

エポキシ樹脂封止材用赤燐難燃剤の基礎的検討 酸化亜鉛によるリンオキソ酸の固定化

NOTE

Fundamental Examination of Red Phosphorus Flame Retardant for Epoxy Resin Encapsulation

- Immobilization of Phosphorus Oxo Acids by Zinc Oxide -

木ノ瀬 豊^{*}, 井上 明紀, 西田 貴裕

Yutaka KINOSE^{*} Akinori INOUE and Takahiro NISHITA

1 緒 言

エポキシ樹脂は、電気・電子材料用途で広範囲に使用されている。電子材料用エポキシ樹脂には、高純度、耐熱性、耐湿性、接着性などの特性と共に、高い難燃性が要求されている。現在、エポキシ樹脂封止材は、臭素化エポキシ樹脂と三酸化アンチモンで材料の難燃化を図っているが、これらを燃焼した場合の有害ガスの発生や環境への負荷が問題視されてきており、環境にやさしい「グリーンコンパウンド」の開発が要望されている。

ハロゲンとアンチモンに代わる難燃材料として、リン化合物、窒素化合物、金属水酸化物、シリコン系材料などが検討されているが、性能や価格の面で一長一短があり、決定的な材料は出現していない。また、封止材中にシリカフィラーを90%以上用いて難燃剤を配合せずに難燃化を図る試みもあるが、封止材の流動性や成型性の面で難点があり、主流にはなっていない。

著者らは現在、合成樹脂の難燃剤として広範囲に使用されている赤燐を封止材の分野でも適用できるように検討を行い、赤燐の高度な粒子径制御と赤燐から溶出する各種リンオキソ酸の制御により、新しい難燃剤用赤燐化合物を開発、上市した。この材料は約2年前から販売を開始し現在に至っているが、封止材としての何らの不良問題も発生しておらず、巷間伝えられている封止材用難燃剤としての赤燐に対する信頼性の不安を払拭できるものと期待される。

本報では上記赤燐難燃剤に関する開発の経緯、「亜鉛化合物、特に酸化亜鉛を添加混合することによる各種リ

ンオキソ酸イオンの効果的な固定化」について報告する。

2 開発の経緯

2.1 リンオキソ酸の金属に対する溶解性の比較

赤燐を封止材の難燃剤として応用する場合に問題になるのは、金属、特にリードフレームの材料としての銅、そしてメッキ材料の銀に対する腐食・溶解の問題である。赤燐は空気中の湿分と反応してリンの各種オキソ酸を生成することが知られており、生成したオキソ酸による金属の腐食・溶解が起きる可能性が高い。そこで、本章ではリン酸(H_3PO_4)、亜リン酸(H_2PHO_3)、次亜リン酸(HPH_2O_2)について、銅と銀に対する溶解性の比較検討を行った。

【実験方法および結果】

濃度0.1 - 1 mol/Lに調製した H_3PO_4 、 H_2PHO_3 、 HPH_2O_2 の水溶液に、それぞれ銅と銀の金属片を入れ、80℃で20時間保持した後、水溶液中に溶出した銅および銀濃度をICP発光分析により測定した。結果をTable 1に示す。Table 1より、銀に対するリンオキソ酸の腐食性は $\text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_2\text{PHO}_3 \gg \text{HPH}_2\text{O}_2$ の順であり、 HPH_2O_2 (PH_2O_2^-)は腐食に寄与しないことが分かった。また、銅に対するリンオキソ酸の腐食性は $\text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_2\text{PHO}_3 \gg \text{HPH}_2\text{O}_2$ の順であり銀と同様、銅に対しても PH_2O_2^- はほとんど腐食に寄与しないことが判明した。リンオキソ酸に対する銀と銅の溶解性については銅の方がはるかに溶解しやすいことも分かった。

Table 1 Dissolution of Cu and Ag for H_3PO_4 , H_2PHO_3 , and HPH_2O_2

	Concentration of acid / mol L^{-1}	Cu / ppm	Ag / ppm
H_3PO_4	0.1	53	-
H_2PHO_3	0.1	45	-
HPH_2O_2	0.1	6	-
H_3PO_4	1.0	1,564	42
H_2PHO_3	1.0	1,571	13
HPH_2O_2	1.0	90	N.D.

2.2 水溶液中のリン酸イオンの固定化

2.1 よりリンオキソ酸中でオルトリン酸(H_3PO_4)による銀、銅の腐食性が高いことが分かった。そこで本章では、オルトリン酸イオン(PO_4^{3-})と難溶性化合物を形成する様々な試薬を添加し、どの添加剤がリン酸イオンの固定化に有効であるか検討した。

【実験方法および結果】

68 ppm の PO_4^{3-} 溶液を調製し、本溶液 90 g に対して固定化剤(CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, BaCO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, ZnO , Ca-A 型ゼオライト, Yb_2O_3 , Fe_2O_3)を 10 g を添加、攪拌した。80 の乾燥機中に 20 時間保持した後、固液分離して、液中の PO_4^{3-} 濃度をイオンクロマトグラフィーにより測定した。結果を Table 2 に示す。Table 2 から分かるように、 PO_4^{3-} 濃度は CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ZnO , Yb_2O_3 で N.D. となっており、これら添加剤が PO_4^{3-} の固定化に有効であることが判明した。

Table 2 Immobilization of PO_4^{3-} by various additives

Additive	Concentration of PO_4^{3-} / ppm
Blank	68.0
CaCO_3	N.D.
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	N.D.
BaCO_3	2.9
$\text{Al}(\text{OH})_3$	41.0
ZnO	N.D.
Ca-A type zeolite	39.2
Yb_2O_3	N.D.
Fe_2O_3	2.2

2.3 炭酸カルシウム、酸化亜鉛による溶出リン酸イオンの低減

2.2 で示したように、オルトリン酸イオン(PO_4^{3-})の固定化には Ca 塩, ZnO , Yb_2O_3 が有効である。この中で Yb_2O_3 は高価であり、また赤燐と接触させた場合に、赤燐の酸化分解への影響が不明であるため添加剤としての使用には困難が予想される。そこで本章では難燃剤用赤燐に炭酸カルシウム(CaCO_3)、酸化亜鉛(ZnO)を混合し赤燐からのリン酸イオンの溶出がどの程度抑制できるか検討した。

【実験方法および結果】

難燃剤用赤燐{日本化学工業(株)製 商品名:ヒシガード LP(フェノール樹脂被覆赤燐)}に CaCO_3 , ZnO をそれぞれ 10 - 30 % 混合した。この混合粉末 10 g を 90 mL のイオン交換水に加えて均一に攪拌した後、80 にて静置保持した。20 時間保持後、固液分離して液中の PO_4^{3-} 濃度をイオンクロマトグラフィーにより測定した。結果を Table 3 に示す。Table 3 から分かるように、 CaCO_3 , ZnO 無添加の Blank では 221 ppm の PO_4^{3-} が溶出しているのに対し、 CaCO_3 を混合した試料では混合量に伴った PO_4^{3-} 溶出量の減少が確認できる。しかし、混合量 40 % においても 54 ppm と高い PO_4^{3-} 溶出量を示しており、 CaCO_3 では PO_4^{3-} の固定化が不十分であることが判明した。一方、 ZnO 混合試料では混合量 10 % で溶出 PO_4^{3-} の完全な固定化が見られ、Zn 化合物による固定化が最も有効であることが分かった。尚、イオンクロマト分析結果からは、オルトリン酸イオン(PO_4^{3-})の他に、亜リン酸イオン(PHO_3^{2-})、次亜リン酸イオン(PH_2O_2^-)も検出されており、次実験からこれらの 3 種類のリン酸イオンについても分析することとした。

Table 3 Concentration of PO_4^{3-} in dissolution solution for Hishiguard* LP treated with CaCO_3 and ZnO

	CaCO_3 or ZnO / %	Concentration of PO_4^{3-} / ppm
Blank**	-	211
H.G. + CaCO_3	10	121
H.G. + CaCO_3	20	101
H.G. + CaCO_3	40	54
H.G. + ZnO	10	N.D.
H.G. + ZnO	20	N.D.
H.G. + ZnO	40	N.D.

*Hishiguard(H.G.): Red phosphorus flame retardant.

**H.G. only.

2.4 ヒシガード EL に亜鉛系化合物を混合した場合の溶出試験

2.3 では、難燃剤用赤燐のリン酸イオンの溶出を抑制するには亜鉛化合物が有効である可能性を見出した。本章では、難燃剤用赤燐に亜鉛化合物{ 炭酸亜鉛(ZnCO_3), 酸化亜鉛(ZnO)}を混合し、添加試料によるリンオキシ酸溶出量(リン酸、亜リン酸、次亜リン酸)の抑制、および封止剤用難燃剤としての有効性を評価した。

〔実験方法および結果〕

当社難燃剤用赤燐{ 日本化学工業(株)製 商品名: ヒシガード EL(無機物と有機物の二重被覆処理品)}に ZnCO_3 (正同化学(株)製), ZnO (堺化学(株)製)をそれぞれ 5 - 20 % 混合した。この混合粉末 8 g を 80 mL のイオン交換水に加えて均一に攪拌した後、80 にて静置保持した。20 時間保持後、固液分離して液中に溶出した各種イオン濃度、電気伝導度、pH 測定を行った。各種イオンの濃度測定にはイオンクロマトグラフを用いた。結果を Table 4 に示す。Table 4 から分かるように、

ZnCO_3 、 ZnO 混合試料はヒシガード EL 単独(Blank)よりも低い PO_4^{3-} 、 PHO_3^{2-} 溶出量を示しており、両者を難燃剤用赤燐に混合することによる PO_4^{3-} 、 PHO_3^{2-} の溶出抑制(固定化)効果を確認することができる。一方、 ZnCO_3 、 ZnO 混合試料の PH_2O_2^- 溶出量は Blank よりも若干高く、 Zn 化合物による PH_2O_2^- の固定化効果は発揮されていない。これは次亜リン酸亜鉛の溶解度が大きいことに起因しているものと推察される。しかしながら、 PH_2O_2^- は金属の腐食にほとんど影響を与えないことが判明しており(2.1), 実用上は全く問題無いと考えられる。

ZnCO_3 、 ZnO 混合試料による PO_4^{3-} 、 PHO_3^{2-} 抑制効果を比較すると両者でほとんど差異は見られない。しかし、電気伝導度は ZnCO_3 混合試料の方が ZnO 混合試料よりかなり高い値を示している。これは溶出液中に混在する SO_4^{2-} や Cl^- 濃度に起因するものである。 SO_4^{2-} 、 Cl^- は金属の腐食因子として知られており、IC 配線の腐食が起こる可能性が高いことから ZnO を難燃材用赤燐に混合することが最も適当であると思われる。

Table 4 Concentrations of phosphorus oxo acids, electric conductivity, and pH in dissolution solution for Hishiguard* EL treated with ZnO and ZnCO_3

	ZnO or ZnCO_3 / %	PO_4^{3-} / ppm	PHO_3^{2-} / ppm	PH_2O_2^- / ppm	Cl^- / ppm	SO_4^{2-} / ppm	E/C / $\mu\text{s cm}^{-1}$	pH
Blank**	-	101	166	82	8.4	22	134	3.4
H.G. + ZnCO_3	5	1.6	16	103	12	60	79	7.1
H.G. + ZnCO_3	10	0.7	12	121	16	108	103	7.5
H.G. + ZnCO_3	20	0.4	7.6	132	25	222	180	7.9
H.G. + ZnO	5	n.d.	28	100	7.7	16	38	6.8
H.G. + ZnO	10	n.d.	15	114	9.0	22	39	6.6
H.G. + ZnO	20	n.d.	2.5	123	8.4	2.2	39	6.3

*Hishiguard(H.G.): Red phosphorus flame retardant.

**H.G. only.

2.5 エポキシ樹脂成型品による溶出試験

2.4より難燃材用赤燐と亜鉛化合物、特に酸化亜鉛 (ZnO) を添加することでリンオキソ酸の溶出量を著しく抑制できることが判明した。本章では、難燃材用赤燐と亜鉛化合物{炭酸亜鉛 (ZnCO₃)、酸化亜鉛 (ZnO)}を混合した試料を用いてエポキシ樹脂成型品を作製し、本成型体におけるリンオキソ酸の溶出抑制効果を検討した。

【実験方法および結果】

エポキシ樹脂封止材の原料として、エポキシ樹脂 (油化シェル製 YX-4000H)、フェノール樹脂 (群栄化学製 PSM 4261)、トリフェニルホスフィン (北興化学製)、合成ワックス (クラリアント)、カーボンブラック (三菱化学)、球状シリカ (日本化学工業)、水酸化アルミニウム (住友化学)、そして2.4で調製した難燃剤用赤燐を用いた。配合を下記に示す。本組成物を熱ロール上 (85℃) で7分間混練した後、ロールより剥離、冷却、粉碎してエポキシ樹脂封止材を調製した。この封止材をトランスファー成型機にて、金型温度 170℃、成型樹脂圧 70 Kg/cm²、成型時間 120 秒の条件にて 13×63×3 mm の成型体を得た。この成型体を 180℃ で2時間、後硬化処理を行った。硬化処理後の成型体を 80 mL のイオン交換水中に入れ、150℃ で20時間保持した時の各種溶出イオン濃度、電気伝導度、pH を測定した。各種溶出イオン

の測定にはイオンクロマトグラフィーにより行った。尚、本章でのイオン溶出量は成型体 1g 当たりの溶出量として換算した。

<樹脂組成>	
エポキシ樹脂	: 100 部
フェノール樹脂	: 54 部
トリフェニルホスフィン	: 2 部
合成ワックス	: 3 部
カーボンブラック	: 1 部
球状シリカ	: 82 部
難燃剤用赤燐	: 1 部
水酸化アルミニウム	: 1 部

結果を Table 5 に示す。Table 5 から分かるように、ヒシガード EL (Blank) を使用した成型体と比較して、ZnCO₃、ZnO を混合した難燃剤用赤燐を使用した成型体は低い PO₄³⁻、PHO₃³⁻ 溶出量を示している。このことから難燃剤用赤燐に亜鉛化合物を混合することにより、エポキシ樹脂成型体においても充分なリンオキソ酸溶出抑制効果が発揮されることが分かる。また、両亜鉛化合物では ZnO を混合した試料の方が、ZnCO₃ を混合した試料よりも低い PO₄³⁻、PHO₃³⁻、電気伝導度を示しており、Zn 化合物として ZnO が適当であることが判明した。

Table 5 Concentrations of phosphorus oxo acids, electric conductivity, and pH in dissolution solution for epoxy resin molding containing Hishiguard* EL treated with ZnO and ZnCO₃

	ZnO or ZnCO ₃ / %	PO ₄ ³⁻ / ppm	PHO ₃ ²⁻ / ppm	PH ₂ O ₂ ⁻ / ppm	Cl ⁻ / ppm	SO ₄ ²⁻ / ppm	E/C / μs cm ⁻¹	pH
Blank**	-	326	186	7.0	2.8	4.8	128	3.4
H.G. + ZnCO ₃	5	288	165	6.5	0.7	3.0	116	3.5
H.G. + ZnCO ₃	10	227	108	7.9	0.5	1.6	98	3.6
H.G. + ZnCO ₃	20	210	106	9.1	2.3	4.3	88	3.6
H.G. + ZnO	5	167	86	11.0	5.9	2.6	77	3.6
H.G. + ZnO	10	101	61	10.2	0.9	1.1	50	3.9
H.G. + ZnO	20	82	41	12.0	0.6	0.9	41	4.0

*Hishiguard (H.G.): Red phosphorus flame retardant.
**H.G. only.

2.6 難燃性試験

2.5 よりヒシガード EL に酸化亜鉛 (ZnO) を添加することでリンオキソ酸溶出量を減少できる成型体の作製に成功した。本章では ZnO を添加した難燃剤用赤燐の難燃性評価試験結果について報告する。

〔実験方法および結果〕

2.5 と同様の組成で難燃材用赤燐 (ZnO 添加量 8.7 %) の添加量を変化させた (0 - 0.8 部) 封止材を調製してエポキシ樹脂成型体 (13 × 63 × 3 mm) を作製した。本成型体について難燃性試験 (UL - 94) を行い適切な添加量を決定した。尚，本試験では，各試料ともに綿を発火する flaming 粒は滴下しなかった。試験結果を Table 6 に示す。

Table 6 Fire retardant test for epoxy resin molding containing Hishiguard EL treated with ZnO							
Concentration of P / %	Flaming Time /sec						judgment
	First	Second	Third	Fourth	Fifth	Sum	
0	10 >	10 >	10 >	10 >	10 >	50 >	HB
0.3	5	7	8	10	15	45	V1
0.5	3	4	3	5	7	22	V0
0.8	0	0	5	3	7	15	V0

Table 6 から分かるように，封止材中の難燃剤用赤燐濃度が高くなるにつれて接炎後の flaming 時間 (秒) が短くなり，P 換算で 0.5 % 以上添加した場合に UL 94 による垂直燃焼試験で V0 が達成されることが判明した。

ることにより，熱水抽出試験で溶出する各種リンオキソ酸イオンを効果的に固定化できることが判明した。この知見を基にして，赤燐表面を酸化亜鉛とフェノール樹脂で同時被覆処理することから封止材に適用可能な赤燐難燃剤を開発した (特許出願中。商品名：ヒシガード EL - Z)。今後は自動車プラスチック，その他用途の難燃剤として，広く認知されるよう，検討を進めて行きたい。

3 結 論

赤燐難燃剤に亜鉛化合物，特に酸化亜鉛を添加混合す



著 者
氏名 木ノ瀬 豊*
Yutaka KINOSE*
所属 研究開発本部
研究開発部
第二グループ



著 者
氏名 井上 明紀
Akinori INOUE
所属 研究開発本部
研究開発部
第二グループ



著 者
氏名 西田 貴裕
Takahiro NISHITA
所属 研究開発本部
研究開発部
第二グループ