

明 細 書

発明の名称： ガラスクロス、プリプレグおよびプリント配線板

技術分野

[0001] 本発明は、ガラスクロス、プリプレグおよびプリント配線板に関する。

背景技術

[0002] 一般に、プリント配線板に形成された伝送線路の伝搬速度は周囲の基材の誘電率の影響を受ける。例えば、マイクロストリップラインの場合、伝搬速度は次式で表される。

$$V = C / \epsilon_{eff}^{1/2}$$

前記式において、 C は光速、 ϵ_{eff} は基材の実効誘電率である。

[0003] 近年、電子機器の発達により大容量かつ高速のデータ通信技術が要求されており、差動配線間の遅延時間差（スキュー）の低減も通信の高速化に重要となっている。

[0004] 前記プリント配線板に用いられるガラスクロス入りプリプレグは、ガラスと樹脂との誘電特性が異なるため、樹脂およびガラスクロスの粗密が通信信号の伝送に影響する。例えば、差動配線がそれぞれガラスの粗の部分と密の部分とに配置されると、実効誘電率が異なるため配線間の伝送信号にスキューが生じ、伝送特性が悪化するという問題がある。

[0005] 従来、前記ガラスクロスの粗密を改善しスキューを低減する方法として、該ガラスクロスを開繊し、該ガラスクロスの隙間を低減することでガラスの密度を均一化する技術が知られている（例えば、特許文献1 参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2006-232952号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、前記ガラスクロスの開繊処理を安定して行うためには、該

ガラスクロスを経糸に張力をかけて搬送する必要があるため、経糸は緯糸に比べて開織されにくく、経糸方向に差動配線を配置した場合は、ガラス繊維の粗密の影響が生じやすくなり、さらに該ガラスクロスにある程度の厚さがある場合には、該ガラス繊維の粗密の影響が大きくなりやすいので、ガラスクロス入りプリプレグを用いたプリント配線板ではスキューが大きくなるという不都合がある。

[0008] 本発明は、かかる不都合を解消して、プリント配線板に用いたときにスキューを低減することができる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

[0009] 本発明者らは、ガラスクロス入りプリプレグを用いたプリント配線板のスキューを低減する手段について鋭意検討を重ねた結果、経糸が緯糸に比べて十分に開織できない場合であっても、経糸と緯糸とのストランド厚さのバラツキを一定範囲にすることで、該プリント配線板のスキューを低減することができるを見出した。開織されにくい経糸の厚みのバラツキを抑えつつ、緯糸の厚みが一定程度ばらつくことで、ガラス繊維が適度に分布し、局所的な密状態を避けることができるためと推測されるが、該推測により本発明が限定されることはない。

[0010] そこで、本発明のガラスクロスは、前記目的を達成するために、ガラス繊維を経糸および緯糸とするガラスクロスであって、該ガラスクロスの緯糸のガラスストランド厚さの標準偏差 σ_y に対する、経糸のガラスストランド厚さの標準偏差 σ_t の比 σ_t/σ_y が、0.3～0.9の範囲であることを特徴とする。

[0011] 本発明のガラスクロスは、該ガラスクロスの緯糸のガラスストランド厚さの標準偏差 σ_y に対する、経糸のガラスストランド厚さの標準偏差 σ_t の比 σ_t/σ_y が、前記範囲にあることにより、前記プリント配線板のスキューを低減することができる。

[0012] 本発明のガラスクロスは、前記ガラスクロスの緯糸のガラスストランド厚さの標準偏差 σ_y に対する、経糸のガラスストランド厚さの標準偏差 σ_t の

比 σ_t / σ_y が、0.9超であると、前記プリント配線板のスキューを低減することができない。一方、本発明のガラスクロスにおいて、ガラスストランド厚さの標準偏差 σ_y に対する、経糸のガラスストランド厚さの標準偏差 σ_t の比 σ_t / σ_y を0.3未満とすることは技術的に困難である。

[0013] また、本発明のガラスクロスは、経糸の織密度 W_t 、経糸の平均糸幅 B_t 、緯糸の織密度 W_y 、緯糸の平均糸幅 B_y から、次式(1)により求められる開織面積率 S が、90～100%の範囲であることが好ましい。

[数1]

$$S = \frac{\left(\frac{25000}{W_t}\right) \times \left(\frac{25000}{W_y}\right) - \left(\left(\frac{25000}{W_t}\right) - B_t\right) \times \left(\left(\frac{25000}{W_y}\right) - B_y\right)}{\left(\frac{25000}{W_t}\right) \times \left(\frac{25000}{W_y}\right)} \times 100 \quad \dots (1)$$

[0014] 本発明のガラスクロスは、前記開織面積率 S が前記範囲であることにより、前記プリント配線板のスキューをより低減することができる。

[0015] また、本発明のガラスクロスは、緯糸のガラスストランド厚さの最大値と最小値との差である最大最小差 R_y に対する、経糸のガラスストランド厚さの最大値と最小値との差である最大最小差 R_t の比 R_t / R_y が、0.3～0.9の範囲であることが好ましい。

[0016] 本発明のガラスクロスは、前記比 R_t / R_y が、前記範囲であることにより、前記プリント配線板のスキューをさらに低減することができる。

[0017] また、本発明のガラスクロスは、次式(2)により求められる経糸の糸幅開織率 L_t が、60～83%の範囲であることが好ましく、次式(3)により求められる緯糸の糸幅開織率 L_y が、例えば、85%以上の範囲であることが好ましい。

[数2]

$$L_t = \frac{B_t}{\left(\frac{25000}{W_t}\right)} \times 100 \quad \dots (2)$$

[数3]

$$L_y = \frac{By}{\left(\frac{25000}{W_y}\right)} \times 100 \quad \cdots (3)$$

[0018] 本発明のガラスクロスは、前記経糸の糸幅開繊率 L_t と、前記緯糸の糸幅開繊率 L_y とが、それぞれ前記範囲であっても、前記プリント配線板のスキューを低減することができる。

[0019] さらに、本発明のガラスクロスは、その厚さが、 $18 \sim 100 \mu m$ の範囲であることが好ましい。本発明のガラスクロスは、その厚さが前記範囲であっても、前記プリント配線板のスキューを低減することができる。

[0020] また、本発明のプリプレグは、本発明のガラスクロスを含むことを特徴とする。本発明のプリプレグは、本発明のガラスクロスを含むことにより、前記プリント配線版のスキューを低減することができる。

[0021] このとき、本発明のプリプレグは、前記ガラスクロスの比誘電率と、該プリプレグのマトリックス樹脂の比誘電率との差が、 $1.5 \sim 3.0$ の範囲であることが好ましい。本発明のプリプレグは、前記ガラスクロスの比誘電率と、該プリプレグのマトリックス樹脂の比誘電率との差が $1.5 \sim 3.0$ の範囲であっても、前記プリント配線板における、樹脂およびガラスクロスの粗密に起因する通信信号の伝送に対する影響を低減することができる。

[0022] また、本発明のプリント配線板は、本発明のプリプレグを含むことを特徴とする。本発明のプリント配線板は、本発明のプリプレグを含むことにより、スキューを低減することができる。

発明を実施するための形態

[0023] 次に、本発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。

[0024] 本実施形態のガラスクロスは、ガラス繊維を経糸および緯糸とするガラスクロスであり、前記ガラス繊維は複数のガラスフィラメントからなるガラスストランドである。

[0025] 本実施形態のガラスクロスは、該ガラスクロスの緯糸のガラスストランド厚さの標準偏差 σ_y に対する、経糸のガラスストランド厚さの標準偏差 σ_t

の比 σ_t / σ_y が、0.3～0.9の範囲であり、好ましくは0.35～0.85の範囲であり、より好ましくは0.35～0.71の範囲であり、さらに好ましくは0.5～0.71の範囲であり、最も好ましくは0.6～0.71の範囲である。前記ガラスクロスの子糸のガラスストランド厚さおよび縦糸のガラスストランド厚さは、後述の方法により測定することができる。

[0026] また、本実施形態のガラスクロスは、経糸の織密度 W_t 、経糸の平均糸幅 B_t 、緯糸の織密度 W_y 、緯糸の平均糸幅 B_y から、次式(1)により求められる開織面積率 S が、90～100%の範囲であることが好ましい。前記ガラスクロスの経糸および緯糸の糸幅は、後述の方法により測定することができ、経糸の平均糸幅 B_t および緯糸の平均糸幅 B_y は、それぞれ測定された経糸および緯糸の糸幅から算出することができる。

[数4]

$$S = \frac{\left(\frac{25000}{W_t}\right) \times \left(\frac{25000}{W_y}\right) - \left(\left(\frac{25000}{W_t}\right) - B_t\right) \times \left(\left(\frac{25000}{W_y}\right) - B_y\right)}{\left(\frac{25000}{W_t}\right) \times \left(\frac{25000}{W_y}\right)} \times 100 \quad \dots (1)$$

[0027] 前記開織面積率 S は、より好ましくは95～100%の範囲であり、さらに好ましくは96～99.9%の範囲であり、最も好ましくは98.5～99.9%の範囲である。

[0028] 前記経糸の織密度 W_t と前記緯糸の織密度 W_y は、特に限定されないが、それぞれ20～120本/25mmの範囲とすることができる。前記経糸の織密度 W_t と前記緯糸の織密度 W_y は互いに異なる密度であってもよい。前記経糸の織密度 W_t は、より好ましくは30～110本/25mmの範囲であり、さらに好ましくは40本～100本/25mmの範囲であり、最も好ましくは50本～70本/25mmの範囲である。前記緯糸の織密度 W_y は、より好ましくは30～110本/25mmの範囲であり、さらに好ましくは40本～100本/25mmの範囲であり、最も好ましくは50本～70本/25mmの範囲である。

[0029] また、本実施形態のガラスクロスは、緯糸のガラスストランド厚さの最大値と最小値との差である最大最小差 R_y に対する、経糸のガラスストランド厚さの最大値と最小値との差である最大最小差 R_t の比 R_t/R_y が、 $0.3 \sim 0.9$ の範囲であることが好ましい。

[0030] 前記比 R_t/R_y は、より好ましくは $0.4 \sim 0.9$ の範囲であり、さらに好ましくは $0.4 \sim 0.8$ の範囲であり、最も好ましくは $0.6 \sim 0.7$ の範囲である。

[0031] また、本実施形態のガラスクロスは、次式(2)により求められる経糸の糸幅開繊率 L_t が、 $60 \sim 83\%$ の範囲であることが好ましく、次式(3)により求められる緯糸の糸幅開繊率 L_y が、 85% 以上の範囲であることが好ましい。

[数5]

$$L_t = \frac{B_t}{\left(\frac{25000}{W_t}\right)} \times 100 \quad \dots (2)$$

[数6]

$$L_y = \frac{B_y}{\left(\frac{25000}{W_y}\right)} \times 100 \quad \dots (3)$$

[0032] 前記経糸の糸幅開繊率 L_t は、より好ましくは $63 \sim 83\%$ の範囲であり、さらに好ましくは $63 \sim 75\%$ の範囲であり、最も好ましくは $63 \sim 68\%$ の範囲である。また、前記緯糸の糸幅開繊率 L_y は、より好ましくは 88% 以上の範囲であり、さらに好ましくは 90% 以上の範囲であり、最も好ましくは 95% 以上の範囲である。

[0033] 経糸の糸幅開繊率 L_t および緯糸の糸幅開繊率 L_y は、それぞれ後述の方法により測定された経糸および緯糸の糸幅から算出することができる。

[0034] さらに、本実施形態のガラスクロスは、その厚さが、 $18 \sim 100 \mu m$ の範囲であることが好ましい。本実施形態のガラスクロスの厚さは、より好ましくは $25 \sim 90 \mu m$ の範囲であり、さらに好ましくは $30 \sim 80 \mu m$ の範囲であり、最も好ましくは $30 \sim 50 \mu m$ の範囲である。

- [0035] 前記ガラスクロスの厚さは、J I S R 3 4 2 0 : 2 0 1 3 に準拠して、該ガラスクロス中 1 5 点でその厚さをマイクロメーターで測定したときの測定値の平均値である。
- [0036] 本実施形態のガラスクロスは、前記ガラス繊維（ガラスストランド）を、経糸および緯糸として織成されており、例えば、次のようにして製造することができる。
- [0037] まず、所定のガラスバッチ（ガラス原材料）を溶融して繊維化することにより、ガラスフィラメントを得る。前記ガラスフィラメントのフィラメント径は、特に限定されないが、プリント配線板用途には、好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以下の範囲であり、より好ましくは $8\ \mu\text{m}$ 以下の範囲であり、特に好ましくは $3\sim7\ \mu\text{m}$ の範囲である。
- [0038] 前記ガラスフィラメントは、例えば、 $25\sim500$ 本の範囲、好ましくは $40\sim300$ 本の範囲の本数で、それ自体公知の方法により集束され、ガラス繊維とされる。なお、ガラスバッチを溶融し、繊維化してガラスフィラメントを得て、次いで、このガラスフィラメント複数本を集束してガラス繊維（ガラスストランド）を得ることを紡糸という。
- [0039] 前記ガラス繊維（ガラスストランド）の単位長さ当たりの質量は、好ましくは、 $2\sim30\ \text{g}/1000\ \text{m}$ の範囲であり、より好ましくは、 $4\sim25\ \text{g}/1000\ \text{m}$ の範囲であり、さらに好ましくは、 $4\sim15\ \text{g}/1000\ \text{m}$ の範囲である。
- [0040] 前記ガラス繊維のガラス組成は、特に限定されないが、例えば、E ガラス組成、高強度高弾性率ガラス組成、高弾性率易製造性ガラス組成、又は、低誘電率低誘電正接ガラス組成等を挙げることができる。高速通信用途としては、低誘電率低誘電正接ガラス組成であることが好ましく、例えば、NE ガラス、L ガラス、又は、D ガラス等を挙げることができる。
- [0041] 前記 E ガラス組成は、最も汎用的なガラス組成であり、ガラス繊維の全量に対し $52.0\sim56.0$ 質量% の範囲の SiO_2 と、 $12.0\sim16.0$ 質量% の範囲の Al_2O_3 と、合計で $20.0\sim25.0$ 質量% の範囲の MgO

及びCaOと、5.0～10.0質量%の範囲のB₂O₃とを含む。

[0042] 前記高強度高弾性率ガラス組成は、ガラス繊維の全量に対し60.0～70.0質量%の範囲のSiO₂と、20.0～30.0質量%の範囲のAl₂O₃と、5.0～15.0質量%の範囲のMgOと、0～1.5質量%の範囲のFe₂O₃と、合計で0～0.2質量%の範囲のNa₂O、K₂O及びLi₂Oとを含む。前記高強度高弾性率ガラス組成は、好ましくは、0.15～1.50質量%の範囲のFe₂O₃と、0.01～0.10質量%の範囲のZrO₂と、合計で0.02～0.20質量%の範囲のNa₂O、K₂O及びLi₂Oとを含む。

[0043] 前記高弾性率易製造性ガラス組成は、ガラス繊維の全量に対し57.0～60.0質量%の範囲のSiO₂と、17.5～20.0質量%の範囲のAl₂O₃と、8.5～12.0質量%の範囲のMgOと、10.0～13.0質量%の範囲のCaOと、0.5～1.5質量%の範囲のB₂O₃とを含み、かつ、合計で98.0質量%以上の範囲のSiO₂、Al₂O₃、MgO及びCaOとを含む。

[0044] 前記低誘電率低誘電正接ガラス組成は、ガラス繊維全量に対し48.0～62.0質量%の範囲のSiO₂と、17.0～26.0質量%の範囲のB₂O₃と、9.0～18.0質量%の範囲のAl₂O₃と、0.1～9.0質量%の範囲のCaOと、0～6.0質量%の範囲のMgOと、合計で0～0.5質量%の範囲のNa₂O、K₂O及びLi₂Oと、0～5.0質量%の範囲のTiO₂と、0～6.0質量%の範囲のSrOと、合計で0～3.0質量%の範囲のF₂及びCl₂と、0～6.0質量%の範囲のP₂O₅とを含む。

[0045] 前述したガラス組成の各成分の含有量の測定は、軽元素であるLiについてはICP発光分光分析装置を用いて行うことができ、その他の元素は波長分散型蛍光X線分析装置を用いて行うことができる。ガラス組成の各成分の含有量の測定は、具体的には次のようにして行うことができる。

[0046] まず、ガラスクロスを適宜の大きさに裁断した後、白金ルツボに入れ、電気炉中で1400～1650℃の温度に6時間保持して攪拌を加えながら溶

融させることにより、均質な溶融ガラスを得る。ここで、ガラスクロス表面に有機物が付着している場合、又は、ガラス繊維が有機物（樹脂）中に主に強化材として含まれている場合には、例えば、300～650℃のマッフル炉で2～24時間程度加熱する等して、有機物を除去してから用いる。

[0047] 次に、得られた溶融ガラスをカーボン板上に流し出してガラスカレットを作製した後、粉碎し粉末化して、ガラス粉末とする。軽元素であるLiについては前記ガラス粉末を酸で加熱分解した後、ICP発光分光分析装置を用いて定量分析する。その他の元素は前記ガラス粉末をプレス機で円盤状に成形した後、波長分散型蛍光X線分析装置を用いて定量分析する。

[0048] 波長分散型蛍光X線分析装置を用いた定量分析は、以下の方法によって行うことができる。まず、ファンダメンタルパラメーター法によって、測定用試料の各成分の含有量の測定を行う。次に、その測定結果をもとに、少なくとも3個の検量線用試料を作製し、検量線法により分析する。なお、前記検量線用試料における各成分の含有量は、ICP発光分光分析装置によって定量分析することができる。次に、これらの定量分析結果を酸化物換算して各成分の含有量及び全量を計算し、これらの数値から前述した各成分の含有率（質量％）を求めることができる。

[0049] 次に、前記ガラス繊維（ガラスストランド）を経糸又は緯糸として、それ自体公知の織機を用いて、製織することにより本実施形態のガラスクロスを得ることができる。前記織機としては、例えば、エアージェット又はウォータージェット等のジェット式織機、シャトル式織機、レピア式織機等を挙げることができる。また、前記織機による織り方としては、例えば、平織、朱子織、ななこ織、綾織等を挙げることができ、製造効率の観点から平織であることが好ましい。

[0050] 前記製織の際には、前記ガラスフィラメントを集束させ、ガラス繊維（ガラスストランド）を保護するために、サイズ剤を用いることができる。前記サイズ剤としては、例えば、被膜形成剤成分がデンプン系又はPVA（ポリビニルアルコール）系であるサイズ剤を挙げることができる。前記サイズ剤

は、油剤又は柔軟剤等を含んでもよい。

[0051] 本実施形態のガラスクロスにおいて、前記ガラス繊維糸100質量部に対する前記サイズ剤の付着量は、好ましくは0.1～5質量部の範囲であり、より好ましくは0.3～3質量部の範囲であり、さらに好ましくは0.5～2質量部の範囲である。

[0052] 本実施形態のガラスクロスは、製織された後で、開織処理を施され、さらに脱油処理および表面処理を施されてもよい。前記開織処理、脱油処理および表面処理は、いずれの処理から行ってもよく、その順番は問わない。

[0053] 前記開織処理としては、例えば、本実施形態のガラスクロスの経糸に30～500Nの範囲の張力をかけながら、1～8MPaの範囲の面圧を有するウォータージェット等の流体の圧力により開織する処理（高圧水開織処理）、汎用スプレー等の水流圧力により開織する処理、液体を媒体とした超音波等の高周波の振動により開織する処理、ロールによる加圧で開織する処理等を行い、経糸および緯糸の糸幅を拡幅する処理を挙げることができる。

[0054] 前記脱油処理としては、本実施形態のガラスクロスを300～500℃の範囲の雰囲気温度の加熱炉内に40～80時間の範囲の時間配置し、ガラス繊維に付着している有機物を加熱分解する処理を挙げることができる。

[0055] 前記表面処理としては、シランカップリング剤、又は、該シランカップリング剤および界面活性剤を含む溶液中にガラスクロスを浸漬し、余分な水を絞液した後、90～120℃の範囲の温度で、1～10分間の範囲の時間、加熱乾燥させる処理を挙げることができる。

[0056] 前記シランカップリング剤としては、アミノシラン、ウレイドシラン、クロロシラン、エポキシシラン、メルカプトシラン、ビニルシラン、（メタ）アクリルシラン、フェニルシラン、スチリルシラン、イソシアネートシランを挙げることができる。本実施形態では、前記シランカップリング剤を単独で用いてもよく、又は、二種以上組み合わせて用いてもよい。

[0057] アミノシランとしては、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -(

アミノエチル) - N' - β - (アミノエチル) - γ - アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ - アニリノプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

[0058] ウレイドシランとしては、 γ - ウレイドプロピルトリエトキシシラン等を挙げることができる。

[0059] クロロシランとしては、 γ - クロロプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

[0060] エポキシシランとしては、 β - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、 γ - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

[0061] メルカプトシランとしては、 γ - メルカプトトリメトキシシラン、 γ - メルカプトプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

[0062] ビニルシランとしては、ビニルトリメトキシシラン、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、N - ベンジル - β - アミノエチル - γ - アミノプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

[0063] (メタ) アクリルシランとしては、 γ - アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

[0064] フェニルシランとしては、フェニルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

[0065] スチリルシランとしては、p - スチリルトリメトキシシランを挙げることができる。

[0066] イソシアネートシランとしては、 γ - イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等を挙げることができる。

[0067] また、前記界面活性剤としては、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、両性界面活性剤を挙げることができる。本実施形態では、前記界面活性剤を単独で用いてもよく、又は、二種以上組み

合わせて用いてもよい。

- [0068] ノニオン系界面活性剤としては、エチレンオキサイドプロピレンオキサイドアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンーブロックコポリマー、アルキルポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンーブロックコポリマーエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸モノエステル、ポリオキシエチレン脂肪酸ジエステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、グリセロール脂肪酸エステルエチレンオキサイド付加物、ポリオキシエチレンキャスターオイルエーテル、硬化ヒマシ油エチレンオキサイド付加物、アルキルアミンエチレンオキサイド付加物、脂肪酸アミドエチレンオキサイド付加物、グリセロール脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ペンタエリスリトール脂肪酸エステル、ソルビトール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、多価アルコールアルキルエーテル、脂肪酸アルカノールアミド、アセチレングリコール、アセチレンアルコール、アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物、アセチレンアルコールのエチレンオキサイド付加物を挙げることができる。
- [0069] カチオン系界面活性剤としては、塩化アルキルジメチルベンジルアンモニウム、塩化アルキルトリメチルアンモニウム、アルキルジメチルエチルアンモニウムエチルサルフェート、高級アルキルアミン塩（酢酸塩や塩酸塩等）、高級アルキルアミンへのエチレンオキサイド付加物、高級脂肪酸とポリアルキレンポリアミンとの縮合物、高級脂肪酸とアルカノールアミンとのエステルの塩、高級脂肪酸アミドの塩、イミダゾリン型カチオン性界面活性剤、アルキルピリジニウム塩を挙げることができる。
- [0070] アニオン系界面活性剤としては、高級アルコール硫酸エステル塩、高級アルキルエーテル硫酸エステル塩、 α -オレフィン硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、脂肪酸ハライドとN-メチルタウリンとの反応生成物、スルホコハク酸ジアルキルエステル塩、高級アルコールリン酸エステル塩、高級アルコールエチレンオキサイド付加

物のリン酸エステル塩を挙げることができる。

[0071] 両性界面活性剤としては、アルキルアミノプロピオン酸アルカリ金属塩等のアミノ酸型両性界面活性剤、アルキルジメチルベタイン等のベタイン型両性界面活性剤、イミダゾリン型両性界面活性剤を挙げることができる。

[0072] 次に、本実施形態のプリプレグは、本実施形態の前記ガラスクロスの少なくとも一部に、それ自体公知の方法により、樹脂を含浸させ、半硬化させることにより得ることができる。

[0073] 本実施形態のプリプレグは、本実施形態の前記ガラスクロスの比誘電率と、該プリプレグのマトリックス樹脂の比誘電率との差が、好ましくは、1.5～3.0の範囲であり、より好ましくは1.6～2.8の範囲であり、さらに好ましくは1.7～2.6の範囲であり、特に好ましくは1.9～2.5の範囲である。

[0074] 本実施形態の前記ガラスクロスの比誘電率は、前記ガラス繊維（ガラスストランド）が前記Eガラス組成、高強度高弾性率ガラス組成、高弾性率易製造性ガラス組成、又は、低誘電率低誘電正接ガラス組成等のガラス組成を備える場合、測定周波数10GHzにおいて、3.0～7.0の範囲であり、好ましくは3.5～6.0の範囲であり、さらに好ましくは4.0～5.0の範囲である。

[0075] このとき、本実施形態の前記ガラスクロスとの比誘電率の差が前記範囲となるマトリックス樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、マレイミド樹脂、シクロオレフィンポリマー樹脂、ODV樹脂等を挙げることができる。前記マトリックス樹脂は、高速通信用途としては、低誘電特性の熱硬化樹脂であることが好ましく、このような熱硬化樹脂として、例えば、変性ポリフェニレンエーテル、又は、反応型低分子量ポリフェニレンエーテルを挙げることができる。

[0076] 次に、本実施形態のプリント配線板は、本実施形態の前記プリプレグを硬化させ、硬化した該プリプレグを複数枚積層し、その上下に例えば低粗度電解銅箔等の銅箔を重ねてホットプレスすることにより銅張積層板とした後、

該銅箔をパターンニングして所定の配線パターンを形成することにより得ることができる。前記パターンニングはフォトリソグラフィー等それ自体公知の方法により行うことができる。

[0077] 次に、本発明の実施例および比較例を示す。

実施例

[0078] [実施例 1]

本実施例では、まず、低誘電率低誘電正接ガラス組成を備え、比誘電率が 4.7 (測定周波数 10 GHz) のガラスフィラメントを 200 本集束してなるガラス繊維 (ガラスストランド) を経糸および緯糸に用いて、IPC 4412 規格 # 1078 に相当するガラスクロス (使用ヤーン: D500 (繊維径 5.0 μm 、ヤーン重量 10.1 g / 1000 m)、経糸繊維密度: 53 本 / 25 mm、緯糸繊維密度: 53 本 / 25 mm、単位面積当たり重量: 43 g / m^2) を製織した。

[0079] 前記ガラスクロスの経糸には、整経工程でガラス繊維保護剤 (サイズ剤) を塗布した後に、表面を 120°C に保温したドラム型シリンドラーに該経糸を押し付けて乾燥したヤーンを使用した。

[0080] 次に、製織したガラスクロス を 450°C の温度で 60 時間の加熱を行って脱油処理した後、6.0 MPa の水圧のジェットスプレーで水圧開織処理し、開織したガラスクロス を 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (東レダウコーニング社製、商品名: OFS6030) と酢酸とを水に分散させたガラス処理剤水溶液に浸漬して、加熱乾燥することで表面処理を行い、厚さ 43.2 μm の表面処理開織ガラスクロスを得た。

[0081] 次に、本実施例で得られた表面処理開織ガラスクロスについて、後述の方法で、該表面処理開織ガラスクロス を構成する経糸および緯糸の糸幅を測定し、経糸幅平均、緯糸幅平均、開織面積率 S 、経糸糸幅開織率 L_t 、緯糸糸幅開織率 L_y を算出した。結果を表 1 に示す。

[0082] [糸幅の測定方法]

本実施例で得られた表面処理開織ガラスクロスについて、デジタルマイク

ロスコープ（株式会社キーエンス製）を用いて、100倍の倍率でガラスクロス幅方向3点（両端部から100mmおよび中央部）よりタテ110mm×ヨコ60mmの大きさのガラスクロス片を切り出し、経糸幅、緯糸幅をそれぞれの糸方向に連続して100点測定し、合計300測定点の平均値から、経糸幅平均および緯糸幅平均を求めた。

[0083] 次に、前記表面処理開繊ガラスクロスをタテ450mm×ヨコ400mmの大きさにカットして得られた表面処理開繊ガラスクロス片を、変性ポリフェニレンエーテル樹脂ワニスに浸漬し、150℃の温度で10分間予備乾燥して、60質量%の樹脂量のプリプレグを得た。前記変性ポリフェニレンエーテル樹脂ワニスは、反応型低分子量ポリフェニレンエーテル（SABIC社製、商品名：SA9000、誘電率：2.5（測定周波数1MHz））70質量部、トリアリルイソシアヌレート（エポニック・ジャパン株式会社製、商品名：TAICROS）30質量部、 α , α' -ジ（ターシャリーブチルパーオキシ）ジイソプロピルベンゼン（日油株式会社製、商品名：パーブチルP）1質量部に、溶剤としてトルエン（富士フイルム和光純薬株式会社製）を加えて調製した。

[0084] 次に、前記プリプレグを2枚積層し、上下に低粗度電解銅箔（福田金属箔工業株式会社製、商品名：CF-T4X-SV18、厚さ18 μ m）を重ね、真空ホットプレス（北川精機株式会社製）を用いて205℃、4MPaの面厚条件下、真空中で1時間加熱加圧して、0.21mmの板厚の銅張積層板を得た。

[0085] 次に、本実施例で得られた銅張積層板について、後述の方法で、該銅張積層板に含まれるガラスクロスの経糸および緯糸のストランド厚さを測定し、緯糸のガラスストランド厚さの標準偏差 σ_y に対する、経糸のガラスストランド厚さの標準偏差 σ_t の比 σ_t/σ_y 、緯糸のガラスストランド厚さの最大最小差 R_y に対する、経糸のガラスストランド厚さの最大最小差 R_t の比 R_t/R_y を算出した。結果を表1に示す。

[0086] [ストランド厚さの測定方法]

本実施例で得られた銅張積層板を $14\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ の大きさにカットし、エポキシ樹脂（セメダイン株式会社製、商品名：1500）を用いて包埋し、ガラスクロスの経糸と緯糸との交点が表面に露出するように経糸または緯糸方向に平行に断面を研磨した。走査電子顕微鏡（日本電子株式会社製、商品名：IT700HR）を使用して、300倍の倍率で、前記銅張積層板に含まれるガラスクロスの連続した隣り合うストランド30点の厚さを測定した。ここで経糸のストランドの厚さとは、経糸の糸（ガラスフィラメント）束の最上部にあるガラスフィラメント上部、および経糸の糸束の最下部にあるガラスフィラメント下部からそれぞれ緯糸方向に平行な線を引いたときの線間の距離のことである。同様に、緯糸のストランドの厚さとは、緯糸の糸束の最上部にあるガラスフィラメント上部、および緯糸の糸束の最下部にあるガラスフィラメント下部からそれぞれ経糸方向に平行な線を引いたときの線間の距離のことである。前記ストランド厚さは経糸と緯糸との交点で測定した。すなわち、ガラスクロスの経糸のストランド厚さを測定する場合は、経糸の糸束の上か下に1本以上緯糸が存在する部分のストランドの厚さを測定し、ガラスクロスの緯糸のストランド厚さを測定する場合は、緯糸の糸束の上か下に1本以上経糸が存在する部分のストランドの厚さを測定した。

[0087] 次に、本実施例で得られた銅張積層板の一方の面の銅箔をパターンニングして得られたプリント配線板について、後述の方法によりスキューを測定し、評価した。結果を表1に示す。

[0088] 〔スキューの測定および評価方法〕

本実施例で得られた銅張積層板の一方の面の銅箔をパターンニングし、ガラスクロスの経糸方向と平行に8組の差動マイクロストリップラインを形成した。配線幅は $130\text{ }\mu\text{ m}$ 幅とした。差動を構成する2本のライン間の間隔は、使用したガラスクロスの経糸のピッチ（ $25000/Wt$ ）の $1/2$ の距離とし、それぞれの差動配線の組は、経糸のピッチの $9/8$ ずつ緯糸方向にずらして配置した。このようなライン配置にすることで、ライン直下のガラス成分が最大となる実効誘電率が最大のラインと、ライン直下の樹脂成分が

最大となる実効誘電率が最小のラインの組み合わせを含むスキューのデータを取得することができる。ネットワークアナライザ（キーサイト・テクノロジー社製、商品名：N5227B）を使用して、100mmライン分のスキューを測定した。

[0089] 前記測定の結果から、8点のスキュー値の最大値が、 $2.5 \text{ ps} / 100 \text{ mm}$ 未満の場合を◎、 $2.5 \text{ ps} / 100 \text{ mm}$ 以上、 $3.5 \text{ ps} / 100 \text{ mm}$ 未満の場合を○、 $3.5 \text{ ps} / 100 \text{ mm}$ 以上の場合を×と評価とした。

[0090] 〔実施例2〕

本実施例では、IPC4412規格#1280に相当するガラスクロス（使用ヤーン：D500（繊維径 $5.0 \mu\text{m}$ 、ヤーン重量 $10.1 \text{ g} / 1000 \text{ m}$ ）、経糸織密度：59本/25mm、緯糸織密度：59本/25mm、単位面積当たり重量： $48 \text{ g} / \text{m}^2$ ）を製織した以外は、実施例1と全く同一にして、表面処理開織ガラスクロスおよび銅張積層板を得た。

[0091] 次に、実施例1と全く同一にして、経糸および緯糸の糸幅、ストランド厚さ、スキューを測定し、経糸幅平均、緯糸幅平均、開織面積率 S 、経糸糸幅開織率 L_t 、緯糸糸幅開織率 L_y 、緯糸のガラスストランド厚さの標準偏差 σ_y に対する、経糸のガラスストランド厚さの標準偏差 σ_t の比 σ_t / σ_y 、緯糸のガラスストランド厚さの最大最小差 R_y に対する、経糸のガラスストランド厚さの最大最小差 R_t の比 R_t / R_y を算出し、スキューを評価した。結果を表1に示す。

[0092] 〔実施例3〕

本実施例では、比誘電率が4.5（測定周波数10GHz）のガラスフィラメントを200本集束してなるガラス繊維（ガラスストランド）を用いて、ガラスクロスを製織し、開織処理を5.0MPaの水圧のジェットスプレーによる水圧開織とした以外は、実施例1と全く同一にして、表面処理開織ガラスクロスおよび銅張積層板を得た。

[0093] 次に、実施例1と全く同一にして、経糸および緯糸の糸幅、ストランド厚さ、スキューを測定し、経糸幅平均、緯糸幅平均、開織面積率 S 、経糸糸幅

開繊率 L_t 、緯糸糸幅開繊率 L_y 、緯糸のガラスストランド厚さの標準偏差 σ_y に対する、経糸のガラスストランド厚さの標準偏差 σ_t の比 σ_t / σ_y 、緯糸のガラスストランド厚さの最大最小差 R_y に対する、経糸のガラスストランド厚さの最大最小差 R_t の比 R_t / R_y を算出し、スキューを評価した。結果を表1に示す。

[0094] 〔実施例4〕

本実施例では、整経工程で120℃に保温したチャンバー内にて非接触で乾燥したヤーンをガラスクロス of 経糸に使用し、開繊処理を7.0MPaの水圧のジェットスプレーによる水圧開繊とした以外は、実施例3と全く同一にして、表面処理開繊ガラスクロスおよび銅張積層板を得た。

[0095] 次に、実施例1と全く同一にして、経糸および緯糸の糸幅、ストランド厚さ、スキューを測定し、経糸幅平均、緯糸幅平均、開繊面積率 S 、経糸糸幅開繊率 L_t 、緯糸糸幅開繊率 L_y 、緯糸のガラスストランド厚さの標準偏差 σ_y に対する、経糸のガラスストランド厚さの標準偏差 σ_t の比 σ_t / σ_y 、緯糸のガラスストランド厚さの最大最小差 R_y に対する、経糸のガラスストランド厚さの最大最小差 R_t の比 R_t / R_y を算出し、スキューを評価した。結果を表1に示す。

[0096] 〔実施例5〕

本実施例では、IPC4412規格#2116に相当するガラスクロス（使用ヤーン：E250（繊維径7.0 μ m、ヤーン重量20.2g/1000m）、経糸織密度：59本/25mm、緯糸織密度：57本/25mm、単位面積当たり重量：95g/m²）を製織した以外は、実施例1と全く同一にして、表面処理開繊ガラスクロスおよび銅張積層板を得た。

[0097] 次に、実施例1と全く同一にして、経糸および緯糸の糸幅、ストランド厚さ、スキューを測定し、経糸幅平均、緯糸幅平均、開繊面積率 S 、経糸糸幅開繊率 L_t 、緯糸糸幅開繊率 L_y 、緯糸のガラスストランド厚さの標準偏差 σ_y に対する、経糸のガラスストランド厚さの標準偏差 σ_t の比 σ_t / σ_y 、緯糸のガラスストランド厚さの最大最小差 R_y に対する、経糸のガラスス

トランド厚さの最大最小差 R_t の比 R_t / R_y を算出し、スキューを評価した。結果を表 1 に示す。

[0098] 〔比較例 1〕

本比較例では、開織処理を全く行わなかった以外は、実施例 1 と全く同一にして、表面処理ガラスクロスおよび銅張積層板を得た。

[0099] 次に、実施例 1 と全く同一にして、経糸および緯糸の糸幅、ストランド厚さ、スキューを測定し、経糸幅平均、緯糸幅平均、開織面積率 S 、経糸糸幅開織率 L_t 、緯糸糸幅開織率 L_y 、緯糸のガラスストランド厚さの標準偏差 σ_y に対する、経糸のガラスストランド厚さの標準偏差 σ_t の比 σ_t / σ_y 、緯糸のガラスストランド厚さの最大最小差 R_y に対する、経糸のガラスストランド厚さの最大最小差 R_t の比 R_t / R_y を算出し、スキューを評価した。結果を表 1 に示す。

[0100] なお、本比較例において、開織面積率 S 、経糸糸幅開織率 L_t 、緯糸糸幅開織率 L_y 、は、開織処理を行っていない経糸および緯糸の糸幅を用いて算出した。

[0101] 〔比較例 2〕

本比較例では、ガラスクロスの開織処理を、6.0 MPa の水圧の扇状スプレーによる水圧開織により行った以外は、実施例 1 と全く同一にして、表面処理開織ガラスクロスおよび銅張積層板を得た。

[0102] 次に、実施例 1 と全く同一にして、経糸および緯糸の糸幅、ストランド厚さ、スキューを測定し、経糸幅平均、緯糸幅平均、開織面積率 S 、経糸糸幅開織率 L_t 、緯糸糸幅開織率 L_y 、緯糸のガラスストランド厚さの標準偏差 σ_y に対する、経糸のガラスストランド厚さの標準偏差 σ_t の比 σ_t / σ_y 、緯糸のガラスストランド厚さの最大最小差 R_y に対する、経糸のガラスストランド厚さの最大最小差 R_t の比 R_t / R_y を算出し、スキューを評価した。結果を表 1 に示す。

[0103] 〔比較例 3〕

本比較例では、ガラスクロスの開織処理を、60 Hz の超音波振動子で振

動させた水の液中を通すことによる非接触の超音波開繊処理により行った以外は、実施例 1 と全く同一にして、表面処理開繊ガラスクロスおよび銅張積層板を得た。

[0104] 次に、実施例 1 と全く同一にして、経糸および緯糸の糸幅、ストランド厚さ、スキューを測定し、経糸幅平均、緯糸幅平均、開繊面積率 S 、経糸糸幅開繊率 L_t 、緯糸糸幅開繊率 L_y 、緯糸のガラスストランド厚さの標準偏差 σ_y に対する、経糸のガラスストランド厚さの標準偏差 σ_t の比 σ_t / σ_y 、緯糸のガラスストランド厚さの最大最小差 R_y に対する、経糸のガラスストランド厚さの最大最小差 R_t の比 R_t / R_y を算出し、スキューを評価した。結果を表 1 に示す。

[0105]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
経糸フィラメント径(μm)	5	5	5	5	7	5	5	5
経糸フィラメント本数(本)	200	200	200	200	200	200	200	200
経糸の織密度Wt(本/25mm)	53	59	53	53	59	53	53	53
緯糸フィラメント径(μm)	5	5	5	5	7	5	5	5
緯糸フィラメント本数(本)	200	200	200	200	200	200	200	200
緯糸の織密度Wy(本/25mm)	53	59	53	53	57	53	53	53
クロス厚さ(μm)	43.2	44.5	43.3	43.0	89.9	57.0	52.0	45.5
ガラスの比誘電率	4.7	4.7	4.5	4.5	4.7	4.7	4.7	4.7
樹脂の比誘電率	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
経糸の平均糸幅Bt(μm)	334	301	300	304	350	189	224	396
緯糸の平均糸幅By(μm)	463	419	453	451	418	323	465	432
経糸ストランド厚さ平均(μm)	25.8	30.5	29.3	26.4	55.6	40.5	39.3	26.6
経糸ストランド厚さの最大値(μm)	28.3	34.4	32.2	31.0	57.8	47.8	47.7	29.3
経糸ストランド厚さの最小値(μm)	23.4	28.2	25.2	22.7	53.2	33.2	34.0	23.2
経糸ストランド厚さの最大最小差Rt(μm)	4.8	6.2	6.9	8.3	4.6	14.6	13.8	6.1
経糸ストランド厚みの標準偏差σt(μm)	1.48	1.62	1.70	2.05	1.03	3.58	3.05	1.98
緯糸ストランド厚さ平均(μm)	20.3	23.6	20.3	19.3	49.5	29.6	24.1	22.9
緯糸ストランド厚さの最大値(μm)	24.6	28.3	26.7	24.1	54.1	35.6	30.3	26.6
緯糸ストランド厚さの最小値(μm)	17.4	18.9	15.4	14.4	44.0	25.1	19.3	20.2
緯糸ストランド厚さの最大最小差Ry(μm)	7.3	9.5	11.3	9.6	10.1	10.5	11.0	6.4
緯糸ストランド厚さの標準偏差σy(μm)	2.08	2.55	2.84	2.83	2.77	2.72	2.44	1.97
Rt/Ry	0.67	0.66	0.61	0.86	0.45	1.39	1.25	0.95
σt/σy	0.71	0.64	0.60	0.72	0.37	1.32	1.25	1.01
開織面積率S(%)	99.5	99.7	98.6	98.4	99.2	81.1	99.3	98.6
経糸の糸幅開織率Lt(%)	70.8	71.0	63.6	64.4	82.6	40.1	47.5	84.0
緯糸の糸幅開織率Ly(%)	98.2	98.9	96.0	95.6	95.3	68.5	98.6	91.6
スキュー評価	◎	◎	◎	○	◎	×	×	×

[0106] 表1から、緯糸のガラスストランド厚さの標準偏差 σ_y に対する、経糸のガラスストランド厚さの標準偏差 σ_t の比 σ_t/σ_y が0.3～0.9の範囲である、実施例1～5のガラスクロスによれば、プリント配線板に用いたときにスキューを低減することができることが明らかである。

[0107] 一方、緯糸のガラスストランド厚さの標準偏差 σ_y に対する、経糸のガラスストランド厚さの標準偏差 σ_t の比 σ_t/σ_y が0.9超である、比較例1～3のガラスクロスによれば、プリント配線板に用いたときにスキューを低減することができないことが明らかである。

請求の範囲

[請求項1] ガラス繊維を経糸および緯糸とするガラスクロスであって、
該ガラスクロスの緯糸のガラスストランド厚さの標準偏差 σ_y に対する、経糸のガラスストランド厚さの標準偏差 σ_t の比 σ_t/σ_y が、0.3～0.9の範囲であることを特徴とする、ガラスクロス。

[請求項2] 請求項1記載のガラスクロスにおいて、該ガラスクロスは、経糸の織密度 W_t 、経糸の平均糸幅 B_t 、緯糸の織密度 W_y 、緯糸の平均糸幅 B_y から、次式(1)により求められる開織面積率 S が、90～100%の範囲であることを特徴とする、ガラスクロス。

[数1]

$$S = \frac{\left(\frac{25000}{W_t}\right) \times \left(\frac{25000}{W_y}\right) - \left(\left(\frac{25000}{W_t}\right) - B_t\right) \times \left(\left(\frac{25000}{W_y}\right) - B_y\right)}{\left(\frac{25000}{W_t}\right) \times \left(\frac{25000}{W_y}\right)} \times 100 \quad \dots (1)$$

[請求項3] 請求項1記載のガラスクロスにおいて、該ガラスクロスは、緯糸のガラスストランド厚さの最大値と最小値との差である最大最小差 R_y に対する、経糸のガラスストランド厚さの最大値と最小値との差である最大最小差 R_t の比 R_t/R_y が、0.3～0.9の範囲であることを特徴とする、ガラスクロス。

[請求項4] 請求項1記載のガラスクロスにおいて、該ガラスクロスは、次式(2)により求められる経糸の糸幅開織率 L_t が60～83%の範囲であり、次式(3)により求められる緯糸の糸幅開織率 L_y が85%以上の範囲であることを特徴とする、ガラスクロス。

[数2]

$$L_t = \frac{B_t}{\left(\frac{25000}{W_t}\right)} \times 100 \quad \dots (2)$$

[数3]

$$L_y = \frac{B_y}{\left(\frac{25000}{W_y}\right)} \times 100 \quad \dots (3)$$

- [請求項5] 請求項1記載のガラスクロスにおいて、該ガラスクロスは、厚さが18～100 μ mの範囲であることを特徴とする、ガラスクロス。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項記載のガラスクロスを含むことを特徴とする、プリプレグ。
- [請求項7] 請求項6記載のプリプレグにおいて、前記ガラスクロスの比誘電率と、該プリプレグのマトリックス樹脂の比誘電率との差が1.5～3.0の範囲であることを特徴とする、プリプレグ。
- [請求項8] 請求項6記載のプリプレグを含むことを特徴とする、プリント配線板。