

特集 熱可塑性フィルムを用いる多層プリント基板とその材料リサイクルシステムの開発*

Thermoplastic Film Based Multilayer Printed Circuit Board and Corresponding Material Recycle System

近藤宏司 上村力也

Kouji KONDOU Rikiya KAMIMURA

Forming process and recycling process are experimentally considered on a multilayer PCB (Printed Circuit Board) with PEEK (Polyetheretherketone) based thermoplastic film. With confirmation of low-temperature compression formability, an original multilayer PCB forming process PALAP (PAtterned prepreg LAy-up Process) is developed. As uniform resin is used as its insulating material, such PCB is suitable for material recycling. Both heat filtration process and acid melting process are shown as applicable to recollect the resin material apart from the wiring Cu material. In comparison with virgin material, the recollected resin keeps almost equivalent thermal characteristics.

Key words : Thermoplastic resin, Printed circuit board, Material recycling

1. はじめに

電子製品の廃棄物の量は年々増加しており、この問題に対し特定家庭用機器再商品化法（通称：家電リサイクル法）が施行されるなど、電子製品に対するリサイクル技術の確立は非常に重要な課題となってきた。ほとんどすべての電子製品には、部品を実装したプリント基板が使用されており、情報通信技術の高度化にともなう機器の多機能化・小型軽量化の要求によって、多層で高密度なプリント基板の使用が急速に進んでいる。しかしプリント基板は電子製品の部材の中でも特にリサイクルが困難とされており、電子製品のリサイクルにおける課題となっている。

プリント基板は、エポキシ樹脂に代表される熱硬化性樹脂をガラス繊維に含浸させた絶縁材料と配線金属材料との混合物であり、加熱しても再溶融せず、有害ガスを発生するハロゲン系難燃剤が添加されている場合もあるので、安易に焼却処理することができない。この問題を材料リサイクルによって解決する目的で、プリント基板を粉碎したのち、金属を主とする部分と樹脂を主とする部分に分け比重や静電気を利用して選別し、前者を金属として回収し、後者は建設材料の充填材として再利用する検討がなされてきた。さらには熱硬化性樹脂を化学的に分解し、樹脂材料として再利用する検討も行われている。しかしコスト等の問題から実用化には至っていないのが現状である。

このような背景から我々は、熱可塑性樹脂の基板用部材を開発する試みとして、結晶性高分子であるポリ

エーテルエーテルケトン（PEEK）と非晶性高分子であるポリエーテルイミド（PEI）とのブレンド系フィルムの非晶 - 結晶転移を利用した部材について、実験的に利用可能性を検討した。

さらに、同部材を用いた多層基板の形成プロセスとして PALAP (PAtterned prepreg LAy-up Process) を新規に開発した。この基板を、樹脂と金属をそれぞれ主とする部分に分離して材料リサイクルを行うプロセスについて、実験的に成立性を確認した。

2. PEEK/PEI系フィルムを用いる多層基板用部材の検討

2.1 実験

熱可塑性樹脂のうち良好な相溶性を示す系として知られている、結晶性高分子のPEEKと非晶性高分子のPEIとのブレンド系フィルムの非晶 - 結晶転移を用いて、基板用部材の開発を試みた。

PEEK (VICTREX製, PEEK381G, T_g : 143 , T_m : 343)とPEI (GE製, Ultem1000, T_g : 216)の混合重量比を変え、Tダイを備えた押出機にて380 で溶融混合、キャスト冷却、フィルム化した。得られたフィルムの示差走査熱量 (DSC) 測定 (Fig.1) および動的粘弾性測定 (Fig.2) を行った。また粗面化銅箔 (厚み18 μ m) を用いて、熱プレスを行い剥離強度のプレス温度依存性 (Fig.3), さらには一括多層 (6層) 基板を作製し、走査型電子顕微鏡 (SEM) による断面観察 (Fig.4) を行った。なお、実際

* 2002年4月11日 原稿受理

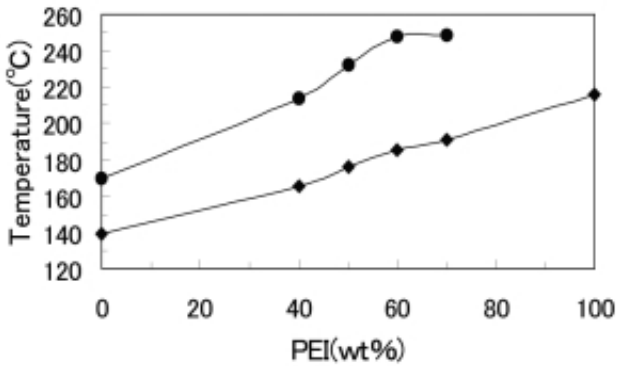


Fig.1 The glass transition and crystallized temperature as determined by DSC.



Fig.4 SEM of PCB for PEEK/PEI blends film: copper foil (18µm).

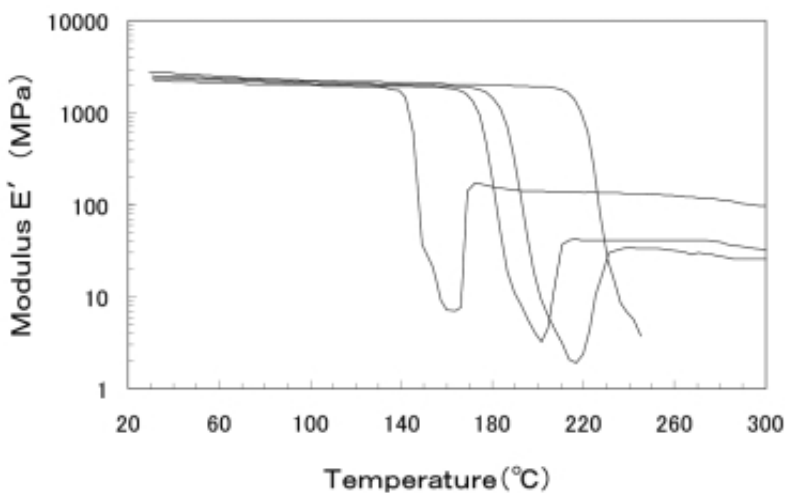


Fig.2 Dynamic viscoelasticity for PEEK/PEI blend films (amorphous).

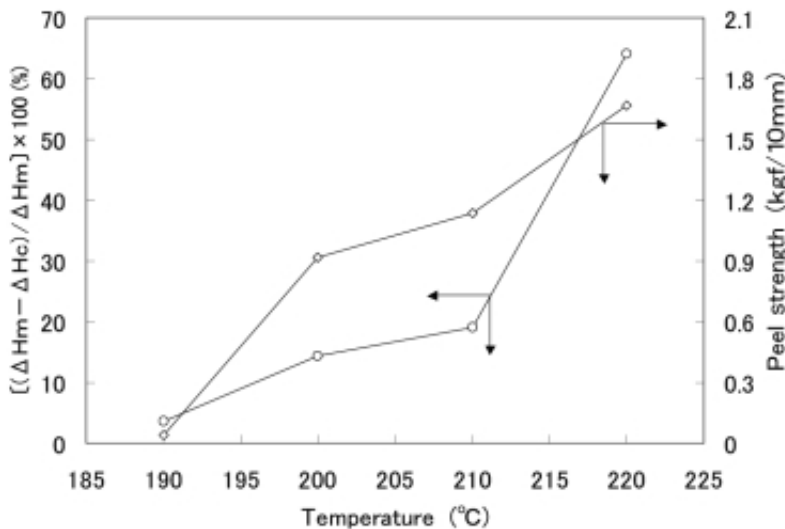


Fig.3 Crystallinity and peel strength dependence on press temperature.

の基板用フィルムとしては寸法安定性を向上させる目的からフィラーを混合することになるが、ここでは樹脂組成物の基本特性のみを示した。

2.2 結果と考察

得られたPEEK/PEI系フィルムは、単一のガラス転移温度 (T_g) を示し、相容性が良好なことが確認できる。またPEIの混合重量比が増加するに従い、昇温時のDSC測定における結晶化温度 (T_c) が高温側にシフトし、結晶化速度が低下することが分かる (Fig.1)。このことは動的粘弾性挙動にも現れる (Fig.2)。すなわち、非晶状態から測定したフィルムは、 T_g を越えた温度で一旦ゴム状弾性域まで弾性率が低下し、その後、測定過程での結晶化により弾性率の上昇が見られる (以下、非晶 - 結晶転移と呼ぶ)。

特に混合重量比が50/50前後のPEEK/PEI系フィルムは、PEEK単体フィルムよりも高い T_g を有し、かつこの非晶 - 結晶転移がゆるやかに起こることが分かる。

次にこのフィルムを多層基板用絶縁フィルムとして応用するために粗面化銅箔を用いて、熱プレス (時間: 10分間, 圧力: 30kgf/cm²) を行い、剥離強度および結晶化度 (ここでは $(H_m - H_c) / H_m$ を目安として使用する)

のプレス温度依存性を評価した (Fig.3). このグラフからフィルムの特C程度までの温度条件では、結晶化度の上昇を抑制しつつ、十分な剥離強度が得られ、Tcを越える温度条件では、フィルムの特晶化とともに、より強固な剥離強度が得られることが理解できる。さらに、一括多層 (6層) 基板 (最終的に結晶化させる) を作製し、SEMによる断面観察を行った (Fig.4)。回路の歪がなく、各層の回路の包埋性も良好であることが観察された。また、はんだ耐熱性についても別途評価した結果、良好であることが確認された。

以上のことから、PEEK/PEI系ブレンドフィルムの非晶 - 結晶転移を利用した熱融着および結晶化により、低温 (250 程度) プロセスでも多層基板を作製できる可能性が示された。

3 . PALAP基板を用いた基板リサイクルシステムの検討

3.1 PALAP基板の概要

前節の結果をふまえて当社で開発したPALAP (Patterned Prepreg Lay-up Process) 基板の特徴は以下の点にある。

- (1) ガラスクロス等を用いない均一な熱可塑性樹脂を絶縁材料とし、一括して多層積層成形が可能
- (2) 配線材料はCu箔、層間接続ビア材料がAgを主成分とする金属のみからなり、両者が金属拡散接合にて強固に接合するため、信頼性に優れる
- (3) 均一な熱可塑性樹脂を用いており、金属材料のみならず、樹脂材料を分離回収してリサイクルできる可能性がある

Fig.5にPALAP基板の製造工程略図を示す。

3.2 材料リサイクルのモデル

PALAP基板を樹脂と金属を主体とする部分に分離し、樹脂をリサイクルして再利用する方法を検討した。

実際に電子製品からプリント基板をリサイクルするには、まず実装基板を脱着し、さらに部品およびはんだを除去してプリント基板単独にする必要があるが、本研究では、プリント基板のリサイクル研究の第1ステップとして、部品およびはんだが除去されたプリント基板を想定して、基板端材から樹脂材料と金属を分離する方法を検討した。

分離方法は、熱可塑性樹脂であるという特徴を生かして、高温で樹脂を軟化させ樹脂のみをフィルタる過して分離する方法 (以下加熱ろ過と略記) と、粉碎した後、金属を酸溶解して樹脂と分離する方法 (以下粉碎酸溶解と略記) を検討した。リサイクル方法のモデル図と条件をFig.6に示す。(本検討の範囲を太字で表示)

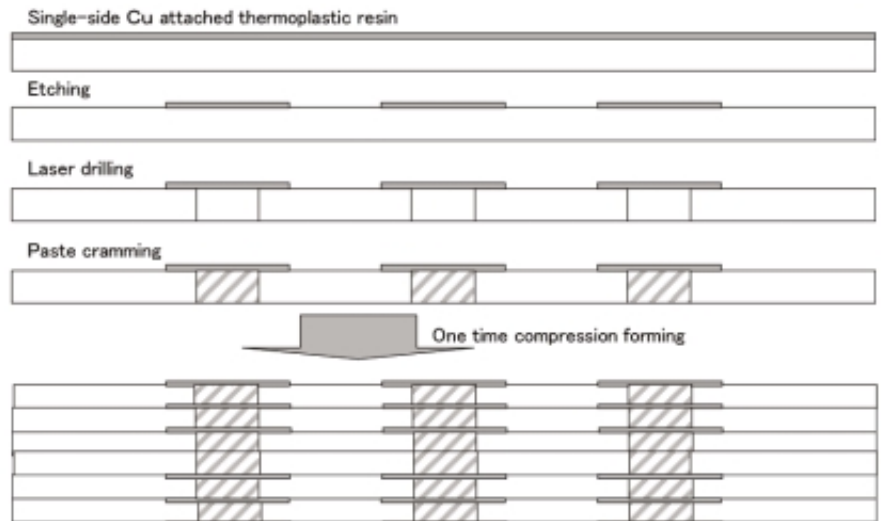


Fig.5 PALAP printed circuit board

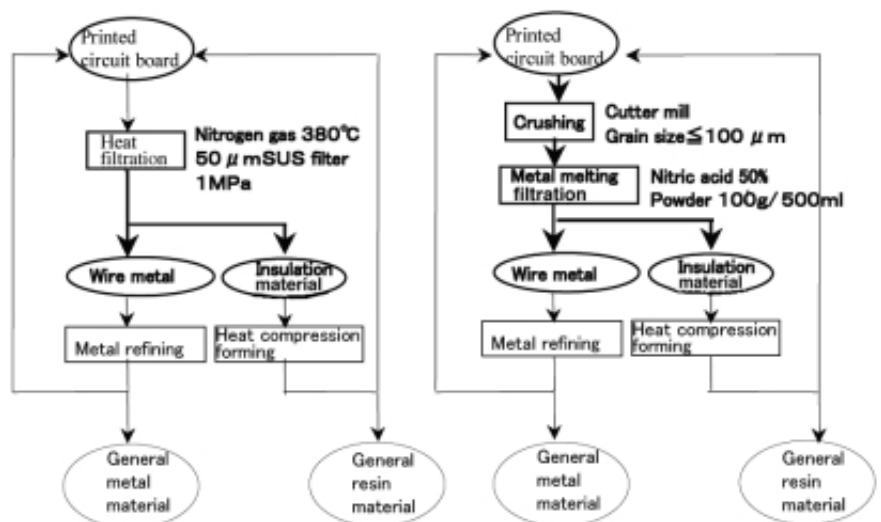


Fig.6 Material recycle flow

3.3 基板材料

リサイクル検討用プリント基板材料として、PALAP基板の端材を用いた。材料組成を下記に示す。

基材：三菱樹脂製IBUKI材

(無機フィラー充填PEEK系熱可塑性樹脂)

配線：Cu箔

ビア材：Agを主成分とする金属

3.4 評価方法

分離回収した樹脂材料につき以下の特性を評価して、基板材料としてのリサイクル性を検討した。

(1) 添加フィラー形態観察 (SEM)

(2) Cu残存量調査 (ICP)

(3) 灰分調査 (TGA)

保持温度：大気中700 120min保持

昇温速度：20 /min

(4) 熱的性質調査 (DSC)

測定温度：窒素中常温～400

昇温速度：10 /min

(5) 粘弾性測定

測定温度：-35～350

測定条件：1Hz, 引っ張り法

(6) 定性組成分析 (蛍光X線)

回収した樹脂の組成を蛍光X線分析法により測定。

3.5 実験結果と考察

(1) 添加フィラー形態観察 (SEM)

形態観察結果をFig.7に示す。フィラー材は、初期と同等の外観を呈しており、劣化は見られない。

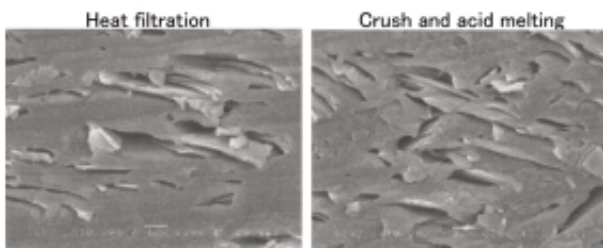


Fig.7 Condition of additive filler (SEM)

(2) Cu残存量調査

ICP発光分光分析にて残存Cu量を調査した結果、加熱ろ過法では50ppm以下で残存は認められなかったが、粉砕酸処理1回では500ppm Cuの残存が検出された。再度酸処理を実施した結果、50ppm以下となり、Cuを溶解するのに十分な量の酸溶液で処理することによりCuの残存を防止できることを確認した。

(3) 灰分調査 (TGA)

いずれの方法で回収した樹脂も使用した基板の灰分量は28～29%と回収前と同程度であり、添加した無機フィラーの減量等は認められない。

	Heat filtration	Crush and acid melting	Blank
Ash ratio	28.7%	29.7%	28.5%

(4) 熱的性質調査 (DSC)

結果を下表に示すが、加熱ろ過法、粉砕酸処理法いずれの方法で回収した樹脂も、初期の材料のT_g、T_mの値を示しており熱的な特性は維持されている。

	Heat filtration	Crush and acid melting	Blank
T _g	191℃	195℃	190℃
T _m	331℃	332℃	332℃

(5) 粘弾性測定結果

結果をFig.8に示す。加熱ろ過法、粉砕酸処理法いずれの方法で回収した樹脂も、初期の材料の粘弾性特性値と差は無く、樹脂粘弾性は回収後も維持されている。

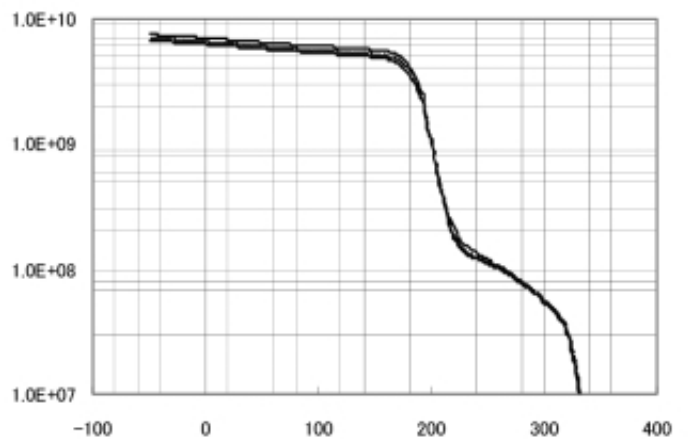


Fig.8 Temperature dependences of viscoelasticity

(6) 定性組成分析 (蛍光X線)

蛍光X線により定性分析を実施した。その結果、樹脂に添加されている無機フィラーのピークの他にFe、Zn等の金属成分が確認された。これらは樹脂を回収する際に不純物として混入したものと推察され、リサイクルする樹脂の清浄化、リサイクル工程

での異物混入防止の検討が今後必要となると考える。

	Heatf filtration	Crush and acid melting
Detected peak	F e、Z n、Z r	F e

(Peaks independent from inorganic filler element)

4. おわりに

PEEK/PEI系ブレンドフィルムの非晶 - 結晶転移を利用した熱融着および結晶化により、低温（ 250 程度）プロセスでも多層基板を作製できる可能性が示された。

その上で新規に開発したPALAP基板について、プリント基板樹脂材料のマテリアルリサイクル研究の第1ステップとして、加熱る過法、粉碎酸処理法の両方で回収した樹脂材料の特性を評価し、以下の知見を得た。

- (1) 加熱る過、粉碎酸処理いずれの方法でも、樹脂材料を配線材料であるCuとほぼ完全に分離可能である。
- (2) 分離回収した樹脂は、熱的には初期の樹脂材料とほぼ同等の特性が維持されており、基板材料として再利用できる可能性がある。

<参考文献>

- 1) 谷口浩一郎，高木潤，近藤宏司，野本薫：“PEEK/PEI系フィルムを用いた多層基板の開発”，高分子討論会予稿集2000年秋
- 2) 横山貞彦，位地正年：“プリント基板リサイクルシステム”，粉体と工業，Vol.31，No.8（1999）
- 3) 花井嶺郎，小島史夫，近藤宏司：“μレポート（パッケージ）”，NIKKEI MICRODEVICES，196，2001年12月号



<著 者>



近藤 宏司
(こんどう こうじ)
生産技術部
工学博士
PALAP事業プロ，生産技術の開発に従事



上村 力也
(かみむら りきや)
生産技術開発部
生産技術の開発に従事