



ハロゲンフリー銅張積層板試験方法

TEST METHOD FOR HALOGEN-FREE MATERIALS

JPCA-ES01 -2003

社団法人 日本プリント回路工業会
JAPAN PRINTED CIRCUIT ASSOCIATION

まえがき

環境対応材料として、難燃剤にハロゲン系化合物を添加しないハロゲンフリー銅張積層板が開発され、その需要が拡大している。(社)日本プリント回路工業会では、平成 11 年 11 月に、銅張積層板に含まれる塩素、臭素の含有率測定方法の一例と、ハロゲンフリー銅張積層板としての定義を定めた JPCA-ES01 (ハロゲンフリー銅張積層板試験方法)を作成し周知を図ってきた。また同時に、IEC (国際電気標準会議) へも提案し、国際規格としても審議が進められている。

その JPCA-ES01 も制定から 3 年を経て、関係各方面より意見が寄せられた。そのため、今回、住ベテクノリサーチ(株)の協力を得て試験方法の見直しを行い、規格を改正する事とした。

なお、今後も、前述の通りこの方法が唯一のものではないので、巻末の意見書にて、関係諸氏の意見を寄せられたい。

(社)日本プリント回路工業会
プリント配線板規格部会／基板材料 SC

Preface

Halogen free board materials have been developed and introduced to the industry as environment friendly materials. JPCA has developed specifications of some halogen free materials for the benefit of the industry. A test method to measure halogen content in board materials, JPCA-ES01, in this series was issued in November 1999. This document was also proposed to IEC as an international standard and accepted as a work item of IEC/TC91. It will be published in very near future.

Three years have passed since the publication of this document and various comments have been made to JPCA-ES01 from users of this document. JPCA decided to revise this document with the assistance of Sumibe Techno Research Corp. The test method described in this document is certainly not the only method to measure halogen content in a material. We should like to appreciate to receive comments from those who use this document using the comment form attached at the end for further improvement of this document.

JPCA PWB Standards Committee
Base Materials Sub-Committee

プリント配線板規格部会 基板材料 Sub Committee

(順不同・敬称略)

部 会 長	井口 文樹	三菱ガス化学(株)
副部会長	池田 謙一	日立化成工業(株)
委 員	塩田 宏史	利昌工業(株)
〃	西口 賢治	利昌工業(株)
〃	原田 章治	ニッカン工業(株)
〃	牧野 博文	ソニーケミカル(株)
〃	松元 剛	住友ベークライト(株)
〃	翠簾屋 一郎	新神戸電機(株)
〃	米本 神夫	松下電工(株)
事 務 局	栗原 正英	(社)日本プリント回路工業会
〃	柴田 明一	(社)日本プリント回路工業会
〃	小幡 高史	(社)日本プリント回路工業会

CCL Sub Committee

Chairman	Fumiki Iguchi	Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.
Vice-Chairman	Ken-ichi Ikeda	Hitachi Chemical Co., Ltd.
	Hiroshi Shioda	Risho Kogyo Co., Ltd.
	Kenji Nishiguchi	Risho Kogyo Co., Ltd.
	Shoji Harada	Nikkan Industries Co., Ltd.
	Hirofumi Makino	Sony Chemicals Corporation
	Tsuyoshi Matsumoto	Sumitomo Bakelite Co., Ltd.
	Ichiro Misuya	Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.
	Tatsuo Yonemoto	Matsushita Electric Works, Ltd.
	Masahide Kurihara	Japan Printed Circuit Association
	Akikazu Shibata	Japan Printed Circuit Association
	Takafumi Obata	Japan Printed Circuit Association

制定・改正：改正：平成 15 年 8 月

作 成 者：社団法人 日本プリント回路工業会 (会長 児嶋 雄二)

この規格についてのご意見又はご質問は、(社)日本プリント回路工業会 (〒167-0042 東京都杉並区西荻北 3-12-2 回路会館 2 階) Tel 03-5310-2020, Fax 03-5310-2021, e-mail: std@jpccanet.or.jp へ連絡してください。

目 次

1.	目的	1
2.	適用範囲	1
3.	分析方法	1
3.1	試料	1
3.2	装置及び器具	1
3.3	試薬類	2
3.4	試験片の作製	2
3.5	検液の調製	3
3.6	検出及び定量	4
3.7	ハロゲン含有率の算出	4
【参考】	ハロゲンフリー材の定義	5

CONTENTS

1.	SCOPE	7
2.	PURPOSE	7
3.	ANALYSIS METHOD	7
3.1	Test specimens	7
3.2	Test devices	7
3.3	Reagents	8
3.4	Preparation of test specimens	8
3.5	Preparation of test solution	9
3.6	Measurement of halogen ions and quantitative analysis	10
3.7	Calculation of halogen content	10
	Informative Annex: Definition of "Halogen-free"	11

JPCA 規格

JPCA-ES01

ハロゲンフリー銅張積層板試験方法

TEST METHOD FOR HALOGEN-FREE MATERIALS

- 目的** この分析方法の規格は、有機系銅張積層板中の塩素、臭素の含有量を定量することにより、ハロゲンフリー材か否かの判定を行うことを目的とする。
- 適用範囲** 有機系銅張積層板及びそれを構成する材料に適用する。但し、銅（銅はく及び銅めっき）は除かれた状態のものを対象とする。
- 分析方法** フラスコ燃焼処理イオンクロマトグラフ法を用いる。

3.1 試料 試験片を採取するための試料には、リジッド材、又はフレキ材を用いることとし、表 3.1、表 3.2 に示した加工寸法、必要数を用意する。

試料に銅（銅はく及び銅めっき）が付いている場合は、あらかじめ銅（銅はく及び銅めっき）を除去する。除去の方法はエッチング又は機械的なはく離のどちらでも良いが、エッチング液成分の試料への染み込みを考慮し、機械的なはく離が好ましい。

除去後は水洗を十分に行う。

表 3.1 リジッド材の加工寸法と必要数

加工寸法 (mm)	必要数 (枚)
50×50 以上	1 以上

表 3.2 フレキ材の加工寸法と必要数

加工寸法 (mm)	必要数 (枚)
100×100 以上	1 以上

3.2 装置及び器具

- ① イオンクロマトグラフ（10 μ g/l の塩素、臭素が検出、定量できるもの。）
- ② 電子天秤（感量 0.1mg のもの。）
- ③ ニッパー、ナイフ、ピンセット、ビニール手袋、ガーゼ等
- ④ 定量用ろ紙（3mm×100mm 程度の短冊状で、試験片に巻き付けて導火線とする。）
- ⑤ 図 3.1 に示すような燃焼フラスコ（A：内容 500 ml）（又は相当品）と、B 部のような白金製のバスケットを硬質ガラス製の共栓（C 部）に取り付けたもの。

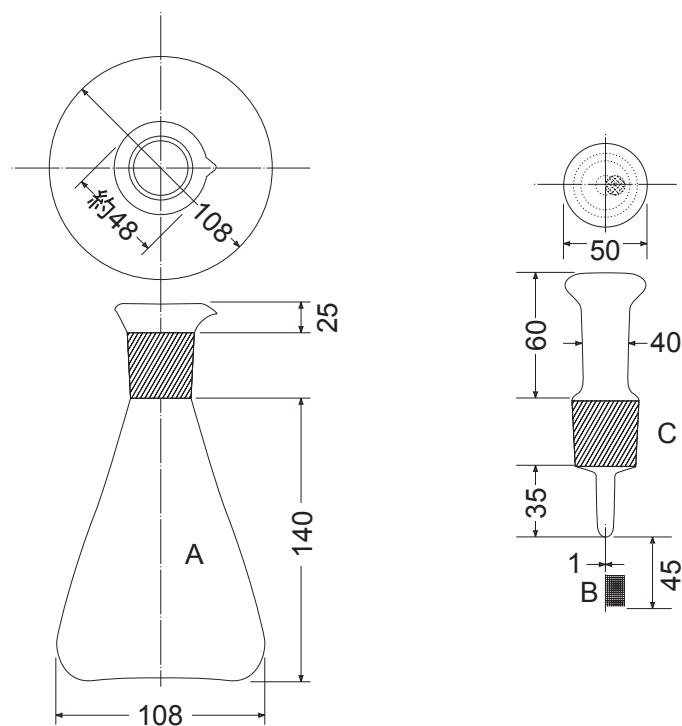


図 3.1 燃焼フラスコの一例（単位：mm）

- ⑥ 酸素ガス（純度 99.99%以上）
- ⑦ レギュレーター
- ⑧ ライター，又は発火装置
- ⑨ 洗浄ビン
- ⑩ ロート
- ⑪ 全量ピペット，又はマイクロピペット
- ⑫ 全量フラスコ（各種容量）

3.3 試薬類

- ① 水（イオン交換水，蒸留水等で，特に塩素イオン，臭素イオンを $2\mu\text{g/l}$ 以上含まないもの。）
- ② 2 mol/l 水酸化カリウム溶液
- ③ 30%過酸化水素水
- ④ エタノール
- ⑤ クロマトグラフ用塩素イオン標準液
- ⑥ クロマトグラフ用臭素イオン標準液

3.4 試験片の作製 3.1 の試料から，(1) ～ (5) の手順によって試験片を作製する。

- (1) 表層に銅はく（めっき）が残っているリジッド材は，ニッパー，ナイフ等により銅はくをはく離除去する。

- (2) リジッド材及びフレキ材を純水で洗浄する。
- (3) リジッド材の場合は、温度 50～60℃で 1 時間乾燥する。
フレキ材の場合は、水分をガーゼ等で拭き取り、常温・常圧で 1 時間放置し乾燥する。
- (4) 試料から大きさ 5 mm×10 mm 程度の試験片を切り取り、表 3.3 に示す程度に精秤する。
この時、試験に供する部分は、直接手指で触れないように注意する。

表 3.3 試験片の重量

試験片の種類	重量
リジッド材	最大 150 mg
フレキ材	最大 100 mg

- (5) 短冊状のろ紙の端部に、試験片を 3 回程度巻き付けて、導火線とする。

3.5 検液の調製 次の (1) ～ (4) の手順によって、検液を調製する。

- (1) ろ紙を巻き付けた試験片を、3.2⑤に示す治具の白金バスケットに設置する。この時、試験片が落下しないように、白金バスケットを潰して押さえ付ける。
- (2) 吸収液として、水約 5ml, 2mol/l 水酸化カリウム溶液 0.1ml, 30%過酸化水素水 0.1ml をフラスコ内に注入する。
- (3) 燃焼フラスコに、上部から約 10 kg/cm² の圧力で、酸素を約 20 秒間注入する。
- (4) 試験片に巻き付けたろ紙（導火線）に火を付け、燃焼フラスコへ挿入し、共栓を押さえ付けながら図 3.2 に示す状態に保持する。
- (5) 図 3.2 に示すように、(2)で作製したアルカリ吸収液で密閉した状態で試験片を完全燃焼させて、発生したガスをアルカリ吸収液に吸収させる。

なお、着火直前に試料片にエタノールを 1 滴添加すると燃焼し易くなる。

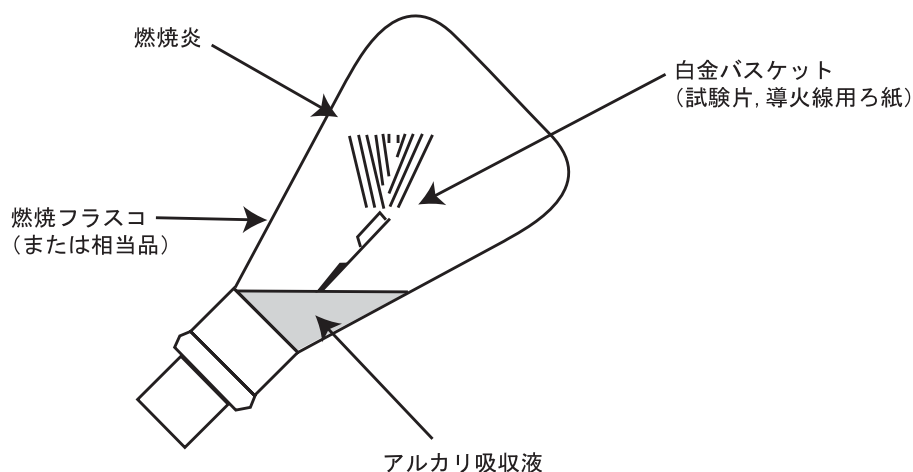


図 3.2 フラスコ燃焼法による燃焼ガスの吸収方法

- (6) 燃焼終了後、燃焼フラスコを、共栓治具を挿入した状態で上向き（通常置く状態）に置き、室温で 30 分間放置する。

(7) 燃焼フラスコ内の液を容量 50ml の全量フラスコに移し、水で洗いながら 50ml に定容後、検液とする。

＊ 必要に応じてろ過，遠心分離等により浮遊物を除去する。

注) 同様にして空試験液を調製し，結果を補正する。

3.6 検出及び定量 イオンクロマト法により，検液中の塩素，臭素を検出及び定量する。

＊ 塩素又は臭素の濃度が高い場合は，検液を適宜希釈する。

イオンクロマトグラフの構成例を図 3.3 に示す。

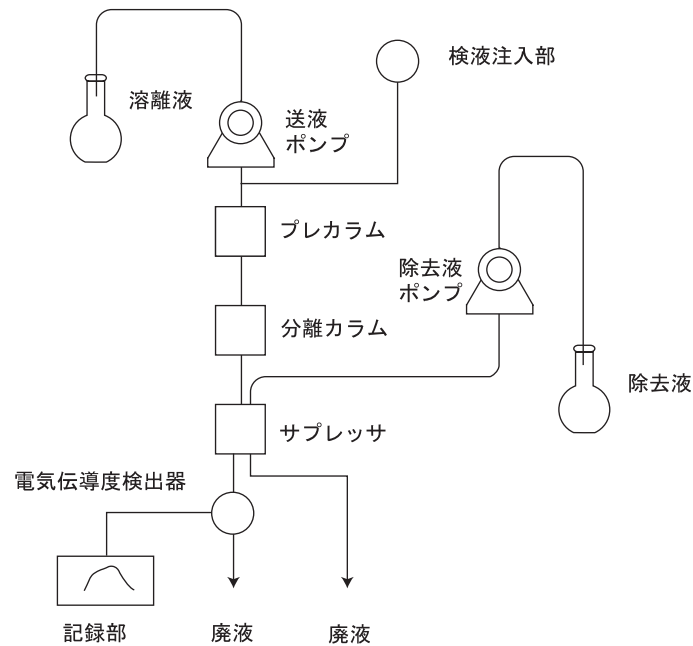


図 3.3 イオンクロマトグラフの構成

3.7 ハロゲン含有率の算出 塩素及び臭素の含有率を，次式によって算出する。

$$W = A \times \frac{B}{C} \times 100$$

W：塩素あるいは臭素の含有率（wt%）

A：{検液中の塩素あるいは臭素含有量（g/l）－空試験液における塩素あるいは臭素含有量（g/l）}

B：検液の全量（ml）

C：試験片量（mg）

【参考】ハロゲンフリー材の定義 本試験法で測定し，以下の条件を満足している銅張積層板をハロゲンフリー材と定義する。

- ・ 塩素 (Cl) 含有率：0.09wt% (900ppm) 以下
- ・ 臭素 (Br) 含有率：0.09wt% (900ppm) 以下
- ・ 塩素 (Cl) 及び臭素 (Br) 含有率総量：0.15wt% (1500ppm) 以下

参考

ハロゲンフリー銅張積層板と従来材を区別するための，ハロゲンフリー認識マークの参考例として，次に示す。



HF マーク（ソニー株式会社）

TEST METHOD FOR HALOGEN-FREE MATERIALS

1. SCOPE

This Specification specifies the measuring method of chlorine and bromine content in organic copper-clad laminates and their base materials to identify halogen-free printed wiring board materials.

2. PURPOSE

This method is applicable to organic copper-clad laminates and their base materials. Measurement is to be made on samples where copper foil, either laminated or plated, is removed.

3. ANALYSIS METHOD

The ion exchange chromatography using a combustion chamber is used for the quantitative evaluation of halogen impurities.

3.1 Test specimens

Rigid or flexible printed wiring boards shall be used for the test. The size and number of specimens used for test are given in Table 3.1. Copper foil, laminated or plated, shall be removed from the test specimens by etching or by mechanical peeling before test. Mechanical separation is preferable as a chemical treatment to the sample may induce contamination of the specimens by impurities of chemical agents used. Wash the specimens thoroughly in distilled or deionized water after removal of copper.

Table 3.1 Size and number of rigid printed wiring board specimens

Size (mm)	Number
Larger than 50x50	Not less than 1

Table 3.2 Size and number of flexible printed wiring board specimens

Size (mm)	Number
Larger than 100x100	Not less than 1

3.2 Test devices

- 1) Ion exchange chromatograph (should be capable to detect 10 μ g/l of chlorine and/or bromine)
- 2) Electronic balance (accuracy of 0.1 mg)
- 3) Nipper, knife, tweezers, vinyl gloves, gauze, etc.
- 4) Filter paper, ribbon of a size of approximately 3 mm x 100 mm. The paper is wrapped around a sample to ignite fire to burn the sample.
- 5) Combustion flask (500 ml or equivalent), or equivalent, as illustrated in Figure 3.1, part A with a basket made of platinum as illustrated in Figure 3.1 part B, attached to the glass plug as shown in Figure 3.1 part C.

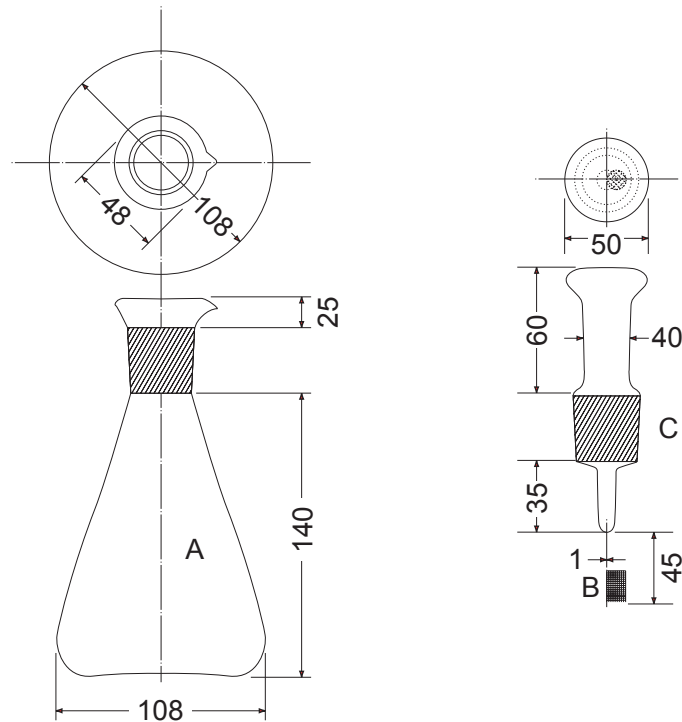


Figure 3.1 An example of Combustion flask (Unit: mm)

- 6) Oxygen gas (99.99 % purity or better)
- 7) Gas flow regulator
- 8) Cigarette lighter, or some other firing device
- 9) Beakers for washing
- 10) Funnel
- 11) Pipette or Micro-pipette
- 12) Flasks (of various sizes)

3.3 Reagents

- 1) Pure water (ion-exchange or distilled water that does not contain more than $2\mu\text{g/l}$ of chlorine or bromine ions)
- 2) KOH solution of 2 mol/l
- 3) 30 % hydrogen peroxide
- 4) Ethyl alcohol
- 5) Chlorine ion standard solution for chromatograph measurement
- 6) Bromine ion standard solution for chromatograph measurement

3.4 Preparation of test specimens

Test specimens are prepared from the test samples as described in 3.1.

- 1) Peel off the copper foil remaining on the surface of the rigid printed wiring board mechanically using a nipper, knife, or the like.

- 2) Clean the rigid or flexible printed wiring board specimens in distilled water.
- 3) i: Rigid printed wiring board: Dry the specimens at 50 to 60°C for 1 h.
ii: Flexible printed wiring board: Wipe off the water from specimen using a piece of gauze or the like and leave them to dry at room temperature and atmospheric pressure for 1 h.
Do not touch the specimens with bare fingers.
- 4) Cut the specimens into a size of approximately 5 mm x 10 mm to meet the requirement given in Table 3.3 and weigh the weight of specimens using an electronic balance.

Table 3.3 Weight of specimens

Types of specimen	Weight
Rigid Board	150mg max.
Flexible Board	100mg max.

- 5) Wrap one end of a specimen with filter paper ribbon as a fuse about three turns.

3.5 Preparation of test solution

The test solution for halogen ion measurement is prepared by the following steps.

- 1) A specimen wrapped with filter paper is set to the platinum basket that is described in 3.2 5). The basket is squeezed as to the specimen to stay in the basket.
- 2) Add 5 ml of pure water, 0.1 ml of 2 mol/l KOH solution and 0.1 ml of 30 % solution of H_2O_2 into the combustion flask as the absorbent of the combustion gas of the specimen.
- 3) Add pure oxygen gas at a pressure of 10 kg/cm² for 20 sec into the combustion flask from the top (test specimen is not set into the flask yet).
- 4) Lit fire to the end of the filter paper and insert the entire thing into the flask and keep the flask as illustrated in Figure 3.2 to absorb the combustion gas into the absorbent solution.
- 5) Let the combustion gas being absorbed into the absorbent solution. One drop of ethyl alcohol to the filter paper makes it easy to burn the paper and the specimen.

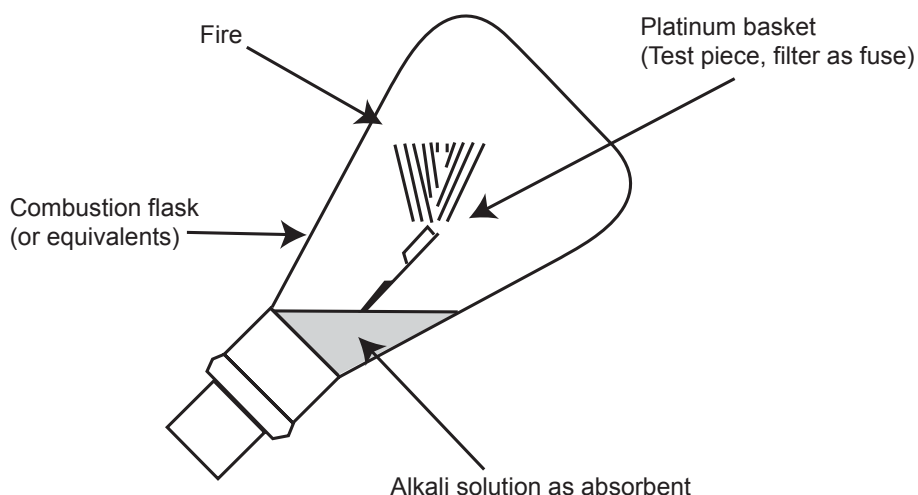


Figure 3.2 Absorption of combustion gas into alkaline solution.

- 6) Leave the flask at room temperature for 30 min after combustion. The generated gas is absorbed into the alkaline test solution for the Cl-/Br- ion concentration measurement.
- 7) Transfer the solution from the combustion flask to another 50 ml flask. Introduce deionized water in the flask to a total volume of 50 ml of the test solution.

Note - Chlorine and bromine contents shall be measured beforehand without burning of a test specimen in the combustion flask as a reference to adjust any impurity contained in the filter paper and/or chemical reagent from the measurement.

3.6 Measurement of halogen ions and quantitative analysis

The concentration of chlorine and/or bromine ions is measured using this test solution by means of ion chromatography as illustrated in Figure 3.3

When the ion concentration of the test solution is very high, it is recommended to dilute the test solution as to appropriate concentration for measurement.

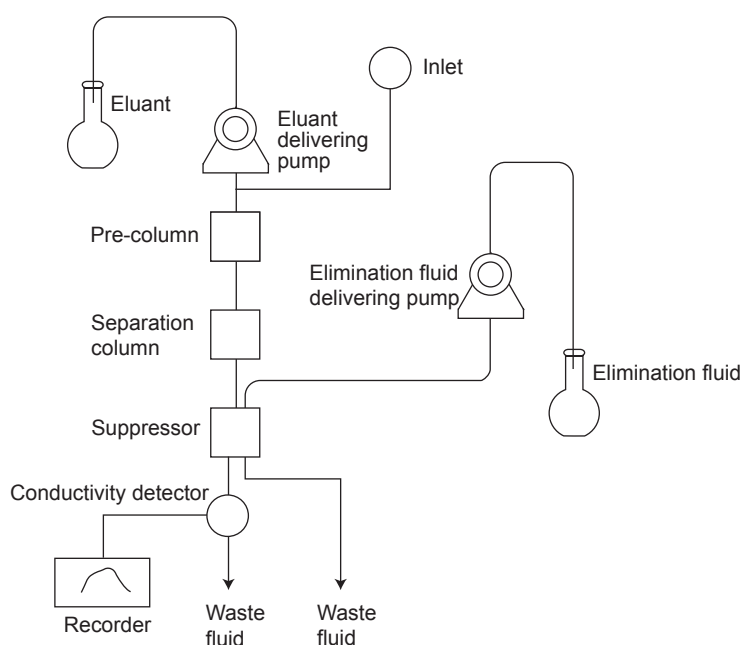


Figure 3.3 Composition of ion exchange chromatography measurement

3.7 Calculation of halogen content

The concentration of chlorine or bromine ions is calculated by the following equation

$$W = A \times (B/C) \times 100$$

Where

W: Concentration of Chlorine or Bromine ions in wt%.

A: {Cl/Br ion concentration in the test solution (g/l) – Cl/Br ion concentration in blank solution (g/l)}

B: Total volume of the test solution (ml)

C: Weight of the specimen (mg)

Informative Annex: Definition of "Halogen-free"

A. A copper clad laminates is recognized as "halogen-free" when the concentration of Chlorine or Bromine satisfies the following requirement.

Chlorine ion concentration: Less than 0.09 wt% (900 ppm)

Bromine ion concentration: Less than 0.09 wt% (900 ppm)

Total concentration of Chlorine and Bromine ions: Less than 0.15 wt% (1500 ppm)

B. Examples of Halogen-free marks

Examples of halogen-free marks used to identify the halogen-free base materials from conventional base materials.



Figure A-1



Figure A-2

Halogen-free mark: (Courtesy of Sony Corporation)

本書に関して、ご意見、ご要望等がありましたら、本用紙にご記入の上、工業会事務局（Fax 03-5310-2021、e-mail: std@jpcanet.or.jp）までご送付下さい。次回改訂の際に参考とさせていただきます。

会社名		氏 名	
		役 職	
住 所	〒 ☎		

————— 禁 無 断 転 載 —————

JPCA 規格
ハロゲンフリー銅張積層板試験方法

平成 11 年 11 月 30 日	第 1 版第 1 刷発行
平成 11 年 12 月 20 日	第 2 版第 1 刷発行
平成 12 年 10 月 30 日	第 3 版第 1 刷発行
平成 13 年 5 月 21 日	第 4 版第 1 刷発行
平成 14 年 3 月 25 日	第 4 版第 2 刷発行
平成 15 年 8 月 28 日	第 5 版第 1 刷発行

編集兼 長 嶋 紀 孝
発行人

発行所

社団法人 日本プリント回路工業会
〒167-0042 東京都杉並区西荻北 3-12-2
回路会館 2 階
Tel 03-5310-2020
Fax 03-5310-2021

JPCA 規格は、工業所有権（特許，実用新案，意匠，商標その他）の抵触の有無に関係なく制定されており，JPCA 規格の発行者は，工業所有権に関する責任義務は一切負いません。

Copyright of this report belongs to the Japan Printed Circuit Association.
Reproduction in any way is forbidden without written permission from Japan Printed Circuit Association.

Date of Issue: Augst 2003
Publishing Office: Japan Printed Circuit Association
Kairo Kaikan 2F, 12-2 Nishiogikita 3-chome,
Suginami-ku, Tokyo 167-0042 Japan
Phone: +81-3-5310-2020 Fax: +81-3-5310-2021
e-mail: std@jpcanet.or.jp

JPCA