

ハロゲン・アンチモンフリーコンポジット銅張積層板

Halogen/Antimony-Free Composite Copper-Clad Laminates

杉山 強
T. Sugiyama

本田 信行
N. Honda

鈴木 鉄秋
T. Suzuki

電気、電子製品に要求される難燃規制は、世界的な環境問題、人体に対する安全性の問題への関心の高まりとともに、低有害性、安全性へと重点が移りつつあり、そのため脱ハロゲン化への要求が高まっている。そこで、われわれはプリント配線板用材料として用いるコンポジット銅張積層板についてハロゲン・アンチモンフリー化を実現した。この積層板は難燃性、耐トラッキング性、および長期劣化性にも優れる特長をもっている。

The emphasis of flame retardant regulations for electrical and electronic products appears to be shifting toward low noxiousness and greater safety in line with stronger concerns over global environmental issues and increased interest in human safety. Accordingly, there is a growing requirement for dehalogenization.

We have developed composite copper-clad laminates for use in printed wiring boards, featuring excellent flame-resistance and tracking-resistance characteristics as well as long-term durability against deterioration. This paper describes the technical background and features of the new laminates.

1 まえがき

近年、プリント配線板に要求される特性は、従来からの加工性、絶縁信頼性、接続信頼性、および耐熱性に加えて安全性、環境対応特性などが加味されつつある。安全性については、1995年7月から製造物責任法(PL法)が施行されたこともあり難燃性、耐トラッキング性、熱劣化性などに優れた材料が望まれつつある。

一方、環境対応特性としては、基板の洗浄溶剤として使用していた特定フロンをはじめとするオゾン層破壊物質の代替、こん包・包装資材のリサイクル化などが行われてきた。

残された課題としては、プリント配線板材料の低有害化(ハロゲン・アンチモンフリー化)、燃焼時の低発煙化、接続材料の鉛レス化、マトリックス樹脂の溶剤レス化などがある。

現在、プリント配線基板で難燃剤として使用されているハロゲン系難燃剤は、ガラスエポキシ銅張積層板の場合、その大半が臭素系で、テトラブロムビスフェノールAを中心とする誘導体(臭素化エポキシ樹脂など)が広く使用されている。これらのハロゲン系難燃剤は環境暴露、毒性、廃棄処理における有毒性などの問題上その規制が叫ばれている。また、アンチモン系の難燃剤は、発がん性物質であるとの疑いがあるため、ハロゲン系の難燃剤と同様に規制の対象となっている。

表1に国内外の法規制と低有害性、低発煙性に関する規制について示す。

表1. 主要各国における主な低有害性ガス・低発煙規制¹⁾
Low-toxicity gas/fuming regulations in principal countries

国名	低有害ガス規制	低発煙性規制
日本	1 NTT仕様通信ケーブル (1) ノンハロゲン材料 (2) 燃焼ガス吸収水溶液 pH (3) ハロゲン化水素 (4) フッ化水素 2 原子力ケーブル 3 船舶床張材 ノンハロゲンであること	1 NTT通信ケーブル 2 自治省通信ケーブル 3 建築材料(JIS A1321) 4 自動車用材料(JIS D1201) 5 船舶床張材
米国	1 建築用材料 ニューヨーク州は、有害性試験データが必要 2 エアバス工業団体 煙の中の有害ガス成分	航空機用内装材料
ドイツ	臭素系難燃剤から規定量以上のダイオキシンを発生する製品について、禁止法案が1994年4月連邦参議院で可決	車輛用材料
オランダ	1996年1月からポリプロモジフェニルエーテル(PBDPE)の使用禁止	建築材料
フランス	壁紙、カーテン、カーペット N ₂ 、Cl ₂ を含む材料	
スイス		建築材料

臭素系難燃剤に関する低有害ガスの規制としては、規定量以上のダイオキシンを発生する物質に関する禁止法案が、ドイツにおいて1994年4月に連邦参議院で可決され、オランダでも使用禁止が予定されている。また、生活空間により密接な分野(建築材料、自動車用材料、航空機用内装材料、通信ケーブルなど)では、低有害性、低発煙性の規制が

厳しくなりつつある。この低有害性、低発煙性の問題は、プリント配線基板の分野でも、よりいっそう厳しくなるものと予想される。

ここでは、プリント配線基板であるコンビジット銅張積層板について、ハロゲン・アンチモンフリーで、難燃性、耐トラッキング性、および長期劣化性に優れた製品を開発したので、その技術的背景と特長を紹介する。

2 銅張積層板の難燃化技術

プラスチックに使用される難燃剤を分類すると、図1に示すように有機系難燃剤と無機系難燃剤に分けられる。

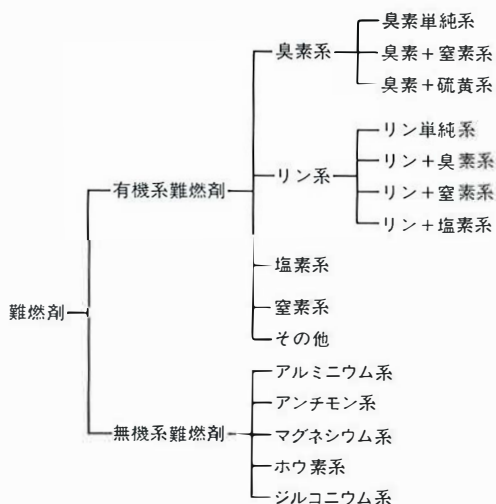


図1. プラスチックに使用される難燃剤⁽²⁾ ハロゲン系難燃剤の代替品としてはリン、窒素、無機系のものがある。

Flame retardants for plastics

また、難燃剤の使用方法で分類すると以下のようになる。

- (1) 添加剤として使用する方法
- (2) リン、窒素、ハロゲンなどの難燃元素を樹脂骨格に導入する方法

これらにはそれぞれ一長一短がある。

(1)では、添加物による耐湿性、耐熱性、樹脂硬化度(Tg:ガラス転移温度)の低下が起りがちである。

(2)では、(1)の問題点は低減されるが、ハロゲンを別にすれば、一定量以上の難燃元素の導入が困難であり、難燃性が得られにくいといった問題点がある。

このような観点から、銅張積層板では、数十%以上の難燃元素を、工業的かつ比較的安価に樹脂骨格に導入することが可能な、臭素化エポキシ樹脂が広く使用されてきたと推測される。このように臭素化エポキシ樹脂は、特性バランスに優れており、他の手法を用いて同様の難燃性を得る

ためには、さまざまな問題点が残されている。

エポキシ樹脂に使用されるハロゲン・アンチモンフリーの難燃剤としては、リン、窒素、無機系が一般的である。リン系難燃剤を使用した場合は、耐湿性、耐熱性の低下が懸念される。同様に、窒素系難燃剤はエポキシ樹脂硬化への影響、無機充填剤は樹脂を補強材へ含浸させる際の含浸性が大きな問題になると考えられる。

この開発品は、これらの難燃剤をエポキシ樹脂の硬化および諸特性に影響のない形で導入することでハロゲン・アンチモンフリー化を実現した。

3 ハロゲン・アンチモンフリーコンビジット銅張積層板(TLC-751TRG)の特性

当社の開発品であるハロゲン・アンチモンフリーコンビジット銅張積層板は、樹脂特性に影響のない手法を用いて、ハロゲン・アンチモンフリー化を行っているため、従来のコンビジット銅張積層板と同等の特性を維持し、米国のUL94(難燃性の規格)で最高グレードであるV-0をクリアすることに成功した。また、ハロゲン系難燃剤を使用しないことで安全性も向上している。

以下にこの特性を示す。

3.1 一般特性

開発品であるハロゲン・アンチモンフリーコンビジット銅張積層板の特性を従来のハロゲン系難燃剤を使用したコンビジット銅張積層板と比較し、表2に示す。開発品は従

表2. 一般特性
General properties

項目	単位	処理条件	開発品	従来品	
体積抵抗率	$\Omega \cdot \text{cm}$	20°C, 65% RH, 96 h	4.4×10^{15}	2.2×10^{15}	
表面抵抗	Ω	20°C, 65% RH, 96 h	1.9×10^{14}	2.5×10^{14}	
絶縁抵抗	Ω	20°C, 65% RH, 96 h	2.0×10^{14}	4.8×10^{14}	
誘電率(1 MHz)	—	20°C, 65% RH, 96 h	4.5	4.5	
誘電正接(1 MHz)	—	20°C, 65% RH, 96 h	0.015	0.014	
はんだ耐熱性(260°C)	min	常態	>8	>8	
引きはがし強さ(18 μm)	kN/m	常態	1.30	1.50	
曲げ強さ	MPa	縦方向	388	414	
		横方向	267	329	
吸水率	%	23°Cの水中に24h浸せき	0.08~0.09	0.06~0.07	
耐ミーズリング性	—	100°Cの水中に24h浸せき	異常なし	異常なし	
耐燃性(UL94)	—	常態	V-0	V-0	
寸法変化率	%	縦方向	銅はく除去	-0.008	-0.007
			170°Cで30min加熱	-0.040	-0.045
		横方向	銅はく除去	-0.013	-0.012
			170°Cで30min加熱	-0.078	-0.083
ガラス転移点	°C	常態	156	160	

注 (1) 試験片の厚さは1.6 mm
 (2) 一般特性の試験法はJIS-C-6481, 耐燃性はUL94, 寸法変化率はMIL-P-13949に準拠
 (3) ガラス転移点は25°C~200°Cにおいて昇温速度10°C/minで測定

来品に比べて引きはがし強さ、曲げ強さなどが若干劣るが、その他はほぼ同等の特性を示す。

3.2 耐トラッキング性

テレビやクーラなどの高電圧電源基板では、回路間にほこりなどの付着や水分が結露することにより微弱電流が流れ、このとき発生するジュール熱により炭化導電（トラック）を形成し、ついには絶縁破壊や発火に至る可能性がある。このため耐トラッキング性が安全性の面で重要である。

開発品は、CTI（耐トラッキング指数：滴下数で測定）が600 V 以上であり（図2）、トラッキングによる火災発生の危険性がきわめて低い。

3.3 長期熱劣化特性

図3に177°Cにおける処理時間と引きはがし強さの関係を示す。ハロゲン系難燃剤は比較的低温で分解を始め、このとき発生する腐食性の強い臭化水素ガスにより銅はくを腐

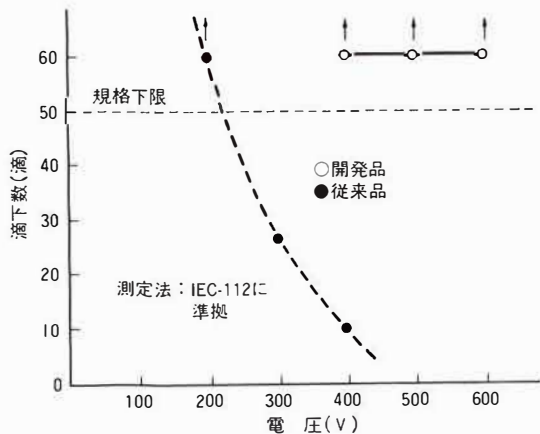


図2. 耐トラッキング性 開発品は印加電圧 600 V でも良好な耐トラッキング特性を示す。

Tracking resistance

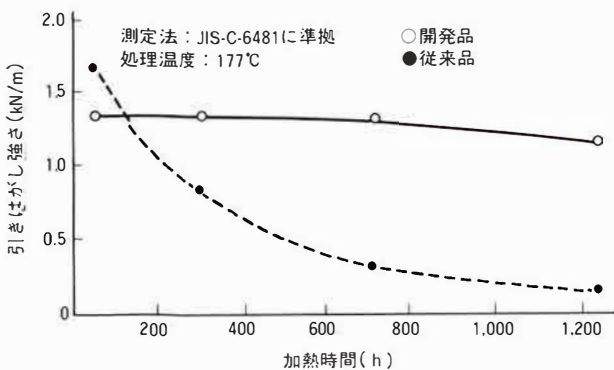


図3. 長期熱劣化特性 (177°C) 開発品は低温で分解をするハロゲン系難燃剤を含まないので特性の低下がほとんどない。

Long-term thermal deterioration characteristics at 177°C

食する。これに対して、ハロゲンフリーの場合、このような特性低下の原因となる成分が存在しないため、長期間の加熱においても特性の変化はほとんど見られない。

3.4 耐マイグレーション性

マイグレーションとは電位差が生じている箇所において電解質が介在することにより、金属がイオン化して電氣的に移行することをいう。この移行が続けば絶縁劣化を引き起こし、最後にはショートを引き起こす。このためプリント配線板の絶縁信頼性を考えるうえで耐マイグレーション性の評価は重要である。

図4に温度80°C、湿度85%における処理時間と絶縁抵抗の関係を示す。1,000時間を過ぎても開発品は従来品と同等の値を保持しており、良好な耐マイグレーション性を示している。

3.5 スルーホール信頼性

プリント配線基板は実装工程および、製品として機能するとき、さまざまな形で熱サイクルによる熱ストレスを

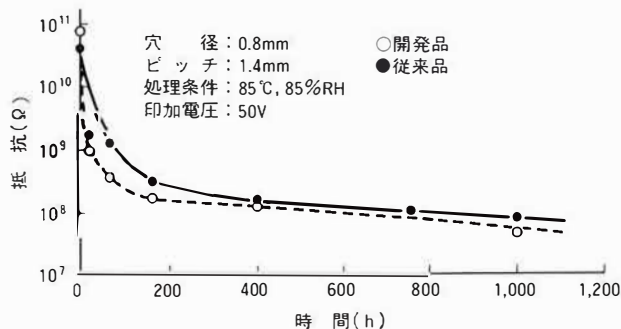


図4. 耐マイグレーション特性 開発品は従来品と同等の耐マイグレーション特性を示す。

Migration durability

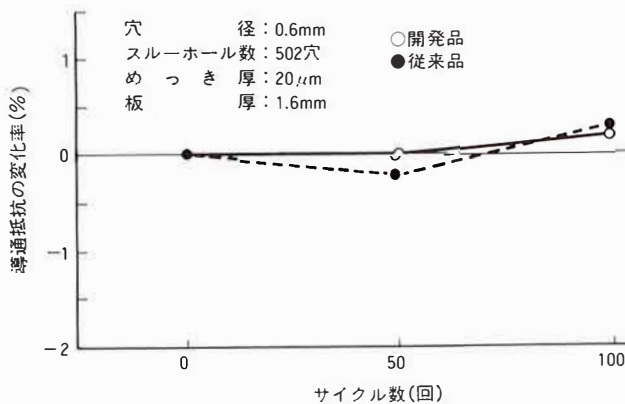


図5. スルーホール信頼性(ホットオイル) 開発品は100サイクルまで断線もなく、導通抵抗の変化率も従来品と同等である。

Through-hole reliability in hot-oil test

受ける。このため、スルーホール信頼性はスルーホールめっきの導通信頼性の重要な項目の一つとして挙げられる。

図5に開発品と従来品のホットオイル試験によるスルーホールの導体抵抗の変化を示す。開発品は、100サイクルまで断線もなく、導体抵抗の変化率も従来品と同等であり、スルーホール信頼性は従来品と変わらないことがわかる。このことは開発品の厚み方向の熱膨張係数が、従来品と近いことから裏づけられる。

4 あとがき

難燃という機能は、それ自体は製品の性能とはまったく関係がなく、使用する消費者の安全性だけを考慮にいて付与されたものである。このため、その機能は製品が使用されている間に、たった一度だけ効果を発揮できればよく、また必要ない場合がほとんどである。そして製品としての役割を果たした後、残るのは処分の問題である。

現在、国内におけるプリント配線板の処理は、焼却が基本となっている。臭素系の難燃剤を使用したプリント配線板は、燃焼時に腐食性の有毒ガスである臭化水素を発生するため、特殊な焼却炉による焼却処理が必要である。またリン系難燃剤を使用したプリント配線基板は、通常のスクラバーを用いた焼却炉による焼却処理が可能であるが、排水処理などの問題がある。そのため窒素系、無機系といっ

た焼却の容易な難燃剤を使用することが理想的ではあるが、現実問題としては難しい。このようなことを地球規模の環境保全、人体影響を踏まえて考えると、今後、プリント配線基板の処理はリサイクルという形を取らなければならないと思われる。

文 献

- (1) 西沢 仁：最近の難燃規制と難燃材料の需要動向，ポリファイル No. 369, p.6 大成社 (1994)
- (2) 宮坂啓象，他：プラスチック事典, p.750, 朝倉書店 (1992)



杉山 強 Tsuyoshi Sugiyama

東芝ケミカル㈱電子部材技術部。
プリント配線材料の開発に従事。
Toshiba Chemical Corp.



本田 信行 Nobuyuki Honda

東芝ケミカル㈱電子部材技術部主務。
プリント配線材料の開発に従事。
Toshiba Chemical Corp.



鈴木 鉄秋 Tetsuaki Suzuki

東芝ケミカル㈱電子部材技術部課長。
プリント配線材料の開発に従事。
Toshiba Chemical Corp.