耐熱ガラスエポキシ積層板

片山 統夫*

High Temperature Glass-Epoxy Laminates

Norio KATAYAMA*

*利昌工業株式会社開発本部化学技術研究所（〒661 兵庫県尼崎市南塚口町4-2-37）

*Risho Kogyo Co., Ltd (4-2-37 Minamitsukaguchi-cho, Amagasaki-shi, Hyogo 661)

1. はじめに

プリント配線板は電子機器の心臓部であり、したがってどのような性能の基板材料が必要になるかは電子機器の動向に直接的に影響を受ける。近年、電子機器は小型化高機能化が急速に進み、これに対応するため、プリント配線板は高密度化実装が必要になってきている。このような状況のなかでプリント配線板用銅張積層板には種々の要求が求められている。なかでも耐熱性向上は重要な問題で、最近になってFR-5あるいはFR-5相当品が各積層板メーカーから市販され始め、耐熱性に加えて難燃性のニーズが高まっていることがうかがわれるものの、需要はまだ少なく、耐熱性銅張積層板全体の市場は5～6万m²/月と推定¹⁾される。このFR-5あるいは相当品について以下に詳述する。

2. 耐熱性について^{2),3)}

2.1 耐熱性の定義

耐熱性ということばは実際によく使われるが、その意味するところは単純ではなく、以下のように分類される。

- ① 可逆的な変化に対する耐久性…軟化・変形・融解などの物理的变化
- ② 不可逆的な変化に対する耐久性…熱劣化のような化学的变化

また、この他に冷熱サイクルによる熱衝撃や熱分解なども含んでいる。

2.2 耐熱軟化性

高分子は高温になると軟化あるいは融解し、機械・電気特性が急激に低下する。これらに直接関連する物理量として、熱変形温度またはガラス転位点(Tg)が指標となる。Tgの測定には、主に以下の3種類の方法が行われている⁴⁾。

- ① TMA法 (Thermal Mechanical Analysis)
温度を上げていくと、熱膨張が急激に変化する点がある。この変曲点をガラス転位点とする。
- ② DSC法 (Differential Scanning Calorimetry)
熱を加えていくと発熱・吸熱反応を示し、大きく変化する点をガラス転位点とする。
- ③ DMA法 (Dynamic Mechanical Analysis)
ねじり振動の減衰率の最大値の温度をガラス転位点とする。

Tgを向上させるための分子設計としては、エーテル結合、アミド結合、イミド結合などの水素結合を生じる結合を主鎖に入れ、水酸基、アミド基、ニトリル基のような強い極性基を側鎖に入れることで分子間結合力を増大させる。また、ベンゼン環や複素環などの剛直な構造を主鎖に導入する。網目状を形成するエポキシ樹脂は、多官能エポキシなどによって架橋点を増やすことで向上する。

2.3 耐熱劣化性

高温下でプラスチックを長時間処理すると、分子の側鎖や主鎖の切断・分解が発生し、特性が低下する。これを熱劣化という。一般的に耐熱性と言えばこの熱劣化現象を指し、4万時間熱処理後の引っ張

り強度が初期値の50％になるのに対応する熱処理温度として定義される。

プリント配線板に関係の深いUL規格には、定格温度を決定するための試験方法が746Bに詳細に記載されている。実際に数万時間もの処理時間の試験を実施するのは困難であるので、高温側の数温度点で短期間に寿命を求め、その結果をプロット（アレニウスプロットという）し、低温側に外挿して寿命温度を推定する。電気特性には耐電圧試験を、機械特性には曲げ強度試験が適用されている。

3. 耐熱性積層板の規格

積層板規格のなかで代表的であるJIS規格とNEMA規格においては、耐熱性ガラスエポキシ積層板（G-11およびFR-5）と、一般品（G-10およびFR-4）との規格上の性能の違いは、一般品の性能に加えて、加熱時の曲げ強度保持率の項目が追加されている点と、加熱時銅箔引きはがし強さの加熱温度が125℃から150℃にアップした点の2点である。このJIS規格とNEMA規格を表1にまとめた。

4. 原料

4.1 樹脂原料

エポキシ樹脂積層板に使用される樹脂原料は、以下の内容からなっている。

エポキシ樹脂、硬化剤、硬化促進剤、希釈剤（溶剤）、その他

4.1.1 エポキシ樹脂

積層板に使用するエポキシ樹脂は代表的なビスフ

エノールAタイプが多用され、さらに耐熱向上のためのノボラック型エポキシが若干量添加される。FR-4の場合には、臭素化ビスフェノールAエポキシが配合主剤になる。G-11またはFR-5などの耐熱性が必要な場合には、ビスフェノールAエポキシを主剤としながら、種々の耐熱性付与効果の高いエポキシ樹脂の配合量を増加する。

耐熱性エポキシ樹脂として以下に主なものを紹介する。

- ① ノボラック型エポキシ樹脂…フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型、臭素化フェノールノボラック型、ビスフェノールノボラック型などがある。また、さらに分子量や不純物濃度の違いなどによって、いろいろなグレードに分かれている。ノボラック型エポキシは1分子中にエポキシ基を多数含んだ構造で、そのため硬化物の架橋密度を高くすることができる。価格は比較的安価であり、耐熱性・接着力などの性能も良いことから、最もよく使われている。
- ② 三官能・四官能エポキシ樹脂…基本骨格を種々に変更することで、耐熱性や強靱性にバリエーションを持たせることができる。アメリカでは四官能エポキシを配合することが行われているようである。耐熱性は非常に優れるが、価格が相当高価な点が欠点である。
- ③ ナフタレン骨格エポキシ樹脂…従来のエポキシ樹脂はベンゼン環が主鎖に入っていたが、そのベンゼン環をナフタレン環に変更したタイプである。耐熱性だけでなく、耐熱樹脂の欠点と

表1. ガラスエポキシ積層板の規格

規 格			JIS規格 (C 6484)				NEMA規格 (LI-1)			
タイプ			一般用		耐熱用		一般用		耐熱用	
			非難燃性	難燃性	非難燃性	難燃性	非難燃性	難燃性	非難燃性	難燃性
グレード名			GE4	GE4F	GE2	GE2F	G-10	FR-4	G-11	FR-5
銅箔 引きはがし強さ	銅箔 35μm	常 態	1.4kN/m以上				1.4kN/m以上			
		加熱時	125°C 0.9kN/m以上		150°C 0.6kN/m以上		125°C 0.87kN/m以上		150°C 0.52kN/m以上	
	銅箔 70μm	常 態	1.6kN/m以上				1.75kN/m以上			
		加熱時	125°C 1.1kN/m以上		150°C 0.7kN/m以上		125°C 1.05kN/m以上		150°C 0.70kN/m以上	
曲げ強さ			320N/mm ² 以上				縦方向413N/mm ² 以上			
曲げ強さ保持率(150°C)			—		40%以上		—		207N/mm ² 以上	

される靱性や耐水性が向上する点に特徴がある優れた樹脂であるが、価格の高いことが最大の欠点である。

4.1.2 硬化剤

エポキシ樹脂用硬化剤はアミン系、酸無水物、フェノール樹脂系、メルカプタン系などに分類される。エポキシ樹脂硬化物の物性は、この硬化剤によってほとんど決定される。どの硬化剤を選択するかが重要である。

積層板用にはプリプレグの保存安定性が不可欠であるため、潜在性硬化剤が使用される。G-10やFR-4には成形性、保存安定性、電気特性、コストなどに優れた脂肪族アミン系のジシアンジアミドが一般に多用されるが、耐熱性はあまり良好ではない。耐熱性、保存安定性に優れる硬化剤には、芳香族ポリアミンのDDSやポリビニルフェノール(レジンM)、ノボラックフェノールなどのフェノール樹脂系、あるいはイミドオリゴマー⁵⁾などがある。

4.1.3 硬化促進剤

三級アミン類、イミダゾール類、BF₃アミン錯体類が使用される。

4.1.4 樹脂配合

以上のような樹脂、硬化剤、反応促進剤を選択・組み合わせて、ケトン類などの溶剤で所定の粘度に希釈してエポキシワニスとし、ガラス布に含浸乾燥してプリプレグを得る。ガラスエポキシ積層板用の樹脂配合と特性の一例を表2⁶⁾に示した。

耐熱性積層板の規格値である加熱時特性を満足させるには、ガラス転位温度を上げる必要がある。150°Cでの曲げ保持率とガラス転位温度との関係を図1に示したように、少なくとも160°C (DMA法)以上のT_gが必要である。また、FR-5として難燃性にするには、一般に臭素化エポキシを使用するが、V-0には臭素含有率を17~18%以上にする。配合剤(樹脂または硬化剤)に素素や硫黄が含まれる場合には、臭素含有量は少なくても済む。

耐熱性積層板用の樹脂配合を決定する上で注意をはらわねばならない点は、耐熱樹脂の硬化物は固くて脆く、接着力に劣るものになりやすいということにある。したがって、樹脂あるいは硬化剤の選択は重要であるが、それ以外に、強靱性をもたせるよう

な添加物、配合物の検討も必要である。たとえば、ゴムを配合⁷⁾するとか、あるいは、異なった樹脂同士をポリマーアロイ化する方法も有効である。後者の例では、多官能エポキシと可撓性の熱可塑性樹脂をポリマーアロイ化してポリイミドに匹敵する耐熱エポキシ積層板とした例⁸⁾がある。

4.2 ガラス布

ガラス繊維の種類としては数種類のガラスがあるが、電気絶縁用としては性能とコストの優れたEガラスが使用されている。Dガラスとクォーツガラスは誘電率が低いという特徴を有するが、価格と加工性に問題がある。このEガラス繊維によって、50μm、100μm、150μm、180μmなどの各種厚さのガラス布が揃えられている。

4.3 銅箔

銅箔の接着面はアンカー効果を得るためにこぶ状の凹凸処理がされており、その上には耐熱性を得るための合金層が形成されている。接着処理の違いによっては加熱時の接着力に大きな差が出るので、耐熱性積層板用に使用する銅箔にはどのような処理を選択するかを検討が必要である。表3に、銅箔の違いによるランドはく離性の結果を示した。

5. 耐熱性積層板の用途

コンパクトにしながら高機能化するという電子機器の動向は、高密度な電子部品を高密度に実装するということであり、回路の細線化、スルーホールの小径化、多層化、薄板化といった方法が取られることになる。また実装方法も多様化している。このような動向にプリント配線板が対応するためには種々の特性向上や新機能の付与が必要になるわけであるが、耐熱性の向上もまたそのうちのひとつである。

5.1 多層板の高信頼性化への対応

高密度配線とするためには、微細配線化と高多層化の2通りの対応がある。微細配線化よりも層数を増やす方が製造上は容易であり、ノイズ対策やインピーダンスコントロールにも多層化が有利であるため、多層板の需要は増大かつ高多層化の方向にある。高多層化に伴う問題としては、スルーホールの導通接続性を確実にするためにドリルスミアを低減すること、および、長寿命化するために厚さ方向の膨張

表 2 . 積層板の性質：NEMA FR-4とFR-5⁶⁾

配 合 性 質		条件調整	FR-4			FR-5			NEMA規格 の条件調整
			エポコート 1001/HET 100/45	エポコート 1045/dicy/ BDMA 80/3.2/0.16	NEMA 規 格	エポコート 828/HET 100/117	エポコート 1045/154/ DDS/BF ₃ -400 60/25/15/0.8	NEMA 規 格	
曲げ強さ (psi)	L	E-24/23	76,000	84,000	55,000	65,600	80,000	55,000	A
常温	C		67,000	82,000	45,000	65,600	70,000	45,000	
曲げモジュラス (psi)			3.1×10 ⁶	2.8×10 ⁶	—	2.4×10 ⁶	2.8×10 ⁶	—	
曲げ強さ (psi) 150°C	L	E-1/150	—	—	—	30,000	39,000	22,000	A
常温での価と比較	%		—	—	—	46	52	40	
曲げモジュラス (psi) 150°C			—	—	—	1.8×10 ⁶	2.5×10 ⁶	—	
曲げ強さ用試験片の 樹脂含量	(%)	—	35	33	—	38	30	—	—
体積固有抵抗 (megohm/cm)		E-24/23	5.3×10 ¹⁰	1.2×10 ¹⁰	100×10 ⁹ 最低	1.3×10 ¹¹	3.3×10 ¹¹	1.0×10 ⁹ 最低	C-96/35/90
表面固有抵抗 (megohm)		E-24/23	1.3×10 ¹¹	2.6×10 ⁹	1.0×10 ⁹ 最低	6.0×10 ⁸	4.1×10 ¹⁰	1.0×10 ⁹ 最低	C-96/35/90
誘電率	1 kHz	E-24/23	3.9	4.5	—	3.9	—	—	—
	10kHz		3.9	4.5	—	3.9	—	—	—
	1 MHz		5.2	5.3	0.035(最大)	4.8	5.3	5.4(最大)	D-24/23
力率	1 kHz	E-24/23	0.0055	0.0055	—	0.007	—	—	D-24/23
	1 MHz		0.0113	0.0135	0.035(最大)	0.0133	0.0133	0.035(最大)	
電氣的性質試験片の樹脂含量	(%)	—	35	30	—	38	32	—	—
吸水率	(%)	D-96/23	0.09	0.11	0.35(最大)	0.12	0.14	0.35(最大)	D-24/23
はんだ浸せき(エッチングされて いないもの)		A	NBまたはDL	NBまたはDL	NBまたはDL	NBまたはDL	NBまたはDL	NBまたはDL	A
はく離強度 (lb/inch)		A	6 5½	10 10	— 10(最低)	7 6	12 12	— 10(min)	A
(i) はんだ浸せき前									
(ii) はんだ浸せき後									
耐燃性		A	自己消火性 0sec	自己消火性 0sec	自己消火性 15sec	自己消火性 0sec	自己消火性 3sec	自己消火性 15sec	A

注意：積層板の厚さは1/16インチ (1.6mm) (“Tyglass” Y360平織ガラス布, T-5 (ボラン) 処理したPo/105/E)

L. 試験片の縦方向

C. 試験片の横方向

NB またはDL プリスタリングまたは層間はく離を起こさない

図 1 . ガラス転移点と150°Cでの曲げ強度保持率

表 3 . 銅箔種とランドはく離性(発生頻度)

銅箔種	穴径	0.3mm	0.5mm	1.0mm
A		15/20	9/20	15/20
B		0/20	0/20	0/20

試験条件：試料 1.6mm厚 4層FR-4,
スルーホールめっき有り, ランド幅は0.2mm
加熱 260°Cの溶融はんだに20秒浸せきを5回
評価 20ヵ所の断面観察での発生数

率を下げるという点がある。

5.1.1 スミアの低減

ドリルスミアはドリル穴あけ時における摩擦熱によってエポキシ樹脂が溶融し、内層導体に付着する現象である。ドリル加工時の熱で溶融しにくくするには、ガラス転位点を上げることが重要とされており、このような要求への対処として耐熱性積層板が求められている。しかし、スミアはTgだけでなく樹脂の臨界表面張力にも関があるとの報告⁹⁾もある。

図2に、FR-4とFR-5相当品のドリルスミアの発生率を示した。これから明らかなように、耐熱材料はドリルスミアの発生が少ないことがわかる。現実には、高多層板ではデスミア（スミア除去）処理されるのが一般的ではあるが、スミア量が多いとやうだとデスミア処理でも除去しきれない危険性があるので、やはりスミアの発生は少ないにこしたことはない。

試料をマイクロセクション法により断面を顕微鏡で観察し、導体厚さに対するスミアの距離を発生率とした。1000ショット付近の10ホールの平均で示した。
ドリル加工条件：ドリル径0.9mmφアンダーカット、6万rpm、50μm/回転、1枚重ね

図2.10層多層板のスミア発生率

5.1.2 厚さ方向の熱膨張率

スルーホールの信頼性に最も影響のある基板材料の特性は、厚さ方向の膨張率である。冷熱を繰り返すと、銅の膨張率と基板の膨張率との違いによって、スルーホール銅にクラックが入り、最終的には断線に至る。したがって、スルーホールの信頼性を向上し、長寿命化を図るには基板材料の厚さ方向の膨張率をできるだけ小さくすることが必要になる。図3にFR-4とFR-5相当品の熱膨張曲線を、そして、温度サイクルによるスルーホール試験の結果を図4に示したように、耐熱材料は膨張率が低く、スルーホール信頼性に優れることがわかる。

5.2 薄板化への対応

電子機器の軽薄短小化に伴ってプリント配線板は薄板化が進んでいる。板厚が薄くなると、図5のように吸水率が高くなり、急激な加熱は水分の体積膨張によるデラミネーションを発生しやすくなる。また、板厚が薄いほどリフローなどのはんだ付け工程の熱がプリント配線板に伝わりやすくなるため、やはりデラミネーションしやすくなる。プリント配線板を薄くすることは、薄くても加工中の加熱に耐えられる材料が必要になるということでもある。FR-5ほどの耐熱性ではないが、薄板マルチ専用材料として耐熱性を向上した材料が市販されている例¹⁰⁾がある。

5.3 実装方法への対応

半導体をプリント配線板に実装するには、従来はDIP型などの挿入型パッケージのリードをスルーホールに入れてはんだ付けしていた。しかし、高密度実装に対応するために、セラミックで採用されていた、パッケージングされていない裸のICチップをワ

図3.厚さ方向の熱膨張

イヤで基板に直接接続するダイレクトボンディング法をプリント配線板にも応用したいとの要求から、ボンディング時の熱時硬度を高めた基板材料が開発され、時計用基板を始めとして採用されている。こ

図4. 10層多層板の温度サイクル試験 (板厚1.9mm)

図5. ガラスエポキシ積層板の板厚と吸水率の関係

の技術はチップオンボード (COB) としてよく知られており、現在では時計用基板以外にも多数の採用例がある。耐熱性積層板の多くは、このCOBの用途に使用されているものと推定される。

開発当初は加熱のみのボンディングであったため、300°Cでの熱間硬度が求められたが、超音波併用方式が主流となった今では、条件によってはFR-4でも可能になっているものの、ワイヤの接続信頼性からは熱時硬度が高いことがのぞましい。図6にバーコル硬度の温度依存性のデータを示した。また、高温での銅箔接着力が低いとワイヤボンディング時に銅箔はく離の不良発生の恐れがあるので、この特性も重視される。銅箔ピールの温度依存性のデータを図7に示した。

図6. 熱間バーコル硬度

図7. 熱間引きはがし強さ (銅箔18μm)

表4. 市販されているFR-5, 相当品(Tgはカタログ値)

品 名	CEL-445	ELC-4781	TLC-556	L-6604C	MCL-E-679	R-1766T	CCL-E210	CS-3665
メーカー名	新神戸電気	住友ベークライト	東芝ケミカル	ニッカン工業	日立化成	松下電工	三菱ガス化学	利昌工業
ガラス転移点	DMA法	—	177	204	—	188	198	210
	TMA法	190	165	162	165	170	174	181

5.4 バーンインボード

耐熱性積層板の用途には、バーンインボード (Burn In Board) と呼ばれるプリント配線板がある。

ある種のICでは、出荷される前に初期故障品を全数選別 (スクリーニング) するため、熱的・電氣的なストレスを加えて故障要因をもっているデバイスを除く、バーンインという試験が行われる。この試験に用いるプリント配線板 (バーンインボード) は、何回も繰り返し使用されることから耐熱材料が用いられている。175°Cバーンインの場合にはポリイミドやBTレジンなどが使用され、125°Cや150°Cバーンインには耐熱エポキシが使用されている。

6. 耐熱性積層板の今後の動向

6.1 低誘電率化

耐熱積層板は前述したような用途に使用されているが、汎用大型コンピュータ用を始めとするプリント配線板の高信頼性用途にはエポキシガラスの需要はまだ少ない。この用途には、耐熱性と同時にインピーダンスコントロールなどの電気特性がより重要で、そのため基板材料の低誘電率化が求められている。

6.2 コストダウン

耐熱エポキシはポリイミドに比べて安価ではあるが、FR-4と比べるとまだまだ高価である。日本においては価格というのは性能と同等かそれ以上の重要な要素であり、FR-5が市場に受け入れられるにはできるだけFR-4に近い価格にする必要があるだろう。そういった意味でFR-4.5 (価格はFR-4並みで性能はFR-5に近い材料) の要求が現在は強いようである。

7. まとめ

電子機器の軽薄短小・高機能化に伴ってプリント配線板材料にも高信頼性の要求が高まってきており、現在はまだ需要の少ないFR-5ではあるが将来性は十分にあるものと考えられる。

最後に、市販されているFR-5あるいは相当品の一覧表を表4に示した。 (1993.5.20-受理)

文 献

- 1) 佐久本陽: “多層用銅張積層板の動き”, 電子材料, 10月号, p.24, 1991
- 2) 吉岡 浩: “耐熱性の定義”, 耐熱高分子絶縁材料, (株)シーエムシー, 1984, Technical Report No.64
- 3) 綾 俊彦: “耐熱性の向上法”, 同上
- 4) 竹口和則: “ガラス転位温度が200°Cを超えるガラス・エポキシ基板が開発された”, RISHO NEWS71号, pp.6~11, 1989
- 5) 神尾邦政, 他: “プリント配線板用新規耐熱エポキシ架橋剤の開発”, サーキットテクノロジー, Vol.4, No.7, pp.341~345, 1989
- 6) 橋本邦之: “エポキシ樹脂”, 日刊工業新聞社, p.244, 昭44
- 7) 捫垣和美: “高靱性エポキシ樹脂の特性と応用”, プラスチックス, Vol.43, No.11, pp.139~145, 1992
- 8) 菊地 巧, 他: “エポキシ系耐熱配線板材料HHR”, エレクトロニクス実装技術, pp.60~64, Vol.7, No.6, 1991
- 9) 信耕豊太郎: “高多層プリント配線板用基板材料の動向”, プリント回路学会, 基板材料の最新技術動向, 1992
- 10) 竹口和則: “耐熱・耐水特性が改良された薄葉多層プリント配線板材料”, RISHO NEWS, No.82, pp.12~15, 1991

片山 統夫 (かたやま のりお)
昭和25年生まれ。昭和48年、鳥取大学工学部工業化学科卒業。現在、利昌工業株式会社開発本部において、銅張ガラスエポキシ積層板の開発に従事。