

明 細 書

発明の名称： ロール状ガラスクロス

技術分野

[0001] 本発明は、ロール状ガラスクロスに関する。

背景技術

[0002] 一般に、プリント配線板等に使用されるガラスクロスは、長尺のガラスクロスを芯管に巻き回したロール状ガラスクロスの形態で流通されている。前記ロール状ガラスクロスとして、従来、ガラスクロスの厚さが、 $8\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下、巻き硬度が、 45 以上 70 以下、幅入れ量が、マイナス 0.5% 以上 0.1% 未満のロール状長尺ガラスクロスが知られている（例えば、特許文献1参照）。

[0003] 特許文献1に記載のロール状長尺ガラスクロスによれば、ガラスクロスの弾性係数が小さい場合でも、シワ等の織構造の歪が抑制されてロール品質に優れ、プリント配線板を製造する過程の寸法変化のバラツキが小さいガラスクロスを提供することができるとされている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2021-11340号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献1に記載のロール状長尺ガラスクロスのように、長尺のガラスクロスが芯管に巻き回された状態、又は、 15kgf 未満の弱い張力で解反した際にシワ等の織構造の歪が生じていなかったとしても、 15kgf 程度の強い張力で解反した場合にはポアソン効果によって該長尺のガラスクロスの幅方向に圧縮力が生じ、その圧縮力が該長尺のガラスクロスの幅方向に波打ち状の座屈（変形）を生じてしまうという不都合がある。

[0006] なお、前記ポアソン効果とは、ある物体の z 軸方向に単軸応力が働いて、

該物体の弾性に基づき z 軸方向の寸法が伸びて縦ひずみ ε_z が発生するときに、付随的に z 軸と直交する x 軸方向と y 軸方向とにも横ひずみ ε_x と ε_y とが発生する現象をいう。

- [0007] 本発明は、かかる不都合を解消して、15 kgf 程度の強い張力で解反した場合にも、長尺のガラスクロス幅方向に波打ち状の座屈を生じることのないロール状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

- [0008] かかる目的を達成するために、本発明のロール状ガラスクロスは、複数本のガラスフィラメントからなるガラス繊維を経糸および緯糸とする長尺のガラスクロスがその長さ方向に芯管に巻き回されているロール状ガラスクロスであって、前記長尺のガラスクロスの長さ方向の全長に対し50%の長さが前記芯管に巻き回されている、前記ロール状ガラスクロスの中層における、鉛直方向に対して 0° 、 90° 、 180° 、 270° のそれぞれの方向の巻き硬度の最大値と最小値との差が2.9以下であることを特徴とする。
- [0009] 本発明のロール状ガラスクロスによれば、前記ロール状ガラスクロスの中層における、鉛直方向に対して 0° 、 90° 、 180° 、 270° のそれぞれの方向の巻き硬度の最大値と最小値との差が2.9以下であることにより、15 kgf 程度の強い張力で解反した場合にも、長尺のガラスクロス幅方向に波打ち状の座屈を生じることが阻止することができる。
- [0010] また、本発明のロール状ガラスクロスは、前記長尺のガラスクロスの長さ方向の全長が前記芯管に巻き回されている、前記ロール状ガラスクロスの表層における、巻き硬度が70超であることが好ましい。
- [0011] また、本発明のプリプレグは、前記本発明のロール状ガラスクロスを構成する前記長尺のガラスクロスの少なくとも一部を含むことを特徴とし、本発明のプリント配線板は前記本発明のロール状ガラスクロスを構成する前記長尺のガラスクロスの少なくとも一部を含むことを特徴とする。このとき、前記長尺のガラスクロスの少なくとも一部とは、前記本発明のロール状ガラスクロスが解反されたガラスクロスであってもよい。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明のロール状ガラスクロスを示す正面図。

[図2]図1のII-II線断面図。

発明を実施するための形態

[0013] 次に、添付の図面を参照しながら本発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。

[0014] 図1および図2に示すように、本実施形態のロール状ガラスクロス1は、中央部に芯管2を備え、長尺のガラスクロス3がその長さ方向に芯管2に巻き回されている。長尺のガラスクロス3は、複数本のガラスフィラメントからなるガラス繊維を経糸および緯糸として織成されており、例えば、500～2000mmの範囲の幅と、6～200 μ mの範囲の厚さと、200～5000mの長さとを備える。

[0015] 前記長尺のガラスクロス3の幅は、好ましくは、800～1600mmの範囲であり、より好ましくは、1000～1400mmの範囲である。

[0016] 前記長尺のガラスクロス3の厚さは、巻き崩れや波打ち状の座屈を生じにくいという観点からは、好ましくは、8～80 μ mの範囲であり、より好ましくは、9～14 μ mである。

[0017] 前記長尺のガラスクロス3の長さは、好ましくは、500～2500mの範囲であり、より好ましくは800～1300mの範囲である。前記長尺のガラスクロス3の長さが、前記範囲であることで、波打ち状の座屈を低減する効果を十分に得ることができる。

[0018] ロール状ガラスクロス1は、長尺のガラスクロス3の長さ方向の全長Lに対し50%の長さ0.5Lが前記芯管2に巻き回されている、中層4における、鉛直方向に対して0°、90°、180°、270°のそれぞれの方向（図2に矢示する方向A～D）の巻き硬度の最大値と最小値との差が2.9以下である。なお、前記中層4は、換言すれば、図2に仮想線示するように、長尺のガラスクロス3の長さの方向の全長Lが芯管2に巻き回されている状態の表層5から、0.5Lの長さが解反された状態である。

- [0019] 前記中層4における巻き硬度は、次のようにして測定することができる。
- まず、図2に示すように、鉛直方向に対して 0° の方向Aから、ゴム硬度計（高分子計器株式会社製、商品名：アスカーゴム硬度計C型）を、ロール状ガラスクロス1の中層4における方向Aに対応する部位aに押圧することにより、鉛直方向に対して 0° の方向の巻き硬度を測定する。このとき、具体的には、ロール状ガラスクロス1の部位aを含む幅方向において、ロール状ガラスクロス1の幅方向の一方の端部から5cm内側の部位から、他方の端部から5cm内側の部位、または他方の端部から15cm未満から5cm以上内側の部位に至るまで、10cm間隔で複数の部位の巻き硬度を測定し、その平均値を鉛直方向に対して 0° の方向の巻き硬度とする。
- [0020] 次に、ロール状ガラスクロス1を、図2における左方向に 90° 回転させて、中層4における円周の $1/4$ の長さだけ解反し、図2に示す方向Bに対応する部位bを部位aに対応する部位に移動させ、鉛直方向に対して 0° の方向の巻き硬度の測定と同様の操作を行うことにより、鉛直方向に対して 90° の方向の巻き硬度を測定する。
- [0021] 以下同様に、ロール状ガラスクロス1を、図2における左方向にさらに 90° （合計 180° ）回転させて、さらに中層4における円周の $1/4$ （合計 $1/2$ ）の長さだけ解反し、図2に示す方向Cに対応する部位cを部位aに対応する部位に移動させ、鉛直方向に対して 180° の方向の巻き硬度を測定し、ロール状ガラスクロス1を、図2における左方向にさらに 90° （合計 270° ）回転させて、さらに中層4における円周の $1/4$ （合計 $3/4$ ）の長さだけ解反し、図2に示す方向Dに対応する部位dを部位aに対応する部位に移動させ、鉛直方向に対して 270° の方向の巻き硬度を測定する。
- [0022] ロール状ガラスクロス1の前記中層4における、鉛直方向に対して 0° 、 90° 、 180° 、 270° のそれぞれの方向（図2に矢示する方向A～D）の巻き硬度の最大値と最小値との差は、波打ち状の座屈の発生をさらに抑制できるという観点からは、1.0以下がより好ましい。

- [0023] また、ロール状ガラスクロス 1 は、前記中層 4 における、鉛直方向に対して 0° 、 90° 、 180° 、 270° のそれぞれの方向の巻き硬度の平均が、ロール状ガラスクロス 1 の巻き崩れが生じにくいという観点から、好ましくは 62.0 以上の範囲であり、より好ましくは 70.0 超の範囲であり、さらに好ましくは 71.4 以上の範囲である。なお、巻き崩れとは、長尺のガラスクロス 3 を芯管 2 に巻き取る際、若しくは芯管 2 に巻き取られたロール状ガラスクロス 1 を運搬する際に、外乱により巻き取られた長尺のガラスクロス 3 の層間で芯管 2 の軸方向にスリップが生じ、巻き取られたロール状ガラスクロス 1 の端面が円錐台状に変形する現象を指す。
- [0024] また、ロール状ガラスクロス 1 は、長尺のガラスクロス 3 の長さ方向の全長 L が芯管 2 に巻き回されている状態の表層 5 における巻き硬度が、ロール状ガラスクロス 1 の巻き崩れが生じにくいという観点から、好ましくは 62.0 以上の範囲であり、より好ましくは 68.4 以上の範囲であり、さらに好ましくは 70.0 超の範囲であり、特に好ましくは 71.4 以上の範囲である。前記表層 5 における巻き硬度は、長尺のガラスクロス 3 の長さ方向の全長 L が芯管 2 に巻き回されている状態で、前記中層 4 における巻き硬度の測定と同様の操作を行うことにより、鉛直方向に対して 0° 、 90° 、 180° 、 270° のそれぞれの方向の巻き硬度を測定し、各方向の巻き硬度の平均値を算出することにより、求めることができる。
- [0025] 本実施形態のロール状ガラスクロス 1 は、例えば、次のようにして製造することができる。
- [0026] 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、 $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $8\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $3\sim 5\mu\text{m}$ の範囲であることが特に好ましい。
- [0027] 前記ガラスフィラメントは、例えば、 $25\sim 500$ 本の範囲、好ましくは $40\sim 300$ 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を得ることを紡糸という。

- [0028] 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、最も汎用的である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、低誘電率低誘電正接ガラス組成、及び、低熱膨張低誘電率ガラス組成等を挙げることができる。
- [0029] 前記Eガラス組成は、ガラス繊維の全量に対し52.0～56.0質量%の範囲の SiO_2 と、12.0～16.0質量%の範囲の Al_2O_3 と、合計で20.0～25.0質量%の範囲の MgO 及び CaO と、5.0～10.0質量%の範囲の B_2O_3 とを含む組成である。
- [0030] 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 SiO_2 と、20.0～30.0質量%の範囲の Al_2O_3 と、5.0～15.0質量%の範囲の MgO と、0～1.5質量%の範囲の Fe_2O_3 と、合計で0～0.2質量%の範囲の Na_2O 、 K_2O 及び Li_2O とを含む組成である。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 Fe_2O_3 と、0.01～0.10質量%の範囲の ZrO_2 と、合計で0.02～0.20質量%の範囲の Na_2O 、 K_2O 及び Li_2O とを含む組成である。
- [0031] 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 SiO_2 と、17.5～20.0質量%の範囲の Al_2O_3 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 B_2O_3 とを含み、かつ、合計で98.0質量%以上の範囲の SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 及び CaO とを含む組成である。
- [0032] 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 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、 $0 \sim 6.0$ 質量%の範囲の MgO と、合計で $0 \sim 0.5$ 質量%の範囲の Na_2O 、 K_2O 及び Li_2O と、 $0 \sim 5.0$ 質量%の範囲の TiO_2 と、 $0 \sim 6.0$ 質量%の範囲の SrO と、合計で $0 \sim 3.0$ 質量%の範囲の F_2 及び Cl_2 と、 $0 \sim 6.0$ 質量%の範囲の P_2O_5 とを含む組成である。

[0033] 前記低熱膨張低誘電率ガラス組成は、ガラス繊維全量に対し $42.0 \sim 63.0$ 質量%の範囲の SiO_2 と、 $19.0 \sim 27.3$ 質量%の範囲の Al_2O_3 と、 3.00 質量%超 13.00 質量%以下の範囲の ZnO と、 $6.50 \sim 19.0$ 質量%の範囲の P_2O_5 と、 $0.00 \sim 7.00$ 質量%の範囲の MgO と、合計で 1.00 質量%以下の範囲の Li_2O 、 Na_2O および K_2O とを含む組成を挙げることができる。

[0034] 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。

[0035] まず、ガラスクロスに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 $1400 \sim 1650^\circ\text{C}$ 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、 $300 \sim 650^\circ\text{C}$ のマッフル炉で $2 \sim 24$ 時間程度加熱する等して、有機物を除去してから用いる。

[0036] 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、粉砕し粉末化して、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。

[0037] まず、ファンダメンタルパラメータ法によって、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

用試料を作成し、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、例えば、I P C 発光分光分析装置によって定量分析することができる。

[0038] 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量（質量％）を求めることができる。

[0039] 前記ガラスフィラメントを構成するガラス繊維の弾性率は、特に限定されないが、例えば、40～120 GPa の範囲である。従来、巻き崩れや波打ち状の座屈が生じやすい傾向にあるため、本発明による効果がより顕著であるという観点からは、45～70 GPa の範囲であることが好ましく、62～68 GPa の範囲であることがより好ましい。また、前記ガラスフィラメントを構成するガラス繊維の強度は、特に限定されないが、例えば、1.5～6.0 GPa の範囲であり、2.0～4.5 GPa の範囲であることが好ましい。

[0040] 前記ガラスフィラメントを構成するガラス繊維の弾性率および強度は、後述の実施例に記載の方法で測定することができる。

[0041] 前記ガラス繊維の単位長さ当たりの質量は、例えば、0.6～135 g / 1000 m の範囲であることが好ましく、0.7～25 g / 1000 m の範囲であることがより好ましく、巻き崩れや波打ち状の座屈を生じにくいという観点からは、0.8～3.8 g / 1000 m の範囲であることがさらに好ましく、0.9～1.4 g / 1000 m の範囲であることが特に好ましい。

[0042] 次に、前記ガラス繊維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長尺のガラスクロス3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。前記製織の際の前記ガラス繊維系の織密度は、特に限定されないが、例えば、10

～150本/25mmの範囲であることが好ましく、40～100本/25mmの範囲であることがより好ましい。

[0043] 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。

[0044] 前記ガラスクロスにおける前記サイズ剤の付着量は、例えば、前記ガラス繊維系100質量部に対して該サイズ剤の付着量が0.1～3質量部の範囲であることが好ましく、0.5～1.5質量部の範囲であることがより好ましい。

[0045] 前記長尺のガラスクロス3は、製織された後で、脱油処理、表面処理および、開繊処理を施されてもよい。

[0046] 前記脱油処理としては、長尺のガラスクロス3を雰囲気温度が350℃～400℃の加熱炉内に40～80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。

[0047] 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、80～180℃の温度範囲で、0.2～30分間、好ましくは、1～30分間、加熱乾燥させる処理を挙げることができる。

[0048] 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。

[0049] 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。

[0050] 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。

[0051] 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。

[0052] エポキシシランとしては、 β -(3, 4-エポキシクロヘキシル)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。

[0053] 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。

[0054] 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。

[0055] (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。

[0056] 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。

[0057] 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。

[0058] 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。

[0059] 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用いてもよい。

[0060] 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。

[0061] 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。

[0062] 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。

- [0063] 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。
- [0064] 前記開繊処理としては、例えば、長尺のガラスクロス3の経糸に20～200Nの張力をかけながら、水流圧力による開繊、液体を媒体とした高周波の振動による開繊、面圧を有する流体の圧力による開繊、ロールによる加圧での開繊等を行い、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。
- [0065] 次に、製織された前記長尺のガラスクロス3を、所定の巻き取り張力で、芯管2に巻き取ることにより、前記長尺のガラスクロス3がその長さ方向に芯管2に巻き回されているロール状ガラスクロス1を得ることができる。
- [0066] 前記巻き取り張力は、巻き始めには、好ましくは3～60kgfの範囲であり、より好ましくは5～55kgfの範囲であり、さらに好ましくは10～30kgfの範囲である。前記巻き取り張力は、巻き始めには、3kgf以上であることで、巻き硬度の平均値を高め、巻き崩れを生じにくくすることができ、60kgf以下であることで、過張力による巻取りシワの発生を抑えて前記長尺のガラスクロス3を巻き取ることができる。
- [0067] また、前記巻き取り張力は、巻き終わりには、好ましくは3～60kgfの範囲であり、より好ましくは5～55kgfの範囲であり、さらに好ましくは10～30kgfの範囲である。前記巻き取り張力は、巻き終わりには、3kgf以上であることで、巻き硬度の平均値を高め、巻き崩れを生じにくくすることができ、60kgf以下であることで、過張力による巻取りシワの発生を抑えて前記長尺のガラスクロス3を巻き取ることができる。
- [0068] 前記長尺のガラスクロス3を、芯管2に巻き取る際には、巻き始めと巻き終わりの巻き取り張力がそれぞれ前記範囲となるように、互いに離間した位置にある複数のプレスローラーにより長尺のガラスクロス3を芯管2に押圧しながら巻き取ることにより、ロール状ガラスクロス1の中層4における、鉛直方向に対して0°、90°、180°、270°のそれぞれの方向の

巻き硬度の最大値と最小値との差を2.9以下にすることができる。

[0069] 前記複数のプレスローラーにより長尺のガラスクロス3を芯管2に押圧しながら巻き取ることで、ロール状ガラスクロス1が巻き太る（直径が大になる）につれて該プレスローラーが後退する際に一時的に押圧が不十分となるために生じるロール状ガラスクロス1の局所的な緩みを防ぎ、ロール状ガラスクロス1の中層4における、鉛直方向に対して0°、90°、180°、270°のそれぞれの方向の巻き硬度の最大値と最小値との差を小さくし、2.9以下にすることができる。前記プレスローラーは、1つのプレスローラーのみにより長尺のガラスクロス3を芯管2に押圧しながら巻き取ると、ロール状ガラスクロス1が巻き太るにつれて該プレスローラーが後退する際に一時的に押圧が不十分となるために、ロール上ガラスクロス1に局所的な緩みが生じ、波打ち状の座屈を生じうるといふ不都合がある。

[0070] 前記複数のプレスローラーを用いる場合、それぞれのプレスローラーの圧力は、好ましくは1～80kgfの範囲であり、より好ましくは2～65kgfの範囲である。それぞれのプレスローラーの圧力が1kgf以上であることで、巻き硬度の平均値を高め、巻き崩れを生じにくくすることができ、80kgf以下であることで、巻取り時に長尺のガラスクロス3のたるみが解消されていない状態で該プレスローラーに押しつぶされて長尺のガラスクロス3の表面にシワが発生する不具合を解消することができる。

[0071] 本実施形態のプリプレグは、前述した本実施形態のロール状ガラスクロス1を構成する前記長尺のガラスクロス3の少なくとも一部を含む。前記長尺のガラスクロス3の少なくとも一部とは、本実施形態のロール状ガラスクロス1が解反されたガラスクロスであってもよい。

[0072] 本実施形態のプリプレグは、本実施形態のロール状ガラスクロス1を構成する前記長尺のガラスクロス3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において、前記長尺のガラスクロス3の少なくとも一部に含浸される樹脂は、特に限定されない。このような樹脂として、例

例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、変性ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、変性ポリフェニレンエーテル樹脂、フッ素樹脂等を挙げることができる。

[0074] 本実施形態のプリント配線板は、前述した本実施形態のロール状ガラスクロス1を構成する前記長尺のガラスクロス3の少なくとも一部を含む。前記長尺のガラスクロス3の少なくとも一部とは、本実施形態のロール状ガラスクロス1が解反されたガラスクロスであってもよい。

[0075] 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。

[0076] 次に、本発明の実施例および比較例を示す。

実施例

[0077] 〔実施例1～5および、比較例1〕

まず、表1に示すガラス組成を有するガラスフィラメントからなり、表1に示すIPC規格のクロスタイプに相当するガラスクロスを製織した後、脱油処理、表面処理および開繊処理を施すことで、幅1270mm、長さ1000mの、実施例1～5および、比較例1の長尺のガラスクロス3を得た。

[0078] 表1に示すIPC規格のクロスタイプについて、「1078」は、使用ヤーン：D500（フィラメント径5.0 μ m、ヤーン重量10.2g/1000m）、経糸織密度：53本/25mm、緯糸織密度：53本/25mm、厚さ：44 μ m、単位面積当たりの質量：43g/m²のガラスクロスであり、「1010」は、使用ヤーン：フィラメント径4.0 μ m、ヤーン重量1.32g/1000m、経糸織密度：95本/25mm、緯糸織密度：95本/25mm、厚さ：13 μ m、単位面積当たりの質量：9.9g/m²のガラスクロスであり、「1006」は、使用ヤーン：フィラメント径3.6 μ mのガラスフィラメントを38本集束させたヤーン、経糸織密度：105本/25mm、緯糸織密度：110本/25mm、厚さ：10 μ mのガラス

クロスに相当する。

[0079] なお、組成Aのガラスフィラメントからなる1006タイプのガラスクロスは、使用ヤーンのヤーン重量が0.89g/1000mであり、ガラスクロスの単位面積当たりの質量が7.5g/m²であった。また、組成Bのガラスフィラメントからなる1006タイプのガラスクロスは、使用ヤーンの重量が0.99g/1000mであり、ガラスクロスの単位面積当たりの質量は8.6g/m²であった。

[0080] 次に、各実施例および比較例1で得られた長尺のガラスクロス3を、それぞれ表1に示す製造条件で処理して、実施例1～5および、比較例1のロール状ガラスクロス1を得た。

[0081] 次に、以下に示す方法で、ロール状ガラスクロス1の中層4または表層5における巻き硬度を測定し、長尺のガラスクロス3の幅方向の波打ち状の座屈、ロール状ガラスクロス1の巻き崩れを評価した。結果を表1に示す。なお、表1中、ロール状ガラスクロス1の表層5における巻き硬度を「平均」と記載し、前記波打ち状の座屈を「波打ち」と記載する。

[0082] また、表1に示すガラス組成Aおよびガラス組成Bの詳細と、それぞれのガラス組成を有するガラスフィラメントの誘電率、線膨張係数、引張強度、引張弾性率を表2に示す。

[0083] [中層における巻き硬度]

図2に示すように、鉛直方向に対して0°の方向Aから、ゴム硬度計（高分子計器株式会社製、商品名：アスカーゴム硬度計C型）を、ロール状ガラスクロス1の中層4における方向Aに対応する部位aに押圧することにより、鉛直方向に対して0°の方向の巻き硬度を測定する。このとき、具体的には、ロール状ガラスクロス1の部位aを含む幅方向において、ロール状ガラスクロス1の幅方向の一方の端部から5cm内側の部位から、他方の端部から5cm内側の部位まで、10cm間隔で複数の部位の巻き硬度を測定し、その平均値を鉛直方向に対して0°の方向の巻き硬度とした。

[0084] 次に、ロール状ガラスクロス1を、図2における左方向に90°回転させ

て、中層4における円周の $1/4$ の長さだけ解反し、図2に示す方向Bに対応する部位bを部位aに対応する部位に移動させ、鉛直方向に対して 0° の方向の巻き硬度の測定と同様の操作を行うことにより、鉛直方向に対して 90° の方向の巻き硬度を測定した。

[0085] 以下同様に、ロール状ガラスクロス1を、図2における左方向にさらに 90° （合計 180° ）回転させて、さらに中層4における円周の $1/4$ （合計 $1/2$ ）の長さだけ解反し、図2に示す方向Cに対応する部位cを部位aに対応する部位に移動させ、鉛直方向に対して 180° の方向の巻き硬度を測定し、ロール状ガラスクロス1を、図2における左方向にさらに 90° （合計 270° ）回転させて、さらに中層4における円周の $1/4$ （合計 $3/4$ ）の長さだけ解反し、図2に示す方向Dに対応する部位dを部位aに対応する部位に移動させ、鉛直方向に対して 270° の方向の巻き硬度を測定した。

[0086] また、鉛直方向に対して 0° 、 90° 、 180° 、 270° の方向の巻き硬度の平均値を、中層における巻き硬度の平均とし、鉛直方向に対して 0° 、 90° 、 180° 、 270° の方向の巻き硬度の最大値および最小値から、鉛直方向に対して 0° 、 90° 、 180° 、 270° のそれぞれの方向の巻き硬度の最大値と最小値との差を求めた。

[0087] なお、表1中、前記鉛直方向に対して 0° 、 90° 、 180° 、 270° のそれぞれの方向の巻き硬度の最大値と最小値との差を、「 0° 、 90° 、 180° 、 270° の最大最小差」と記載する。

[0088] また、鉛直方向に対して 0° の方向の巻き硬度の測定の際に、ロール状ガラスクロス1の幅方向の一方の端部から5cm内側の部位から、他方の端部から5cm内側の部位まで、10cm間隔の複数の部位で測定した巻き硬度の値の変動係数を、巻き硬度の緯糸方向の変動係数とした。

[0089] 〔表層における巻き硬度〕

図2に仮想線示するように、長尺のガラスクロス3の長さ方向の全長Lが芯管2に巻き回されている状態の表層5に対し、前記中層4における巻き硬

度の測定と同様の操作を行うことにより、鉛直方向に対して 0° 、 90° 、 180° 、 270° のそれぞれの方向の巻き硬度を測定し、各方向の巻き硬度の平均値を算出することにより、表層5における巻き硬度を求めた。

[0090] また、鉛直方向に対して 0° の方向の巻き硬度の測定の際に、ロール状ガラスクロス1の幅方向の一方の端部から5 cm内側の部位から、他方の端部から5 cm内側の部位まで、10 cm間隔の複数の部位で測定した巻き硬度の値の変動係数を、巻き硬度の緯糸方向の変動係数とした。

[0091] 〔波打ち状の座屈〕

ロール状ガラスクロス1を15 kgfの張力で解反しながら、長尺のガラスクロス3の長さ方向から幅方向の外観を目視にて観察し、高さ1 cm以上の波状の座屈が、互いに10 cm以内の間隔で3個以上発生しており、かつ該座屈が長さ方向で3 m以上にわたり連続的または断続的に発生している場合に、波打ち状の座屈が発生していると判断した。

[0092] このとき、全長に渡り、または、表層5から全長Lに対し $0.9L$ の長さを解反した部位までの範囲に波打ち状の座屈の発生がなかったものを「◎」、表層5から全長Lに対し $0.5L$ の長さを解反した部位までの範囲に波打ち状の座屈の発生がないが、全長Lに対し $0.5L$ の長さを解反した部位から全長Lに対し $0.9L$ の長さを解反した部位までの範囲に波打ち状の座屈の発生があるものを「○」、表層5から全長Lに対し $0.5L$ の長さを解反した部位までの範囲に波打ち状の座屈の発生があるものを「×」と評価した。

[0093]

[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
ガラス組成			組成A	組成A	組成B	組成A	組成B	組成A
クロスタイプ			1078	1078	1010	1006	1006	1078
長さ(m)			1000	1000	1000	1000	1000	1000
条 製 件 造	張力(kgf) 巻き始め／巻き終わり		11 / 4	8 / 4	6 / 4	6 / 4	6 / 4	9 / 5
	プレスローラーの個数		2	2	2	2	2	1
巻き 硬 度	中 層	平均	73.2	74.4	72.3	72.6	72.5	73.0
		0°, 90°, 180°, 270°の最大最小差	0.5	1.5	2.0	2.5	2.5	4.2
		緯糸方向の変動係数	0.025	0.025	0.016	0.019	0.019	0.021
	表 層	平均	71.2	72.2	71.6	72.2	71.8	71.2
		緯糸方向の変動係数	0.013	0.019	0.010	0.015	0.015	0.014
波打ち			◎	○	○	○	○	×
巻き崩れ			◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0094] [表2]

ガラス組成	組成A	組成B
SiO ₂ (質量%)	54.5	65.0
Al ₂ O ₃ (質量%)	14.6	25.0
B ₂ O ₃ (質量%)	19.4	0.0
MgO(質量%)	4.2	9.5
CaO(質量%)	4.1	0.05
TiO ₂ (質量%)	1.9	0.0
F ₂ (質量%)	1.0	0.0
Fe ₂ O ₃ (質量%)	0.1	0.3
ZrO ₂ (質量%)	0.0	0.05
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O(質量%)	0.2	0.1
合計(質量%)	100.0	100.0
誘電率@1GHz	4.8	—
線膨張係数(ppm/K)	3.3	—
引張強度(GPa)	3.0	4.8
引張弾性率(GPa)	66	88

[0095] 表1から、鉛直方向に対して0°、90°、180°、270°のそれぞれの方向の巻き硬度の最大値と最小値との差が、2.9以下である実施例1～5のロール状ガラスクロス1によれば、15kgfの張力で解反したときに、表層5から全長Lに対し0.5Lの長さを解反した部位までの範囲において波打ち状の座屈の発生を阻止できることが明らかである。一方、鉛直方向に対して0°、90°、180°、270°のそれぞれの方向の巻き硬度の最大値と最小値との差が、2.9超である比較例1のロール状ガラスクロス1では、巻き硬度の緯糸方向の変動係数が実施例1～5と同等程度であっ

たとしても、 15 kgf の張力で解反したときに、表層5から全長 L に対し $0.5L$ の長さを解反した部位までの範囲において波打ち状の座屈の発生を阻止することができないことが明らかである。

符号の説明

[0096] 1…ロール状ガラスクロス、 2…芯管、 3…長尺のガラスクロス、
4…中層、 5…表層。

請求の範囲

- [請求項1] 複数本のガラスフィラメントからなるガラス繊維を経糸および緯糸とする長尺のガラスクロスがその長さ方向に芯管に巻き回されているロール状ガラスクロスであって、
- 前記長尺のガラスクロスの長さ方向の全長に対し50%の長さが前記芯管に巻き回されている、前記ロール状ガラスクロスの中層における、鉛直方向に対して0°、90°、180°、270°のそれぞれの方向の巻き硬度の最大値と最小値との差が2.9以下であることを特徴とする、ロール状ガラスクロス。
- [請求項2] 請求項1記載のロール状ガラスクロスにおいて、前記長尺のガラスクロスの長さ方向の全長が前記芯管に巻き回されている、前記ロール状ガラスクロスの表層における、巻き硬度が70超であることを特徴とする、ロール状ガラスクロス。
- [請求項3] 請求項1又は2記載のロール状ガラスクロスを構成する前記長尺のガラスクロスの少なくとも一部を含むことを特徴とするプリプレグ。
- [請求項4] 請求項1又は2記載のロール状ガラスクロスを構成する前記長尺のガラスクロスの少なくとも一部を含むことを特徴とするプリント配線板。