

エコ難燃メンブレンスイッチ

電子部品開発センタ 大森 喜和子*1・石井 崇裕*2・今井 隆之*1・唐沢 範之*1
羽賀 莊一*1
プリント回路事業部 川上 裕之*3
材料技術研究所 石田 克義*4
L T E C L t d. 腰原 優智
藤倉化成株式会社 渡邊 博明・高野 敦俊

Flame Retardant Membrane Switch with Eco Materials

K. Ohmori, T. Ishii, T. Imai, N. Karasawa, S. Haga, H. Kawakami,
K. Ishida, M. Koshihara, H. Watanabe & N. Takano

当社では、メンブレンスイッチ、およびメンブレンスイッチと機構部品とを複合化したメンブレンスイッチモジュールを製造、販売している。これらの製品はデジタルカメラやデジタルビデオカメラなどに使用されており、UL認定を要求される場合が多い。UL規格の燃焼試験に合格するため、これまでは軟質塩化ビニル系樹脂を回路にオーバーコートすることによりメンブレンスイッチを難燃化してきた。しかし近年環境負荷低減の要求が強くなり、不完全燃焼時にダイオキシンを発生する塩化ビニルおよびその他のハロゲン系化合物の使用規制は増加する傾向にある。本報では、ハロゲン系化合物を使わずに難燃化を実現し、従来の塩化ビニル系樹脂コーティングと同等の機械的特性、電気的特性を維持したエコ難燃メンブレンスイッチの開発に成功したので報告する。

We have been producing membrane switch modules which are combined membrane switches and other various kinds of mechanical parts. These products are used for digital cameras and digital video cameras, and they are required UL94 approval. In order to satisfy the flammability specified in UL94, the membrane switch has been made flame-resistant by over-coating of the softened polyvinyl chloride resin on the circuit. However, from the demand of the environmental load reduction in recent years, the usage of the polyvinyl chloride and other halogen compounds that generate dioxin at the time of incomplete combustion are tend to decrease. This paper reports we have succeeded in the development of the flame retardant membrane switch without halogen compounds, and maintained mechanical characteristic, electric characteristic which is equivalent to conventional vinyl chloride resin coating.

1. ま え が き

メンブレンスイッチ (Membrane Switch, 以下MBSWと記す) はPET (Polyethylene terephthalate) やPEN (Polyethylene naphthalate) といった薄いフィルム状の基材に、銀やカーボンといった導電インクなどをスクリーン印刷機で印刷、乾燥させるフルアディティブ法で回路形成する。また、通常、導電回路の上には回路の機械的保護および電気絶縁性付与のため、レジストインク (塩化ビニル, ポリエステル, エポキシ, ウレタン, シリ

コン等) を印刷、乾燥させることでコーティングしている。

MBSWは、その薄さ、軽さといった特徴からデジタルカメラ (以下DSCと記す)、デジタルビデオカメラ (以下DVCと記す)、ポータブルオーディオなどの小型電子機器に使用されることが多い。そのような用途では、最終製品のUL認定が要求されるので、MBSWもUL認定取得が必要となるケースが多い。MBSWの基材として用いられているPETフィルムは、酸素指数25と比較的燃えやすい樹脂フィルムである。一般的にULで規定される難燃性 (UL94) を満足するためには、難燃性のコーティングを施してMBSW全体の難燃性を向上させる必要がある¹⁾。これまでは軟質塩化ビニル (Polyvinyl chloride, 以下PVC

*1 プリント回路開発部

*2 プリント回路開発部グループ長

*3 機構部品技術部グループ長

*4 化学材料開発部

と記す)を非難燃PETフィルムの両面または片面にオーバークーティングすることにより、MBSW全体を難燃化し、UL94VTM-2のグレードで認定を受けていた。

PVCは難燃効果が高く、機械的特性、電気的特性、加工性などに優れる上、安価であることから汎用プラスチックとしてこれまで多用されてきた。しかしPVCは不完全燃焼時に発ガン性のあるダイオキシンを発生させる問題がある。また、可塑剤のフタル酸ジオクチル、安定剤の鉛化合物といった環境汚染物質も含まれている。このような理由からPVCを始めとする環境負荷物質は今後使用できなくなってくる。

われわれはPVCなどのハロゲン系化合物をはじめとした環境規制物質を一切含まないエコ難燃のレジストを開発し、それをMBSWにコーティングすることでUL94難燃性規格を満足させることができた。またMBSWとしての製品適応評価を行い、従来のPVC系レジストを使用した場合と同等の特性を有していることを確認した。このエコ難燃MBSWの開発について報告する。

2. メンブレンスイッチの難燃化

2.1 燃焼試験方法

UL94燃焼性の試験方法に準じて行う。基本的にはレジストプリント配線板と同じ試験であるが、MBSWのような薄いフレキシブル配線板の垂直燃焼の場合、バーナーの炎の勢いで同等の試験が困難であるため、VTM試験が行われ、これにパスすればUL94のV試験をパスしたものと同等とみなされる。VTMの試験では50mm x 200mmのサンプルを円筒状に丸めて垂直燃焼を行う。

2.2 メンブレンスイッチの構造

従来は、PVCを非難燃PETフィルムの両面または片面にコーティングすることにより、MBSW全体を難燃化していた。ここでPVCコーティング層は、MBSWへの難燃性の付与以外に、回路の保護、電気的絶縁性の付与といった機能をあわせもつ。本開発のポイントは、PVCにかわる環境負荷物質を含まない難燃コーティング層を実現することである。

MBSWには片面および両面配線板があり、片面のみ、または両面に回路の保護、絶縁層を設ける必要があるため、その両方の構造で燃焼試験に合格する必要がある。また、難燃コーティングが施されている面が片面のみの構造は、サンプルの丸め方がコーティング面を外巻きにした場合と内巻きにした場合の両方でVTM試験を行う。

2.3 高分子の燃焼と難燃化手法

定常状態の燃焼過程を図1に示す。(1)酸化反応場での燃焼反応、(2)輻射などによる伝熱と材料表面の加熱、(3)材料内部への伝熱、(4)材料中の分解反応場での揮発成分の生成、(5)揮発性燃焼ガスの材料中への拡散、(6)分解成生物の気相中の拡散と「直列」のサイクルからなる²⁾。従ってこれらの反応のどれかを抑制することで難燃化させることができる。

高分子材料の難燃化には、素材自身難燃性のものを

用いる手法、難燃剤を添加する手法等がある。素材自身の難燃化としては高分子骨格中に難燃性元素(Si, F, Cl, P等)を含ませておく、充填剤を添加して可燃性物質の割合を減らす、多環式構造や高架橋構造をとるといった方法が考えられる。図2に75µmPETフィルムの片面に3種類の樹脂を40µmコーティングしたMBSWの燃焼試験結果を示す。

従来用いられているPVCは燃焼時に発生するラジカル酸化反応を停止する効果があり、樹脂自体が自己消火性を有する。三酸化アンチモン等の助剤を添加することでさらに難燃効果を高めることができる。図2からも高い難燃性があることがわかる。シリコン樹脂は難燃機構がまだ明瞭に解明されていないが、架橋網目構造をもった固い炭化層を形成し、これが燃焼時の樹脂表面を覆い、外部からの熱を遮断、反射するとともに、酸素、可燃性ガスから隔離するためと考えられている³⁾。しかしPETにシリコン樹脂をコーティングした場合の燃焼試験合格率は、シリコン樹脂の難燃性にかかわらず、難燃効果がないポリエステル樹脂の場合と同等である。このように、コーティング材の難燃性とMBSWの燃焼試験の可否は必ずしも一致しないようである。

2.4 難燃剤と消火モード

本開発では、ベース樹脂としてPETとの密着性、可とう性、耐熱性の良いポリエステル樹脂を選定し、種々の難燃剤を添加する手法をとった。難燃剤の難燃機構は表1のように様々である⁴⁾。図3に75µmPETフィルムの片面に各種難燃剤を添加したポリエステル樹脂を40µmコーティングしたMBSWの燃焼試験結果を示す。

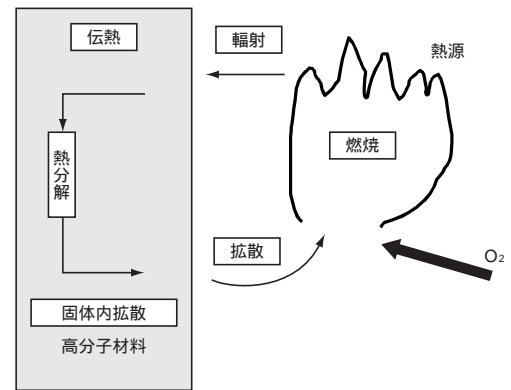


図1 燃焼における定常状態の6つの過程
Steady state of combustion



図2 各種樹脂をコーティングした場合の難燃性比較
Flame retardancy of several resins coating film

表 1 主な難燃剤とその効果
Main flame retardant and the effect

項 目	吸熱をとも なう脱水	炭化促進	酸素濃度 希釈	酸素遮断	燃焼反応 の停止	メカニズム	化合物	問題点
水和金属化合物						$2A(OH)_3$ $Al_2O_3+3H_2O \cdot$ 298kJ/mol	$A(OH)_3$, $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot$ $6H_2O$, $Mg(OH)_2$, マグネシウムカーボネート	
窒素化合物						NO, NO ₂ の発生	メラミン誘導体	
リン化合物						P化合物 P ₂ O ₅ メタリン酸 オルト リン酸(炭化層)	赤リン, リン酸エステル, ポリリン酸アンモニウム	絶縁特性(リン酸), 環境特性(PH ₃ ガス)
シリコン化合物						シリコンカーバイド の生成	シリコンエラストマー	絶縁特性
ハロゲン系化合物						HBr, HClの発生 ラジカルトラップ $R \cdot + Br \cdot \rightarrow R-Br$	臭素系化合物 塩素系化合物	環境特性 (ダイオキシン)
酸化アンチモン						Sb ₂ O ₃ SbBr ₃ ラジカルトラップ $H \cdot + SbX \cdot \rightarrow HX + Sb$	Sb ₂ O ₃	環境特性 (心臓障害)
ホウ素化合物						2H ₃ BO ₃ B ₂ O ₃ +3H ₂ O -	B ₂ O ₃ , 2ZnO · 3B ₂ O ₃ · 3.5H ₂ O, ホウ酸アンモニウム, メタホウ酸バリウム	環境特性 (規制物質外)
スズ化合物						SnO ₂ +4HCl SnCl ₄ +2H ₂ O	SnO ₂ , ZnSn(OH) ₆ , ZnSnO ₃	環境特性 (規制物質外)

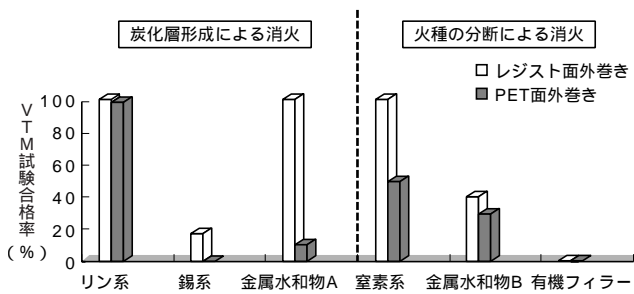


図 3 各種難燃剤の難燃性と消火モード
Flame retardancy of several flame retardant
and fire-extinguishing mode

図3より, VTM試験において, 難燃コーティング面を外巻きにした場合の合格率よりも, PET面を外巻きにした場合の合格率が低くなっていることがわかる。これは難燃コーティング面が内側になると外側の非難燃であるPETフィルムを伝わって炎が上昇し, サンプル全体が炎で覆われてしまうためである。また, 難燃剤により消火モードが異なり, これらから次のような仮説が考えられる。

金属水和物Aのような不燃の炭化層(Char)形成を促進させて消火する難燃剤の場合, 難燃コーティングがある内側に不燃の炭化層を作っても外側のPETが燃えてしまうため, これを消火させるには非常に多量の難燃剤が必要と予想される。また, 窒素化合物のような不燃ガス発生により燃焼反応を抑制させる難燃剤の場合, サンプルの燃焼スピードが遅くなると同時に, 燃焼反応部からの輻射および対流により, 燃焼反応部よりやや上に離れた部分でも基材であるPETの融点(264℃)を十分に超え得る。その部分でPETが溶融し, 上と下(燃焼反応部)

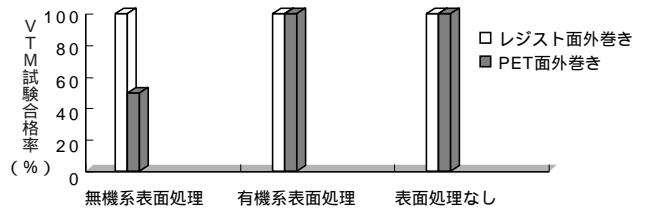


図 4 窒素系難燃剤の表面処理と難燃性
Surface treatment of a nitrogen flame retardant
and flame retardancy

への分断(火種の分断)が起きる。これにより消火する。PETと難燃コーティング層との加熱時の挙動の差によるカールが発生するなど, 現象は複雑であるが, 炭化が早く起こりすぎる難燃コーティングでは火種の分断が起こりにくいようである。火種の分断により消火する場合, 時により火種がドリップするため燃焼グレードはVTM-2となる。燃焼スピードを緩和しつつ, 炭化スピードを適度に制御することで, 接炎面にかかわらず消火させることが可能と考えられる。以下に, この窒素化合物の配合量および表面処理の最適化によりこの問題解決を検討した。

なお, リン系難燃剤に関しては高い難燃性を示しているが, 予備検討の結果, 吸湿性が高く絶縁抵抗が低下しやすいため候補から外した。

2.5 窒素系難燃剤の表面処理

図4より同じ窒素系難燃剤でも難燃剤の表面処理方法により燃焼試験の合格率が異なることがわかる。シリカによる表面処理品は燃焼時に炭化層を形成しやすく, PET面外巻きになると, 図3で検討したほかの難燃剤に類似した消火モードとなる。無機物の濃度が増えることで造殻

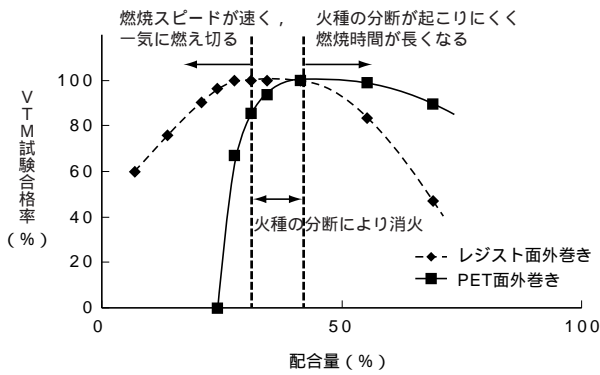


図5 窒素系難燃剤配合量と難燃性

Flame retardancy of amount of a nitrogen flame retardant

傾向が出やすいものと思われる．この結果と後で述べる絶縁特性から表面処理無しを選定した．

2.6 窒素系難燃剤の配合量と難燃性

窒素系難燃剤の配合量と難燃性の関係は図5のようになる．これより難燃剤は配合量が少ないと炎の勢いが強く、燃焼スピードが速いため一気に燃えきってしまう．しかし配合量が多すぎると、難燃剤から発生する不燃ガスの影響により燃焼反応が緩やかになりすぎ、輻射、対流によるPETの加熱が酸化反応場近傍でしか起こらなくなってしまったため、PETの熔融 火種の分断が起きにくくなる．その結果燃焼時間が長くなり、不合格となる場合がある．よって難燃剤には適正配合量があり、多すぎても少なくとも合格することはできないと考えられる．

以上述べたように、ポリエステル樹脂をベースとし、窒素系難燃剤を配合したコーティング剤（エコ難燃レジストインク）の基本コンセプトを確立した．

3. エコ難燃MBSWの性能

3.1 難燃剤と絶縁特性

エコ難燃レジストインクを実製品であるエコ難燃MBSWに適用するための各種検討について述べ、得られたエコ難燃MBSWの性能を紹介する．

エコ難燃レジストインクをL/S=0.4/0.2mmの櫛歯回路（導体は銀）にコーティングしたものと、レジスト層40 μmを銀回路の間に挟んだジャンパ回路の2種テストパターンを用いてマイグレーション試験（60 95%R.H.印加電圧5V）を行った．結果を表2に示す．

有機系、無機系2種類の表面処理を検討したが、ともに表面処理のないものよりも絶縁抵抗の低下が大きかった．表面処理剤は樹脂との相溶性を高める効果があるが、表面に付着した処理剤の水酸基が過剰であり、これによる吸湿が大きく影響していると思われる．この結果および2.5に述べた難燃性の結果から、表面処理無しの窒素系難燃剤を選定した．

3.2 レジストインクの印刷性

エコ難燃レジストインクは、難燃性確保のためベース樹脂に対してやや多くの難燃剤を含んでいる．このため通常のインクより揺変（チクソ）性が高く、スクリーン

表2 表面処理の異なる窒素系難燃剤配合品のマイグレーション試験結果

Migration test result of the nitrogen compound with different surface treatment ()

項目		無機系表面処理	有機系表面処理	表面処理なし
櫛歯回路	初期	1.5×10^{12}	2.0×10^{12}	1.5×10^{12}
	試験後	4.0×10^{11}	1.5×10^{11}	3.0×10^{11}
ジャンパ回路	初期	4.5×10^{12}	4.0×10^{12}	3.8×10^{12}
	試験後	6.0×10^9	2.0×10^9	2.0×10^{11}

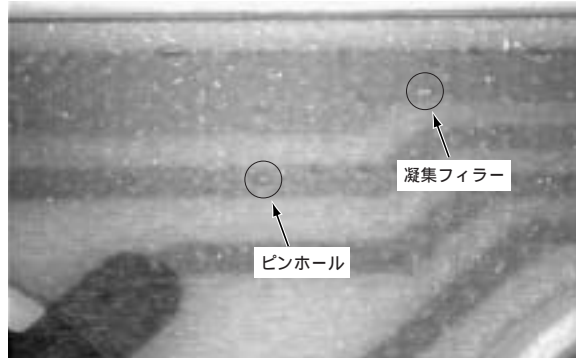


図6 印刷塗膜表面状態

Surface condition of printed membrane

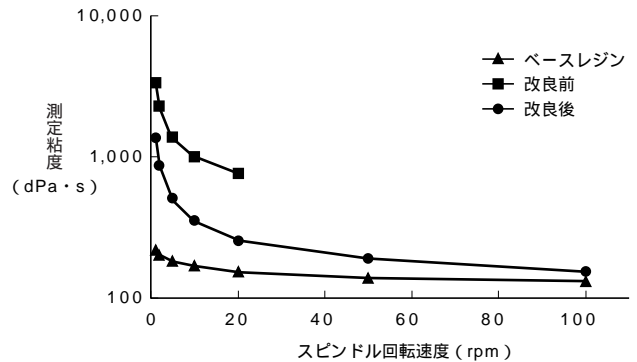


図7 インク粘度のせん断速度依存性

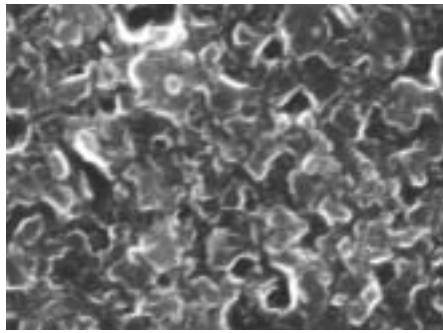
Shearing velocity dependency of ink viscosity

印刷の条件によっては、図6のように、印刷時に気泡、膜厚ムラ等を発生し、回路の電気特性に悪影響を及ぼす．また、難燃剤同士の凝集も発生する．

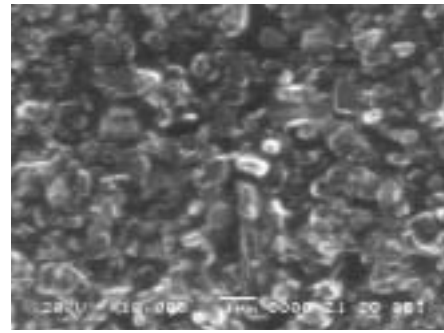
そこで少量で効果のある新規開発分散剤を添加して、難燃剤の凝集を防ぐとともにスクリーン印刷に適したレオロジ特性を有するインクに改良した（図7）．分散剤添加により難燃剤同士の凝集が分散され、樹脂との不連続な界面が少なくなっていることがいえる（図8）．その結果、気泡、膜厚ムラがなくなり良好な回路保護性能、電気絶縁性能を得ることができた．

3.3 ベース樹脂の設計と耐屈曲特性

特に、DVC、DSCなどの小型電子機器用MBSWには、繰り返し屈曲、屈曲保持により導電回路の抵抗値が変化しないことが要求される．小型電子機器では、R=0.5mmの曲率半径での屈曲状態で使用される例も多く、その場合レジスト最外層は10%程度の伸張率となる．通常樹脂



(a) 分散剤添加前



(b) 分散剤添加後

図8 分散剤添加前後の窒素系難燃剤と樹脂の界面の様子

Boundary surface between nitrogen flame retardant and resin of before and after adding dispersant

表3 引張特性
Tensile characteristic

項目	破断伸び率 (%)	破断強度 (MPa)
ベースレジジン	300 ~ 320	10
開発品 (単独Tg)	3 ~ 5	2.0
改良品 (Tgアロイ)	50 ~ 60	4.9

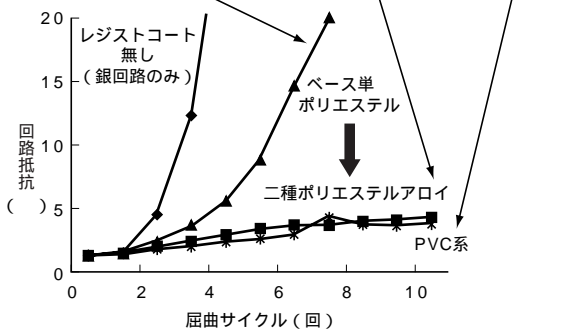


図9 繰り返し屈曲試験による回路抵抗値の変化と10サイクル後の回路断面写真

Change of the circuit resistance value of repeatedly inflection test and section photographs after 10 cycles inflection

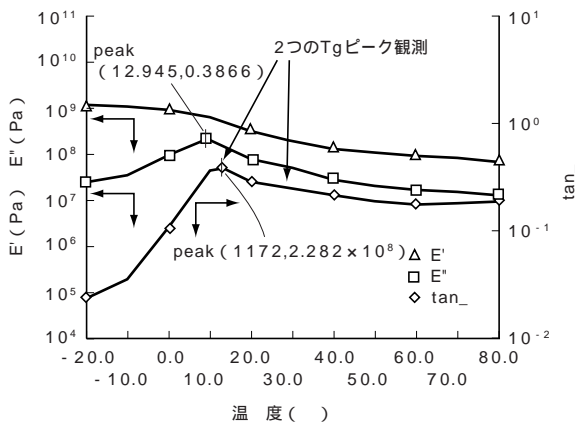


図10 動的粘弾性グラフ
Dynamic viscoelasticity

に対しフィラー含有量が多くなるほど、材料の機械的強度は落ちる。表3にレジスト塗膜40 μ mの引張特性データを示す。ベース樹脂が300~320%に対して開発品は伸張率が3~5%と、伸びのない脆い材料となっており、そのまま使うと塗膜の割れ、回路の断線を引き起こす。そこでベース樹脂より低いガラス転移点 (glass transition temperature, 以下Tg) のポリエステルをブレンドし、2種類のTgを有するポリエステルのアロイ構造にすることで樹脂の伸張率および強度を向上させた。

銀回路に各種レジストをコーティングしたものを、回路を外側内側往復に曲率半径R=0mmにて屈曲した時の回路抵抗値変化を調べた。図9は各サイクルでの回路外曲げ状態の回路抵抗値を示している。繰り返し屈曲による疲労を加速的に調べるため、実際の製品使用条件より厳しい試験となっている。単一ポリエステルをベース樹脂とするレジストは2サイクル程で抵抗値が急上昇している。屈曲部断面写真より、銀回路とレジストの割れが生じている。伸張率を改良した2種のポリエステルのアロイをベース樹脂とするレジストは、屈曲に対してレジスト塗膜が追従し回路を保護コートする役割が果たせている。抵抗値上昇も従来のPVC系レジストと同等のレベルにまでなっている。

ここで2種のポリエステルは完全相溶しない海島構造となる設計をしている。低Tg成分の柔軟性、高Tg成分の耐熱性、硬度、ブロッキング、絶縁性といった両方の特性を最適ブレンドによってうまく出現させるためである。動的粘弾性のデータを図10に示す。これよりわずかだが2つのTgピークが観測されており、2種の特性が出現していることが予測される。

3.4 エコ難燃メンブレンスイッチの特性と応用例

エコ難燃MBSWの基本特性を表4にまとめた。また、エコ難燃MBSWの設計例を図11および表5に示す。

当社では、抵抗、コンデンサチップやICを実装したMBSW、透明タッチパネルと接続、複合化したMBSWを製造している (図11)。また、MBSWは安価で可とう性に優れている上、抵抗素子や接点などの機能性素子をスクリーン印刷技術により容易に形成できるなど機能設計の応用度が高い。さらに近年になって、スイッチ、ポリユ

表4 エコ難燃MBSWの基本特性

Properties of flame retardant resist with eco materials

項目	実施方法	エコ難燃レジスト	従来PVC系レジスト
難燃性	UL	UL94 VTM-2	UL94 VTM-2
	環境負荷物質	環境負荷物質を含まない	ハロゲン, DOP, 鉛
印刷性	作業性, 外観	良	良
塗膜特性	密着性 (クロスカット)	100/100	100/100
	硬度 (鉛筆硬度)	F	F
電気的特性	絶縁特性 (60, 95%RH, 印加電圧DC 5V x 240h)	1.00 x 10 ⁹ 以上	1.00 x 10 ⁹ 以上
機械的特性	屈曲性 (曲率半径R = 0で繰り返し屈曲)	10サイクル後の回路抵抗値変化 +3 以下	10サイクル後の回路抵抗値変化 +3 以下
耐環境特性	耐熱 (80 x 240h)	すべての環境試験において上記塗膜特性, 機械的特性に変化無し	
	耐寒 (-30 x 240h)		
	耐湿熱 (60, 95% RH x 240h)		
	耐ヒートショック (-30 x 30min, 80 x 30minを1サイクルとして連続20サイクル)		

表5 エコ難燃MBSWの設計例

Properties of flame retardant MBSW with eco materials

項目	仕様, 性能
長期屈曲保持	曲率半径R = 0mm屈曲放置
微細回路	線間0.1mm 表4の絶縁特性試験による
ジャンパ回路	レジスト層40μm 表4の絶縁特性試験による
印刷抵抗素子	100 ~ 500 k (±30%)
印刷摺動抵抗素子	100 ~ 100 k (±30%)
MD実装	50万回打鍵後導通確認
部品実装	エポキシ系接着剤および封止剤による実装構造適用可能 ⁵⁾
保護テープ, 粘着剤	アクリル系粘着剤適用可能
ホットメルト剤	ポリエステル系粘着剤適用可能
筐体など機構部品との接触	ABS, POM, SUS適用可能

ーム, 筐体などの機構部品とMBSWを複合化する要求が強まっている。従来のPVC系レジストから新規に開発したエコ難燃レジストに切り替えるに当たって, MBSWおよびMBSWモジュールとしての特性を表5に示す。

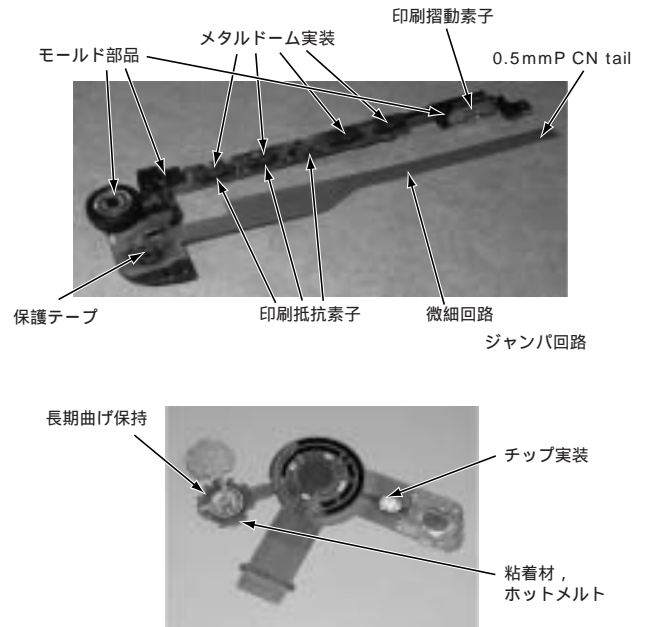


図11 MBSWモジュール適用例
Application example of a MBSW module

エコ難燃MBSWは従来のPVCを使用したMBSWとの置き換えが可能であり, MBSWモジュール製品への適応にも何ら問題は無い。

4.むすび

当社では, ハロゲン系化合物をはじめとする環境負荷物質を一切含まないエコ難燃MBSWを開発した。エコ難燃MBSWは従来のPVCを使用したMBSWと同等の性能を有する。すでに電子機器用に一部採用されているが, 今後さらに拡販してゆく予定である。

参考文献

- 1) 今井ほか: メンブレンスイッチモジュール, フジクラ技報, 第104号, p.45, 2003
- 2) 武田ほか: ノンハロゲン系難燃材料による難燃化技術, 初版, pp.9-10, 2001, (株)エヌ・ティー・エス
- 3) 西沢仁: 高分子材料難燃化技術の新展開, 初版, pp.89-90, 1998, (株)ピーケイシー
- 4) 中村ほか: 半導体封止材料用のハロゲン・アンチモンフリー難燃剤, 松下電工技報, p.20, Aug.2001
- 5) 元木ほか: 実装メンブレンスイッチ, フジクラ技報, 第99号, p.43, 2000