パッケージ用有機材料から溶出するビスフェノールAの定量分析

竹ノ内 敏一*, 佐藤 美弥子*, 村松 みゆき*, 横川 秀希*, 若林 信一*

Quantitative Analysis of Bisphenol-A Leached from Organic Materials for IC Packages

Toshikazu TAKENOUCHI*, Miyako SATOH*, Miyuki MURAMATSU*, Hideki YOKOKAWA* and Shin-ichi WAKABAYASHI*

*新光電気工業株式会社基盤技術研究所（〒381-0103 長野県長野市若穂川田1457-1）

*Core Technology Lab., Shinko Electric Industry Co., Ltd. (1457-1 Wakahokawada, Nagano-shi, Nagano 381-0103)

Abstract

As an endocrine disrupting chemical, bisphenol-A has been paid much attention from the view point of environmental protection. Bisphenol-A has been used for producing polycarbonate and epoxy resins as their main constituent, and those are widely accepted as a substrate and package for semiconductor industries. Nowadays, it is important to analyze bisphenol-A which was leached from the organic materials used for electronic devices. In this study, the analysis was conducted with the procedure of Japan Society for Environmental Chemistry, and evaluated 4 kinds of PWBs (printed wiring boards), 2 kinds of mold resins, solder resists and insulation resins for build up substrates. To extract the bisphenol-A into water, samples were soaked in the water for 1 hour at 50°C or for 1 week at room temperature in the dark, and the amount of bisphenol-A was determined by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) measurement. As a result of the analysis, it was found that the max. amount of bisphenol-A leached from a PWB sample was 212 ng/g. Furthermore, it was revealed that the analysis data showed big difference between the each materials, PWB, mold resins and solder resists. A PWB material which is not composed with epoxy material was detected no bisphenol-A as expected reasonably.

Key Words: Endocrine Disrupting Chemicals, Bisphenol-A, GC/MS

1. はじめに

ビスフェノールAは主にエポキシ樹脂やポリカーボネート樹脂の原料として用いられ、その年間生産量は35万トン（1999年）に達する。またビスフェノールAを原料にしたエポキシ樹脂の生産量は15.6万トン（1998年）で、そのうち5.6万トンが電気・電子分野で用いられている。その内訳はプリント板に3.1万トン、封止材に1.1万トン、注塑用に1.1万トン、その他に0.7万トンとなっている¹⁾。

プリント板の分野では、日本のプリント板の市場規模約一兆円のうち約7割をエポキシ樹脂のプリント板が占めていると言われている。またその使用量は増加の一途をたどっていると同時に、廃棄されるプリント板の量も増え、廃棄されたプラスチック類から内分泌攪乱物質いわゆる環境ホルモンであるビスフェノールAが溶出することが報告されている²⁾。このため最近の環境問題に対する関心が高まるなかで、電子部品用の材料においても、いわゆる環境ホルモンの溶出の可能性について関心が高まっている。

最近のパッケージは、セラミックに代わって有機材料からなるプラスチックパッケージが主に高機能パッケージと

して使用され、今後パッケージを開発していくためには、環境を配慮した材料選定が重要な課題であると考ええる。そのためにはまず内分泌攪乱物質であるビスフェノールAが、パッケージ用の各種の有機材料からどの程度溶出するか現状を把握する必要がある。そこで本調査では、プリント板4種、モールド樹脂2種、ソルダレジスト2種、ビルドアップ用絶縁材料1種の合計9種類の試料について、各試料から水に溶出するビスフェノールAの定量分析を行ったのでその結果を報告する。なおFig. 1, 2にビスフェノールAおよびビスフェノールA型エポキシ樹脂の構造式を示す。

2 実験

2.1 試料

実験に供した試料をTable 1に示す。試料#1, #2, #3, #4はガラスクロスに樹脂を含浸した厚さ0.8mmの銅張両

Fig.1 Bisphenol-A

Fig.2 Bisphenol-A type epoxy resin

Table 1. The tested materials used in this study

Mark	Tested material	Sample form
#1	PWB A (FR-5)	10 mm sq. cut
#2	PWB B (GPY)	10 mm sq. cut
#3	PWB C (FR-4 equiv.)	10 mm sq. cut
#4	PWB D (FR-4)	10 mm sq. cut
#5	Mold resin A	Quad Flat Package
#6	Mold resin B	Quad Flat Package
#7	Solder resist A	Thin layer
#8	Solder resist B	Thin layer
#9	Build up insulator	Thin layer

Table 2. GC/MS apparatus and operating conditions

GC : Hewlett Packard 6890
Column : HP-5MS 5%Phenyl Methyl Siloxane 30m×0.25mm i.d., 0.25μm d _f
Column temp. : 60℃(1min.)–10℃/min.–260℃(5min.)
Carrier gas : He, 1ml/min., contact flow mode
Injection temp. : 260℃
MS : Hewlett Packard 5972A
Injection mode : Pulsed splitless
Interface temp. : 280℃
Ionization mode : EI (70eV)
Ion source temp. : 180℃
MS operating mode : Selected ion monitoring
Monitor ion : Pyrene-d10 m/z 212, BPA-TMS m/z 357, 372

面板で、これらを1 cm角に切断し試料とした。試料#1, #2, #3, #4は、NEMA規格上の分類では、それぞれFR-5, GPY, FR-4相当, FR-4規格のもので、プリント配線板やパッケージ用基板として用いられているものである。試料#5, #6はモールド成形されたQFP(Quad Flat Package)で、成形樹脂は一般的に用いられているエポキシ系モールド樹脂である。#7, #8はプリント配線板やパッケージに用いられているソルダレジストで、ガラス板の上に製膜し、所定の露光、キュアを行い硬化させた薄膜を削り取った。試料#9はビルドアップ用絶縁樹脂で、同じくガラス板の上に製膜し、所定の露光、キュアを行い硬化させ、薄膜を削り取った。

2.2 試薬

本実験では、ジクロロメタン（和光純薬，試薬特級），ビスフェノールA（和光純薬，試薬一級），ピレン-d₁₀（和光純薬），塩化ナトリウム（和光純薬，試薬特級），塩酸（和光純薬，試薬特級），無水硫酸ナトリウム（和光純薬，試薬特級），N,O-ビス（トリメチルシリル）トリフルオロアセタミド（以下BSTFAと略す，和光純薬，ガスクロマトグラフ用），ビスフェノールA-d₁₆（Aldrich）を用いた。精製水はMilli-Q Gradient超純水を用いた。

2.3 実験手順

試料を秤量し，2Lのコニカルビーカに入れ，これに500mlのMilli-Q精製水を加え，室温，暗所で一週間放置あるいは50℃で1時間加熱した。この試料水から溶出するビスフェノールAの量を，環境化学会の定める分析方法³⁾に従って定量した。分析手順は，以下の通りである。

溶出液をガラスウールでろ過し，分液ロートに移し，これに1 M塩酸を加えpHを3前後に調整したあと，塩化ナトリウムを30g加え，溶解させた。これを分液ロートに移し，ジクロロメタン50mlで2回振とう抽出し，無水硫酸

ナトリウムで脱水した。これをロータリエバポレータで数mlまで濃縮し，さらに窒素ガスを吹き付けて濃縮した後，内標準物質としてピレン-d₁₀を加え，BSTFAを添加して誘導体化した後，窒素気流下で0.2～0.3mlまで濃縮し，ジクロロメタンを加えて1 mlに定容した後，この1 mlをGC/MS（Gas Chromatograph/Mass Spectrometryガスクロマトグラフ質量分析装置）で定量分析を行った。

2.4 装置および測定条件

本試験に用いたGC/MSの装置および測定条件をTable 2に示す。

2.5 結果

2.5.1 ビスフェノールAの定量と検出下限値

BSTFAで誘導体化されたビスフェノールAは，固有のマススペクトルを示すため（Fig. 3 参照），ビスフェノールAの定量に際しては，モニタイオンを質量357として定量分析を行った。

本定量法で濃度10μg/LのビスフェノールAの水溶液を用い，5回繰り返したときの再現性は，平均値10.1μg/L，標準偏差0.71であった。また7回の操作ブランクから求めた検出下限値は0.045μg/Lであった。

2.5.2 定量分析結果

各試料から溶出するビスフェノールAの定量結果をTable 3およびFig. 4に示す。Table 3中の溶出濃度とは，試料を入れた水に溶出したビスフェノールAの溶出濃度のことであり，重量換算濃度とは，試料1 gから溶出したビスフェノールAの質量のことである。また試料の回収率は，BPAの16個の水素を重水素で置換したBPA-d16（重水素化ビスフェノールA）の既知量をあらかじめ試料水に添加しておき，ビスフェノールAの抽出操作により得られるBPA-d16の定量値から，間接的に求めた。

Fig.3 Mass spectrum of trimethylsilyl Bisphenol-A

Table 3. Amount of Bisphenol-A leached from organic materials for IC package

Mark	Test vehicle	Condition of leaching	Weight of tested material (g)	Concentration of Bisphenol-A ($\mu\text{g/L}$)	Concentration normalized to material weight (ng/g)	Recovery %
#1	PWB A (FR-5)	RT $\times$ 1week 50°C $\times$ 1hour	50.13	N.D	N.D	92
			50.01	N.D	N.D	108
#2	PWB B (GPY)	RT $\times$ 1week 50°C $\times$ 1hour	51.03	12.68	126.8	92
			50.10	21.26	212.6	106
#3	PWB C (FR-4 equivalent)	RT $\times$ 1week 50°C $\times$ 1hour	50.06	0.12	1.2	96
			50.04	0.18	1.8	72
#4	PWB D (FR-4)	RT $\times$ 1week 50°C $\times$ 1hour	50.14	0.84	8.4	85
			50.08	1.92	19.2	116
#5	Mold resin A	RT $\times$ 1week 50°C $\times$ 1hour	50.44	N.D	N.D	100
			50.44	N.D	N.D	106
#6	Mold resin B	RT $\times$ 1week 50°C $\times$ 1hour	49.85	N.D	N.D	109
			49.85	N.D	N.D	102
#7	Solder-resist A	RT $\times$ 1week 50°C $\times$ 1hour	8.47	0.6	35.4	112
			8.46	2.64	156.1	121
#8	Solder-resist B	RT $\times$ 1week 50°C $\times$ 1hour	7.22	0.54	37.4	109
			7.79	1.02	65.5	114
#9	Build up insulator	RT $\times$ 1week 50°C $\times$ 1hour	10.00	0.52	26.1	102
			10.00	2.92	145.9	120

Note N.D : not detected

Fig.4 Amount of Bisphenol-A leached from the organic materials user for IC package

3. 考察

今回の分析に供した試料の主成分をTable 4 に示す。Table 4 に示す各材料の主成分と定量分析の結果から、以下のことが言える。

- 1) 試料#1（プリント板A）はビスフェノールAの溶出は検出限界以下であった。この試料は、エポキシ樹脂ではなく、熱硬化型PPE樹脂を原料に用いているために、ビスフェノールAは検出されなかったと考える。
- 2) 試料#2（プリント板B）はGPY規格のもので、パッケージ用の基板として最も広く使われているものである。原料にはエポキシ樹脂が使われているためにビスフェノールAが溶出したものと考ええる。また今回調査した試料中最もビスフェノールAの溶出が高かった。

Table 4. Principal element of tested materials

Mark	Tested materials	Principal element stated by MSDS
#1	PWB A (FR-5)	Thermo set type PPE resin
#2	PWB B (GPY)	Bismaleimide-triazine resin/epoxy resin
#3	PWB C (FR-4 equiv.)	Bisphenol-A type epoxy resin
#4	PWB D (FR-4)	Epoxy resin/PPO resin
#5	Mold resin A	Ortho-cresole novolac type epoxy resin
#6	Mold resin B	Ortho-cresole novolac type epoxy resin
#7	Solder-resist A	Modified epoxy resin
#8	Solder-resist B	Modified epoxy resin
#9	Build up insulator	Bisphenol-A type epoxy resin

Fig.5 Structure of ortho-cresole novolac type epoxy resin

- 3) 試料#3 (プリント板C) はFR-4相当, 試料#4 (プリント板D) はFR-4規格のものである。試料#2, #3, #4のプリント板はいずれも原料にビスフェノールAを用いているが, 試料の違いにより溶出に大きな差があることがわかる。理由は不明であるが, プリント板製造時の条件の差異によってビスフェノールAの溶出に違いが現れるのではないかと推測する。
- 4) 試料#5 (モールド樹脂A), #6 (モールド樹脂B) ともにビスフェノールAの溶出は検出限界以下であった。モールド樹脂は一般的にオルソクレゾールノボラック型のエポキシ樹脂 (Fig.5) を原料に用いているために, ビスフェノールAは検出されなかったと考える。
- 5) 試料#7 (ソルダレジストA), #8 (ソルダレジストB) は異なるメーカーのソルダレジストであるが, ともに原料はビスフェノールAを原料としたエポキシ樹脂である。試料#7に比べ, 試料#8の方が50℃での溶出はより少ないことがわかる。
- 6) 試料#9はビルドアップ用絶縁樹脂であるが, ソルダ

レジストと同じようにビスフェノールAを原料としたエポキシ樹脂である。室温に比べ50℃では溶出量が多い。エポキシ樹脂を原料にしたソルダレジストやビルドアップ用絶縁樹脂の場合, 架橋反応により樹脂の硬化が進むため, ビスフェノールAの溶出量はキュア条件に左右されと考えられ, 今後ビスフェノールAが溶出しにくい最適なキュア条件を選定する必要もあると考える。

4. まとめ

パッケージ用有機材料として用いられているプリント板4種, モールド樹脂2種, ソルダレジスト2種, ビルドアップ用絶縁材料1種について, これらから溶出するビスフェノールAの量を環境化学会の定める分析方法に従って定量分析を行った。その結果, プリント板3種, ソルダレジスト2種, ビルドアップ用絶縁樹脂からビスフェノールAが検出され, 溶出量の最大のものはプリント板の212ng/g試料であった。またプリント板の種類の違いによって, その溶出量に著しい差が見られ, 溶出が検出限界以下のものもあった。モールド樹脂からは, ビスフェノールAの溶出は検出されなかった。今後環境を考慮したパッケージ用の材料を選定するにあたり有益なデータとなった。

現在ビスフェノールAに関して, 排水基準は定められていないが, これからの環境を考慮したパッケージを開発するにあたっては, 鉛フリー, ハロゲンフリーに加え, 内分泌攪乱物質いわゆる環境ホルモンやPRTR (Pollutant Release and Transfer Register: 環境汚染物質排出移動登録) 対象の有害化学物質を原料に用いないことが今後の重要な課題である。

(2001.6.7-受理)

文 献

- 1) 小池常夫: “エポキシ樹脂の現状と将来展望”, 高分子, Vol.47, No.4, p.246, 1998
- 2) 山本貴士, 安原昭夫: “廃プラスチックからのビスフェノールAの溶出”, 第7回環境化学会討論会講演要旨集, 1998
- 3) 安原昭夫: “フェノール類の抽出及び測定法”, 第26回日本環境化学会講演会予稿集, p.9, 1998