

環境調和型材料の開発

渡邊 裕彦(わたなべ ひろひこ)

管野 敏之(かんの としゆき)

古川 雅晴(ふるかわ まさはる)

1 まえがき

欧州連合(EU)のWEEE指令「使用済み電気・電子機器に関する指令」による回収、リサイクルへの対応やRoHS指令「有害物質の使用禁止指令」による6物質(鉛、水銀、カドミウム、六価クロム、特定臭素系難燃剤2種)の電気・電子機器への使用禁止期日がそれぞれ2005年8月13日、2006年7月1日と決定した。鉛フリーはんだや樹脂加工品のノンハロゲン化への製品展開が急務となっている。

富士電機は、積極的に電子機器製品の環境調和型化へ取り組みを推進している。

本稿では、この規制に対応した材料開発の取組みのうち、成形樹脂用反応型ノンハロゲン難燃化技術の開発と、電子機器に使用されている鉛を使用しない、鉛フリーはんだ材料の開発の2テーマについて、その取組みと内容を紹介する。

2 成形樹脂用反応型ノンハロゲン難燃化技術の開発

2.1 背景

富士電機製品の樹脂加工品は、難燃グレードがUL94規格V-1以上の難燃性強化仕様が多くを占め、主にハロゲン系難燃剤や赤りん系を使用してきた。ハロゲン系難燃剤は、ダイオキシンなどが発生し環境に悪影響を与える。また、赤りんは危険ガスが発生し有害である。そこで、高い難燃グレードを有し、樹脂本来の特性と機能性を付与し、リサイクル性、コストなどを考慮した新材料開発が求められている。

2.2 従来剤と反応型ノンハロゲン難燃剤の特徴

反応型ノンハロゲン難燃化技術を開発し、環境に優しい機能性樹脂技術を製品に反映することで、環境規制への対応、熱硬化性樹脂成形品の熱可塑性樹脂代替、薄肉成形による小型・軽量化などを進めている。

現状のノンハロゲン系難燃剤は、樹脂中に多量に添加分散しなければならず、耐環境性を低下させ、本来の樹脂特性(機械的、熱的、電気的など)の悪化や表面への析出・分離などによる特性低下といったトラブルが発生する。

本開発の反応型難燃剤は、分子構造内にりん(P)、窒素(N)を含有し、さらに樹脂と反応基を末端に有した図1に示す基本骨格構造の難燃剤である。

これを樹脂中に添加し、成形加工後、熱・放射線照射により、図2に示すように樹脂分子内に付加し、網目構造を形成することで機能性を発現させる。これによりP・N元素が樹脂の燃焼現象を抑制し、網目構造が耐熱性・機械特性などの低下を防止し、表面への析出・分離現象を抑制す

図1 反応型難燃剤の基本骨格構造例

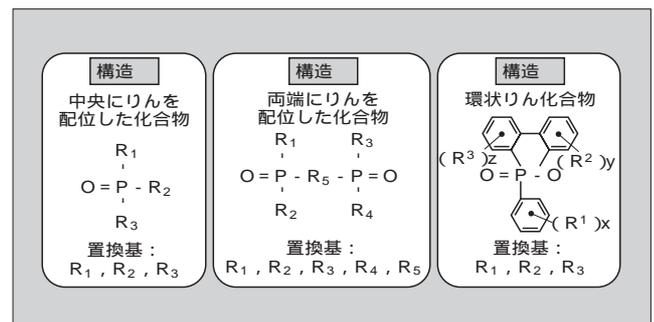
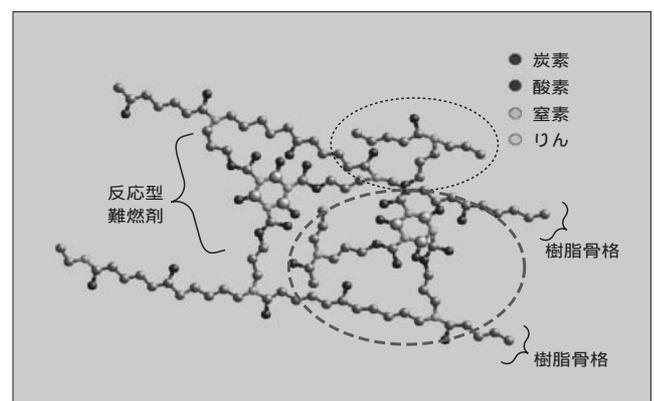


図2 反応型難燃剤と樹脂分子構造モデル



渡邊 裕彦

プリント配線板の実装技術、特に鉛フリーはんだの実装技術の研究に従事。現在、富士電機アドバンステクノロジー(株)生産技術研究所。溶接学会会員。



管野 敏之

有機・高分子材料と有機デバイス技術の開発に従事。現在、富士電機アドバンステクノロジー(株)生産技術研究所。高分子学会会員、応用物理学会会員、電気学会会員。



古川 雅晴

プラスチック成形加工技術の開発に従事。現在、富士電機アドバンステクノロジー(株)生産技術研究所。プラスチック成形加工学会会員。

る。

2.3 反応型難燃剤に対する要求特性

可燃物質，酸素，熱の存在下で燃焼現象が起こる。その際，熱の放射・伝達により樹脂が酸化分解・熔融分解し，発生・拡散した可燃性ガスと酸素とが反応して燃焼する。この繰返しにより，連鎖的に燃焼現象が進む。難燃化には，熱分解速度，熱分解生成物，気相反応，熱伝達などの制御が必要となり，P・N元素が分子内に存在すると炭化皮膜の形成と酸素遮断効果により，難燃性の制御効果を得られる。

難燃剤への要求特性は，難燃剤としての難燃効果はもとより，混練・成形時に分解・ガス化しない，樹脂との相溶性がよい，成形流動性がよい，反応性が高い，樹脂の燃焼時に分解することなどが要求される。

図3に製品化までのプロセスフローを示す。本難燃剤の構造開発においては，目的とする樹脂骨格内に反応性と難燃性を付加できる最適な分子構造を設計し，合成試作を進めている。さらに，最適な材料設計により配合・コンパウンド化を行い，成形加工条件を確立しながら加工品を作製し，その後，ラジカル重合反応（架橋）処理を施し樹脂を網目構造化している。各工程での樹脂の状態変化は，化学的，熱的，機械的な材料物性という観点から，分子構造同定，結合状態，熱分解温度，機械的強度などの分析評価を行っている。さらに難燃特性を評価し，難燃剤の分子構造・材料設計（組成）へフィードバックしながら開発を推

図3 製品化までのプロセス

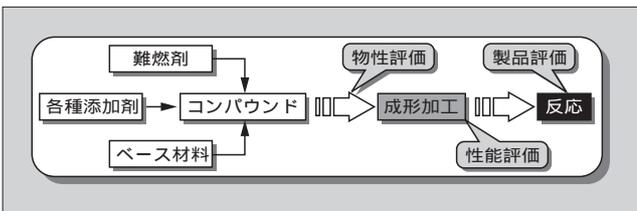
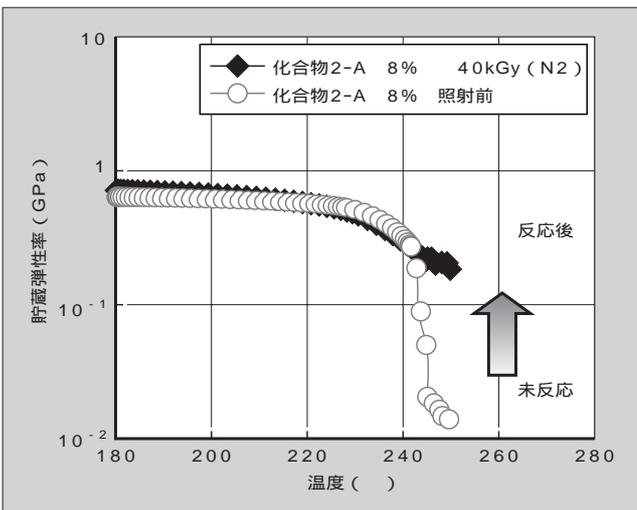


図4 架橋反応前後の貯蔵弾性率



進している。現在までに，製品化プロセス，および各工程で不可欠な要素技術を構築した。

2.4 反応型難燃剤を添加した成形品の貯蔵弾性率と温度依存性

図4に，「構造」タイプ反応型難燃剤を添加した成形品の貯蔵弾性率の温度依存性を示す。架橋反応前の貯蔵弾性率は250℃付近で融解・軟化現象が起こり，急激に低下するが，架橋反応後は低下が少なく，反応により網目構造化していることが分かる。

図5は，各構造における架橋反応前後の250℃での貯蔵弾性率を示している。構造の貯蔵弾性率は反応後に最も増加しており，分子の基本骨格と反応基の数や配位によって反応が異なることを示している。

2.5 反応型難燃剤の構造と難燃特性

図6に各構造と残炎時間の関係を示す。ベンゼン環を有する環状りん化合物「構造」は，他の構造に比較して難燃効果が高く，UL94規格V-2～V-1相当の難燃性を有することが分かった。また，「構造」の場合，熱分解温度が低く，混練・成形時のガス化により難燃剤の添加量が減少し，難燃性が低下した可能性がある。一方，反応性については，構造の場合，官能基の結合強度が弱く，架橋度が低下したと考えられる。

図5 250℃における貯蔵弾性率

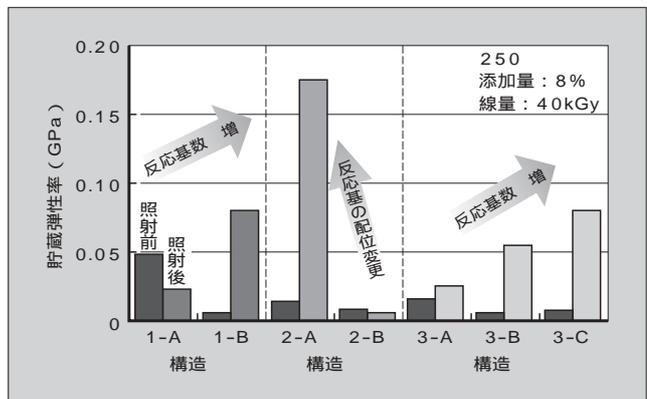
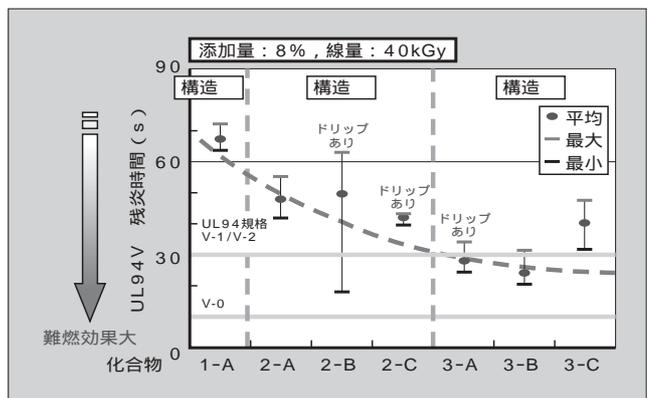


図6 難燃性の構造依存性



2.6 今後の成形材料技術の研究

反応型ノンハロゲン系難燃剤の開発を行い、反応による網目構造化で樹脂本来の機械特性・耐熱性を達成することができた。樹脂骨格の分子内に難燃特性を有する分子を導入することで難燃性を向上し、難燃効果に適した構造を見だし、UL94 規格 V-1 以上の難燃性を実現できる指針を構築した。今後は熱硬化性樹脂の代替、全社製品へのノンハロゲン難燃化技術の適用を進め、環境に配慮した製品作りに貢献する。

本技術は、材料の機能化への足掛かりとなり独自の材料開発として多くの分野に展開していきたい。

③ 鉛フリーはんだ材料の開発

富士電機が独自に開発した、5元系鉛フリーはんだ (SnAgCuNiGe) の特徴について紹介する。本はんだは、SnAgCu が主成分で、微量の Ni と Ge を含有することが特徴である。現在、国内、米国およびドイツで特許を取得している。

3.1 背景

産業用エレクトロニクス製品の特徴は、大電流製品や屋外の厳しい環境下で使用されることが多く、大容量から小容量の電子部品までさまざまな品種を採用している。さらには、ヘアチップもフリップチップ実装形態で基板上に混載実装される。このような背景の中、富士電機では多様な接合工法 (例えば、リフロー、フロー、水素還元無フラックスリフロー工法など) に適用可能で、加えて熱ひずみ変化や熱疲労に対する耐久性、はんだ接合部を介した熱伝導性 (放熱性) などのはんだ接合部性状の安定性を重視した鉛フリーはんだ材料を選定し、材料と製造プロセス技術の両面で開発を進めている。

3.2 従来はんだ材料と鉛フリーはんだの特徴

表 1 に、従来から使用されてきた Sn37Pb 共晶と、富士

表 1 SPとSACNGの代表特性

項目	Sn37Pb	Sn3.5Ag0.5CuNiGe
融点 (溶解, 凝固)	共晶合金 183 Snリッチで亜共晶 (-Sn初晶) Pbリッチで過共晶 (-Pb初晶)	亜共晶合金 217 ~ 221 -Snの過冷却発生 (条件により 20)
強度 0.2% / s (MPa)	38	42.0
伸び (%)	50	40
弾性率 (GPa)	27	50
線膨張係数 (ppm/)	21 ~ 24	22.3
熱伝導率 [W/(m · K)]	54	61
硬さ HV	15 ~ 20	15 ~ 23
表面張力 (mN) n = 10 平均	311 (n - 1 = 4.9)	325 (n - 1 = 11)

電機が開発した SnAgCu 系材料である Sn3.5Ag0.5CuNiGe はんだの代表基礎物性一覧を示す。これ以降、5元系はんだの Sn3.5Ag0.5CuNiGe はんだを SACNG, (社)電子情報技術産業協会 (JEITA) 推奨組成である Sn3.0Ag0.5Cu はんだを SAC, Sn37Pb 共晶はんだを SP と記す。SACNG を含む SnAgCu 系の鉛フリーはんだは、SP よりも機械的特性、信頼性が高い合金組成のはんだが幾つもあるが、SP 特性と大きく異なる点は、SP よりも融点が高く、弾性率、熱伝導率が高い、亜共晶合金である点だといえ、鉛フリーはんだの適用に際しては、物性値を把握し活用することが重要であると考えている。

3.3 機械特性のひずみ速度依存性

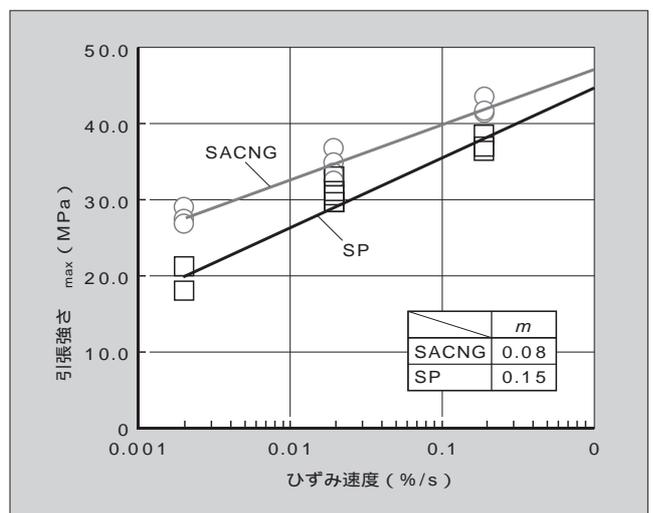
バルク試験片を用いた材料試験では、一般的に非常に速いひずみ速度にて材料間の比較試験を行う。しかし、製品の使用環境によるひずみ条件とは大きく異なる。図 7 に SACNG の引張強度のひずみ速度依存性を示す。また、材料間の比較としてひずみ速度感受性指数 m 値も併せて表記した。

図 7 から、SACNG はひずみ速度による変化が小さく、安定性が高いことが分かる。また、SnAgCu 系はんだの代表的な組成である SAC よりも、高温・長時間保持による強度低下が小さいことも確認している。

これは、図 8 : a) に示すように、SnAgCu 系はんだの組織は、Ag₃Sn と Cu₆Sn₅ の化合物が晶出し、Sn 初晶を取り巻くように Ag₃Sn/Sn 共晶組織が微細結晶として析出する分散析出強化型のはんだ組織であるのに対し、SACNG では図 8 : b) のように、その Sn 初晶と Ag₃Sn 共晶の晶出した結晶が、SAC よりも微細組織となっているため、先に述べた強度変化が小さく、安定性が高いことに寄与していると考えている。

また、SAC に対して本稿で述べる SACNG は Ag 添加量が多く、Ag 量による影響も大きいのが、はんだ接合における通常の冷却速度範囲では、初晶 Sn が晶出しそれを包むように Ag₃Sn/Sn 共晶がネットワークを形成する。Sn

図 7 引張強度のひずみ速度依存性



合金は過冷却しやすく核生成の不均一性により粗大な初晶 Sn が晶出するが、先に述べた SACNG の微細組織は、Ni/Ge が添加されていることにより核生成を助け、過冷却時の初晶 Sn の成長を抑止している効果も無視できないと考えている。

図 9 に、125 × 1,000 h 高温時効した組織の電界放出型走査オージェ電子分光装置によるマッピング像を示す。長時間製品使用時の劣化や高温発熱したときの劣化（以下、高温時効という）に対する感受性については、高温時効による析出物の成長を、晶出した結晶に Ni が分散していることで抑止していると推察する。

図 8 はんだ組成と組織

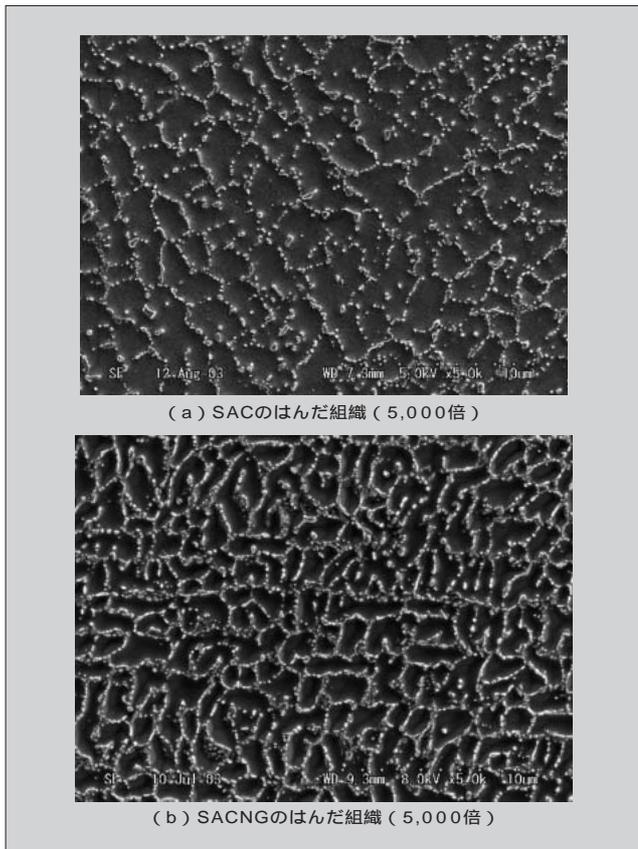
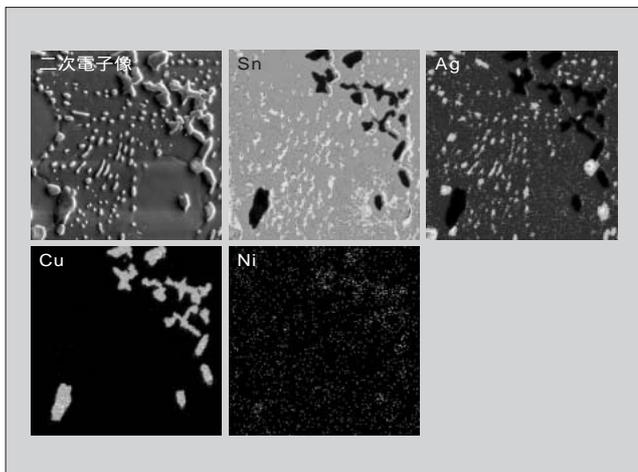


図 9 SACNG の FE-SAM によるマッピング像



3.4 めれ性

JIS Z 3198 に規定されているバルクウエッティングパランス試験法を用い、メニスカス曲線から各種鉛フリーはんだをのめれ性を求めた。図10に各種はんだの評価結果を示す。ここで、めれ力は $2/3 F_{max}$ 、ゼロクロスタイムはめれ曲線上の特徴点（ゼロクロス点）に到達するのに要した時間を示す。試験片には $10 \times 30 \times 0.3$ (mm) のりん脱酸銅 C1201P を用いた。本試験法は、供試する試験片の表面形態による値のばらつきが非常に大きいため、前処理として、脱脂、キリンス液による酸洗処理を行ったものを使用した。

また、図の横軸には試験に供した各種鉛フリーはんだの成分元素の頭文字をとり、Sn3.5Ag0.5CuNiGe を SACNG、Sn3.5Ag を SA、Sn3Ag2Bi を SAB、Sn3.0Ag0.5Cu を SAC、Sn0.75Cu を SC、Sn37Pb を SP と記した。

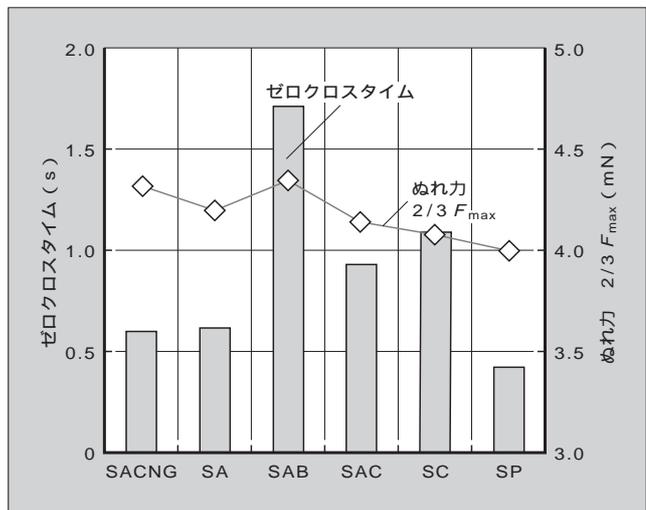
代表的な鉛フリーはんだは、いずれも SP に比べ、めれ時間が長く、めれ開始に要する時間が必要であることが分かる。SACNG のはんだ組成は、他の鉛フリーはんだに比べめれ時間（ゼロクロスタイム）が速いことが分かる。

3.5 今後の鉛フリーはんだ材料の研究

従来から使用してきた鉛含有はんだの SP は、製品の使用環境や発熱による熱応力などで発生するひずみを、自らが塑性変形することで緩和してきた。

今後は、弾性率が高く、熱ひずみ劣化の小さい SnAgCu 系はんだを採用するうえで、電子部品や基板など異種材料間の接合母材に対して応力が集中しひずみが発生することが懸念され、従来のはんだ接合形状の見直しや、はんだ接合された構造体の構造設計や製造プロセスに適應した物理物性の取得が、SACNG の製品適用展開に重要な技術課題であると考えている。

図 10 各種鉛フリーはんだのめれ性



4 あとがき

環境調和型材料の先行開発は、他社との優位性確保に大きく貢献する社会環境にある。金属、高分子、有機・無機材料など微量元素の添加が大きな効果をもたらす。今後も、大学、中立機関、素材・原料メーカーなどとの幅広い協業により、系全体の最適化を図り、環境に優しい製品の提供を進めていく所存である。

参考文献

- 1) 西沢仁ほか監修．難燃材料活用便覧——難燃化の課題と実際技術——．テクノネット社．2002-5.
- 2) 幕内恵三．ポリマーの放射線加工．ラバーダイジェスト社．2002-4.
- 3) Feng, W. et al. Radiation Physics and Chemistry. vol.63, 2002, p.494-496.
- 4) Suhartini, M. et al. Radiation Crosslinking of Poly (butylene succinate) in the Presence of Low Concentrations of Trimethyl Isocyanurate and Its Properties. Journal of Applied Polymer Science. vol.88, 2003, p.2238-2246.
- 5) 新エネルギー・産業技術総合開発機構委託業務成果報告書．環境負荷低減化に対応したはんだ接続に必要な試験方法等の標準化．日本溶接協会．2002-3.
- 6) 下田正義ほか．鉛フリーはんだの時効による強度および組織変化．Mate2003. 2003-2, p.325-330.
- 7) 山下満男ほか．鉛フリーはんだ材料における評価技術．富士時報．vol.73, no.9, 2000, p.488-492.
- 8) 出川公雄ほか．鉛フリーはんだ接合に及ぼす基板めっきの影響．Mate97. 1997.
- 9) 菅沼克昭．鉛フリーはんだ実装技術の基礎．大阪大学産業科学研究所．

解説 パッシブマトリックスとアクティブマトリックス

ディスプレイパネルの駆動方式はパッシブマトリックスとアクティブマトリックスの二つの方式に分類される。パッシブマトリックス方式では1行ずつ順次発光させるので、例えば100行の画素からなるディスプレイパネルの場合、ある画素が発光する時間は全体の1/100となる。したがって、例えばディスプレイパネル面の平均輝度を300 cd/m²とするには、画素の発光は100倍の30,000 cd/m²とする必要がある。有機ELを高輝度で発光させることは消費電力などの点で課題があり、この方式では駆動できるパネルの寸法などに限界がある。

一方、アクティブマトリックス方式では、各画素に

薄膜トランジスタ、もしくは薄膜ダイオードからなる制御回路が設けられており、これにより各画素はディスプレイパネルの行数にかかわらず発光を継続することができるので、ディスプレイパネル面の明るさと同程度の明るさで発光していればよい。したがってアクティブマトリックス方式は、パネルの寸法などで制限要素が少なく、現在多く用いられているカラー液晶ディスプレイパネルではこの方式が多く用いられている。この方式に用いられる薄膜トランジスタは現在、アモルファスシリコンやポリシリコンなどで作製されているが、低コスト化などの目的で有機電子材料の適用検討が進められている。



*本誌に記載されている会社名および製品名は、それぞれの会社が所有する
商標または登録商標である場合があります。