

鈴木 鉄秋
SUZUKI Tetsuaki

五十嵐 豊
IGARASHI Yutaka

八甫谷 明彦
HAPPOYA Akihiko

現在のプリント配線板(PWB)への要求は、半導体パッケージの進化に伴う高密度実装技術と、地球規模での環境問題からの環境調和という二つの側面がもっとも注目されている。このうち、環境調和の観点から、ハロゲンフリー化、鉛フリー化、VOC(Volatile Organic Compounds:揮発性有機化合物)規制対応などが検討されているが、これに伴い、PWB材料においても、各種基板材料のハロゲンフリー化が急速に進められている。そこで、パソコン(PC)分野から既に採用が始まっているハロゲンフリーFR-4^(注1)(TLC-555^(注2))、ビルドアップ多層PWB用のハロゲンフリーRCF(Resin Coated Foil:接着剤付き銅はく)TLD-152^(注3)、モジュール・半導体パッケージ用の高Tg(Glass Transition Temperature:ガラス転移温度)ハロゲンフリーFR-4(TLC-552Y^(注4))などの環境特性を付与した各種ハロゲンフリー基板材料を開発した。

In current demand for printed wiring boards (PWBs), greatest attention is focused on two aspects: high-density packaging technology, accompanying the advancement of semiconductor packages; and environment-friendliness, with an emphasis on lead-free and halogen-free materials and the regulation of volatile organic compounds (VOCs). In the field of PWB materials, the shift to the use of various halogen-free materials is progressing at a rapid pace.

Toshiba has developed halogen-free FR-4 (TLC - 555), whose usage started in the PC field; halogen-free resin-coated foil (RCF) (TLD - 152), for use in laser via buildup and multilayer PWBs; and high glass transition temperature (Hi-Tg) halogen-free FR-4 (TLC - 552Y), which is suitable for module and package substrates.

1 まえがき

PWB分野における環境調和技術は、ハロゲンフリー化、鉛フリー化、VOC規制対応、PRTR(Pollutant Release and Transfer Register)法^(注5)対応に関するものが主体である。これらは、リサイクル法などの法規制とエコラベルなどによる自主規制の内容をよりどころに研究・開発が行われている。これらの中で、特に影響を及ぼすものは、EU(European Union:欧州連合)の電気・電子機器廃棄物指令(WEEE)とヨーロッパ各国、例えば、ドイツのブルーエンジェルに代表されるエコラベルである。このハロゲンフリー化の検討は、PC分野と携帯電話分野で先行している。ブロム(Br)系難燃剤については、燃焼時におけるブロム化ダイオキシン類の発生のほかに、廃棄テレビからのブロム化ダイオキシン類、PBBEs(Polybrominated Biphenyl Ethers:ポリプロモビフェニルエーテル類)、TBBA(Tetrabromobisphenol A:テトラプロモビスフェノールA)の検出や血中からのPBBEs、TBBAの検出報告などが種々研究機関から発表され、問題提起され

ている。電子機器におけるPWB材料の環境調和は、このような状況と企業の環境会計の導入、エコファンドのクローズアップなどと相まって、今後も重要な位置を担っていくものと推測する。

2 ハロゲンフリーでの新規難燃システムの開発

一般的に基板材料の難燃手法の環境負荷は、次の順に大きくなる。即ち、無機フィラー(無機化合物の充填(じゅうてん)剤)及びケイ素(Si)、リン(P)、リン-窒素(N)併用、ブロム、ブロム-アンチモン(Sb)併用、塩素(Cl)の順に環境負荷が大きくなる。ハロゲン系難燃剤に代わる新規難燃システムの開発のためには、この環境負荷のほかに、PWBとしての諸特性とコストを考慮する必要がある。これらについて種々の検討を行った結果、現在これらのバランスをもっともよく実現できる難燃システムとして、リン-窒素併用系の難燃システムを開発した。リン-窒素併用系の難燃機構を図1に示す。プリント基板の燃焼時に、基板内のリン化合物が加熱により非揮発性の酸を生じ、それ自体がポリリン酸((HPO₃)_n)層を形成する場合と、脱水剤として含酸素ポリマーに働き炭化物(Char)を形成し、可燃性ガスの生成を抑制する場合がある。更に、ここに窒素ガス(N₂)などの不活性ガスを発生する窒素化合物が併存すると、熱膨張型の炭化物

(注1) ANSI(American National Standard)に規定されている、銅張積層板のグレード名。

(注2)(注3)(注4) TLC-555、TLD-152、TLC-552Yは、東芝ケミカル(株)の商品名。

(注5) 特定化学物質の環境への排出量の把握等および管理の改善に関する法律。

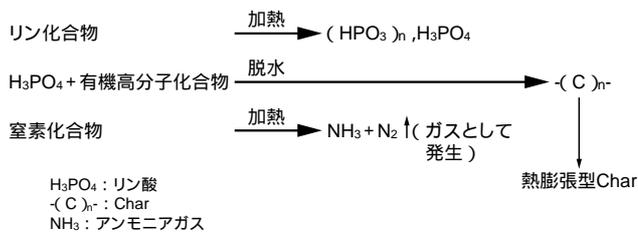


図1. リン - 窒素併用系の難燃機構 リン系難燃剤の難燃効果は、窒素化合物の併用により増大する。
Flame-retardant mechanism

質(Intumescent Char)を生成し抑制効果が更に増大する。

3 環境調和型多層プリント配線板材料の開発

現在の多層PWBへの要求はPCマザーボード、携帯電話分野における携帯端末マザーボード、携帯電話基地局基板と半導体パッケージサブストレート分野におけるパッケージ及びモジュール基板に対するものに集約される。そして、この前提として環境調和が付加されていることが現在のPWBのトレンドである。PWB分野における現在の環境対応は、ハロゲンフリー化、鉛フリー化、VOC規制対応が主体である。鉛フリーはんだについては、スズ - 銀(Sn-Ag)系、スズ - 亜鉛(Sn-Zn)系を主体に検討あるいは一部実用化されているが、まだ課題も多い。VOC規制に対する一つの解決策としては水溶性フラックスの採用がなされている。基板のハロゲンフリー化については、各種層板メーカーで独自の難燃システムが開発され製品化されているが、まだ、従来のFR-4程度の信頼性 - 加工性 - コストのバランスにまでは至っていないのが現状である。しかし、今後の基板材料の前提条件には環境調和があるため、その開発は環境調和 + 基板要求特性

製品形態	プリプレグ ^{注6)}	汎用品	■ TLC - 555 (Tg=120)	■ インピーダンスコントロール	□ 新規難燃材	
		高Tg品		■ レーザビーム加工用材料		
	低誘電率品		■ TLC - 552Y (Tg=175)		□ 低誘電率	
	RCF (RSC)	汎用品	■ TLD - 152 (Tg=120)		□ 極薄銅はく	
高Tg品				□ 高Tg		
		1998	99	2000 (年)	01	02
				■ 開発済み □ 開発中		

RSC: Resin Sheet with Copper foil: 銅はく付樹脂シート

図2. 環境調和型多層PWB材料開発の推移 ビルドアップ多層用材料を中心に、高Tg化、低吸湿化、低誘電率化などが進行する。
Development road map of halogen-free materials

を両立させるといふ形での展開がなされていくと推定できる。

そこで、それらの要求特性と環境特性を加味した材料開発を展開している。環境調和型多層PWB材料の開発の推移を図2に示す。

4 ハロゲンフリー基板材料の環境特性

ハロゲンフリー基板材料の環境特性については、廃棄などによる環境汚染、人体安全、リサイクルの観点から考えている。熱硬化性樹脂を使用するPWBのリサイクルについては、熱可塑性樹脂のようなリサイクルは難しいが、現在の最善策は、銅(Cu)などの重金属類を粉砕分別後、製鉄設備を利用する高炉の還元剤としてのリサイクルとセメント成分としてのマテリアルリサイクルであると考えている。いずれの場合にも含有物の受入基準があり、Br、Clの含有量が規制されている。この観点で、リサイクルにおけるハロゲンフリー基板の優位性がある。また、環境汚染、人体安全性については、ダイオキシン、ハロゲン化水素などの発生が抑えられるという観点でのハロゲンフリー基板の優位性がある。また、ブロム系に代わる新難燃剤であるリン系難燃剤には、水質汚濁、土壌汚染などの可能性が指摘されるが、この点については、新規のリン化合物を開発することにより、土壌への溶出性を改善した。また、このリン系難燃剤は土壌中のバクテリアによる脱窒素サイクルに対しても影響を与えないことを確認している。以下に、評価結果の一部を示す。

(1) ダイオキシン類の暴露濃度アセスメント 燃烧温度 600 におけるPCDDs(Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins: ポリクロルジベンゾパラダイオキシン類) /PCDFs(Polychlorinated Dibenzofurans: ポリクロルジベンゾフラン類),PBDDs(Polybrominated dibenzo-p-dioxins: ポリブロモジベンゾパラダイオキシン類) /PBDFs(Polybrominated Dibenzofurans: ポリブロモベンゾフラン類)などの分析を行い、分析はGC-MS (Gas Chromatography-Mass Spectrometer: ガスクロマトグラフィー質量分析計)を用いた。そして、これらの測定値を用い火災想定最悪のシナリオを設定して、その暴露濃度アセスメント(評価)を実施した。すなわち、PWB 250gを50m³の換気のない部屋で燃烧した場合を想定した。結果を表1に示す。判定基準としてドイツのMaximum Workplace Concentrations(MAK-values)^{注7)}と Technical Guideline Concentrations (TRK-values)^{注8)}を参考に示している。ハロゲンフリー

(注6) ガラスクロスに樹脂を浸し、樹脂が半硬化状態になったもの。
(注7) Maximum Workplace Concentrationsは、ドイツにおける有害物質の労働環境(場所)における許容最大暴露濃度の基準であり、MAK-values は、その実際の基準値。
(注8) Technical Guideline Concentrationsは、技術的ガイドライン濃度であり、TRK-valuesは、その実際の基準値。

表1. 暴露濃度アセスメント
Worst-case exposure assessment

化合物	ハロゲンフリーFR-4 (TLC-555)	従来FR-4	ぶなの木	MAK-value	TRK-value
ベンゾピレン (mg/m ³)	0.0006	0.0005	0.0005	-	0.002
ナフタレン (mg/m ³)	0.14	0.07	0.08	50	-
PCDD/PCDF (pg I-TE/m ³)	-	50	-	-	50
PBDD/PBDF (pg I-TE/m ³)	-	53,000	-	-	50

pg I-TE/m³: picogram International - Toxic Equivalent (m³当たりの毒性当量)

一材料は、火災想定最悪シナリオにおいても、有毒ガス暴露による危険性は非常に少ないことがわかる。

(2) リン系難燃剤の環境特性 ハロゲンフリーFR-4の内層板を用い、水質汚濁の観点からリン化合物の溶出試験を実施した。試料は、内層板を全面エッチングし微粉碎したものを使用した。溶出液としてpH(ペーハー)=4(塩酸)の酸性土を用い、固液比=5:1の条件で行い、イオンクロマトグラフィーで分析した。分析結果を表2に示す。溶出性については、問題のないことがわかる。

表2. 新規リン化合物の溶出性
New phosphide elution analysis

リン酸イオン	処理日数(日)				
	7	14	30	60	90
H ₂ PO ₄ ⁻ H ₂ PO ₃ ⁻ H ₂ PO ₂ ⁻	ND	ND	ND	ND	ND

ND(Not Detected): 検出限界0.2 mg/kg

日本の水質汚染防止法では、毒性が高いと見られている4種(パラチオン、メチルパラチオン、メチルジメトン、EPN(Ethyl parantitrophenyl thionobenzen phosphonate))について規制値が1 mg/1L(リットル)以下、その他のリン化合物については16 mg/1L以下と規定されている(条件:pH=5.3-6.3, 固液比=10:1, 溶出時間=6h)。

5 ハロゲンフリー基板材料の信頼性

ハロゲンフリー基板材料の信頼性は、従来基板材料以上の実力がある。6層多層PWBでのスルーホール/レーザビアホール(Laser Via through Hole, 以下, LVHと略記)^(注9)信頼性を図3, 図4, 図5に示す。この結果からもハロゲンフリー多層PWBとハロゲンフリービルドアップ多層PWBの信頼性は、従来多層PWBと比較して同等以上であることがわかる。

(注9) レ-ザ加工機で開けた接続用の穴。

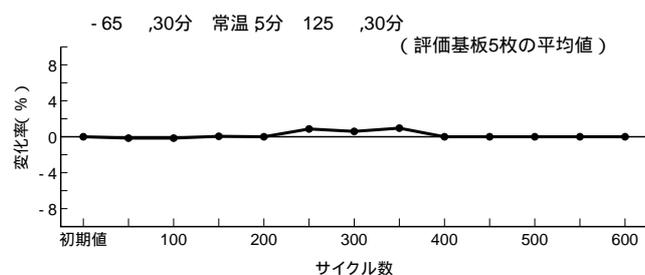


図3. ハロゲンフリーFR-4(TLC-555)のスルーホール信頼性
従来のFR-4以上の信頼性がある。

Through-hole reliability of halogen-free FR-4

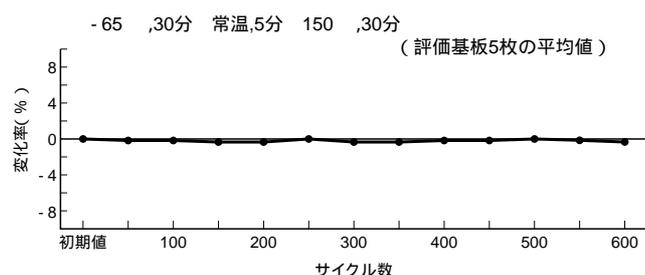


図4. 高TgハロゲンフリーFR-4(TLC-552Y)のスルーホール信頼性
従来のFR-5以上の信頼性がある。

Through-hole reliability of Hi-Tg halogen-free FR-4

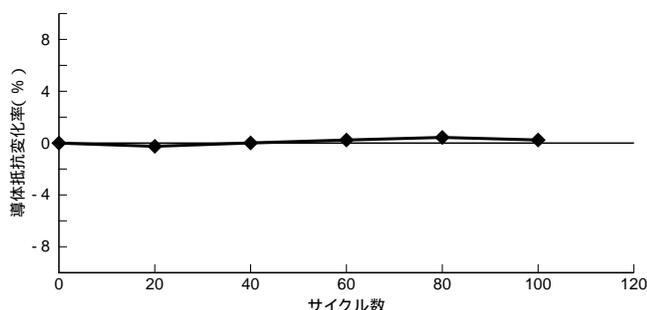


図5. ハロゲンフリーRCF(TLD-152)のレーザビアホール信頼性
従来のFR-4並の信頼性がある。(260°C, 10s; 20°C, 20s)

Laser via-hole reliability of halogen-free RCF

評価基板の仕様は次のとおりである。

(1) 6層貫通評価基板仕様

総板厚: 1.2 mm, 層間厚さ: 200 μm, L/S(Line; 配線のライン幅/Space; ラインギャップ): 100/100 μm, 穴径: 0.35 mm, メッキ厚さ: 20~25 μm

(2) 6層ビルドアップ評価基板仕様

総板厚: 1.2 mm(LVH表裏各2層), ビルドアップ層厚さ: 1, 2層間60 μm, 3, 4層間80 μm, L/S: 100/100 μm, LVH穴径: 0.2 mm, スルーホール穴径: 0.35 mm, メッキ厚さ: 20~25 μm

6 ハロゲンフリー基板材料の加工性

ハロゲンフリー基板材料の加工性は、目標として従来基板を設定しているが、現時点においてはハロゲンフリーFR-4基板では従来FR-4基板より若干劣っているところもある。ただし、ハロゲンフリーRCF、高TgハロゲンフリーFR-4については、従来基板と同等以上の加工性を実現している。

ドリル加工におけるドリルビットの刃磨耗量の関係を図6に示す。

このときの加工条件は次のとおりである。

回転数：10⁵/min、送り量：30 μm/rev(一回転当たり)、送り速度：3.0m/min、ステップ：1回、重ね枚数：3枚、当て板：アルミ0.15t)

また、ハロゲンフリーRCFのレーザビア外観を図7に示す。このときの加工条件は次のとおりである。

- (1) レーザ加工条件 CO₂レーザ：三菱電機(株)製 ML605GTX, レーザ加工法(コンフォーマルマスク法)：ビア径 150 μm, パルスエネルギー 18.0mJ/shot, パルスオン時間 10 μs, shot数 2shot, Mask径 5.4mm
- (2) デスマミア^{注10)}条件 デスマミア/無電解銅めっき/電解銅めっき：アテックジャパン社標準条件

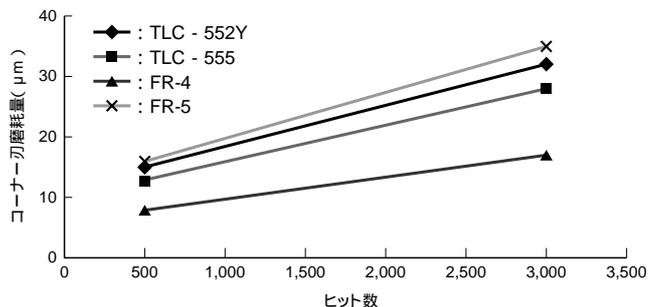


図6.ドリル加工性 ハロゲンフリー材料のドリル加工性は、従来材とほぼ同等である。
Drilling properties

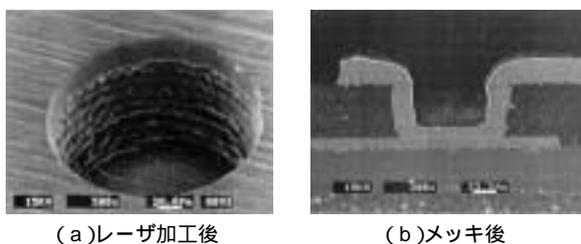


図7.ハロゲンフリーRCF(TLD-152)のレーザビア外観 TLD-152のレーザビア加工性は、非常に優れている。図中の数値は、倍率、寸法などを示す。
Laser via appearance

(注10) ドリル加工面に残るレジン(樹脂)残渣(ざんさ)を取る。

7 環境調和型多層PWB材料の実用例

ハロゲンフリーFR-4(TLC-555)を使った環境調和型多層PWBを1998年11月に世界で初めて量産化し、図8に示すノートPC DynaBook Satellite 2510のメインボードに採用した。このPWBの仕様は6層、板厚1.2mm、ライン/スペースは100 μm/150 μmである(図9)。PWBの表面には、ソルダーレジストがコーティングしてあり、はんだ付けに不必要なパターンを被覆し、はんだ付けを制御している。従来のPWBには、緑色のソルダーレジストが一般的であるが、この緑色の顔料(フタロシアニングリーン)には、ハロゲン元素であるClが化学骨格に含まれている。環境調和型多層PWBには、このClを抜いた青色(フタロシアニンブルー)を採用した。青色のソルダーレジストインキは、環境調和型PWBのイメージカラーとなっている。また、図10に示す環境調和型



図8.ハロゲンフリーFR-4搭載ノートPC DynaBook Satellite 2510 世界で初めて、ハロゲンフリーFR-4(TLC-555)を搭載した。
Notebook PC incorporating halogen-free FR-4



図9.6層ハロゲンフリーFR-4 PWB 6層ハロゲンフリーPWBは、青色のソルダーレジストをイメージカラーにしている。
Six-layer PWB fabricated using halogen-free FR-4



HALOGEN/ANTIMONY-FREE PWB

図10.環境調和型PWBのマーク このコンポーネントマーキングで、環境調和型製品であることが識別できる。
Mark of environment-friendly PWB

PWBマークをコンポーネントマーキングでPWB表面に表示し、環境調和型製品であることを判別できるようにしている。

2001年4月現在、32機種 of ノートPCに環境調和型多層PWBの採用を展開している。2001年2月に発表したDynaBook SS 3490のサブボード(図11)には、環境調和型多層PWB及びスズ-銀-銅系の鉛フリーはんだを同時に採用している。ノートPC以外にも、2.5インチハードディスクドライブMK3017GASに環境調和型多層PWB、及び鉛フリーはんだを採用している。

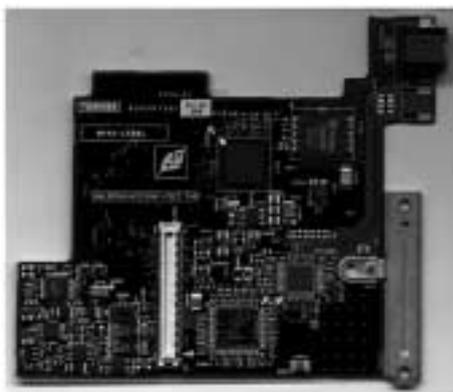


図11 . DynaBook SS 3490サブボード このPWBは、ハロゲンフリーFR-4と鉛フリーはんだを採用している。
Sub-board of DynaBook SS 3490

環境調和型多層PWB及び鉛フリーはんだ以外にも、筐体(きょうたい)にハロゲンフリー及び高強度で再生が容易なマグネシウム合金の採用、梱包に使用する緩衝材について発泡スチロールをゼロにするなど、環境に対して積極的に取り組んでいる。このようななか、第三者認証による環境情報開示の推進も図っており、2000年12月にノートPCとしては世界で初めてドイツのブルーエンジェルの認証をDynaBook SS PORTÉGÉ 3440CTで取得した。これに続き、2001年4月には、DynaBook SS 3490とDynaBook Satellite 4600が(財)日本環境協会が環境保全に役立つ商品に認定するエコマークを取得した。

8 あとがき

現在のハロゲンフリー基板材料に求められる特性は、ダイオキシン類などの有害ガス発生の阻止、鉛フリーはんだ対応及び高密度化PWBにおける特性の向上にある。また、PWB構造としては、レーザビアホールを持つビルドアップ基

板が主体となる。そして、当分、難燃システムの主流はリン-窒素系と考えられ、主にPWBプロセス特性に注目した改良及び開発が更に続くものと予想できる。そして、これらと並行して、リサイクル性の向上、環境負荷のよりいっそうの低減を目的とした、マトリックス樹脂開発、新規難燃剤開発などを進行させる。

そこで、今後も環境調和を前提とした各種PWB材料の開発・改良を実施していく所存である。

文 献

- (1) 鈴木鉄秋 . 環境調和型プリント配線板材料 . 電子材料 . 37 , 10 , 1998 , p.63 - 66.
- (2) 岡本昌治 , ほか . “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会講演大会論文集 . 青山学院大学 , 1999-03 , エレクトロニクス実装学会 . 1999 , p.115 - 116.
- (3) 八甫谷明彦 , ほか . “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会講演大会論文集 . 青山学院大学 , 1999-03 , エレクトロニクス実装学会 . 1999 , p.31 - 32.
- (4) 八甫谷明彦 . “環境調和型多層プリント配線板の実用化報告” . SMT/PROTEC Forum '99 . 幕張メッセ国際会議場 , 1999-02 (社 日本電子機械工業会 . 1999.
- (5) Happoya , A . Development of the environment friendly multilayer printed wiring board for notebook computers . Circuitree . 12 , 11 , 1999 , p.62 - 68.
- (6) 花村賢一郎 , ほか . ビルドアップ対応環境調和型多層プリント配線板材料 . 電子材料 . 38 , 10 , 1999 , p.69 - 72.
- (7) 印牧典子 , ほか . “環境調和型ビルドアップ多層プリント配線板材料の開発” . 第14回エレクトロニクス実装学会講演大会論文集 . 横浜国立大学 , 2000-03 , エレクトロニクス実装学会 . 2000 , p.27 - 28.
- (8) 神谷博輝 , ほか . “高TgハロゲンフリーFR-4の開発” . 第15回エレクトロニクス実装学会講演大会論文集 . 関東学院大学 , 2001-03 , エレクトロニクス実装学会 . 2001 , p.247 - 248.



鈴木 鉄秋 SUZUKI Tetsuaki

東芝ケミカル(株)電子部材事業部 技術部長。
各種プリント配線材料の開発に従事。エレクトロニクス実装学会会員。

Toshiba Chemical Corp.



五十嵐 豊 IGARASHI Yutaka

デジタルメディアネットワーク社 青梅工場 部品部グループ長。
印刷ユニットの製造技術に従事。エレクトロニクス実装学会会員。

Ome Operations



八甫谷 明彦 HAPPOYA Akihiko

デジタルメディアネットワーク社 青梅工場 実装技術部主務。
プリント配線板の設計・開発に従事。エレクトロニクス実装学会会員。

Ome Operations