環境調和型プリント配線板材料の開発

岡本 昌治*, 杉山 強*, 鈴木 鉄秋*

Development of Earth-Friendly Printed Circuit Materials

Masaharu OKAMOTO*, Tsuyoshi SUGIYAMA* and Tetsuaki SUZUKI*

*東芝ケミカル株式会社電子部材事業部技術部（〒333-8533 埼玉県川口市領家5-14-25）

*E.P.M.Engineering Section, Electronic Parts and Materials Division, Toshiba Chemical Corporation (5-14-25 Ryoke, Kawaguchi-shi, Saitama 332-8533)

Abstract

Until now printed wiring board (PWB) materials contain brominated flame-retardantes, and as a result there is concern that dioxin may be generated during combustion, and in the future these materials may be designated as regulation targets. We developed new resin system of UL94 V-0 with nitric and phosphoric flame retardantes. It has high humidity resistance and heat durability. We tackled the development of halogen-free materials ahead of other manufactures in the world, and we have merchandised FR-4 grade products.

Key Words: Halogen-Antimony Free, Dioxin, Multilayer

1. はじめに

国内外でダイオキシン問題が浮上しており、ヨーロッパではエコラベルの台頭、法規制の動きが顕著になってきている。このようなことを踏まえると、プリント配線板材料も他のプラスチック材料と同様に環境に対する配慮を行う必要がある。

従来、コンピュータや一般家電製品に使用されているプリント配線板材料の大半を占めているFR-4グレードの基材には、難燃性維持のために臭素を含んだテトラブロムビスフェノールA型エポキシ樹脂を主に使用している。そのため燃焼焼却時に焼却炉の腐食、基材自体の長期熱劣化等を促進する臭化水素の発生がある。また、低温焼却時に臭素化ダイオキシン等の発生が懸念される。もう一方で火災安全性の指標である難燃性UL-94 V-0取得は必須である。

そこで今回、世界に先駆けてハロゲン系難燃剤をまったく用いず、UL-94 V-0を達成したFR-4グレードの多層プリント配線板材料の開発を行った。

2. 開発目標

環境調和型プリント配線板材料の開発目標は次の通りである。

- (1) ハロゲン、アンチモンフリーでUL-94 V-0であること。
- (2) 耐熱性、Tg、銅箔引きはがし強さ等、一般特性が現行FR-4と同等であること。
- (3) 絶縁信頼性、電気特性等は従来のFR-4と同等であること。

- (4) PWB加工性が従来のFR-4と同等であること。

3. 開発の経緯

3.1 難燃手法概論

高分子の難燃機構は一般的に以下の4つに分類される。

- (1) 界面における熱伝達の制御
- (2) 固層における分解速度の制御
- (3) 固層における分解生成物の制御
- (4) 気相反応の制御

具体的には(1)の方法は脱水反応のような吸熱過程を付与する方法である。(2)は分解温度を上げて燃えにくくする方法や、逆に可燃性生成物を低い温度で放出し難燃化する方法であり、(3)については分解ガス中の可燃分を減少したり、逆に不燃性生成物を発生させる方法である。

逆に(4)の気相反応の制御は燃焼反応に抑制効果をもつ物質を気相に添加する方法である。

これらの効果を積層板用樹脂に用いられる一般的な難燃手法にあてはめると、以下ようになる。

- (1) 脱水による冷却効果
 - －金属水和物等の無機フィラーの使用
- (2) 分解温度を上げる
 - －マトリックス樹脂の架橋密度の向上
- (3) 固体残さを増し可燃性揮発分を抑制
 - 加熱初期に揮発性の小さい酸が生じ、脱水炭化作用を呈するーリン化合物もしくはリン単体の使用
- (4) 気相での燃焼反応に必要なOHのような活性ラジカルの捕捉剤

図1. リン元素含有量とガラス転移点、難燃性

- ハロゲン（臭素化エポキシ）の使用
- 可燃性気体の希釈効果
- 窒素系難燃剤の使用

3.2 難燃手法の検討

上記の観点から、臭素化エポキシ樹脂の代替として特にリン化合物の添加量の検討を行った。

ビスフェノールA型エポキシ樹脂とノボラックエポキシ樹脂を1：1に配合したものをモデル樹脂として、モデル樹脂に対するリン元素含有量を横軸に、縦軸に硬化後のガラス転移点（DMA法）、平均燃焼時間（UL法）を表したものを図1示す。

リン元素含有量とともに難燃性は増すが、逆にガラス転移点は低下することがわかる。またリン元素が2.5%以上になると耐熱性、吸水性、耐薬品性等一般特性が著しく低下することがわかる。

この結果リン元素含有量は2.0%から2.5%が他特性とのバランスが最もよく、リン元素含有量はできるだけ少なくし、その分を前記の脱水による冷却効果を利用するべく金属水和物等の無機フィラーで難燃性を付与することによって、吸湿性、耐熱性等の他特性のバランスが最もよくなることが判明した。

4. 開発品の特性

4.1 開発品の基板焼却時に発生するガス分析結果

開発品の基板焼却時に発生するガス分析結果について、750℃10分基材燃焼後ガスを捕集、抽出後イオンクロマトグラフィーで測定したものを以下の図2に示す。これを見ると、臭素化エポキシ樹脂を使用していない開発品は腐食性の強い臭化水素の発生がないことがわかる。

次に、ハロゲン化ダイオキシンについて調べた。試料1gを800℃で完全燃焼し、燃焼ガスをすべて捕集した。こ

図2. 基板焼却時に発生するガス分析結果

の燃焼ガスの前処理は、厚生省生活衛生局水道環境部環境整備課の定める「廃棄物処理におけるダイオキシン類測定標準マニュアル」の排ガス試料の方法に従った。測定は、GC/MSを用い内部標準物質により、その同定、定量を行った。塩素化ダイオキシン類の測定結果を表1に、臭素化ダイオキシン類の測定結果を表2に示す。

本開発品は塩素化ダイオキシン類、臭素化ダイオキシン類の発生が見られなかった。

4.2 開発品の一般特性

開発品の一般特性を表3にレーダチャートで示す。

開発品の一般特性は従来品に比べ難燃性は従来品同様UL-94 V-0で、ガラス転移点は高く耐熱性に優れ、その他の特性もほぼ同等の特性である。

表1. 塩素化ダイオキシン類測定結果

		測定値		
		実測濃度	毒性等量	
ダイオキシン	2, 3, 7, 8-T ₄ CDD	N.D	×1	0
	T ₄ CDDs	N.D		—
	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	N.D	×0.5	0
	P ₅ CDDs	N.D		—
	1, 2, 3, 4, 7, 8-H ₆ CDD	N.D	×0.1	0
	1, 2, 3, 6, 7, 8-H ₆ CDD	N.D	×0.1	0
	1, 2, 3, 7, 8, 9-H ₆ CDD	N.D	×0.1	0
	H ₆ CDDs	N.D		—
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H ₇ CDD	N.D	×0.01	0
	H ₇ CDDs	N.D		—
	O ₈ CDD	N.D	×0.001	0
	Total PCDDs	N.D		0
ジベンゾフラン	2, 3, 7, 8-T ₄ CDF	N.D	×0.1	0
	T ₄ CDFs	N.D		—
	1, 2, 3, 7, 8-P ₅ CDF	N.D	×0.05	0
	2, 3, 4, 7, 8-P ₅ CDF	N.D	×0.5	0
	P ₅ CDFs	N.D		—
	1, 2, 3, 4, 7, 8-H ₆ CDF	N.D	×0.1	0
	1, 2, 3, 6, 7, 8-H ₆ CDF	N.D	×0.1	0
	1, 2, 3, 7, 8, 9-H ₆ CDF	N.D	×0.1	0
	2, 3, 4, 6, 7, 8-H ₆ CDF	N.D	×0.1	0
	H ₆ CDFs	N.D		—
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H ₇ CDF	N.D	×0.01	0
	1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-H ₇ CDF	N.D	×0.01	0
	H ₇ CDFs	N.D		—
	O ₈ CDF	N.D	×0.001	0
	Total PCDFs	N.D		0
Total PCDDs + Total PCDFs		N.D		0

(※1) 実測濃度：ダイオキシン類濃度（ng/g当たり発生量）

(※2) 毒性等量：2, 3, 7, 8-T₄CDD毒性等量（ng-TEQ/g当たり発生量）

(※3) 毒性等価係数はInternational-TEFを適用

(※4) 実測濃度のND値

T₄～P₅CDD/DF：0.02（ng/g当たり発生量）未満。

H₆～H₇CDD/DF：0.05（ng/g当たり発生量）未満。

O₈CDD/DF：0.02（ng/g当たり発生量）未満。

表2. 臭素化ダイオキシン類測定結果

	実測濃度
2, 3, 7, 8-T ₄ BDD	ND<0.02
T ₄ BDDs	ND<0.02
1, 2, 3, 7, 8-P ₅ BDD	ND<0.05
P ₅ BDDs	ND<0.05
1, 2, 3, 4, 7, 8-H ₆ BDD	ND<0.2
1, 2, 3, 6, 7, 8-H ₆ BDD	
1, 2, 3, 7, 8, 9-H ₆ BDD	ND<0.2
H ₆ BDDs	ND<0.2
H ₇ BDDs	ND<1.0
O ₈ BDDs	ND<5.0
Total PBDDs	ND
2, 3, 7, 8-T ₄ BDF	ND<0.02
T ₄ BDFs	ND<0.02
1, 2, 3, 7, 8-P ₅ BDF	ND<0.05
2, 3, 4, 7, 8-P ₅ BDF	ND<0.05
P ₅ BDFs	ND<0.05
H ₆ BDFs	ND<0.2
H ₇ BDFs	ND<1.0
O ₈ BDFs	ND<5.0
Total PBDFs	ND
Total PBDDs+Total PBDFs	ND

(※1) 実測濃度：ダイオキシン類濃度
(ng/g当たり発生量)

表3. 開発品の一般特性

項目	単位	処理条件	従来品	開発品
体積抵抗率	$\Omega \cdot \text{cm}$	C-96/20/65	$1 \times 10^{15} \sim 5 \times 10^{15}$	$1 \times 10^{15} \sim 5 \times 10^{15}$
表面抵抗	Ω	C-96/20/65	$1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{15}$	$1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{15}$
絶縁抵抗	Ω	C-96/20/65	$5 \times 10^{13} \sim 5 \times 10^{14}$	$1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{15}$
比誘電率 (1MHz)	—	C-96/20/65	4.6~4.8	4.6~4.8
誘電正接 (1MHz)	—	C-96/20/65	0.015~0.020	0.010~0.020
はんだ耐熱性 (260℃)	min	A	>16	>16
引きはがし 強さ	(18 μm)	KN/m	1.5	1.3
	(35 μm)		2.1	1.4
耐熱性	—	E-0.5/250	ふくれなし	ふくれなし
曲げ強さ	縦方向	N/mm ²	550~650	540~630
吸水率	%	E-24/50 +D-24/23	0.05~0.10	0.02~0.06
耐燃性 (UL94)	—	A	V-0	V-0
耐薬品性 (NaOH)	—	A	3分異常なし	3分異常なし
熱膨張係数	縦方向	cm/cm℃	1.3×10^{-5}	1.4×10^{-5}
	横方向		1.8×10^{-5}	1.9×10^{-5}
	厚さ方向		4.7×10^{-5}	5.0×10^{-5}
バーコール硬度	—	A	73	81
		E-(2/60)/145	29	46
		E-(2/60)/175	8	33
寸法変化率	縦方向	%	エッチング後	-0.002
			E-0.5/170	-0.034
	横方向	%	エッチング後	-0.001
			E-0.5/170	-0.012
ガラス転移点	DMA法	℃	A	140-160
	TMA法		A	120-130

(※1) 試験片の厚さは1.6mm

(※2) 試験方法はJIS-C-6481に準拠

4.3 開発品の長期熱劣化特性

図3に開発品の長期熱劣化特性を示す。

従来品に比べ、ガスの発生がないので非常に優れている。

4.4 開発品の成形性、加工性

プレス成形性の1つの指標となる、溶融粘度曲線を図4に、開発品の加工性の1つであるドリル磨耗性について図5に示す。これを見てみると、今回の開発品は従来品とはほぼ同等で加工できる。

4.5 開発品の耐薬品性

開発品の耐薬品性、特に黒化処理性、デスマリア性、化学銅めっき性について以下に述べる。

前述のように従来のFR4と異なる難燃手法をとっている。すなわち樹脂変性や添加剤、フィラー等の影響が最も考えられるのは耐薬品性である。なかでも黒化処理、デスマリア、化学銅めっきはプリント配線板の製造工程のなかでも耐薬品性の厳しい工程であるので、特に以下に述べる。

図3. 長期熱劣化特性 (銅箔厚: 35 μm , 処理温度: 177℃)

4.5.1 黒化処理性

開発品、従来品の各基材を100g/ℓの浴負荷で20g/ℓ水酸化ナトリウム水溶液に60℃40時間漬け込んだ。実工程にシミュレートすると、10000m²処理相当になると考えられる。

その液で黒化処理液を建浴して90℃4分黒化処理を行った。その銅箔表面の処理面形状のSEM写真を図6に示す。黒化処理工程での平均的建浴サイクルと考えられる10000m²のレベルでは処理形状に変化は見られなかった。

図4. 溶融粘度曲線 (2℃/min)

図5. 開発品のドリル磨耗性

図6. 黒化処理形状SEM写真

4.5.2 デスマア性

各基材のデスマアエッチングレートを表4に示す。マトリックス樹脂の硬化密度の違いによるエッチングレートの違いが懸念されたが、通常のデスマア工程では問題ないことがわかった。

4.5.3 化学銅めっき性

化学銅めっき浴に積層板を浸せきし (50g/ℓ)，所定時間浸せき後にその溶出液を用いて化学銅めっき浴を建浴し，無電解銅めっきを行い，カバーリングの確認を行った。浸せき積層板は24時間ごとに更新した。この結果を表5に示す。

この結果より，開発品の化学銅めっき性は従来品とほぼ同等であり，溶出物の影響はなかった。

4.6 長期信頼性評価

最後に開発品加工後の長期信頼性評価の1つとして，耐マイグレーション性試験について，図7に示す。試験条件は85℃85%RH 印加電圧12Vである。これをみてみると，

表4. デスマアエッチングレート

測定基材	測定結果 (mg/dm ²)
従来FR-4	30.3
ハロゲンフリー材	30.7

表5. 銅めっきカバーリング性

浸せき条件	従来品		開発品	
	0.9φ	0.3φ	0.9φ	0.3φ
8h	○	○	○	○
24h	○	○	○	○
48h	○	○	○	○
72h	○	○	○	○

○：スルーホール内にピンホールのない状態

図7. 耐マイグレーション性試験

一般的な合格基準である処理時間1000時間において絶縁劣化はみられない。

5. まとめ

今回開発を行った環境調和型プリント配線板材料は，リンを基本とした新規難燃手法により開発を行った。諸特性も接着性等，若干，従来のものに比べ劣るものの，実用上問題ないものとなっている。現在，一部パソコン等で上市しており，今後も世界的な環境調和の意識の高まりからニーズは増えていくと思われる。また，半導体封止材料のハロゲンフリー化や鉛フリーはんだの開発等，基板周辺部品の環境調和化の動きも大きくなっている。

このように周辺の技術との連携も重要になっている。

また，環境調和型の技術とは相対しているもう1つの技術ファクタである電子機器の高密度，小型化のために，基板もよりファインなものが求められていく。そのなかで，次世代型のものとしてビルドアップ型プリント配線板とのリンクも必須である。

地球環境を意識するならば，限られた資源のリサイクル化も重要な課題となっている。

21世紀を迎えるにあたり，今後は他の材料同様，プリント配線板材料もリサイクル化を常に念頭におき，次世代の開発を行っていくべきであると考ええる。

(1999.11.2-受理 2000.1.25-再受理)

文 献

- 1) 神戸博太郎 編：“高分子の熱分解と耐熱性”，培風館，1974
- 2) 鈴木鉄秋：“環境調和型多層プリント配線板材料”，環境・リサイクル技術ハンドブック，pp.243～246，工業調査会，1999
- 3) 八甫谷明彦，他：“環境調和型多層プリント配線板の開発・量産化”，第13回エレクトロニクス実装学術講演大会講演論文集，pp.31～32，1999
- 4) 岡本昌治，他：“環境調和型プリント配線板材料の開発”，第13回エレクトロニクス実装学術講演大会講演論文集，pp.115～116，1999
- 5) Satoshi Maekawa：“Halogen-Free FR-4 Copper Clad Laminates”，Technical Track T3 “Green” Technologies T3-2-1, Electric Circuits World Convention 8, 1999