己烯基三甲氧基矽烷、及丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷。若為該等矽烷偶合劑，則容易獲得本發明之效果。包括上述矽烷偶合劑在內，作為通式(1)所示之矽烷偶合劑，可例舉下述矽烷偶合劑。

【0034】

[表1]

X	Y	n	R
乙烯基	碳數1、2、3、4、5	1	甲基、乙基及苯基中之至少一者
乙烯基	碳數1、2、3、4、5	2	甲基、乙基及苯基中之至少一者
乙烯基	碳數1、2、3、4、5	3	甲基、乙基及苯基中之至少一者
甲基丙烯醯氧基	碳數1、2、3、4、5	1	甲基、乙基及苯基中之至少一者
甲基丙烯醯氧基	碳數1、2、3、4、5	2	甲基、乙基及苯基中之至少一者
甲基丙烯醯氧基	碳數1、2、3、4、5	3	甲基、乙基及苯基中之至少一者
丙烯醯氧基	碳數1、2、3、4、5	1	甲基、乙基及苯基中之至少一者
丙烯醯氧基	碳數1、2、3、4、5	2	甲基、乙基及苯基中之至少一者
丙烯醯氧基	碳數1、2、3、4、5	3	甲基、乙基及苯基中之至少一者

【0035】

[玻璃布之灼燒減量值]

此處，本實施方式之玻璃布之灼燒減量值為0.01質量%以上且未達0.12質量%。藉此，可提供一種具有良好之絕緣性且具有更低之介電損耗因數之印刷佈線板。灼燒減量值係可間接地把握對玻璃布進行表面處理之矽烷偶合劑之量的指標，可依據JIS R3420中記載之方法進行測定。

【0036】

玻璃布之灼燒減量值較佳為0.01質量%以上0.10質量%以下，更佳為

0.02質量%以上0.09質量%以下，進而較佳為0.03質量%以上0.08質量%以下。若灼燒減量值超過上述值，則有與玻璃線之表面化學結合之矽烷偶合劑之量過多之傾向，於該情形時，玻璃布之介電損耗因數、乃至所得之印刷佈線板之介電損耗因數容易降低。另一方面，若灼燒減量值未達上述值，則有與玻璃線之表面結合之矽烷偶合劑之量過少之傾向，於該情形時，所得之印刷佈線板之耐熱性容易變差。

【0037】

關於該方面，於本實施方式中，如上所述，使用低介電玻璃作為玻璃線，並且該玻璃布之每單位質量之氮含量較佳為未達0.004質量%，更佳為未達0.0035，進而較佳為未達0.003，特佳為未達0.0025。有人指出，通常由於SiO₂所具有之高硬度，使用低介電玻璃之玻璃布容易產生脆性破裂。然而，除了該低介電玻璃與對其進行表面處理之矽烷偶合劑之種類的良好相容性以外，藉由使玻璃布之灼燒減量值處於上述範圍內，本實施方式之玻璃布亦可降低發生脆性破裂之可能性。

【0038】

[玻璃布之介電損耗因數測定方法]

本實施方式之玻璃布之介電特性可使用共振法進行測定。作為使用共振法之較佳測定機器，可例舉分裂圓筒共振器。與製作作為測定樣品之印刷佈線板來評價介電特性之先前之測定方法相比，藉由共振法，可簡便且高精度地進行測定。不受理論上之限定，其原因在於，共振法適於對高頻區域內之低損耗材料進行評價。作為共振法以外之介電特性之評價法，例如已知有集總常數法或反射傳輸法。另一方面，於集總常數法中，由於需要使用2片電極夾住測定試樣來形成電容器，故操作較為複雜。又，於

反射傳輸法中，於對低損耗材料進行評價之情形時，容易表現出埠之匹配特性之影響，因此，難以高精度地對試樣之介電損耗因數進行評價。

【0039】

於對能夠應用於印刷佈線板、尤其是高速通信用印刷佈線板之本實施方式之玻璃布的介電特性進行測定時，其測定機器之可測定範圍較佳為頻率介電率(Dk)及介電損耗因數(Df)均適當之範圍。例如，Dk較佳為 $1.1 \text{ Fm}^{-1} \sim 50 \text{ Fm}^{-1}$ 之範圍，更佳為 $1.5 \text{ Fm}^{-1} \sim 10 \text{ Fm}^{-1}$ 之範圍，進而較佳為 $2.0 \text{ Fm}^{-1} \sim 5 \text{ Fm}^{-1}$ 之範圍。又，Df較佳為 $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-1}$ 之範圍，更佳為 $1.0 \times 10^{-5} \sim 5.0 \times 10^{-1}$ 之範圍，進而較佳為 $5.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ 之範圍。

【0040】

測定機器之可測定頻率較佳為10 GHz以上。若頻率為10 GHz以上，則能夠進行實際用作高速通信用印刷佈線板之玻璃布時想定之頻帶區域內的特性評價。

【0041】

測定面積較佳為 10 mm^2 以上，更佳為 15 mm^2 以上，進而較佳為 20 mm^2 以上。藉由以更大面積對玻璃布之介電特性進行測定，可提高對玻璃布之檢查結果之可靠性。

【0042】

可測定之樣品之厚度較佳為 $3 \mu\text{m} \sim 300 \mu\text{m}$ ，更佳為 $5 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ ，進而較佳為 $7 \mu\text{m} \sim 150 \mu\text{m}$ 。藉此，可提高對玻璃布之檢查結果之可靠性。

【0043】

根據體介電損耗因數，能夠於一定程度上推測玻璃布之介電損耗因

數，反之亦然。另一方面，玻璃布之介電損耗因數相對於體介電損耗因數有時會產生差異。關於該差異之主要原因，於不期望受到理論約束之情況下，例如可例舉：(1)物理附著於玻璃線之表面之上漿劑之熱氧化物、劣化物的產生；(2)未與玻璃線之表面形成化學鍵而物理附著之未洗淨之無用成分的殘存及產生。因此，藉由上漿劑之種類之選擇、玻璃布之製造工藝中之各種條件之最佳化等，可將玻璃布之介電損耗因數控制在上述範圍內。

【0044】

本實施方式之玻璃布藉由上述共振法測得之10 GHz下之介電損耗因數較佳為0.0008以下，更佳為0.0005以下，進而較佳為0.00045以下，進而更佳為0.000425以下，特佳為0.0004以下。若為此種玻璃布，則可提供一種能夠提高介電特性之預浸體。

【0045】

[玻璃布之含浸性]

本實施方式之第一玻璃布含浸蓖麻油時5分鐘後之孔隙數為180以下。藉此，玻璃布具有對樹脂良好之含浸性，因此可提高印刷佈線板之絕緣性及耐熱性。5分鐘後之孔隙數較佳為160以下之範圍，更佳為140以下之範圍，進而較佳為120以下之範圍，進而更佳為110以下之範圍，特佳為100以下之範圍。5分鐘後之孔隙數越少，表示含浸性越好，玻璃布與樹脂之密接性越牢固，因此即便附著於玻璃布表面之表面處理劑之量較少，亦可提供具有良好之絕緣可靠性及耐熱性之印刷佈線板。為了使含浸蓖麻油時5分鐘後之孔隙數為180以下，例如可藉由利用上述通式(1)所表示之矽烷偶合劑對玻璃布進行處理，並使用乾冰噴射加工或彎曲加工等開

織方法來實現。

【0046】

本實施方式之第一玻璃布含浸蓖麻油時1分鐘後至5分鐘後之孔隙減少率較佳為70%以上。又，較佳為80%以上之範圍，更佳為82%以上之範圍，進而較佳為84%以上之範圍，進而更佳為86%以上之範圍，特佳為88%以上之範圍。孔隙數可藉由實施例中所記載之方法進行測定。

【0047】

本實施方式之第二玻璃布含浸蓖麻油時1分鐘後至5分鐘後之孔隙減少率為70%以上。藉此，玻璃布對樹脂具有良好之含浸性，因此可提高印刷佈線板之絕緣性及耐熱性。1分鐘後至5分鐘後之孔隙減少率較佳為80%以上之範圍，更佳為82%以上之範圍，進而較佳為84%以上之範圍，進而更佳為86%以上之範圍，特佳為88%以上之範圍。1分鐘後至5分鐘後之孔隙減少率越高，意味著於使玻璃布含浸樹脂作為清漆之步驟、或由預浸體進行加熱加壓而加工印刷佈線板之步驟中，玻璃布之線束中之孔隙越容易消除，從而能夠提高玻璃布與樹脂之密接性。並且，藉由提高玻璃布與樹脂之密接性，即便附著於玻璃布表面之表面處理劑之量較少，亦可提供具有良好之絕緣可靠性及耐熱性之印刷佈線板。為了使含浸蓖麻油時1分鐘後至5分鐘後之孔隙減少率為70%以上，例如可藉由利用上述通式(1)所表示之矽烷偶合劑對玻璃布進行處理，並使用乾冰噴射加工或彎曲加工等開織方法來實現。孔隙減少率可藉由實施例中記載之方法進行測定。

【0048】

[玻璃布之製造方法]

本實施方式之第一玻璃布之製造方法包含玻璃之處理方法。

本實施方式之玻璃之處理方法包括：

步驟(A)，其減少體介電損耗因數為0.0010以下之玻璃線中之上漿劑；

步驟(B)，其以使灼燒減量值成為0.01質量%以上且未達0.12質量%之方式減少該玻璃布中之矽烷偶合劑；及

步驟(C)，其以使玻璃布含浸蓖麻油時5分鐘後之孔隙數達到180以下之方式對玻璃布進行開纖處理。

藉此，可提供一種能夠提高介電特性及印刷佈線板之耐熱性之玻璃布及預浸體。

【0049】

本實施方式之第二玻璃布之製造方法包含玻璃之處理方法。

本實施方式之玻璃之處理方法包括：

步驟(A)，其減少體介電損耗因數為0.0010以下之玻璃線中之上漿劑；

步驟(B)，其以使灼燒減量值成為0.01質量%以上且未達0.12質量%之方式減少該玻璃布中之矽烷偶合劑；及

步驟(C)，其以使玻璃布含浸蓖麻油時1分鐘後至5分鐘後之孔隙減少率成為70%以上之方式對玻璃布進行開纖處理。

藉此，可提供一種能夠提高介電特性及印刷佈線板之耐熱性之玻璃布及預浸體。

【0050】

本實施方式之玻璃之處理方法可應用於玻璃線，又，亦可應用於玻璃布。換言之，由玻璃線織造得到玻璃布之步驟可設置於本實施方式之玻

璃之處理方法之前，亦可設置於中途，亦可設置於之後。再者，於本實施方式之玻璃之處理方法中，「減少」例如指去除上漿劑或矽烷偶合劑中之至少一部分，容許產生未完全去除之殘留物。

【0051】

減少上漿劑之步驟(A)例如可具有：

以650°C ~ 1000°C之溫度對玻璃進行加熱之退漿步驟(加熱脫油步驟)。

藉此，容易減少玻璃中之上漿劑。藉由減少以物理附著於玻璃表面之狀態殘存之微量之上漿劑之熱氧化劣化物，易於有效地抑制所得之玻璃布之介電損耗因數之上升。

【0052】

玻璃布之加熱可逐次地或連續地於封閉系統或開放系統中進行，或者可組合封閉系統與開放系統來進行。就生產性之觀點而言，特佳為使用具有退繞機構及捲取機構之裝置卷對卷地對玻璃布進行加熱處理之方式。

【0053】

於為封閉系統之情形時，就加熱方法之觀點而言，較佳為將玻璃布配置於加熱爐內，且/或就儲存空間及加熱範圍之觀點而言，較佳為一面以捲繞物之狀態儲存玻璃布一面進行加熱。又，就提高有機物之去除效率或縮短有機物之去除時間之觀點而言，較佳為一面於加熱爐內搬送玻璃布一面進行加熱。

【0054】

於為開放系統之情形時，就被加熱面積之觀點而言，較佳為一面搬送玻璃布一面進行加熱。玻璃布之搬送例如可利用退繞機構及捲取機構來

進行。

【0055】

[加熱爐]

作為加熱爐之加熱裝置，並不僅限定於特定裝置，只要能夠加熱以使玻璃布之表面溫度達到高於650°C之溫度即可，可考慮電氣式加熱器、燃燒器等各種裝置。又，亦可組合複數種裝置進行加熱，較佳為於氧濃度為10%以上之環境下加熱玻璃布，為此，較佳為使用燃氣式單輻射管燃燒器、或電氣式加熱器。

【0056】

就加熱效率之觀點而言，加熱爐較佳為具備將加熱爐內生成之氣體排出之裝置、及/或空氣循環裝置。氣體排出裝置例如可為噴嘴、氣管、小孔、排氣閥等。空氣循環裝置例如可為風扇、空氣調節設備等。

【0057】

又，為了高效地去除附著於玻璃布表面之有機物，相較於將玻璃纖維織物捲繞於捲芯上並於特定環境溫度下對玻璃布進行加熱之分批方式，較佳為能夠一面使玻璃布連續地通過加熱爐一面進行加熱之連續方式。

【0058】

為了充分地去去除附著於玻璃布表面之有機物，作為加熱溫度，較佳為玻璃布之表面溫度高於650°C之溫度，更佳為700°C以上，進而較佳為750°C以上，特佳為800°C以上。玻璃布之表面溫度例如可利用熱電偶、非接觸型溫度計等進行測定。

【0059】

[用於加熱玻璃布之接觸構件]

雖然可使用上述加熱爐作為加熱玻璃布之裝置，但就低運轉成本之觀點而言，亦可藉由使加熱至特定溫度之構件與玻璃布接觸來加熱玻璃布。

【0060】

接觸構件之形狀並無特別限定，只要能加熱以使玻璃布之表面溫度超過650°C即可，就玻璃布之搬送容易性而言，較佳為輓狀。作為能夠以輓狀加熱玻璃布之構件，較佳為能夠於高溫區域使用、寬度方向之溫度不均相對較少、且以感應發熱方式進行加溫之輓。於利用接觸構件加熱玻璃布時，認為接觸構件之溫度與玻璃布之表面溫度大致相等。

【0061】

又，為了隨著連續加熱玻璃布，去除附著於加熱輓之碳化物，上述加熱輓方式較佳為具備例如刮刀等去除附著於輓之污垢或異物之機構之方式。

【0062】

使矽烷偶合劑附著之步驟(B)例如可包括下述步驟中之至少一者：

被覆步驟，其利用濃度0.1質量%~0.5質量%之處理液使矽烷偶合劑附著於玻璃之表面；

固定步驟，其藉由加熱乾燥使矽烷偶合劑固定於玻璃之表面。

又，為了減少無法用水減少之矽烷偶合劑殘留物及改性物，而在固定步驟後利用疏水性較高之有機溶劑、或具有羥基之與矽烷偶合劑殘留物及改性物之親和性較高之有機溶劑實施洗淨，藉此易於對玻璃布進行適當之表面處理。

【0063】

作為於被覆步驟中將處理液塗佈於玻璃之方法，可使用：(a)使玻璃浸漬於或通過液槽中儲存之處理液之方法(以下稱為「浸漬法」)、(b)利用輥式塗佈機、模嘴塗佈機或凹版塗佈機等將處理液塗佈於玻璃之方法等。於採用浸漬法之情形時，較佳為將玻璃浸漬於處理液中之浸漬時間設定為0.5秒以上1分鐘以下。又，將處理液塗佈於玻璃後，可藉由熱風、電磁波等方法對處理液中所包含之溶劑進行加熱乾燥。

【0064】

處理液之濃度較佳為0.1質量%~0.5質量%之濃度，更佳為0.1質量%~0.45質量%之濃度，進而較佳為0.1質量%~0.4質量%之濃度。藉此，更易於對玻璃進行適當之表面處理。

【0065】

於固定步驟中，為了使矽烷偶合劑與玻璃之反應充分地進行，加熱乾燥溫度較佳為80℃以上，更佳為90℃以上。又，為了防止矽烷偶合劑所具有之有機官能基之劣化，加熱乾燥溫度較佳為300℃以下，更佳為180℃以下。

【0066】

作為去除矽烷偶合劑殘留物及改性物之方法，可使用浸漬法、簇射噴霧等公知之方法，亦可視需要進行加溫、冷卻。為了使已溶解之玻璃布附著物不會再次附著，對於洗淨後之玻璃布，較佳為利用擠壓輥等於最終乾燥前減少多餘之溶劑。使用之有機溶劑並無特別限定，例如，作為疏水性較高之有機溶劑，可例舉：

正戊烷、異戊烷、正己烷、異己烷、正庚烷、異庚烷、正辛烷、異辛烷、2,2,4-三甲基戊烷(異辛烷)、正壬烷、異壬烷、正癸烷、異癸烷、

2,2,4,6,6-五甲基庚烷(異十二烷)等飽和鏈狀脂肪族烴；

環戊烷、環己烷、甲基環己烷、二甲基環己烷、乙基環己烷等飽和環狀脂肪族烴；

苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、二乙基苯、三甲基苯、三乙基苯等芳香族烴；

氯仿、二氯甲烷、二氯乙烷等含鹵素溶劑等。

作為與矽烷偶合劑改性物之親和性較高之有機溶劑，可例舉：甲醇、乙醇、丁醇等醇類；丙酮、甲基乙基酮等酮類；甲基乙基醚、二乙醚等醚類；

N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺等醯胺類；

二甲基亞砷等。其中，就使所得之玻璃布之介電損耗因數接近體介電損耗因數之觀點而言，較佳為芳香族烴、醇類、或酮類，更佳為甲醇。因此，作為最終洗淨步驟中之洗淨液，較佳為使用以甲醇為主成分(相對於洗淨液100質量%，甲醇為50質量%以上、或60質量%以上)之洗淨液。

【0067】

於最終乾燥步驟中，可減少上述最終洗淨步驟中使用之洗淨液。就容易藉由乾燥減少洗淨液之觀點而言，上述最終洗淨步驟中使用之洗淨液之沸點較佳為120℃以下。乾燥可採用加熱乾燥或送風乾燥之方法。再者，於使用有機溶劑作為洗淨液之情形時，就安全上之觀點而言，較佳為藉由以低壓蒸氣或加熱介質油等為熱源之熱風乾燥進行加熱乾燥。乾燥溫度較佳為洗淨液之沸點以上，就抑制矽烷偶合劑之劣化之觀點而言，較佳為180℃以下。

【0068】

對玻璃布進行開纖之步驟(C)例如可例舉：對所得之玻璃佈施加水流壓力之開纖處理；利用以水(例如脫氣水、離子交換水、去離子水、電解陽離子水或電解陰離子水等)等為介質之高頻振動的開纖處理；利用輓進行加壓之加工處理；藉由乾冰噴射進行之加工；以低曲率半徑進行彎曲之加工等。該開纖處理可與織造同時進行，亦可於織造後進行。可於熱清洗之前或之後或與熱清洗同時進行，亦可與表面處理步驟(B)同時或在之後進行。就控制含浸蓖麻油時5分鐘後之孔隙數及含浸蓖麻油時1分鐘後至5分鐘後之孔隙減少率之觀點而言，需要增大開纖步驟中之加工力，作為由玻璃硬度較高之玻璃線所構成之玻璃布之開纖方法，較佳為乾冰噴射加工或彎曲加工。

【0069】

乾冰噴射加工係以0.05~1 MPa之空氣壓力自5~1000 mm之高度噴射(吹送)粒徑5~300 μm 之乾冰微粒子之方法。更佳為以0.1~0.5 MPa之空氣壓力自5 mm~600 mm之高度噴射粒徑5~300 μm 之乾冰微粒子之方法。藉由處於該範圍內，不會出現玻璃纖維之斷頭等品質問題，可預期提高含浸性之效果。

【0070】

彎曲加工係藉由通過曲率半徑 $R=2.5$ mm以下、較佳為曲率半徑 $R=2.0$ mm以下之輓2次以上、較佳為10次以上來進行開纖加工之方法。若曲率半徑 $R=2.5$ mm以下，則可充分地剝離由上漿劑或矽烷偶合劑引起之長絲彼此之接著，易於預期提高含浸性之效果。

【0071】

本實施方式之玻璃布之製造方法可具有：

對玻璃線進行織造而獲得玻璃布之織造步驟。

本實施方式之玻璃布之製造方法可於被覆步驟前具有織造步驟，亦可於被覆步驟至最終洗淨步驟之間具有織造步驟，亦可於最終洗淨步驟後具有織造步驟。

【0072】

又，本實施方式之玻璃布之製造方法可視需要具有下述步驟中之至少一者：

殘漿減少步驟，其減少退漿步驟中殘留之上漿劑之改性物；及
開纖步驟，其於織造步驟後對玻璃布之玻璃線進行開纖。

【0073】

於殘漿減少步驟中，可進行：電漿照射、紫外線臭氧等乾式清洗；高壓水洗淨、有機溶劑洗淨、奈米氣泡水洗淨、超音波水洗等濕式清洗；較加熱退漿步驟更高之溫度下之加熱清洗等；又，亦可組合該等中之複數種。尤其是，於殘漿減少步驟中，較佳為進行使玻璃線或玻璃布以卷對卷方式通過800°C以上之加熱爐之短時間加熱清洗。

【0074】

藉由以上所述之本實施方式之玻璃布之製造方法，可適當地減少被認為會使介電損耗因數上升之無用成分，並且容易對構成玻璃線之每一根玻璃長絲之表面賦予矽烷偶合劑。又，藉由加強玻璃纖維之開纖處理，能夠提高印刷佈線板之耐熱性、絕緣可靠性。

【0075】

[預浸體]

本實施方式之預浸體含有上述玻璃布、及含浸於上述玻璃布中之基

質樹脂。藉此，可提供孔隙較少之預浸體。

【0076】

作為基質樹脂，可使用熱硬化性樹脂或熱塑性樹脂。若有可能，亦可將兩者併用，亦可進而包含其他樹脂。

【0077】

作為熱硬化性樹脂，例如可例示：

(a)環氧樹脂，其係使具有環氧基之化合物、與具有和該環氧基反應之選自由胺基、酚基、酸酐基、醯肼基、異氰酸基、氰醯基、及羥基所組成之群中之至少1個基的化合物反應而硬化而成；

(b)自由基聚合型硬化樹脂，其係使具有選自由烯丙基、甲基丙烯基、及丙烯醯基所組成之群中之至少1個基之化合物硬化而成；

(c)馬來醯亞胺三吡樹脂，其係使具有氰醯基之化合物與具有馬來醯亞胺基之化合物反應而硬化而成；

(d)熱硬化性聚醯亞胺樹脂，其係使馬來醯亞胺化合物與胺化合物反應而硬化而成；

(e)苯并吡啶樹脂，其係藉由加熱聚合使具有苯并吡啶環之化合物交聯硬化而成；等。

再者，於獲得(a)環氧樹脂時，可於無觸媒之條件下使化合物反應，又，亦可添加咪唑化合物、三級胺化合物、尿素化合物、及磷化合物等具有反應觸媒能之觸媒而使化合物反應。又，於獲得(b)自由基聚合型硬化樹脂時，可使用熱分解型觸媒或光分解型觸媒作為反應起始劑。

【0078】

作為熱塑性樹脂，例如可例示：聚苯醚、改性聚苯醚、聚苯硫醚、

聚砜、聚醚砜、聚芳酯、芳香族聚醯胺、聚醚醯酮、熱塑性聚醯亞胺、不溶性聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、及氟樹脂等。作為高速通信用印刷佈線板之絕緣材料，較佳為富於自由基反應性之聚苯醚或改性聚苯醚。

【0079】

於高速通信用印刷佈線板中使用之基質樹脂具有乙烯基或甲基丙烯基之情形時，疏水性相對較高且具有甲基丙烯基等與自由基反應相關之官能基的矽烷偶合劑與該基質樹脂之相容性良好。

【0080】

如上所述，可併用熱硬化性樹脂與熱塑性樹脂。又，預浸體可進而含有無機填充劑。無機填充劑較佳為與熱硬化性樹脂併用，例如可例舉：氫氧化鋁、氧化鋯、碳酸鈣、氧化鋁、雲母、碳酸鋁、矽酸鎂、矽酸鋁、二氧化矽、滑石、玻璃短纖維、硼酸鋁、及碳化矽等。無機填充劑可單獨使用，亦可併用兩種以上。

【0081】

[印刷佈線板]

本實施方式之印刷佈線板含有上述預浸體。藉此，可提供絕緣可靠性優異之印刷佈線板。

【0082】

[積體電路及電子機器]

又，包含上述印刷佈線板之積體電路及電子機器亦為本實施方式之一形態。使用本實施方式之印刷佈線板所得之積體電路及電子機器之各種特性優異。

[實施例]

【0083】

其次，藉由實施例及比較例對本發明進行詳細說明。本發明不受以下實施例限定。

【0084】

[單位面積重量(布之質量)之測定方法]

藉由將布切割為特定尺寸，並將其質量除以樣品面積來求得。於本實施例中，藉由將玻璃布切割為10 cm²之尺寸，並對其質量進行測定，來求得各玻璃布之單位面積重量。

【0085】

[換算厚度之測定方法]

由於玻璃布為玻璃纖維間存在空氣之不連續面狀體，故藉由將各玻璃布之單位面積重量(布之質量)除以密度來算出換算厚度。具體而言，根據下式(3)：

$$\text{換算厚度}(\mu\text{m}) = \text{單位面積重量}(\text{g}/\text{m}^2) \div \text{密度}(\text{g}/\text{cm}^3) \cdot \cdot \cdot (3)$$

算出換算厚度。將該換算厚度之值用於藉由共振法進行之測定。

【0086】

[介電損耗因數之測定方法]

依據IEC 62562求得各玻璃布之介電損耗因數。具體而言，將按照利用分裂圓筒共振器進行之測定所需之尺寸取樣的玻璃布樣品於23℃、50%RH之恆溫恆濕烘箱中存放8小時以上。然後，使用分裂圓筒共振器(EM Labs公司製造)及阻抗分析器(Agilent Technologies公司製造)對存放後之樣品之介電特性進行測定。對各樣品實施5次測定，並求得其平均值。又，使用上述換算厚度作為各樣品之厚度進行測定。同樣地，準備具

有與各玻璃布相同之組成之厚度300 μm以下之玻璃板，根據由該玻璃板之厚度測定所得之厚度值，亦對體介電損耗因數進行測定。再者，IEC 62562主要規定了用於微波電路之精密陶瓷材料於微波頻段下之介電特性之測定方法。

【0087】

[玻璃布之灼燒減量值之測定方法]

依據JIS R3420，求得玻璃布之灼燒減量值。

【0088】

[氮含量之測定方法]

將表面處理玻璃布以約800°C加熱1分鐘，藉由氣相層析法對產生之氣體中之二氧化氮量進行測定，求得產生之氣體中之二氧化氮量。預先將特定量之乙醯苯胺(C₈H₉NO)同樣地以約800°C加熱1分鐘，將此時所產生之二氧化氮量作為比較對象，藉此求得表面處理玻璃布中所包含之玻璃布每單位質量之氮含量(質量%)。測定係使用SUMIGRAPH NC-90A(住化分析中心製造)。

乙醯苯胺之分子量 = 135.17

乙醯苯胺之氮比率 = 10.36%

【0089】

即，玻璃布之每單位質量之氮含量係基於下式算出。

玻璃布之每單位質量之氮含量 =

$$\left\{ \left[\frac{\text{乙醯苯胺之質量} \times (\text{乙醯苯胺之氮比率} / 100)}{\text{源自由乙醯苯胺產生之二氧化氮之峰面積}} \right] \times \left[\frac{\text{由玻璃布產生之二氧化氮之峰面積}}{\text{玻璃布之質量}} \right] \times 100 \right\}$$

【0090】

[含浸性之測定方法]

以使玻璃布成為50 mm×50 mm以上之尺寸之方式進行取樣。此時，以不彎曲或觸碰測定部位之方式進行取樣。於24～26℃之液溫下，將取樣之玻璃布於蓖麻油(林純藥工業股份有限公司製造)中含浸特定時間，對此時之孔隙數進行計數，藉此進行評價。於相對於玻璃布垂直之方向之位置設置高精度相機(幀尺寸：5120×5120 pixel)，自距離玻璃布15 cm之正側面位置，以夾住玻璃布之方式，自兩側方向照射作為光源之LED(Light Emitting Diode，發光二極體)燈(CCS股份有限公司製造之功率閃光棒型照明)。然後，對32 mm×32 mm視角內存在於玻璃長絲間之160 μm以上之孔隙之數量進行計數，將進行3次測定所得之平均值作為孔隙數。孔隙相當於未含浸基質樹脂之部分。因此，玻璃布之孔隙數較少意味著該玻璃布對基質樹脂之含浸性優異。

【0091】

此處，關於「含浸蓖麻油時1分鐘後至5分鐘後之孔隙減少率(%)」，將於蓖麻油中含浸1分鐘後玻璃布之孔隙數設為A，將於蓖麻油中含浸5分鐘後玻璃布之孔隙數設為B，藉由「 $\{(A-B)/A\} \times 100(\%)$ 」之式而算出。

【0092】

[玻璃布]

(胚布A)

使用SiO₂組成量大於99.9質量%之玻璃線，使用噴氣式織機(air jet loom)，以經紗66根/25 mm、緯紗68根/25 mm之織造密度織造布料。作為

經紗，使用平均長絲直徑 $5.0\ \mu\text{m}$ 、長絲數100根、撚數1.0 Z之二氧化矽玻璃線。又，作為緯紗，使用平均長絲直徑 $5.0\ \mu\text{m}$ 、長絲數100根、撚數1.0 Z之二氧化矽玻璃線。

【0093】

(胚布B)

使用 SiO_2 組成量大於99.9質量%之玻璃線，使用噴氣式織機，以經紗54根/25 mm、緯紗54根/25 mm之織造密度織造布料。再者，以使布幅成為1300 mm之方式進行織造。作為經紗，使用平均長絲直徑 $5.0\ \mu\text{m}$ 、長絲數200根、撚數1.0 Z之二氧化矽玻璃線。又，作為緯紗，使用平均長絲直徑 $5.0\ \mu\text{m}$ 、長絲數200根、撚數1.0 Z之二氧化矽玻璃線。

【0094】

(胚布C)

使用E玻璃紗，以經紗66根/25 mm、緯紗68根/25 mm之織造密度織造布料。作為經紗，使用平均長絲直徑 $5.0\ \mu\text{m}$ 、長絲數100根、撚數1.0 Z之E玻璃線。又，作為緯紗，使用平均長絲直徑 $5.0\ \mu\text{m}$ 、長絲數100根、撚數1.0 Z之E玻璃線。

【0095】

(實施例1)

以 900°C 對胚布A進行60秒加熱處理，進行退漿(加熱脫油步驟)。繼而，調整於利用乙酸調整至 $\text{pH}=3$ 之純水中分散有0.3質量%之作為3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷(矽烷偶合劑A)之Z6030(Dow Toray公司製造)的處理液。以線速度1.5 m/分鐘之速度將布浸漬於處理液中，擠出液體後，以 130°C 進行60秒加熱乾燥，使矽烷偶合劑固定(固定步驟)。藉由在

水中對乾燥後之布照射頻率25 kHz、功率0.50 W/cm²之超音波，而減少物理附著於布之多餘之矽烷偶合劑(洗淨步驟)，其後，以130°C進行1分鐘乾燥(乾燥步驟)。其後，將5~50 μm之乾冰微粒子以0.4 MPa之空氣壓力均勻噴射至整個玻璃布，由此進行開纖處理(藉由乾冰噴射所進行之開纖處理)，藉此得到玻璃布。根據所得之玻璃布之單位面積重量及密度，算出換算厚度後，對玻璃布之介電損耗因數進行測定。

【0096】

(實施例2)

以600°C對胚布A進行60秒加熱處理，進行退漿。繼而，調整於利用乙酸調整至pH=3之純水中分散有0.1質量%之作為3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷(矽烷偶合劑A)之Z6030(Dow Toray公司製造)的處理液。以線速度1.5 m/分鐘之速度將布浸漬於處理液中，擠出液體後，以130°C進行60秒加熱乾燥，使矽烷偶合劑固定。藉由在水中對乾燥後之布照射頻率25 kHz、功率0.50 W/cm²之超音波，而減少物理附著於布之多餘之矽烷偶合劑，其後，以130°C進行1分鐘乾燥。其後，其後，將5~50 μm之乾冰微粒子以0.5 MPa之空氣壓力均勻噴射至整個玻璃布，由此進行開纖處理，藉此得到玻璃布。根據所得之玻璃布之單位面積重量及密度，算出換算厚度後，對玻璃布之介電損耗因數進行測定。

【0097】

(實施例3)

以900°C對胚布A進行60秒加熱處理，進行退漿。繼而，調整於利用乙酸調整至pH=3之純水中分散有0.3質量%之作為5-己烯基三甲氧基矽烷(矽烷偶合劑B)之Z6161(Dow Toray公司製造)的處理液。以線速度1.5 m/

分鐘之速度將布浸漬於處理液中，擠出液體後，以130°C進行60秒加熱乾燥，使矽烷偶合劑固定。藉由在水中對乾燥後之布照射頻率25 kHz、功率0.50 W/cm²之超音波，而減少物理附著於布之多餘之矽烷偶合劑，其後，以130°C進行1分鐘乾燥。其後，將5~50 μm之乾冰微粒子以0.5 MPa之空氣壓力噴射至整個玻璃布，由此進行開纖處理，藉此得到玻璃布。根據所得之玻璃布之單位面積重量及密度，算出換算厚度後，對玻璃布之介電損耗因數進行測定。

【0098】

(實施例4)

以900°C對胚布A進行60秒加熱處理，進行退漿。繼而，調整於利用乙酸調整至pH=3之純水中分散有0.15質量%之作為3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷(矽烷偶合劑A)之Z6030(Dow Toray公司製造)、0.15質量%之作為5-己烯基三甲氧基矽烷(矽烷偶合劑B)之Z6161(Dow Toray公司製造)的處理液。以線速度1.5 m/分鐘之速度將布浸漬於處理液中，擠出液體後，以130°C進行60秒加熱乾燥，使矽烷偶合劑固定。藉由在水中對乾燥後之布照射頻率25 kHz、功率0.50 W/cm²之超音波，而減少物理附著於布之多餘之矽烷偶合劑，其後，以130°C進行1分鐘乾燥。其後，將5~50 μm之乾冰微粒子以0.2 MPa之空氣壓力噴射至整個玻璃布，由此進行開纖處理，藉此得到玻璃布。根據所得之玻璃布之單位面積重量及密度，算出換算厚度後，對玻璃布之介電損耗因數進行測定。

【0099】

(實施例5)

除了將超音波洗淨中使用之溶劑由水變更為甲醇以外，以與實施例1

相同之方法得到玻璃布。根據所得之玻璃布之單位面積重量及密度，算出換算厚度後，對玻璃布之介電損耗因數進行測定。

【0100】

(實施例6)

以1000°C對胚布B進行20秒加熱處理，進行退漿。繼而，調整於利用乙酸調整至pH=3之純水中分散有0.15質量%之作為3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷(矽烷偶合劑A)之Z6030(Dow Toray公司製造)的處理液。以線速度1.5 m/分鐘之速度將布浸漬於處理液中，擠出液體後，以130°C進行60秒加熱乾燥，使矽烷偶合劑固定。藉由在甲醇溶劑中對乾燥後之布照射頻率25 kHz、功率0.50 W/cm²之超音波，而減少物理附著於布之多餘之矽烷偶合劑，其後，以130°C進行1分鐘乾燥。其後，其後，將5~50 μm之乾冰微粒子以0.45 MPa之空氣壓力噴射至整個玻璃布，由此進行開纖處理，藉此得到玻璃布。根據所得之玻璃布之單位面積重量及密度，算出換算厚度後，對玻璃布之介電損耗因數進行測定。

【0101】

(比較例1)

將處理液之濃度變更為0.7質量%，且不藉由乾冰噴射進行開纖處理，除此以外，以與實施例1相同之方法得到玻璃布。根據所得之玻璃布之單位面積重量及密度，算出換算厚度後，對玻璃布之介電損耗因數進行測定。

【0102】

(比較例2)

將處理液之濃度設為0.04質量%，且不藉由乾冰噴射進行開纖處理，

除此以外，以與實施例1相同之方法得到玻璃布。根據所得之玻璃布之單位面積重量及密度，算出換算厚度後，對玻璃布之介電損耗因數進行測定。

【0103】

(比較例3)

使用分散有0.15質量%之作為N-β-(N-乙炔基苄基胺基乙基)-γ-胺基丙基三甲氧基矽烷之鹽酸鹽(矽烷偶合劑C)之Z6032(東麗道康寧股份有限公司製造)的處理液，且不藉由乾冰噴射進行開纖處理，除此以外，以與實施例1相同之方法得到玻璃布。根據所得之玻璃布之單位面積重量及密度，算出換算厚度後，對玻璃布之介電損耗因數進行測定。

【0104】

(比較例4)

將處理液之濃度設為0.35質量%，且不藉由乾冰噴射進行開纖處理，除此以外，以與比較例3相同之方法得到玻璃布。根據所得之玻璃布之單位面積重量及密度，算出換算厚度後，對玻璃布之介電損耗因數進行測定。

【0105】

(比較例5)

利用自1.4 MPa高壓噴水器噴出之柱狀水流進行開纖加工，除此以外，以與實施例1相同之方法得到玻璃布。根據所得之玻璃布之單位面積重量及密度，算出換算厚度後，對玻璃布之介電損耗因數進行測定。

【0106】

(比較例6)

使用胚布C，且以400℃進行72小時加熱脫油，除此以外，以與實施例1相同之方法得到玻璃布。根據所得之玻璃布之單位面積重量及密度，算出換算厚度後，對玻璃布之介電損耗因數進行測定。

【0107】

[積層板之製作方法]

對於實施例及比較例中所得之玻璃布，將聚苯醌(SABIC公司製造，SA9000)45質量份、異氰尿酸三烯丙酯10質量份、甲苯45質量份、1,3-二(第三丁基異丙基苯)0.6質量份加入不鏽鋼製容器中，於室溫下攪拌1小時，藉此製作清漆。使玻璃布含浸於所製作之清漆，然後於115℃下乾燥1分鐘後，得到預浸體。重疊8片所得之預浸體，進而於其上下重疊厚度12 μm之銅箔，以200℃、40 kg/cm²進行120分鐘加熱加壓，得到積層板。

【0108】

[積層板之耐熱性之評價方法]

去除以上述方式獲得之積層板之銅箔後，於壓力鍋容器中於133℃下加熱及吸水62小時。進而，將吸水後之積層板於288℃之焊料浴中浸漬20秒，目視確認有無由玻璃布及樹脂之界面處之剝離引起之鼓出(氣泡)。對各玻璃布實施4次試驗。表2中，耐熱性之評價如下所述。再者，玻璃布之鼓出傾向越小，表示耐熱性越優異。

E(O)：4片積層板中，所有積層板均無鼓出。

G(△)：1或2片積層板有鼓出。

P(×)：3或4片積層板有鼓出。

【0109】

[積層板之絕緣可靠性之評價方法]

以上述方式製作積層板，使其厚度成為1.0 mm，於積層板之兩面之銅箔上，製作配置0.30 mm間隔之通孔之佈線圖案，得到絕緣可靠性評價試樣。於溫度85℃、濕度85%RH之環境下，對所得之試樣施加50 V之電壓，對電阻值之變化進行測定。此時，將於試驗開始後500小時以內電阻未達1 M Ω 之情形計為絕緣不良。對10片試樣進行相同之測定，求出10片中未成為絕緣不良之樣品之片數。

【0110】

將實施例及比較例之製造條件及評價結果示於表2。再者，實施例1～6中之任一玻璃布均可根據慣例製成預浸體及印刷佈線板。

【0111】

[表2]

表2

	實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
胚布	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	C
加熱脫油步驟	900°C 60秒 130°C 1分鐘	600°C 60秒 130°C 1分鐘	900°C 60秒 130°C 1分鐘	900°C 60秒 130°C 1分鐘	900°C 60秒 130°C 1分鐘	1000°C 20秒 130°C 1分鐘	600°C 60秒 130°C 1分鐘	600°C 60秒 130°C 1分鐘	900°C 60秒 130°C 1分鐘	900°C 60秒 130°C 1分鐘	900°C 60秒 130°C 1分鐘	400°C 72小時 130°C 1分鐘
洗淨步驟	水洗	水洗	水洗	水洗	甲醇洗	甲醇洗	水洗	水洗	水洗	水洗	水洗	水洗
乾燥步驟	130°C 1分鐘	130°C 1分鐘	130°C 1分鐘	130°C 1分鐘	130°C 1分鐘	130°C 1分鐘	130°C 1分鐘	130°C 1分鐘	130°C 1分鐘	130°C 1分鐘	130°C 1分鐘	130°C 1分鐘
開纖步驟	乾冰噴射	乾冰噴射	乾冰噴射	乾冰噴射	乾冰噴射	乾冰噴射	-	-	-	-	噴水	乾冰噴射
矽烷偶合劑種類	A	A	B	A、B	A	A	A	A	C	C	A	C
玻璃布之灼燒減量值 (質量%)	0.07	0.03	0.08	0.10	0.07	0.05	0.13	0.005	0.08	0.18	0.09	0.10
玻璃布之氮含量 (質量%)	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	0.008	0.02	<0	<0
玻璃之體介電損耗因數@10 GHz	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0066
玻璃布之介電損耗因數@10 GHz	0.000255	0.000341	0.000292	0.000350	0.000215	0.000179	0.000487	0.000287	0.000322	0.000489	0.000290	0.006820
5分鐘後之孔隙數	112	93	85	155	102	108	259	239	221	236	190	139
1分鐘後至5分鐘後之孔隙減少率 (%)	86	95	89	76	88	87	51	54	43	46	62	83
積層基板之耐熱評價	E(O)	E(O)	E(O)	E(O)	E(O)	E(O)	E(O)	P(×)	P(×)	E(O)	E(O)	E(O)
積層基板之絕緣可靠性	9	6	9	8	8	9	2	0	1	1	3	8

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種玻璃布，
其係由玻璃線織造而成者，
構成上述玻璃線之玻璃之體介電損耗因數為0.0010以下，
上述玻璃布之灼燒減量值為0.01質量%以上且未達0.12質量%，
上述玻璃布含浸蓖麻油時5分鐘後之孔隙數為180以下。

【請求項2】

如請求項1之玻璃布，其中上述玻璃布含浸蓖麻油時1分鐘後至5分鐘後之孔隙減少率為70%以上。

【請求項3】

一種玻璃布，其係由玻璃線織造而成者，
構成上述玻璃線之玻璃之體介電損耗因數為0.0010以下，
上述玻璃布之灼燒減量值為0.01質量%以上且未達0.12質量%，
上述玻璃布含浸蓖麻油時1分鐘後至5分鐘後之孔隙減少率為70%以上。

【請求項4】

如請求項1之玻璃布，其中上述玻璃布含浸蓖麻油時5分鐘後之孔隙數為160以下。

【請求項5】

如請求項2或3之玻璃布，其中上述玻璃布含浸蓖麻油時1分鐘後至5分鐘後之孔隙減少率為80%以上。

【請求項6】

如請求項1或3之玻璃布，其中構成上述玻璃線之玻璃之體介電損耗因數為0.0008以下。

【請求項7】

如請求項1或3之玻璃布，其中上述玻璃線中之矽(Si)含量以二氧化矽(SiO₂)換算計為95.0質量%~100質量%。

【請求項8】

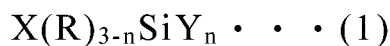
如請求項1或3之玻璃布，其中上述玻璃線中之矽(Si)含量以二氧化矽(SiO₂)換算計為99.0質量%~100質量%。

【請求項9】

如請求項1或3之玻璃布，其經過表面處理。

【請求項10】

如請求項9之玻璃布，其中上述表面處理係利用具有下述通式(1)所表示之結構之矽烷偶合劑進行處理：



(式中，

X為含有1個以上具有自由基反應性之不飽和雙鍵基之有機官能基，

Y各自獨立地為烷氧基，

n為1~3之整數，

R各自獨立地為選自由甲基、乙基、及苯基所組成之群中之至少1個基)。

【請求項11】

如請求項10之玻璃布，其中上述通式(1)中之X不包含胺基，並且具有(甲基)丙烯酸酯氧基。

【請求項12】

如請求項1或3之玻璃布，其中上述玻璃布之灼燒減量值為0.10質量%以下。

【請求項13】

如請求項1或3之玻璃布，其中每單位質量之氮含量未達0.004質量%。

【請求項14】

如請求項1或3之玻璃布，其中藉由共振法測得之10 GHz下之玻璃布之介電損耗因數超過0且為0.0008以下。

【請求項15】

如請求項1或3之玻璃布，其中藉由共振法測得之10 GHz下之玻璃布之介電損耗因數超過0且為0.0005以下。

【請求項16】

一種預浸體，其含有如請求項1或3之玻璃布、及含浸於上述玻璃布中之基質樹脂。

【請求項17】

如請求項16之預浸體，其進而含有無機填充劑。

【請求項18】

一種印刷佈線板，其包含如請求項16之預浸體。

【請求項19】

一種積體電路，其包含如請求項18之印刷佈線板。

【請求項20】

一種電子機器，其包含如請求項18之印刷佈線板。