

高耐熱ハロゲンフリー基板材料の開発

廣田晃輔， 志摩健二， 飯山高志

三井化学(株)機能材料研究所回路材料グループ

1. 緒言

近年、環境問題の観点から電子材料のハロゲンフリー化の必要性が論じられ、銅張積層板に関しても既にハロゲンフリーのものが市場に出ている^[1]。

ハロゲンに替り難燃剤として使用されているのは水酸化アルミニウムなどの無機水酸化物が多く、その難燃化の機構からハロゲンやリン化合物と比べ多量の添加が必要である^[2]。その場合基材の耐熱性など物性が低下するため、鉛フリーハンダを使用する場合など高温で高信頼性の要求される用途では懸念が残る。また耐薬品性については水酸化物がアルカリ性溶液に溶解しやすいことから、メッキ浴を汚染したりするなど懸念が大きい。最近では水酸化物の添加量を低減するために樹脂の難燃性を高める取組みが行われている^[2]。

本発表では高耐熱性のハロゲンフリー積層板の開発について報告する。従来のハロゲンフリー積層板に比べ耐熱性、耐薬品性を大きく改善することができた。

2. 実験

基板材料として自社開発品以外は市販品を用いた。

・開発品 (BN300GF 基材): 変性ポリイミド樹脂を使用し、難燃剤としては無機水酸化物を使用している。

・市販ハロゲンフリー基材: 樹脂系は変性ポリイミド、耐熱エポキシの二種類の基材とした。難燃剤として無機水酸化物を使用していると思われる。基材厚みは 0.2mm ~ 1.6mm、銅箔は 18 μ m のものを使用した。

・ガラス転移点測定: 0.2mm 基材を使用し粘弾性測定装置 RSA-II (Rheometrics 社) を用い 1Hz で測定した。

・耐熱性試験: サンプルは 0.4mm 基材とし JIS C6481 に準じて作成した。前処理を PCT (121、100%RH、2.1atm) 6 時間とし、フロート試験 (1 分間) を行った。

・耐薬品性試験: 1N NaOH 水溶液中 70 で行った。

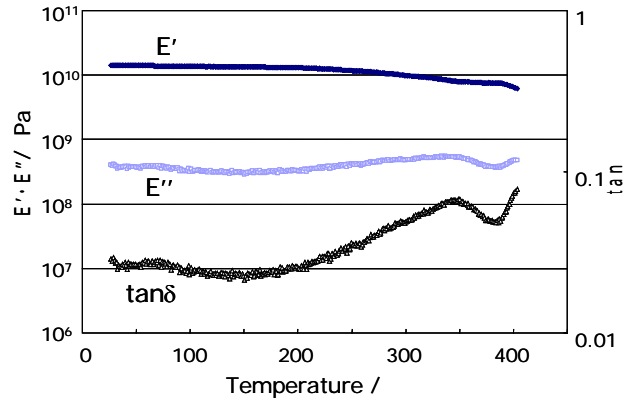


図 1. BN300GF の粘弾性測定結果

3. 結果と考察

3-1. 高耐熱ハロゲンフリー基材の特性

表 1 に開発した高耐熱ハロゲンフリー基材 (BN300GF) の基本特性を市販のハロゲンフリー基材と比較して示す。大きな特長の一つはガラス転移点が非常に高いことである。粘弾性測定結果 (図 1) から求めたガラス転移点は 300 を超え、鉛フリーハンダの使用温度領域 (260) より高い。また 200 以上の高温環境下でも弾性率の低下が見られず、鉛フリーハンダを使用した場合でも基板ソリなどを生じにくい基板材料であることが分かる。Z 軸の線膨張係数は 32 ppm/ と低く、熱衝撃試験などに対する信頼性も高いことが予想される。

また本開発品では使用している変性ポリイミド樹脂の樹脂骨格の難燃性を向上することにより難燃剤の水酸化物の添加量を低減している。その結果、他の水酸化物含有基材で低下している特性について改善することができた。例えば接着強度についてはフィラーとして含

表 1. ハロゲンフリー基材の基本特性

	Condition	BN300GF	変性ポリイミド	耐熱エポキシ
Flammability	UL94	V-0相当	V-0	V-0
Tg	DMA, 0.2mmt	300	228	202
Peel Strength	18 micron	1.2 kNm	0.9 kNm	1.0 kNm
Flexural Modulus	200 , 1.6mmt	17 GPa		
CTE	Z axis (RT-100)	32ppm/		
Moisture Absorption	85 85%168hrs	0.6%	0.7%	0.4%

有する水酸化物の添加量が少ないことから 1.2kN/m と比較的高い。また吸水率については耐熱エポキシと比較すると若干高いが、後に示すように吸水処理後の耐熱性などは高く、信頼性に影響ないレベルと言える。

3-2. 耐熱性試験結果

表 2 にハンダ耐熱性の試験結果を示す。

市販の耐熱エポキシ基材は、260℃では膨れが見られなかったものの、270℃以上では全数に膨れが生じた。膨れは基材の内部で発生しており、剥離して確認すると膨れ発生の際となるような部分が観察された。樹脂中の水酸化物が凝集している箇所、あるいは水酸化物と樹脂の界面などに吸湿した上、ガラス転移点以上の高温下で樹脂の剛性が低下し、水の蒸気圧に堪えることができず膨れが生じたと推察される。また変性ポリイミド基材については、270℃から銅箔に膨れが見られた。樹脂の耐熱性が比較的高いことから基材内部の破壊は生じていないものの、基材が吸湿し、また銅箔との接着強度が低いことにより銅箔との層間で膨れが生じると考えられる。

一方、開発した BN300GF は PCT6 時間の前処理を行った後のハンダ耐熱試験においても 280℃まで膨れが見られなかった。樹脂の耐熱性が高く吸水率が比較的低いこと、かつ銅箔との接着強度が高いことにより基材の膨れ、銅箔の膨れ共に生じていないと考えられる。さらに前処理をしない場合は 300℃の高温に曝されても膨れが発生しなかった。

一般に無機水酸化物は水と水の放出により燃焼熱を奪ったり、可燃性ガスを希釈したりする効果により難燃剤として機能する。水と水の放出温度は 230-300℃程度の範囲のものが多く、基材の耐熱性を上げるため水と水の一部を熱処理などで予め放出させておいて使用するという取組みの例もある^[3]。そのような特殊な処理を行っていないにも関わらず本系では 300℃という高温下でも基材に膨れが発生しなかった。一般に水酸化物の水と水放出温度測定は大気中で行われており、硬化された樹脂マトリクス中に固定されている場合は状況が異なることが予想される。硬化した樹脂マトリクス中に水酸化物が均一に分散していること、また樹脂マトリクスの耐熱性が高く、高温下でも剛性を失わないことにより、高温下でも水と水の放出が起こり難くなっているのではないかと推察される。

3-3. 耐薬品性試験結果

図 2 に耐薬品性試験前後の重量変化率のグラフを示す。変性ポリイミド基材と BN300GF は NaOH 中で 30

表 2. ハンダ耐熱性試験結果 (各 N=5)

前処理	温度	BN300GF	変性ポリイミド	耐熱エポキシ
PCT 6 時間	260	膨れなし	膨れなし	膨れなし
	270	膨れなし	1/5 銅箔膨れ	5/5 膨れ
	280	膨れなし	5/5 銅箔膨れ	5/5 膨れ
A	300	膨れなし	5/5 膨れ	5/5 膨れ

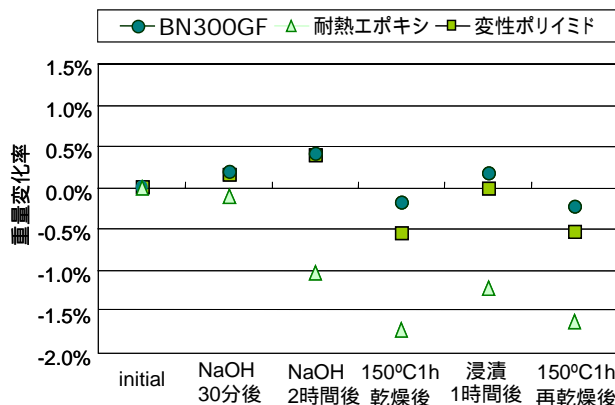


図 2. 1N NaOH 水溶液 (70℃) 処理前後の基材の重量変化率

分、2 時間と処理時間が増えるにつれ吸水により重量が増加している。その後乾燥を行った場合、BN300GF は初期に比べ -0.2% の減少と初期から変化が小さい。一方、変性ポリイミド基材は -0.5% 程度まで減少したことから、変性ポリイミド基材については樹脂 (あるいは水酸化物) の分解・溶解が起きており、それに伴い吸水率も増加していることが推察される。

一方耐熱エポキシ基材については NaOH 中の処理に伴い重量が減少し、2 時間経過後は -1% 以上の重量減少が見られた。乾燥すると -1.8% まで重量が減少した。このような基材の重量減少のメカニズムを解析するため基材表面の電子顕微鏡観察を行った。NaOH 処理を行う前の耐熱エポキシ基材表面では、水酸化物粒子が樹脂マトリクス中に埋もれた状態で観察されるのに対し、NaOH 処理を行った後は水酸化物粒子が基材最表面に無数に存在していることが観察された。同様の現象は他の基材ではほとんど見られなかった。エポキシ樹脂はアルカリにより加水分解されやすいため、表面の樹脂がまず分解され、露出した水酸化物がさらにアルカリに溶解することで重量減少が生じていると考えられる。耐薬品性の向上には樹脂の耐薬品性向上と、水酸化物の少量添加が重要であることが推察された。

4. まとめ

今回開発した高耐熱ハロゲンフリー基材は樹脂組成の最適化により水酸化物の含有量を低減することができた。その結果従来のハロゲンフリー基材で問題となる耐熱性、耐薬品性を大幅に改善することができた。

5. 参考文献

- [1] Rajoo and Wong, PC FAB, 3(2003), pp. 26-31 ほか
- [2] 木内、位地、エレクトロニクス実装学会誌, Vol.5, No.2 (2002), pp.212-217 ほか
- [3] 公開特許広報 特開 2002-194119 ほか

連絡先

〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32
三井化学(株) 機能材料研究所 回路材料グループ
TEL:0438-64-2327, FAX:0438-64-2355
廣田晃輔 志摩健二 飯山高志