

明 細 書

発明の名称：

表面処理ガラスクロス、プリプレグおよびプリント配線板

技術分野

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

背景技術

[0002] 近年、通信技術の発展に伴い、通信に用いられる周波数はGHz帯への高周波化が進んでいるが、周波数が高い程、プリント配線板に用いられる材料の誘電率及び誘電正接の影響が大きくなり、誘電損失による信号減衰が大きくなる。

[0003] そこで、通信技術の分野では、高周波信号の誘電損失を低減するため、低誘電率かつ低誘電正接のガラスクロスに、低誘電率かつ低誘電正接のマトリックス樹脂を含浸させたプリプレグが用いられている。ところが、前記プリプレグでは、低誘電率かつ低誘電正接のガラスクロスと、低誘電率かつ低誘電正接のマトリックス樹脂との接着性が悪く、絶縁信頼性等が低下するという問題がある。

[0004] 通常、ガラスクロスは、マトリックス樹脂との親和性を向上し、優れた接着性を得るために、その表面にシランカップリング剤を含む表面処理層を備える表面処理ガラスクロスとされている。前記表面処理ガラスクロスとして、例えば、ガラスクロスの表面に、シランカップリング剤と、マトリックス樹脂に対して化学結合を生成し得る官能基を有する表面処理用樹脂とを含む表面処理層を備える表面処理ガラスクロスが知られている（例えば、特許文献1参照）。

[0005] 特許文献1に記載の表面処理ガラスクロスによれば、前記ガラスクロスの表面に、前記シランカップリング剤と、前記マトリックス樹脂に対して化学結合を生成し得る官能基を有する前記表面処理用樹脂とを含む表面処理層を

備えることにより、機械加工時のクラック発生並びにハンダ耐熱性低下が抑制されたプリント配線板を得ることができるとされている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第3 8 9 7 6 9 9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、ガラスクロスは、前記表面処理層の付着量を増やすと、マトリックス樹脂との接着性が改善される一方、該ガラスクロスを構成するガラス繊維のガラスフィラメント間に該マトリックス樹脂が含浸しにくくなり、ストリエーションボイド等の不良原因となったり、得られる表面処理ガラスクロスの風合いが過度に硬くなってプリプレグを製造する際にシワが入り工程性が悪くなったりするという不都合がある。

[0008] 前記ストリエーションボイドとは、ガラスクロスを構成するガラス繊維に対するマトリックス樹脂の含浸性が低い場合に、該ガラス繊維のガラスフィラメント間に該マトリックス樹脂が流れ込む前に該マトリックス樹脂が硬化して、該ガラスフィラメント間に該マトリックス樹脂が含浸されずに空洞ができた状態をいう。例えば、プリプレグに前記ストリエーションボイドが存在すると、該プリプレグを用いてプリント配線板を製造する際に、配線やビアを構成する金属が、ガラス繊維とマトリックス樹脂との界面にイオンマイグレーションを起こし、CAF (Conductive Anodic Filament) 等による短絡が生じるため、該プリント配線板の絶縁信頼性が低下する。

[0009] そこで、本発明は、前記不都合を解消して、マトリックス樹脂との間で優れた接着性を得ることができ、表面処理層の付着量を増やしても、ガラス繊維に対するマトリックス樹脂の含浸性が損なわれることがなく、風合いが過度に硬くなることのない表面処理ガラスクロスを提供することを目的とする。

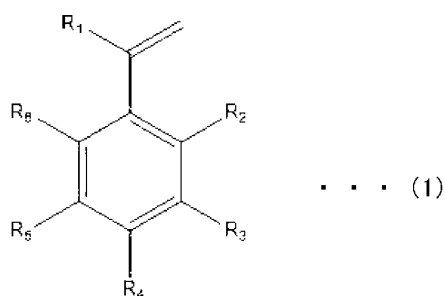
課題を解決するための手段

- [0010] かかる目的を達成するために、本発明は、表面に表面処理層を備える表面処理ガラスクロスであって、前記表面処理層は、シランカップリング剤と、表面処理用樹脂とを含み、該表面処理用樹脂は、スチレン系単量体に由来する構造単位を含み、 ^1H -NMRにより測定されるベンゼン環に帰属するプロトンのピークの積分値が、全プロトンのピークの積分値の28～46%の範囲であることを特徴とする。
- [0011] 本発明の表面処理ガラスクロスは、前記表面処理層が、前記シランカップリング剤と、前記表面処理用樹脂とを含むことにより、マトリックス樹脂との間で優れた接着性を得ることができ、該表面処理層の付着量を増やしてもガラス繊維に対するマトリックス樹脂の含浸性が損なわれることがなく、風合いが過度に硬くなることがない。この結果、本発明の表面処理ガラスクロスによれば、ストリーションボイド等の不良が発生することがなく、絶縁信頼性に優れたプリプレグを得ることができ、該プリプレグを製造する際に優れた工程性を得ることができる。
- [0012] なお、「表面処理層の付着量を増やす」とは、前記表面処理層の付着量が表面処理ガラスクロスの全量に対し、0.8質量%以上であることを意味する。
- [0013] 前記表面処理層に含まれる前記表面処理用樹脂は、 ^1H -NMRにより測定されるベンゼン環に帰属するプロトンのピークの積分値が、全プロトンのピークの積分値の28%未満では、本発明の表面処理ガラスクロスの風合いが硬くなり、該表面処理ガラスクロスのガラス繊維に対するマトリックス樹脂の含浸性が低下する。また、前記表面処理層に含まれる前記表面処理用樹脂は、 ^1H -NMRにより測定されるベンゼン環に帰属するプロトンのピークの積分値が、全プロトンのピークの積分値の46%超では、本発明の表面処理ガラスクロスのガラス繊維に対するマトリックス樹脂の含浸性が低下する。
- [0014] 本発明の表面処理ガラスクロスにおいて、前記表面処理層に含まれる前記シランカップリング剤は、特に限定されるものではないが、マトリックス樹

脂としてラジカル重合性の熱硬化性樹脂が用いられるときに、該ラジカル重合性の熱硬化性樹脂との接着性に優れているという観点から、メタクリルシランであることが好ましい。マトリックス樹脂として用いられる前記ラジカル重合性の熱硬化性樹脂としては、例えば、ポリフェニレンエーテル、LCP、シクロオレフィンポリマー、ジビニルベンゼン樹脂、マレイミド樹脂等を挙げることができる。

[0015] 本発明の表面処理ガラスクロスにおいて、前記スチレン系単量体は、次の一般式（１）で示されるスチレン系単量体から選択される１種以上の単量体であることが好ましい。

[0016] [化1]



〔式中、 R_1 は、水素または炭素原子数１～２のアルキル基、 $R_2 \sim R_6$ は、それぞれ独立して、水素及びハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基からなり、ヘテロ原子を含んでいてもよい〕

[0017] 前記スチレン系単量体として、具体的には、スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 o -エチルスチレン、 m -エチルスチレン、 p -エチルスチレン、 4 -*tert*-ブチルスチレン、 o -ヒドロキシスチレン、 m -ヒドロキシスチレン、 p -ヒドロキシスチレン、 o -メトキシスチレン、 m -メトキシスチレン、 p -メトキシスチレン、 o -エトキシスチレン、 m -エトキシスチレン、 p -エトキシスチレン、 o -クロロスチレン、 m -クロロスチレン、 p -クロロスチレン、 o -ブロモスチレン、 m -ブロモスチレン、 p -ブロモスチレン

、*o*-フルオロスチレン、*m*-フルオロスチレン、*p*-フルオロスチレン、*o*-クロロメチルスチレン、*m*-クロロメチルスチレン、*p*-クロロメチルスチレン等を挙げることができるが、これらの中でもスチレンが好ましい。

[0018] また、本発明の表面処理ガラスクロスにおいて、前記表面処理層は、前記シランカップリング剤と前記表面処理用樹脂との混合物からなる単一の層であってもよい。しかし、前記シランカップリング剤はガラスとの反応性に優れ、前記表面処理用樹脂はマトリックス樹脂との反応性に優れるという観点から、前記表面処理層は、前記シランカップリング剤を含む第1の表面処理層と、前記表面処理用樹脂を含む第2の表面処理層とからなることが好ましい。

[0019] また、本発明の表面処理ガラスクロスにおいて、前記表面処理層の付着量は、該表面処理ガラスクロスの全量に対し、0.8～5.0質量%の範囲にあることが好ましい。前記表面処理層の付着量が、該表面処理ガラスクロスの全量に対し、0.8質量%未満では、マトリックス樹脂との接着性が十分でないことがあり、5.0質量%超では該表面処理ガラスクロスを安定して生産できないことがある。

[0020] また、本発明の表面処理ガラスクロスは、測定周波数10GHzにおける誘電正接が0.0001～0.0040の範囲にあることが好ましい。本発明の表面処理ガラスクロスは、前記誘電正接を0.0001未満とすることは技術的に困難であり、前記誘電正接が0.0040超では、プリプレグまたはプリント配線板としたときに、高周波信号の誘電損失を十分に低減することができないことがある。

[0021] また、本発明のプリプレグおよびプリント配線板は、本発明の表面処理ガラスクロスを含むことを特徴とする。

発明を実施するための形態

[0022] 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。

[0023] 本実施形態の表面処理ガラスクロスは、例えば、低誘電率かつ低誘電正接のガラスクロスの表面に表面処理層を備える、表面処理ガラスクロスであっ

て、該表面処理層は、シランカップリング剤と、表面処理用樹脂とを含み、該表面処理用樹脂は、スチレン系単量体に由来する構造単位を含み、 $^1\text{H-NMR}$ により測定されるベンゼン環に帰属するプロトンのピークの積分値が、全プロトンのピークの積分値の28～46%の範囲である。

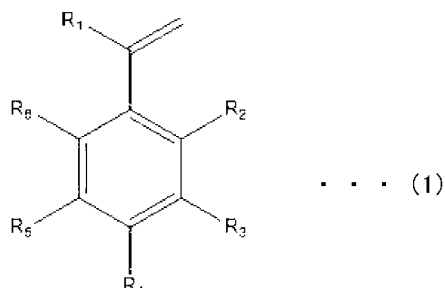
[0024] 前記低誘電率かつ低誘電正接のガラスクロスは、低誘電率かつ低誘電正接のガラス組成を備えるガラス繊維糸を経糸および緯糸として製織したガラス繊維織物である。前記低誘電率かつ低誘電正接のガラス組成としては、シリカガラス、Dガラス、NEガラス、Lガラスなどを挙げることができる。前記ガラス組成としては、例えば、ガラス繊維全量に対し48.0～62.0質量%の範囲の SiO_2 と、17.0～26.0質量%の範囲の B_2O_3 と、9.0～18.0質量%の範囲の Al_2O_3 と、0.1～9.0質量%の範囲の CaO と、0～6.0質量%の範囲の MgO と、合計で0.05～0.5質量%の範囲の Na_2O 、 K_2O 及び Li_2O と、0～5.0質量%の範囲の TiO_2 と、0～6.0質量%の範囲の SrO と、合計で0～3.0質量%の範囲の F_2 及び Cl_2 と、0～6.0質量%の範囲の P_2O_5 とを含む組成を挙げることができる。

[0025] 前記表面処理層を構成する前記シランカップリング剤は、特に限定されず、アミノシラン、クロルシラン、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、カチオニックシラン等を挙げることができるが、好ましくはメタクリルシラン又はカチオニックシランであり、より好ましくはメタクリルシランである。前記メタクリルシランとしては、3-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、前記カチオニックシランとしては、N-(ビニルベンジル)-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩等を挙げることができる。

[0026] 前記表面処理層を構成する前記表面処理用樹脂は、スチレン系単量体に由来する構造単位を含み、前記スチレン系単量体は、次の一般式(1)で示されるスチレン系単量体から選択される1種以上の単量体であることが好まし

い。

[0027] [化1]



〔式中、 R_1 は、水素または炭素原子数1～2のアルキル基、 $R_2 \sim R_6$ は、それぞれ独立して、水素及びハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基からなり、ヘテロ原子を含んでもよい〕

[0028] 前記スチレン系単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 o -エチルスチレン、 m -エチルスチレン、 p -エチルスチレン、4-*tert*-ブチルスチレン、 o -ヒドロキシスチレン、 m -ヒドロキシスチレン、 p -ヒドロキシスチレン、 o -メトキシスチレン、 m -メトキシスチレン、 p -メトキシスチレン、 o -エトキシスチレン、 m -エトキシスチレン、 p -エトキシスチレン、 o -クロロスチレン、 m -クロロスチレン、 p -クロロスチレン、 o -ブロモスチレン、 m -ブロモスチレン、 p -ブロモスチレン、 o -フルオロスチレン、 m -フルオロスチレン、 p -フルオロスチレン、 o -クロロメチルスチレン、 m -クロロメチルスチレン、 p -クロロメチルスチレン等を挙げることができる。

[0029] また、前記表面処理層を構成する前記表面処理用樹脂は、スチレン系単量体由来する構造単位とともに、他の重合性単量体からなる構造単位を含んでもよい。前記他の重合性単量体は、特に限定されないが、好ましくは（メタ）アクリル酸エステル系単量体である。

[0030] 前記（メタ）アクリル酸エステル系単量体としては、例えば、（メタ）ア

クリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、（メタ）アクリル酸アルコキシアルキルエステル、（メタ）アクリル酸アラルキルエステル、及び（メタ）アクリル酸アリールエステル等の1種又は2種以上を用いることができるが、（メタ）アクリル酸アルキルエステルを用いることが好ましい。

[0031] 前記（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル、脂環式の（メタ）アクリル酸アルキルエステル等を挙げることができる。

[0032] 前記直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチル（メタ）アクリレート、*sec*-ブチル（メタ）アクリレート、*n*-アミル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、*n*-ヘキシル（メタ）アクリレート、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、*n*-ノニル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、*n*-デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、*n*-ウンデシル（メタ）アクリレート、*n*-ドデシル（メタ）アクリレート、*n*-トリデシル（メタ）アクリレート、*n*-テトラデシル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレート、ステアシル（メタ）アクリレート、および、ベヘニル（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

[0033] また、前記脂環式の（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、4-*tert*-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、および、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

- [0034] 前記他の樹脂成分は、前記（メタ）アクリル酸アルキルエステルの１種又は２種以上を用いることができるが、好ましくは炭素原子数が１～１８、より好ましくは１～１２の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルを用いることができる。前記（メタ）アクリル酸アルキルエステルとして、例えば、メチル（メタ）アクリレート、又は、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレートを挙げるることができる。
- [0035] 前記表面処理用樹脂は、前記スチレン系単量体と、他の重合性単量体との重合体のエマルジョン樹脂であることが好ましい。前記エマルジョン樹脂としては、例えば、前記スチレン系単量体と、他の重合性単量体との重合体のエマルジョン樹脂の１種又は２種以上を混合したエマルジョン樹脂、スチレン樹脂とアクリル樹脂を混合したエマルジョン樹脂等を挙げるることができる。
- [0036] 前記エマルジョン樹脂は、該エマルジョン樹脂に通常含有される水等の水性媒体中で、樹脂粒子を形成する１種又は２種以上の重合性単量体成分を重合させることで得ることができ、また、水性媒体とは別に製造された樹脂粒子を、強制乳化や自己乳化等の方法によって後乳化させることで得ることもできるが、水性媒体中で樹脂粒子を形成する重合性単量体成分を乳化重合させて得られたものであることが好ましい。
- [0037] 前記水性媒体としては、水が好適であり、水のみを使用してもよく、水と有機溶剤との混合媒体を使用してもよい。前記有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチルカルビトール、および、Ｎ－メチルピロリドン等を挙げるができるが、これらに限定されず、また、前記有機溶剤の１種又は２種以上を使用してもよい。前記エマルジョン樹脂を構成する樹脂は、後述のガラスクロスに表面処理層を形成する工程においてガラス繊維の表面に均一に塗ることができ、しかも該エマルジョン樹脂が均一に広がるという観点から、２０～６０℃の範囲のガラス転移温度を備えることが好ましく、２５～５５℃の範囲のガラス転移温度を備えることがより好ましい。
- [0038] また、前記表面処理用樹脂は、¹H-NMRにより測定されるベンゼン環に

帰属するプロトンのピークの積分値が、全プロトンのピークの積分値の28～46%の範囲であることにより、本実施形態の表面処理ガラスクロスに前記シランカップリング剤とともに表面処理層を形成したときに、ガラス繊維とマトリックス樹脂との間で優れた接着性を得ることができ、該表面処理層の付着量を増やしても該表面処理ガラスクロスのガラス繊維に対するマトリックス樹脂の含浸性が損なわれることがなく、さらに該表面処理ガラスクロスの風合いが硬くなり過ぎないので、プリプレグを製造する際に優れた工程性を得ることができる。

[0039] 前記表面処理用樹脂は、 $^1\text{H-NMR}$ により測定されるベンゼン環に帰属するプロトンのピークの積分値が、全プロトンのピークの積分値の28%未満であるときには、本実施形態の表面処理ガラスクロスに前記シランカップリング剤とともに表面処理層を形成したときに、該表面処理ガラスクロスの風合いが硬くなり、表面処理ガラスクロスのガラス繊維に対するマトリックス樹脂の含浸性が低下する。また、前記表面処理用樹脂は、 $^1\text{H-NMR}$ により測定されるベンゼン環に帰属するプロトンのピークの積分値が、全プロトンのピークの積分値の46%超であるときには、本実施形態の表面処理ガラスクロスに前記シランカップリング剤とともに表面処理層を形成したときに、該表面処理ガラスクロスのガラス繊維に対するマトリックス樹脂の含浸性が低下する。

[0040] 前記 $^1\text{H-NMR}$ による測定は、例えば、OXFORD INSTRUMENTS社製核磁気共鳴分析装置（商品名：Pulsar HFC）を用い、内部標準としてテトラメチルシラン（TMS）を含むクロロホルム- D_1 （ CDCl_3 ）を溶媒とし、該溶媒に前記表面処理用樹脂を0.1～10質量%の範囲の濃度で溶解した溶液を試料として行うことができる。そして、前記 $^1\text{H-NMR}$ による測定結果から、前記内部標準のピークを基準とする化学シフト δ が6.3～7.2 ppmの範囲にあるピークをベンゼン環に帰属するプロトンのピークとし、該内部標準のピークと、クロロホルム- D_1 にわずかに含まれるクロロホルム（ CHCl_3 ）のピークとを除く、全プロトンのピ

ークの積分値に対する、ベンゼン環に帰属するプロトンのピークの積分値の割合を算出する。

[0041] 本実施形態の表面処理ガラスクロスにおいて、前記表面処理層は、前記シランカップリング剤と前記表面処理用樹脂との混合物からなる単一の層であってもよいが、前記シランカップリング剤はガラスとの反応性に優れ、前記表面処理用樹脂はマトリックス樹脂との反応性に優れるという観点から、前記シランカップリング剤を含む第1の表面処理層と、前記表面処理用樹脂を含む第2の表面処理層とからなることが好ましい。

[0042] 前記ガラスクロスにおける前記表面処理層の付着量は、該表面処理ガラスクロスの全量に対し、0.8～5.0質量%の範囲にあることが好ましい。前記表面処理層の付着量が、該表面処理ガラスクロスの全量に対し、0.8質量%未満では、マトリックス樹脂との接着性が十分でないことがあり、5.0質量%超では該表面処理ガラスクロスを安定して生産できないことがある。前記表面処理層の付着量は、マトリックス樹脂との接着性と生産安定性の観点から、1.0～3.0質量%の範囲にあることがより好ましく、1.2～2.0質量%の範囲にあることがさらに好ましい。

[0043] また、本実施形態の表面処理ガラスクロスは、測定周波数10GHzにおける誘電正接が0.0001～0.0040の範囲にあることが好ましい。本実施形態の表面処理ガラスクロスは、前記誘電正接を0.0001未満とすることは技術的に困難であり、前記誘電正接が0.0040超では、プリプレグまたはプリント配線板としたときに、高周波信号の誘電損失を十分に低減することができないことがある。ガラス繊維の生産性と加工性の観点から前記誘電正接は、0.0008～0.0030の範囲にあることがより好ましい。

[0044] 本実施形態の表面処理ガラスクロスは、例えば、次のようにして製造することができる。

[0045] まず、所定のガラス組成を有するガラス繊維用ガラス組成物となるように調査されたガラス原料をガラス熔融炉で熔融して熔融ガラス（ガラス繊維用

ガラス組成物の溶融物)とする。前記ガラス組成としては、例えば、前記低誘電率かつ低誘電正接のガラス組成を挙げることができる。

[0046] 前記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。前記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。

[0047] まず、ガラス繊維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1550℃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、ガラス繊維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。

[0048] 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。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量(質量%)を求めることができる。

[0049] 次に、前記溶融ガラスを数個から数千個のノズルチップを形成したノズルプレート(ブッシング)を有する容器(ブッシング)から吐出し、高速で巻き取ることにより引き伸ばしながら冷却し、固化して繊維状とする(この操作を「紡糸」と言うことがある)ことによりガラスフィラメントが形成される。前記ブッシングは、例えば、白金等の貴金属により形成されている。

[0050] ここで、1個のノズルチップ又は孔から吐出され、冷却・固化されたガラスフィラメントは、通常、真円形の断面形状を備え、3.0～10μmの直径を有する。一方、前記ノズルチップが、非円形形状であって、溶融ガラスを急冷する突起部や切欠部を有する場合には、温度条件を制御することで、

非円形（例えば、楕円形、長円形）の断面形状を備えるガラスフィラメントを得ることができる。

[0051] 次に、前記のようにして形成された前記ガラスフィラメント20～300本にアプリケーションで集束剤（一次サイズ剤ということがある）を塗布して集束させて、コレットに巻取ることにより、ガラスストランド（ガラス繊維束）が形成される。

[0052] 次に、形成されたガラスストランドを、経糸用ガラスストランドおよび緯糸用ガラスストランドとし、該経糸用ガラスストランドを経糸とし、該緯糸用ガラスストランドを緯糸として製織することにより、ガラスクロスを得ることができる。前記製織は、それ自体公知の織機により行うことができ、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が好ましい。

[0053] 次に、前記ガラスクロスに、脱油処理、表面処理、または、開織処理を施すことにより、本実施形態の表面処理ガラスクロスを得ることができる。前記脱油処理、表面処理、または、開織処理の順序は特に限定されないが、例えば、開織処理、脱油処理、表面処理の順に行うことができる。

[0054] 前記開織処理としては、例えば、前記ガラスクロスの経糸に30～200Nの範囲の張力をかけながら、水流圧力による開織、液体を媒体とした高周波の振動による開織、面圧を有する流体の圧力による開織、ロールによる加圧での開織等を行い、経糸及び緯糸の糸幅を拡幅する処理を挙げることができる。

[0055] 前記脱油処理は、前記開織処理後のガラスクロスを、350～400℃の範囲の雰囲気温度の加熱炉内に、32～75時間の範囲の時間で配置することにより、該ガラスクロスに付着している前記集束剤を加熱分解する。

[0056] 前記表面処理は、まず、シランカップリング剤を0.3～4.0質量%の範囲の濃度で含むシランカップリング剤処理液中に前記脱油処理後のガラス

クロスを浸漬し、余分な水を絞液した後、80～180℃の範囲の温度で、1～30分間の範囲の時間、加熱乾燥させて、第1の表面処理層を形成する。その後、スチレン系単量体に由来する構造単位を含み、¹H-NMRにより測定されるベンゼン環に帰属するプロトンのピークの積分値が、全プロトンのピークの積分値の28～46%の範囲である表面処理用樹脂を3～20質量%の範囲の濃度で含む表面処理用樹脂組成物処理液中に、第1の表面処理層が形成されたガラスクロスを浸漬し、余分な水を絞液した後、80～180℃の範囲の温度で、1～30分間の範囲の時間、加熱乾燥させて、第1の表面処理層の上に第2の表面処理層を形成する。

- [0057] 前記シランカップリング剤処理液は、例えば、前記シランカップリング剤と、有機酸と、界面活性剤とを含んでいる。
- [0058] 前記シランカップリング剤としては、例えば、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のメタクリルシラン、または、N-(ビニルベンジル)-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩等のカチオン性シランを用いることができる。
- [0059] 前記有機酸としては、例えば、酢酸、ギ酸、プロピオン酸、マロン酸、マレイン酸、コハク酸、シュウ酸、リンゴ酸、クエン酸などを挙げることができるが、取り扱い性に優れることから、酢酸が好ましい。
- [0060] 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。
- [0061] 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-ポリオキシプロピレン-ブロックコポリマー、アルキルポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン-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。

[0062] 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、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。高級アルキルアミン塩としては、酢酸塩、塩酸塩等を挙げることができる。

[0063] 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。

[0064] 両性界面活性剤としては、アミノ酸型両性界面活性剤、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。アミノ酸型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を挙げることができる。ベタイン型両性界面活性剤としては、アルキルジメ

チルベタイン等を挙げることができる。

[0065] 前記表面処理用樹脂組成物処理液は、前記スチレン系単量体に由来する構造単位を含むエマルジョン樹脂を、3～20質量%の範囲に希釈した液である。前記エマルジョン樹脂としては、例えば、スチレン含有アクリル樹脂、スチレンブタジエン樹脂、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体樹脂（ABS樹脂）等を挙げることができる。

[0066] この結果、測定周波数10GHzにおける誘電正接が0.0001～0.0040の範囲にある、本実施形態の表面処理ガラスクロスを得ることができる。

[0067] 本実施形態のプリプレグは、本実施形態の表面処理ガラスクロスと、該表面処理ガラスクロスに含浸されたマトリックス樹脂とを含む。前記マトリックス樹脂は、プリプレグのマトリックス樹脂に用いられるものであれば、どのようなものであってもよく、特に限定されるものではないが、本実施形態の表面処理ガラスクロスは、前記マトリックス樹脂が低誘電率かつ低誘電正接の樹脂である場合に、特に有利に用いることができる。前記低誘電率かつ低誘電正接の樹脂としては、ポリフェニレンエーテル、LCP、シクロオレフィンポリマー、ジビニルベンゼン樹脂、マレイミド樹脂等を挙げることができる。

[0068] 本実施形態のプリプレグは、本実施形態の表面処理ガラスクロスと、前記マトリックス樹脂を含むワニスに浸漬し、110～160℃の範囲の温度で、5～20分間の範囲の時間、予備乾燥させることにより製造することができる。

[0069] 本実施形態のプリント配線板は、例えば、前述した本実施形態のプリプレグを硬化させることで得ることができる。

[0070] 次に本発明の実施例及び比較例を示す。

実施例

[0071] 〔実施例1〕

本実施例では、まず、フィラメント径7μm、ヤーン重量20.8g/1

000 mの低誘電率かつ低誘電正接のガラス繊維を用いて、IPC 4412の規格# 2116（経糸繊維密度59本/25 mm、緯糸繊維密度57本/25 mm、単重（単位面積当たりの重量）95 g/m²）のガラスクロスを製織した。前記ガラス繊維の測定周波数10 GHzにおける誘電率は4.7であり、誘電正接は0.0025である。また、前記ガラス繊維のガラス組成は、ガラス繊維の全量に対し、54.5質量%のSiO₂と、19.4質量%のB₂O₃と、14.6質量%のAl₂O₃と、4.2質量%のMgOと、4.1質量%のCaOと、1.9質量%のTiO₂と、0.1質量%のFe₂O₃と、合計で0.2質量%のLi₂O、Na₂O及びK₂Oと、1.0質量%のF₂とを含む。なお、表1、2では前記ガラス組成を「低誘電ガラス」と記載する。

[0072] 次に、前記製織後のガラスクロスに2 MPaの圧力を有する40℃の温度の高圧水流で開織処理を行った後、410℃の温度で36時間の加熱を行って脱油処理し、表面処理を行うガラスクロスを用意した。

[0073] 次に、前記脱油後のガラスクロス、シランカップリング剤処理液に浸漬し、余分な水分を絞液した後、110℃の温度で5分間加熱乾燥して、該ガラスクロスの表面に第1の表面処理層を形成した。次いで、第1の表面処理層を形成したガラスクロス、スチレン系エマルジョン樹脂処理液に浸漬し、余分な水分を絞液した後、110℃の温度で5分間加熱乾燥して、第2の表面処理層を形成し、表面処理ガラスクロスを得た。前記表面処理ガラスクロスは、前記ガラスクロスの表面に第1の表面処理層と第2の表面処理層とからなる表面処理層を備え、第2の表面処理層は第1の表面処理層の上に形成されている。

[0074] 前記シランカップリング剤処理液は、シランカップリング剤として、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（東レ・ダウコーニング株式会社製）を用い、該シランカップリング剤を固形分1.0質量%、酢酸0.1質量%、界面活性剤（ポリオキシエチレンアルキルエーテル）0.05質量%の組成となるように水に混合し、マグネチックスターラーにて1時間攪拌することにより、2リットル作成した。

- [0075] また、前記スチレン系エマルション樹脂処理液は、スチレン系単量体（スチレン）と、（メタ）アクリル酸エステル系単量体（２－エチルヘキシルアクリレート及びメチルメタクリレート）とを、７５：２５の質量比で重合させたエマルションを、水で１０質量％に希釈することにより、２リットル作成した。前記スチレン系エマルション樹脂は、公知の乳化重合により合成したが（例えば、特許第７２１７４８１号の段落００９１（製造例１））、この限りではなく、公知の溶液重合、塊状重合及び懸濁重合等により合成されてもよい。前記スチレン系エマルション樹脂における、２－エチルヘキシルアクリレートとメチルメタクリレートとの割合は所定のＴｇが得られるように調整した。
- [0076] 前記スチレン系エマルション樹脂は、スチレン系単量体と、（メタ）アクリル酸エステル系単量体との共重合体樹脂であり、該共重合体樹脂は、スチレン組成の含有比率が７５質量％、ガラス転移温度（Ｔｇ）が３５℃である。
- [0077] 次に、前記表面処理ガラスクロスを、３５０ｍｍ×４００ｍｍの大きさにカットし、表面処理ガラスクロス片とし、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、プリプレグを得た。
- [0078] 前記ポリフェニレンエーテル樹脂ワニスは、トルエン（三菱ガス化学株式会社製、商品名：ＯＰＥ－２Ｓｔ）４５０質量部、トリアリルイソシアヌレート（エボニック・ジャパン株式会社製、商品名：ＴＡＩＣＲＯＳ）１００質量部、１，３－ジ（ｔ－ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン（日油株式会社製、商品名：パーブチルＰ）４質量部、トルエン（富士フィルム和光純薬株式会社製）２５０質量部を含む。なお、トリアリルイソシアヌレートは架橋剤として作用する。
- [0079] 次に、前記プリプレグを４枚積層し、上下にセロハンフィルムを重ね、真空ホットプレス（北川精機株式会社製）を用いて、２０５℃の温度、１８ｋｇ／ｃｍ^２の圧力で、真空中で１時間、加熱加圧して、模擬的なプリント配線板として、約０．３ｍｍの板厚の積層板を得た。

[0080] 次に、本実施例で得られた表面処理ガラスクロスについて、表面処理層の付着量、エマルジョン樹脂のガラス転移温度（ T_g ）、 ^1H-NMR により測定されるベンゼン環に帰属するプロトンのピークの積分値の、全プロトンのピークの積分値に対する割合（ ^1H-NMR 測定のベンゼン環に由来するピークの全積分値に対する割合）、風合い、マトリックス樹脂の含浸性を、次に示す方法で測定または算出し、工程性を次に示す方法で評価した。また、本実施例で得られた積層板について、白化距離を次に示す方法で測定した。結果を表1に示す。

[0081] なお、表1では、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを「メタクリル」、スチレン系単量体と、（メタ）アクリル酸エステル系単量体との共重合体樹脂を含むエマルジョン樹脂の種類を「スチレン／アクリル」と記載する。

[0082] 〔付着量の測定方法〕

JIS R 3420に従い、まず、るつぼの質量を計り、 m_0 とする。次に、長手方向30cm、幅方向20cmの大きさの表面処理ガラスクロス試験片を前記るつぼに入れて110℃に加熱した乾燥機で60分間加熱し、表面処理ガラスクロス試験片を乾燥する。乾燥後、前記るつぼと表面処理ガラスクロス試験片とをデシケーターに入れて30分間冷却する。冷却後、前記るつぼと表面処理ガラスクロス試験片との質量を計り、 m_1 とする。次に、前記るつぼと表面処理ガラスクロス試験片とを、625℃に加熱したマッフル炉に入れ、30分間焼却する。焼却後、前記るつぼと表面処理ガラスクロス試験片とを再びデシケーターに入れて90分間冷却する。冷却後、前記るつぼと表面処理ガラスクロス試験片との質量を計り、 m_2 とする。次に、以下の式より、付着量を算出する。

[0083] 付着量（質量％）＝ $(m_1 - m_2) \div (m_1 - m_0) \times 100$

〔ガラス転移温度（ T_g ）の算出方法〕

共重合体樹脂の T_g は、DSC測定による単独重合体の T_g を用いて、以下のFOX式から理論値として求める。

[0084]
$$1/T_g = W_1/T_{g1} + W_2/T_{g2} + \dots + W_n/T_{gn}$$

前記式中、 T_g は、 n 種の単量体成分（単量体1～ n ）の重合体（共重合体）のガラス転移温度（単位：K）を表す。 W_1 、 W_2 、 $\dots$ 、 W_n は、 n 種の単量体成分の総量に対する各単量体（1、2、 $\dots$ 、 n ）の質量分率を表し、 T_{g1} 、 T_{g2} 、 $\dots$ 、 T_{gn} は、各単量体（1、2、 $\dots$ 、 n ）の単独重合体のガラス転移温度（単位：K）を表す。前記単量体の単独重合体のガラス転移温度として、次の数値を用いる。

[0085] スチレン：100℃、

2-エチルヘキシルアクリレート：-70℃

メチルメタクリレート：105℃

〔 $^1\text{H-NMR}$ 測定の本ゼン環に由来するピークの全積分値に対する割合の測定方法〕

10cm×10cmの大きさにカットした表面処理ガラスクロスを、トルエン（純正化学株式会社製、試薬特級）30mLに5分間浸漬し、洗浄する。洗浄液をエバポレーターにかけてトルエンをすべて揮発させる。残留成分を、内部標準としてテトラメチルシラン（TMS）を含むクロロホルム-D1（Sigma-Aldrich；0.03vol.% TMS, deuteration degree min. 99.8% for NMR spectroscopy(stabilized with silver)）に溶解し、 $^1\text{H-NMR}$ （OXFORD INSTRUMENTS社製核磁気共鳴分析装置（商品名：Pulsar HFC、60MHz））で測定をする。少なくとも20回の積算を行い、TMSのピークを0.0ppmとして、ピークトップが6.3～7.2ppmの範囲に存在するピークの積分値を、TMSのピーク（0.0ppmのピーク）と、クロロホルム-D1にわずかに含まれるクロロホルム（ CHCH_3 ）のピーク（73.3ppm付近のピーク）とを除く、全ピークの積分値で割り、100をかけた数値を、本ゼン環に帰属するプロトンのピークの、全プロトンのピークの積分値に対する割合とする。

[0086] 〔風合いの測定方法〕

表面処理ガラスクロスを、幅3cm、長さ17cmの大きさにカットし、

試験片を作製する。次に、前記試験片を、高さ25cmで地面に水平な5.5cm×3.5cmの平面の台の端部から内側3cmの部分で固定し、残りの14cmの部分をついて台の外側に垂らし、表面処理ガラスクロスが垂直方向に垂れ下がった高さを測定する。数値が大きいほど風合いは柔らかく、数値が小さいほど風合いは硬い。

[0087] 〔含浸性の測定方法〕

表面処理ガラスクロスを、該表面処理ガラスクロスの幅方向の一方の端部より200mm内側の点、もう一方の端部から200mm内側の点、及び、該表面処理ガラスクロスの幅方向の中央の点の3点において、各点を中心とした60mm×40mmの大きさの表面処理ガラスクロスを切り出し、含浸性評価試験片とする。含浸性評価試験片をベンジルアルコールに浸漬し、浸漬直後からベンジルアルコールが含浸性評価用ガラスクロス片に完全に浸透するまでの時間を経糸方向で測定する。各測定点につき、それぞれ5枚の含浸性評価用ガラスクロス片を用いて測定を行い、測定点ごとに平均値を算出する。

[0088] 〔白化距離の測定方法〕

積層板をNCルーターで7cm×4cmの大きさに切り出し、経糸方向と緯糸方向にそれぞれ2cmのスリットを入れて、試験片とする。ビーカーに調液した1モル/LのNaOH（富士フイルム和光純薬株式会社製）水溶液を入れ、60℃に加熱する。前記試験片を前記NaOH水溶液中に30時間浸漬し、デジタルマイクロ스코プ（株式会社キーエンス製）を用いて100倍の倍率で経糸方向と緯糸方向への樹脂とガラス界面の剥離による白化の距離を、経糸方向、緯糸方向をそれぞれ24点測定し、平均値を算出し、白化距離とする。この剥離による白化の距離はプリント配線板の絶縁信頼性と相関性があり、白化距離が短いほど絶縁信頼性が高い。

[0089] 実施例1～5および比較例1～比較例7の実測値を後述の参考例1の実測値で割った値、および、実施例6の実測値を後述の参考例2の実測値で割った値を、参考例に対する指数とした。参考例に対する指数は、参考例からの

白化距離の改善指数を示している。

[0090] 〔工程性の評価方法〕

前記表面処理ガラスクロス第2の表面処理層形成後の加熱乾燥工程から表面処理ガラスクロスを巻き取るまでの製造ライン上において、全くシワが発生しない場合を「○」、痕にはならないがシワが発生する場合を「△」、痕に残るシワが発生する場合を「×」と評価する。

[0091] 〔参考例1〕

本参考例では、ガラスクロスの表面処理において、ガラスクロスをエマルジョン樹脂処理液に浸漬する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積層板を得た。

[0092] 次に、本参考例で得られた表面処理ガラスクロスについて、実施例1と全く同一にして、表面処理層の付着量、 $^1\text{H-NMR}$ により測定されるベンゼン環に帰属するプロトンのピークの積分値の、全プロトンのピークの積分値に対する割合、風合い、マトリックス樹脂の含浸性を、測定または算出し、工程性を評価した。また、本参考例で得られた積層板について、実施例1と全く同一にして、白化距離を測定した。結果を表1に示す。

[0093] 〔実施例2〕

本実施例では、スチレン系エマルジョン樹脂として、スチレンとブタジエンとの共重合体であるスチレン系エマルジョン樹脂（ENEOS株式会社製、商品名：SBL 0597C）を用いた以外は、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積層板を得た。本実施例で用いたスチレン系エマルジョン樹脂は市販品であるので、含有する共重合体樹脂におけるスチレン組成の含有比率は不明である。

[0094] 次に、本実施例で得られた表面処理ガラスクロスについて、実施例1と全く同一にして、表面処理層の付着量、 $^1\text{H-NMR}$ により測定されるベンゼン環に帰属するプロトンのピークの積分値の、全プロトンのピークの積分値に対する割合、風合い、マトリックス樹脂の含浸性を、測定し、工程性を評価した。エマルジョン樹脂のガラス転移温度（ T_g ）はカタログ値を記載した

。また、本実施例で得られた積層板について、実施例 1 と全く同一にして、白化距離を測定した。結果を表 1 に示す。

[0095] なお、表 1 では、スチレンとブタジエンとの共重合体樹脂を含むエマルジョン樹脂の種類を「スチレン／ブタジエン」と記載する。

[0096] 〔実施例 3〕

本実施例では、スチレン系単量体（スチレン）と、（メタ）アクリル酸エステル系単量体（2-エチルヘキシルアクリレート及びメチルメタクリレート）とを、70：30の質量比で重合させたスチレン系エマルジョン樹脂処理液を用いた以外は、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積層板を得た。

[0097] 次に、本実施例で得られた表面処理ガラスクロスについて、実施例 1 と全く同一にして、表面処理層の付着量、エマルジョン樹脂のガラス転移温度（ T_g ）、 ^1H-NMR により測定されるベンゼン環に帰属するプロトンのピークの積分値の、全プロトンのピークの積分値に対する割合、風合い、マトリックス樹脂の含浸性を、測定または算出し、工程性を評価した。また、本実施例で得られた積層板について、実施例 1 と全く同一にして、白化距離を測定した。結果を表 1 に示す。

[0098] 〔実施例 4〕

本実施例では、スチレン系単量体（スチレン）と、（メタ）アクリル酸エステル系単量体（2-エチルヘキシルアクリレート及びメチルメタクリレート）とを、74：26の質量比で重合させたスチレン系エマルジョン樹脂処理液を用いた以外は、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積層板を得た。

[0099] 次に、本実施例で得られた表面処理ガラスクロスについて、実施例 1 と全く同一にして、表面処理層の付着量、エマルジョン樹脂のガラス転移温度（ T_g ）、 ^1H-NMR により測定されるベンゼン環に帰属するプロトンのピークの積分値の、全プロトンのピークの積分値に対する割合、風合い、マトリックス樹脂の含浸性を、測定または算出し、工程性を評価した。また、本実

施例で得られた積層板について、実施例 1 と全く同一にして、白化距離を測定した。結果を表 1 に示す。

[0100] 〔実施例 5〕

本実施例では、スチレン系単量体（スチレン）と、（メタ）アクリル酸エステル系単量体（2-エチルヘキシルアクリレート及びメチルメタクリレート）とを、81：19の質量比で重合させたスチレン系エマルジョン樹脂処理液を用いた以外は、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積層板を得た。

[0101] 次に、本実施例で得られた表面処理ガラスクロスについて、実施例 1 と全く同一にして、表面処理層の付着量、エマルジョン樹脂のガラス転移温度（ T_g ）、 $^1\text{H-NMR}$ により測定されるベンゼン環に帰属するプロトンのピークの積分値の、全プロトンのピークの積分値に対する割合、風合い、マトリックス樹脂の含浸性を、測定または算出し、工程性を評価した。また、本実施例で得られた積層板について、実施例 1 と全く同一にして、白化距離を測定した。結果を表 1 に示す。

[0102] 〔実施例 6〕

本実施例では、シランカップリング剤として、N-（ビニルベンジル）-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩を用いた以外は、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積層板を得た。

[0103] 次に、本実施例で得られた表面処理ガラスクロスについて、実施例 1 と全く同一にして、表面処理層の付着量、エマルジョン樹脂のガラス転移温度（ T_g ）、 $^1\text{H-NMR}$ により測定されるベンゼン環に帰属するプロトンのピークの積分値の、全プロトンのピークの積分値に対する割合、風合い、マトリックス樹脂の含浸性を、測定または算出し、工程性を評価した。また、本実施例で得られた積層板について、実施例 1 と全く同一にして、白化距離を測定した。白化距離について、本実施例では、本実施例の実測値を後述の参考例 2 の実測値で割った値を、参考例に対する指数とした。結果を表 1 に示す

。

[0104] なお、表1では、N－（ビニルベンジル）－2－アミノエチル－3－アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩を「カチオニック」と記載する。

[0105] 〔参考例2〕

本参考例では、ガラスクロスの表面処理において、ガラスクロスをエマルジョン樹脂処理液に浸漬する処理を全く行わなかった以外は、実施例6と全く同一にして、表面処理ガラスクロスおよび積層板を得た。

[0106] 次に、本参考例で得られた表面処理ガラスクロスについて、実施例1と全く同一にして、表面処理層の付着量、 $^1\text{H-NMR}$ により測定されるベンゼン環に帰属するプロトンのピークの積分値の、全プロトンのピークの積分値に対する割合、風合い、マトリックス樹脂の含浸性を、測定または算出し、工程性を評価した。また、本参考例で得られた積層板について、実施例1と全く同一にして、白化距離を測定した。結果を表1に示す。

[0107] 〔比較例1〕

本比較例では、アクリル樹脂（2－エチルヘキシルアクリレート及びメチルメタクリレート）の共重合体樹脂を含む、エマルジョン樹脂処理液を用いた以外は、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積層板を得た。前記エマルジョン樹脂は、スチレン系単量体に由来する構造単位を全く含んでいない。

[0108] 次に、本比較例で得られた表面処理ガラスクロスについて、実施例1と全く同一にして、表面処理層の付着量、エマルジョン樹脂のガラス転移温度（ T_g ）、 $^1\text{H-NMR}$ により測定されるベンゼン環に帰属するプロトンのピークの積分値の、全プロトンのピークの積分値に対する割合、風合い、マトリックス樹脂の含浸性を、測定または算出し、工程性を評価した。また、本比較例で得られた積層板について、実施例1と全く同一にして、白化距離を測定した。結果を表2に示す。

[0109] なお、表2では、3－メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを「メタクリル」、前記（メタ）アクリル酸エステル系単量体の重合体樹脂を含む

エマルション樹脂の種類を「アクリル」と記載する。

[0110] 〔比較例2〕

本比較例では、スチレン系単量体（スチレン）と、（メタ）アクリル酸エステル系単量体（2-エチルヘキシルアクリレート及びメチルメタクリレート）とを、40：60の質量比で重合させたスチレン系エマルション樹脂処理液を用いた以外は、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積層板を得た。

[0111] 次に、本比較例で得られた表面処理ガラスクロスについて、実施例1と全く同一にして、表面処理層の付着量、エマルション樹脂のガラス転移温度（ T_g ）、 ^1H-NMR により測定されるベンゼン環に帰属するプロトンのピークの積分値の、全プロトンのピークの積分値に対する割合、風合い、マトリックス樹脂の含浸性を、測定または算出し、工程性を評価した。また、本比較例で得られた積層板について、実施例1と全く同一にして、白化距離を測定した。結果を表2に示す。

[0112] なお、表2では、スチレン系単量体と、（メタ）アクリル酸エステル系単量体との共重合体樹脂を含むエマルション樹脂の種類を「スチレン／アクリル」と記載する。

[0113] 〔比較例3〕

本比較例では、スチレン系単量体（スチレン）と、（メタ）アクリル酸エステル系単量体（2-エチルヘキシルアクリレート及びメチルメタクリレート）とを、54：46の質量比で重合させたスチレン系エマルション樹脂処理液を用いた以外は、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積層板を得た。

[0114] 次に、本比較例で得られた表面処理ガラスクロスについて、実施例1と全く同一にして、表面処理層の付着量、スチレン系エマルション樹脂のガラス転移温度（ T_g ）、 ^1H-NMR により測定されるベンゼン環に帰属するプロトンのピークの積分値の、全プロトンのピークの積分値に対する割合、風合い、マトリックス樹脂の含浸性を、測定または算出し、工程性を評価した。

また、本比較例で得られた積層板について、実施例 1 と全く同一にして、白化距離を測定した。結果を表 2 に示す。

[0115] 〔比較例 4〕

本比較例では、スチレン系単量体（スチレン）と、（メタ）アクリル酸エステル系単量体（2-エチルヘキシルアクリレート及びメチルメタクリレート）とを、93：7の質量比で重合させたスチレン系エマルジョン樹脂処理液を用いた以外は、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積層板を得た。

[0116] 次に、本比較例で得られた表面処理ガラスクロスについて、実施例 1 と全く同一にして、表面処理層の付着量、スチレン系エマルジョン樹脂のガラス転移温度（T_g）、¹H-NMRにより測定されるベンゼン環に帰属するプロトンのピークの積分値の、全プロトンのピークの積分値に対する割合、風合い、マトリックス樹脂の含浸性を、測定または算出し、工程性を評価した。また、本比較例で得られた積層板について、実施例 1 と全く同一にして、白化距離を測定した。結果を表 2 に示す。

[0117] 〔比較例 5〕

本比較例では、スチレン系単量体（スチレン）と、（メタ）アクリル酸エステル系単量体（2-エチルヘキシルアクリレート及びメチルメタクリレート）とを、88：12の質量比で重合させたスチレン系エマルジョン樹脂処理液を用いた以外は、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積層板を得た。

[0118] 次に、本比較例で得られた表面処理ガラスクロスについて、実施例 1 と全く同一にして、表面処理層の付着量、スチレン系エマルジョン樹脂のガラス転移温度（T_g）、¹H-NMRにより測定されるベンゼン環に帰属するプロトンのピークの積分値の、全プロトンのピークの積分値に対する割合、風合い、マトリックス樹脂の含浸性を、測定または算出し、工程性を評価した。また、本比較例で得られた積層板について、実施例 1 と全く同一にして、白化距離を測定した。結果を表 2 に示す。

[0119] 〔比較例 6〕

本比較例では、ガラスクロスの表面処理において、シランカップリング剤処理液におけるシランカップリング剤の固形分を 10.0 質量%とし、ガラスクロスを実例 1 と全く同一にして、表面処理ガラスクロスおよび積層板を得た。本比較例では、シランカップリング剤処理液におけるシランカップリング剤の固形分を 10.0 質量%とした結果、実例 1 に比較して表面処理層の付着量が増加している。

[0120] 次に、本比較例で得られた表面処理ガラスクロスについて、実例 1 と全く同一にして、表面処理層の付着量、 $^1\text{H-NMR}$ により測定されるベンゼン環に帰属するプロトンのピークの積分値の、全プロトンのピークの積分値に対する割合、風合い、マトリックス樹脂の含浸性を、測定または算出し、工程性を評価した。また、本比較例で得られた積層板について、実例 1 と全く同一にして、白化距離を測定した。結果を表 2 に示す。

[0121] 〔比較例 7〕

本比較例では、ガラスクロスの表面処理において、シランカップリング剤処理液におけるシランカップリング剤の固形分を 20.0 質量%とし、ガラスクロスを実例 1 と全く同一にして、表面処理ガラスクロスおよび積層板を得た。本比較例では、シランカップリング剤処理液におけるシランカップリング剤の固形分を 20.0 質量%とした結果、実例 1 に比較して表面処理層の付着量が増加している。

[0122] 次に、本比較例で得られた表面処理ガラスクロスについて、実例 1 と全く同一にして、表面処理層の付着量、 $^1\text{H-NMR}$ により測定されるベンゼン環に帰属するプロトンのピークの積分値の、全プロトンのピークの積分値に対する割合、風合い、マトリックス樹脂の含浸性を、測定または算出し、工程性を評価した。また、本比較例で得られた積層板について、実例 1 と全く同一にして、白化距離を測定した。結果を表 2 に示す。

[0123] [表1]

		参考例1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	参考例2	実施例6
処理条件	ガラス組成	低誘電ガラス	低誘電ガラス	低誘電ガラス	低誘電ガラス	低誘電ガラス	低誘電ガラス	低誘電ガラス	低誘電ガラス
	ガラスクロス種類	2116	2116	2116	2116	2116	2116	2116	2116
	シランカップリング剤	メタクリル	メタクリル	メタクリル	メタクリル	メタクリル	メタクリル	カチオニック	カチオニック
	エマルション樹脂処理	無	有	有	有	有	有	無	有
	エマルション樹脂の種類	—	スチレン/アクリル	スチレン/ブタジエン	スチレン/アクリル	スチレン/アクリル	スチレン/アクリル	—	スチレン/アクリル
	エマルション樹脂のスチレン組成含有比率	—	75	不明	70	74	81	—	75
	ガラス転移温度 (T _g) (°C)	—	35	28	35	35	50	—	35
	ベンゼン環に由来するピークの割合 (%)	0	30.4	31.9	35.2	37.2	41.6	0	30.6
評価結果	付着量 (%)	0.40	1.68	1.93	1.88	1.92	1.67	0.47	1.72
	カンチレバー測定値 (風合い) (mm)	136	127	125	120	121	127	124	120
	工程性	○	○	○	○	○	○	○	○
	含浸性 (min)	3.5	5.8	5.5	5.5	5.3	5.8	4.5	5.5
	白化距離	実測値 (μm)	345.3	151.9	155.4	165.7	158.8	169.2	535.2
		参考例に対する指数	100	44	45	48	46	49	86

ベンゼン環に由来するピークの割合 (%) : ¹H-NMR測定 of ベンゼン環に由来するピーク の全積分値 に対する割合 (%)

シランカップリング剤

メタクリル: 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン

カチオニック: N-(ビニルベンジル)-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩

[0124] [表2]

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
処理条件	ガラス組成	低誘電ガラス	低誘電ガラス	低誘電ガラス	低誘電ガラス	低誘電ガラス	低誘電ガラス	低誘電ガラス
	ガラスクロス種類	2116	2116	2116	2116	2116	2116	2116
	シランカップリング剤	メタクリル	メタクリル	メタクリル	メタクリル	メタクリル	メタクリル	メタクリル
	エマルション樹脂処理	有	有	有	有	有	無	無
	エマルション樹脂の種類	アクリル	スチレン/アクリル	スチレン/アクリル	スチレン/アクリル	スチレン/アクリル	—	—
	エマルション樹脂のスチレン組成含有比率	0	40	54	93	88	—	—
	ガラス転移温度 (T _g) (°C)	35	35	35	80	65	—	—
	ベンゼン環に由来するピークの割合 (%)	0	20.2	24.5	51.2	54.4	0	0
評価結果	付着量 (%)	1.92	2.22	1.92	1.76	1.67	2.38	3.66
	カンチレバー測定値 (風合い) (mm)	110	115	108	130	132	135	134
	工程性	×	△	×	○	○	○	○
	含浸性 (min)	7.5	7.8	6.3	6.5	6.3	8.8	11.0
	白化距離	実測値 (μm)	241.7	207.2	196.8	220.3	209.9	452.3
		参考例に対する指数	70	60	57	64	61	131

ベンゼン環に由来するピークの割合 (%) : ¹H-NMR測定 of ベンゼン環に由来するピーク の全積分値 に対する割合 (%)

シランカップリング剤

メタクリル: 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン

表 1 から、表面処理層が、シランカップリング剤と、スチレン系単量体に由来する構造単位を含み、¹H-NMRにより測定されるベンゼン環に帰属するプロトンのピークの積分値が、全プロトンのピークの積分値の28～46%の範囲である表面処理用樹脂とを含む実施例1～6の表面処理ガラスクロスによれば、マトリックス樹脂との間で優れた接着性を得ることができ、該

表面処理層の付着量を0.8質量%以上に増やしてもガラス繊維に対するマトリックス樹脂の含浸性が損なわれることがなく、風合いが過度に硬くなることなく、プリプレグを製造する際に優れた工程性を得ることができることが明らかである。

[0125] 一方、表2から、表面処理層が、スチレン系単量体由来する構造単位を全く含まず、 $^1\text{H-NMR}$ により測定されるベンゼン環に帰属するプロトンのピークの積分値が、0である表面処理用樹脂を含む比較例1の表面処理ガラスクロス、および、 $^1\text{H-NMR}$ により測定されるベンゼン環に帰属するプロトンのピークの積分値が、全プロトンのピークの積分値の28%に達しない比較例2、3の表面処理ガラスクロスによれば、風合いが硬くなり、優れた工程性を得ることができず、該表面処理ガラスクロスのガラス繊維に対するマトリックス樹脂の含浸性が低下するのみならず、該表面処理ガラスクロスに対するマトリックス樹脂の接着性も実施例1～6の表面処理ガラスクロスに劣ることが明らかである。

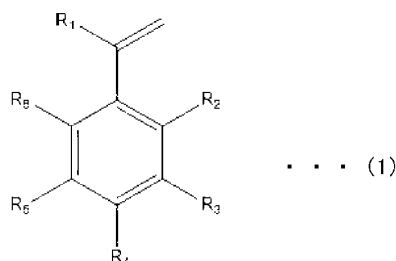
[0126] また、表2から、 $^1\text{H-NMR}$ により測定されるベンゼン環に帰属するプロトンのピークの積分値が、全プロトンのピークの積分値の46%を上回る比較例4、5の表面処理ガラスクロスによれば、該表面処理ガラスクロスのガラス繊維に対するマトリックス樹脂の含浸性が低下し、該表面処理ガラスクロスに対するマトリックス樹脂の接着性も実施例1～6の表面処理ガラスクロスに劣ることが明らかである。

[0127] さらに、表2から、シランカップリング剤処理液におけるシランカップリング剤の固形分を増やす一方、ガラスクロスを実マルシヨ樹脂処理液に浸漬する処理を全く行わなかった比較例6、7の表面処理ガラスクロスによれば、該表面処理ガラスクロスのガラス繊維に対するマトリックス樹脂の含浸性が低下し、該表面処理ガラスクロスに対するマトリックス樹脂の接着性も実施例1～6の表面処理ガラスクロスに大きく劣ることが明らかである。

請求の範囲

- [請求項1] 表面に表面処理層を備える表面処理ガラスクロスであって、
前記表面処理層は、シランカップリング剤と、表面処理用樹脂とを含み、該表面処理用樹脂は、スチレン系単量体に由来する構造単位を含み、 $^1\text{H-NMR}$ により測定されるベンゼン環に帰属するプロトンのピークの積分値が、全プロトンのピークの積分値の28～46%の範囲であることを特徴とする、表面処理ガラスクロス。
- [請求項2] 請求項1記載の表面処理ガラスクロスにおいて、前記シランカップリング剤は、メタクリルシランであることを特徴とする、表面処理ガラスクロス。
- [請求項3] 請求項1記載の表面処理ガラスクロスにおいて、前記スチレン系単量体は、次の一般式(1)で示されるスチレン系単量体から選択される1種以上の単量体であることを特徴とする、表面処理ガラスクロス。

[化1]



[式中、 R_1 は、水素または炭素原子数1～2のアルキル基、 $R_2 \sim R_6$ は、それぞれ独立して、水素及びハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基からなり、ヘテロ原子を含んでいてもよい]

- [請求項4] 請求項1記載の表面処理ガラスクロスにおいて、前記表面処理層は、シランカップリング剤を含む第1の表面処理層と、前記表面処理用樹脂を含む第2の表面処理層とからなることを特徴とする、表面処理

ガラスクロス。

[請求項5] 請求項1記載の表面処理ガラスクロスにおいて、前記表面処理層の付着量は、該表面処理ガラスクロスの全量に対し、0.8～5.0質量%の範囲にあることを特徴とする、表面処理ガラスクロス。

[請求項6] 請求項1記載の表面処理ガラスクロスにおいて、測定周波数10GHzにおける誘電正接が0.0001～0.0040の範囲にあることを特徴とする、表面処理ガラスクロス。

[請求項7] 請求項1～6のいずれか1項記載の表面処理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8] 請求項1～6のいずれか1項記載の表面処理ガラスクロスを含むことを特徴とする、プリント配線板。