環境調和形ハロゲンフリー・エレクトロニクス基板の 疲労信頼性評価と破壊解析*

松本 鉄男^{*1}, 鈴木 秀人^{*2}
中村 雅史^{*2}, 大槻 智也^{*1}

Fatigue Reliability Evaluation and Fracture Analysis of the Environmental Harmony Type Halogen Free Electronics Substrate

Tetsuo MATSUMOTO, Hideto SUZUKI^{*3},

Masashi NAKAMURA and Tomonari OHTSUKI

^{*3} Department of System Engineering, Faculty of Engineering, Ibaraki University,
4-12-1 Nakanarusawa, Hitachi shi, Ibaraki, 316-8511 Japan

In this study, fatigue reliability of halogen free substrate noticed as an environmental harmony type printed circuit board backing was evaluated. And, the examination was demonstratively carried out on the difference of failure mechanism in fatigue breakdown and static destruction from the mesoscopic viewpoint. (1) There was a difference in both fatigue life, though mechanical property of halogen free material was almost equal to that of halogen material. That is to say, the fatigue life of halogen free material was longer than that of halogen material. (2) In halogen free material, the crack was comparatively generated in initial stage in fatigue life. In the meantime, in the halogen material, it immediately came to rupture, when crack was generated, and it was frailty destroyed. (3) From the fractographic study, it was indicated that the difference in fatigue life of halogen free material and fatigue life of halogen material was controlled by the difference of size (Unit Fracture Area) of the characteristic destruction pattern. (4) In fatigue breakdown, matrix resin is a weakest link. In the meantime, the effect of the difference of matrix resin does not appear in the static destruction in the sake glass fiber strength (that is to say, it is a strongest link).

Key Words: Fatigue Reliability, Halogen-free, Electronics Substrate, Fractography, Reinforced Plastics High Polymer Material

1. 緒 論

近年、電子機器製品は特に情報通信機器を中心として、小形化・軽量化・高機能化が要求され、その結果ビルドアップ基板やSMT基板といった高密度実装技術が急速に進歩している^{(1)~(6)}。一方、地球環境問題が深刻化し、環境や人体への影響が懸念されている。そのため、電子部品実装分野においても環境に優しい実装技術の開発、すなわちエコデザイン技術の重要性が高まっている⁽⁷⁾⁽⁸⁾。

著者らは、図1および表1に示すように、リサイクル・エンブラの信頼性保証についての一連の研究を系統的に進めている^{(9)~(20)}。その結果、メゾ因子の制御によってその信頼性が向上されることを明らかにしている。

現在、プリント配線板用の積層材料に含まれるハロゲン系難燃材を規制する問題が急浮上している。これは、図2に示すように、主として臭素系ハロゲン難燃剤に含まれる物質が、燃焼により催奇性・発癌性・

青酸ガスの5000倍もの急性毒性等と人体に深刻な影響を与えるダイオキシンやフランを発生することが懸念されているためである^{(21)~(26)}。そのため、ハロゲン系燃材からリン系難燃材などの代替難燃材すなわちノンハロゲン系の難燃材の使用が年々増加している。すでに欧州ではダイオキシンに関するさまざまな公的規制、あるいは自主規制としてのエコラベルが存在している。このような動きは今後世界的に広がるとみられる。そのため電子機器のプリント配線板においては、ハロゲン系物質を含まない(ハロゲンフリー)材料を使

Fig. 1 Schematic of influence recycling molding process of fitp on previous study

* 原稿受付 2000年7月21日.

^{*1} 第一電子工業(株) (☎ 321-4393 真岡市松山町14).

^{*2} 正員, 茨城大学工学部 (☎ 316-8511 日立市中成沢町4-12 1).

E-mail: belltree@ipc.ibaraki.ac.jp

用しての開発が急務である。しかしながら、ノンハロゲン系の難燃材を使用した基板は、強度、耐熱性が劣るといった懸念があり、その信頼性確保は重要な課題となっている。現段階では、ハロゲンフリー基板における機械的強度評価は、引張試験等による簡単な評価が行われているだけに過ぎない。加えて、その疲労信頼性に関する評価については、ほとんどなされていない。

そこで本研究では、ハロゲンフリー基板の疲労信頼性について評価を行った。特に 従来のハロゲン基板との疲労破壊メカニズムの相違について、メゾスコピックな破壊機構まで掘り下げて実証的に検討を行った。

2. 実験方法

2.1 供試材料 供試材料は、日立化成工業(株)製ハロゲンフリーの積層材 MCL-RO-67 G を用いた。本積層材は難燃性の高い新規芳香族系付加反応形熱硬化性樹脂(RO 樹脂)を主として用いている。そのためダイオキシン類の発生が懸念されているハロゲン化合物やアンチモン、赤リンを使用しないまま、難燃性 UL 94 V-0 を達成している⁽²²⁾。また、分子構造中に芳

香族骨格を多く有するため(表 2)、特に高温環境下での高い弾性率と耐熱性を有する。そのため、今後のはんだの鉛フリー化によるはんだ付け温度の上昇にも適合した材料であるといえる。また、従来のハロゲン積層材と比較するために、一般的な FR-4 積層材を用意した。ハロゲン樹脂の分子構造を図 2 に示す。いずれの供試材料も補強材としてガラスクロスを使用している。ガラスクロス構造は、直径 7 μm のガラス強化繊維を 400 本束ねたフィラメントを、縦方向に 44 本/inch、横方向に 34 本/inch の割合で編み込んでいる。本供試材料の機械的特性を表 3 に示す。表 3 より両供試材料の機械的特性はほぼ一致していることがわかる。また、供試材料は機械加工により図 3 に示すようなダンベル形の形状に仕上げた。なお、機械的特性の異方性を考慮して、試験片は荷重方向がガラスクロスの縦繊維の方向に平行となるように採取した。

2.2 疲労試験方法 疲労試験機は、島津製作所(株)製のコンピュータ制御サーボ疲労試験機を用いて行った。なお疲労試験条件は、負荷速度を 10 Hz とし、負荷波形は応力比が 0.1 の正弦波の片振り荷重を負荷することによって行った。また、環境温度は常温とした。

3. 実験結果

Table 1 A series of research result on reliability assurance of recycling engineering plastic

Matrix	Reinforcement material	Tested Method	Environment	Recycling property
PA66	Carbon fiber	Fatigue test	Above Tg/Below Tg	△
		Fatigue crack propagation test	Above Tg/Below Tg	△
	Glass fiber	Fatigue test	Above Tg/Below Tg	×
		Fatigue crack propagation test	Above Tg/Below Tg	×
PA46	Carbon fiber	Fatigue test	Above Tg/Below Tg	△
		Fatigue crack propagation test	Above Tg/Below Tg	△
	Glass fiber	Fatigue test	Above Tg/Below Tg	×
		Fatigue crack propagation test	Above Tg/Below Tg	×
PEEK	Carbon fiber	Fatigue test	Room	△
		Fatigue crack propagation test	Room	△
	Glass fiber	Fatigue test	Above Tg/Below Tg	○
		Fatigue crack propagation test	Above Tg/Below Tg	○
PPS	Glass fiber	Fatigue crack propagation test	Room	×
	Carbon fiber + Tetrapod fiber	Fatigue crack propagation test	Room	△
PA-MXD6	Glass fiber	Fatigue crack propagation test	Room	×

Table 2 Volume of aromatic components in the skeleton

Item	Halogen-free material	Halogen material
Volume of aromatic components in the skeleton (Wt%)	60~70	40~50

Table 3 Mechanical properties of Halogen-free and halogen material

Item	Halogen-free material	Halogen material
Elastic modulus(GPa)	1.51	1.44
Tensile strength(MPa)	363.7	364.7
Total elongation	3.36	3.32

ハロゲンフリー材およびハロゲン材における疲労試験

Fig. 2 Formation of dioxin and furan

Fig. 3 Shape and dimension of specimen

験結果を応力振幅と破断繰返し数の関係に整理したものを図4に示す。図4より同応力で見た場合、ハロゲンフリー材の疲労寿命は、ハロゲン材と比較して長寿命側に移行しているのがわかる。すなわち、ハロゲンフリー材の疲労特性は従来のハロゲン材と比較して優れていることがわかる。一般的に、応力-ひずみ線図に代表される静的強度が同様の材料においては疲労特性も同様とされ、同様な安全係数が用いられる。しかし、本試験に用いた両供試材料には明確な静的強度の相違は認められないにもかかわらず、疲労寿命については顕著な相違が認められた。そこで、4章では両供試材料における疲労特性の相違について、その疲労破壊メカニズムに注目してメソスコピックな観点より考察を加える。

4. 考 察

4.1 き裂発生寿命と破断寿命の関係 4.1節では、ハロゲンフリー材とハロゲン材における疲労寿命の相違を、疲労破壊形態の相違に注目して考察する。

Fig. 4 S-N curves

Fig. 5 The relationship between number of cycles to failure and crack initiation

本供試材料におけるき裂発生寿命と破断寿命の関係を図5に示す。なお、き裂発生は主き裂長さが、目視により0.5 mmに達したときとした。図5より、ハロゲンフリー材は、疲労寿命の比較的初期段階においてき裂が発生している。一方ハロゲン材は、き裂が発生してからすぐに破断に至り、脆性的な破壊形態であるといえる。そこで、両供試材料におけるき裂発生寿命比(き裂発生寿命: N_i , 破断寿命: N_f)と応力振幅の関係を図6に示す。

図6より、き裂発生寿命比の値はハロゲンフリー材のほうがハロゲン材と比較して小さい。すなわち、ハロゲンフリー材の場合では、破断寿命の70~75%でき裂が進展し始めているのに対して、ハロゲン材の場合では、破断寿命の80~90%でき裂が進展し始めている。

4.2 樹脂破面における破壊の単位面積の相違

走査型電子顕微鏡(SEM)による両供試材料の破面観察を行った。ハロゲンフリー材とハロゲン材の広域における破面写真を図7(a), (b)にそれぞれ示す。図7より両供試材料の疲労破壊形態には、明確な相違が認められる。そこで、両供試材料の疲労破壊形態の相違を、マトリックス樹脂の破壊形態に注目して比較するために、さらに高倍率での顕微鏡観察を行った。図8(a)にハロゲンフリー材、図8(b)にハロゲン材における高倍率の疲労破面を示す。さらにこれを模式図にして図9に示す。図8および図9よりハロゲンフリー材とハロゲン材の破面には明らかな相違が認められる。すなわち、図8(a)より、ハロゲンフリー材における樹脂の破面は粒状の形態で形成されており、その粒の大きさは直径4 μ m程度であることがわか

Fig. 6 The ratio of the number of cycles to crack initiation in fatigue life

る。また、ガラス繊維に樹脂が比較的付着している。一方、ハロゲン材の破面は直径が100~200 μm ほどの貝殻状の形態を呈していることがわかる。さらにハロゲンフリー材と比較して平坦で脆性的な破壊形態である。また、樹脂はガラス繊維に付着しておらず、さらにこの貝殻状の形態の付け根の中央部分には樹脂とガラス強化繊維のはく離が認められる。ここで、両供試材料の樹脂に見られる粒状および貝殻状のパターン一つの領域、すなわち破壊の単位面積をUFA (Unit Fracture Area) と呼ぶこととする。

このUFAの相違が疲労寿命の相違に大きく影響を及ぼすものと考えられる。本研究で用いたハロゲン材は樹脂が一般的な臭素化エポキシであり、難燃材を使用している。一方、ハロゲンフリー材は高耐熱性・高難燃性のエポキシ樹脂が母材であり、ハロゲン系難燃剤を使用することなく難燃性を確保し、鉛フリー化に伴うはんだ付け温度の上昇にも対応した耐熱性を持つことをコンセプトとして開発されている。そのため、ハロゲンフリー材は、分子骨格中に芳香族成分を多く

含む新規芳香族系樹脂を使用しており、従来のエポキシ樹脂とは分子構造が異なる。そのため、両供試材料の破壊形態すなわちUFAの大きさも異なっているものと考えられる。

4.3 複合材料における疲労破壊のクライテリア

疲労試験結果より、両供試材料の機械的特性が等しいにもかかわらず、疲労寿命には相違が見られた。これは、静的破壊と疲労破壊における破壊のクライテリアが異なるためであると考えられる。両供試材料は、樹脂や強化繊維などのさまざまな要素から構成される不均一な材料である。そこで4.3節では、両供試材料を複合材料と捉えることにより、破壊に至るクライテリアを検証した。一般的な破壊力学的取扱いは「均質・等方」材料では「最弱リンク」に従い、最弱部をクラックに置き換えて力学的評価を適用する。しかしながら、複合材料では、繊維と母材を選択し組み合わせることにより、繊維と母材間の任意強さの材料を得ることができる。この場合、荷重は繊維が負担し、母材は繊維と繊維の結合材であり、荷重を繊維に伝える役

(a) Halogen free material ($\times 100$)

(a) Halogen free material ($\times 2000$)

(b) Halogen material ($\times 100$)

(b) Halogen material ($\times 500$)

Fig. 7 Fracture surface of halogen free material and halogen material by using SEM

Fig. 8 Difference of the pattern of fracture of the resin in halogen free and halogen material

割である。そのため、複合材料では、材料のある箇所が破壊しても、他の箇所が全体の機能を維持する「並列形フェールセーフ」の概念を導入する場合が多い⁽²⁷⁾。そこで、本試験結果についても以上の破壊力学的評価を適用して考察した。

まず、静的破壊においては、図 10(a)に示すように、各要素は並列に並んでいるものと考えられる。すなわち、荷重はガラス繊維が負担し、並列形フェールセーフ形の破壊となる。より弱い要素であるマトリックス

樹脂が破壊されてもガラス繊維により強度は保たれ、ただちに材料全体としての破壊には至らない。このことから、両供試材料は同様な種類のガラスクロスを用いているため、静的強度は等しくなったものと考えられる。

一方、図 10(b)に疲労破壊における各要素の並び方を示すが、疲労破壊においては、各要素は直列に並んでいるものと考えられる。すなわち、疲労寿命は最弱リンク仮設に支配されるものと考えられる。疲労破壊は降伏応力(あるいは引張強さ)以下の大きさの繰返し応力を受けることにより、き裂が発生し伝ばすることによって起こるものである。そのため、静的破壊と比較して、き裂の発生および伝ばが破壊メカニズムに重要な役割を持つ。き裂は、最も弱い要素から発生・伝ばするため、材料全体の疲労寿命は最も弱い要素によ

(a) Halogen-free material

(b) Halogen material

Fig. 9 Schematic of the fatigue fracture mechanism of halogen-free and halogen material

(a) Static fracture mode for halogen-free and halogen material

(b) Fatigue fracture

Fig. 10 Criteria in static fracture and fatigue fracture and fracture mechanism

り決定的な影響を受ける⁽²⁸⁾。4・2節までの考察により、本供試材料において最弱の要素は、樹脂もしくは樹脂と強化繊維の界面である。すなわち、ガラス繊維と母材との界面においてはく離が生じ、局所的な応力集中によってき裂が発生し、ガラス繊維の破断を伴いながら進展する。

以上のことから、ハロゲン材とハロゲンフリー材の疲労寿命の相違は、樹脂の種類の相違による界面の強度の相違によるものと考えられる。ハロゲン材は、樹脂と繊維の界面からき裂が発生し、繊維から樹脂をはく離させながら進展する。このためき裂発生後、き裂は急速に進展し破断に至る。また、樹脂が脆性的なため破面は平坦になる。一方ハロゲンフリー材は樹脂と繊維の界面の接着性が比較的大きいため疲労き裂は樹脂の中を進展する。そのため、ハロゲン材と比較して樹脂の破壊に対する抵抗性が大きく、き裂は比較的ゆっくりと進展し、優れた疲労寿命を呈したものと考えられる。

5. 結 言

本研究では、環境調和形プリント配線板基材として注目されているハロゲンフリー基板の疲労信頼性について評価を行った。また、疲労破壊と静的破壊における破壊メカニズムの相違について、メゾスコピックな観点から実証的に検討を行った。得られた結果は以下のとおりである。

(1) ハロゲンフリー材とハロゲン材の機械的特性がほぼ同じであるにもかかわらず、両者の疲労寿命には相違が認められた。すなわち、ハロゲンフリー材の疲労寿命はハロゲン材と比較して長寿命側であり優れていた。

(2) ハロゲンフリー材は、疲労寿命の比較的初期段階においてき裂が発生していた。一方ハロゲン材は、き裂が発生してからすぐに破断に至り、脆性的な破壊形態を呈していた。

(3) 破面観察より、ハロゲンフリー材とハロゲン材の疲労寿命の相違は、特徴的な破壊パターンの大きさ(Unit Fracture Area)の相違により支配されることが示唆された。

(4) 疲労破壊においては、母材樹脂が最弱リンクになる。すなわち、母材樹脂の相違が疲労寿命の相違に現れる。一方、静的破壊においてはガラス繊維が強度を受け持つ(最強リンク)ため、母材樹脂の相違の影響が現れない。

本研究は文部省・産学連携等研究：平成10年度・

共同研究(A)、平成11年度・共同研究(b)、平成12年度・共同研究(b)の援助を得て行ったものである。

また、本研究は平成12年度科学研究補助金、奨励研究(A)、(研究代表者：中村雅史)の援助を得て行ったものである。

文 献

- (1) 鈴木秀人, 電子部品の疲労信頼性評価, (1998).
- (2) 高浜隆・林修, 日本接着学会誌, **27** 4 (1991), 134-142.
- (3) 回路実装学会編, 回路から実装まで, (1996), 15-23.
- (4) 星川悦男・間田祥・田中靖則(社)エレクトロニクス実装学会'98特別セミナーテキスト, (1998), 6-23.
- (5) 佐々木淳・畑田賢蔵, 回路実装学会先端高密度実装技術討論会, (1997), 1-6, 30-35.
- (6) 水本尚吾, (社)エレクトロニクス実装学会・第6回研究討論会予稿集, (1998-4), 25-29.
- (7) 須賀唯知・林秀臣, エレクトロニクス実装学会誌, **3** 1 (2000), 22-23.
- (8) 吉木健, プラスチック別冊エレクトロニクス分野のプラスチック, 49-54, 工業調査会.
- (9) 鈴木秀人・中村雅史・清友達志・幸原正史・原口忠男, 機論, **60** 580, A(1994), 2695-2701.
- (10) 中村雅史・原口忠男・鈴木秀人, 機論, **62** 600, A(1996), 1773-1778.
- (11) 鈴木秀人・福永久雄・松村亜紀子・原口忠男, 機論, **62** 596, A(1996), 966-971.
- (12) 鈴木秀人・松村亜紀子・福永久雄・原口忠男, 機論, **62** 603, A(1996), 689-694.
- (13) Suzuki, H., Haraguchi, T., Nakamura, M. and Nishino, S., *Proceeding of International Workshop on Polymer Blends & Polymer Composites*, (1997), 128-135.
- (14) 中村雅史・鈴木秀人・原口忠男・渡辺裕, 機論, **63** 606, A(1997), 213-219.
- (15) 福永久雄・松村亜紀子・倉勤・鈴木秀人, 機論, **63** 608, A(1997), 2501-2505.
- (16) 福永久雄・鈴木秀人・松村亜紀子, 機論, **63** 613, A(1997), 1874-1879.
- (17) 福永久雄・鈴木秀人・松村亜紀子・原口忠男, 機論, **63** 613, A(1997), 1880-1885.
- (18) 鈴木秀人・原口忠男・中村雅史・奥野雄三, 機論, **64** 619, A(1998), 590-596.
- (19) 鈴木秀人・中村雅史・渡辺裕・原口忠男・奥野雄三, 機論, **64** 621, A(1998), 1244-1250.
- (20) 王俊柱・奥野雄三・中村雅史・鈴木秀人・原口忠男, 機論, **65** 637, A(1999), 1928-1934.
- (21) 高野希・福田富男・尾瀬昌久・村井曜, MES'99 第9回マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集, (1999), 229-232.
- (22) 大堀健一・矢野正文・相沢輝樹・垣谷稔, 日立化成テクニカルレポート, No. 33 (1999-7), 27-30.
- (23) 本田信行, エレクトロニクス実装学会誌, **3**-1 (2000), 74-77.
- (24) 安田武夫, プラスチックス, **50**-7 (1999), 18-29.
- (25) 八甫谷明彦, エレクトロニクス実装学会誌, **2** 6 (1999), 481-484.
- (26) 本多進, エレクトロニクス実装学会誌, **1**-4 (1998), 257-258.
- (27) 萩原芳彦・鈴木秀人, 「よくわかる破壊力学」, (2000), 137-143, オーム社.
- (28) 小寺沢良一, 材料強度学要論, (1995), 96-98, 朝倉書店.