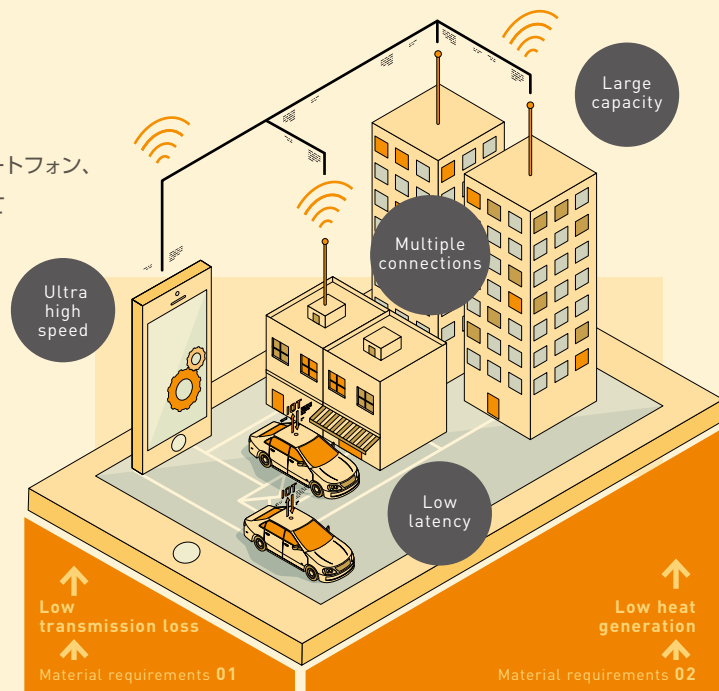


低誘電基板材料向け 中空シリカ粒子の開発

タオ 陶 頌 | 研究本部 研究カンパニー部

近年、5G(第5世代移動通信システム)の開発が急速に活発化しており、ミリ波レーダー、スマートフォン、車輛の自動運転、基地局など相関応用に対して低誘電材料の開発が広く注目されている。5Gの「超高速・大容量」、「低遅延」、「多接続」に対応するため低伝送損失・低発熱といった低誘電材料への要求が厳しくなっている。そのため、5Gにおける10GHz以上の高周波特性に対応した低誘電材料の開発は材料メーカーにとっての激戦区である。本稿では、低誘電基板材料向け中空シリカ粒子の研究開発背景、材料特性や要求性能、製品評価、将来展望などを述べていく。



研究開発の背景

台湾はプリント基板(PCB)産業の重要拠点の一つである。世界のプリント基板調査研究機関であるN.T. Informationの報告によると、2021年のプリント基板生産額は約880億ドルで、台湾の販売額シェアは32.8%に達した¹⁾ (表1)。故に、近年台湾の基板産業の生産量は大幅に拡大するとともに、基板に使用されている樹脂、硬化剤、添加剤、フィラーなど低誘電材料の需要も急増している。要求されるフィラーは、主にアメリカと日本の材料メーカーによって供給されている。近年国際的な納期や価格の変動により、台湾の基板材料メーカーから外国製のフィラーの原材料価格が高騰しているとの声が上

がっている。また、製品の研究開発拠点が台湾にはないため、台湾の顧客のニーズに即時に対応し、製品の規格を調整することが難しい状況になっている。台湾の基板業界が急成長していること、また、重要な原材料を輸入品に依存している基板メーカーが現地生産のセカンドソースを望んでいるという現状を、晋一化工は大きなチャンスと考えた。そこで、誘電特性が改善できる次世代のフィラー「中空シリカ粒子」について、現地生産化の検討に着手した。晋一化工は高周波基板材料向け低誘電樹脂の製品と評価技術を持つ。これを生かして中空シリカ粒子の合成と応用評価が可能であると考えた。評価した中空シリカ粒子の物性と電

気特性データを顧客と共有することで、顧客での評価効率を高め、フィードバックをもとに、より顧客が求める性能にカスタマイズする製品開発をめざした。

高周波基板材料とは

10GHz以上の高周波動作環境では、信号遅延、伝送損失、発熱が問題になっている。これらの問題を改善するため、通信用基板には低誘電率(Dk, Dielectric Constant)と低誘電正接(Df, Dissipation Factor)の材料が求められる。図1は高周波通信基板における低誘電材料の模式図である。主要な成分は、低誘電率と低誘電正接を持つ熱硬化性樹脂、高ガラス転移温度(Tg)と高強度樹脂を形成

表1 プリント基板市場規模とシェア (単位:百万米ドル)

	ファブリケーター数	2020年	2021年	前年同期比	シェア
台湾	27	24,407	28,873	18.3%	32.8%
中国	9	22,221	27,634	24.3%	31.3%
日本	23	12,355	15,174	22.8%	17.2%
韓国	14	8,383	9,594	14.5%	10.9%
アメリカ	5	2,790	3,017	8.1%	3.4%
欧州	5	2,013	2,611	29.7%	3.0%
東南アジア	3	1,004	1,242	23.7%	1.4%
世界合計	146	73,173	88,145	19.8%	100.0%

出典:N.T. Information Ltd., (2022年7月4日)をもとに制作

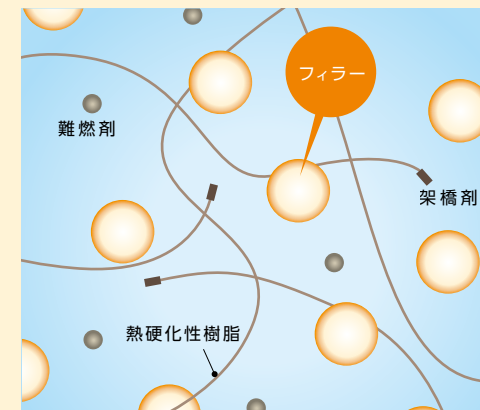


図1 低誘電樹脂材料の模式図

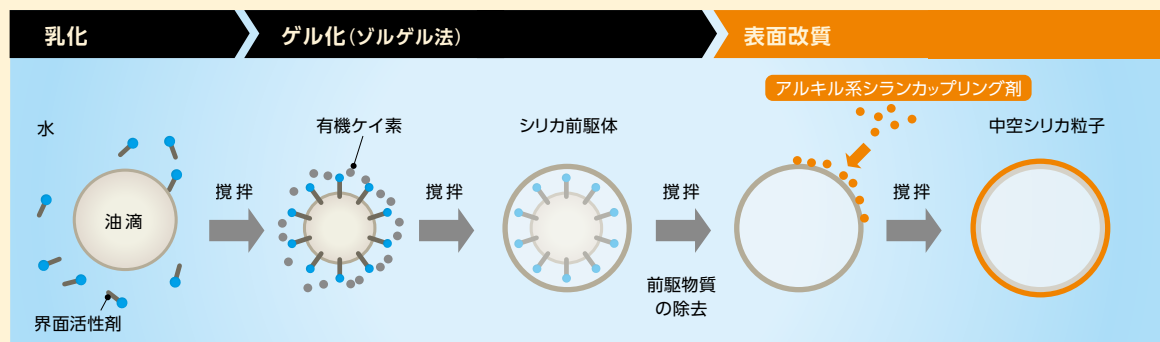


図2 中空シリカ粒子の合成プロセス

させる架橋剤、樹脂の自然を防ぐ難燃剤、低誘電率と低熱膨張係数(CTE, Coefficient of Thermal Expansion)を特長とするフィラーが含まれる。

フィラーの特長と性能要求

フィラーは、樹脂に添加することにより樹脂フィルムに耐熱性、導電性、熱伝導性など多機能を付与する微粒子であり、ガラス繊維、窒素ホウ素、熔融シリカ、中空シリカ粒子などの種類がある。中空シリカ粒子は、中空構造とシリカ材質によって、多様な材料機能性を持っている。代表的な特性として、低密度、高比表面積、機械的安定性、耐薬品性、熱膨張安定性、低熱伝導率、低反射率などが挙げられる。応用分野としては、高周波向け基板

材料、半導体封止材料、化学触媒や薬物放出のマイクロカプセル、車輛用断熱フィルム、反射防止フィルムおよび軽量化材料などの領域にも広く使用されている²⁾。

高周波向け低誘電基板材料におけるフィラーの使用は、低誘電樹脂材料の30~50%を占める。フィラーへの要望としては、粒子の真円度、材料強度、低誘電樹脂に混合した際の分散性と安定性、ガラス繊維布の隙間に埋める適切な粒径(1~10μm)、低誘電基板におけるDkおよびDfの低下能力などがある。近年中空シリカ粒子が注目されている点は、中空シリカ粒子の内部に比誘電率が低い空気を含有し、従来のソリッド熔融シリカを置き換えることで基板材料の比誘電率が改善できることである。

中空シリカ粒子の開発と評価

合成プロセスと製品外観

中空シリカ粒子の製造法は主にテンプレート法と噴霧法という二つの分類がある³⁾。本稿ではテンプレート法の合成手法と特長について述べる。図2はテンプレート法による合成プロセスである。まず、油相と乳化剤を混合してから水中で乳化し、エマルジョンを形成する。次に、有機ケイ素をエマルジョンに添加することで、有機ケイ素の加水分解・縮合反応とテンプレート表面の官能基との相互作用により、球体表面にシリカ層が形成された。最後に、洗浄で内部の油相を除去し、アルキル系シランカップリング

表2 中空シリカ粒子の物性値

	単位	開発品
外観	—	白い粉末
D ₁₀ /D ₅₀ /D ₉₀	μm	1.6/2.4/3.2
D _{max}	μm	< 5.0
シリカ層	nm	100~150
密度	g・cm ⁻³	0.8~1.2
空孔率	%	46~64
比表面積	m ² ・g ⁻¹	550~600

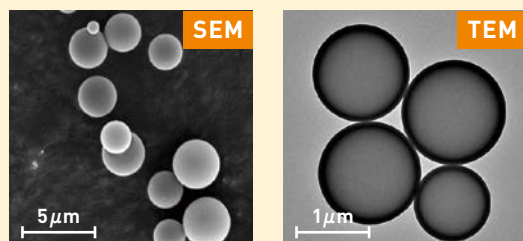


図4 中空シリカ粒子の観察画像

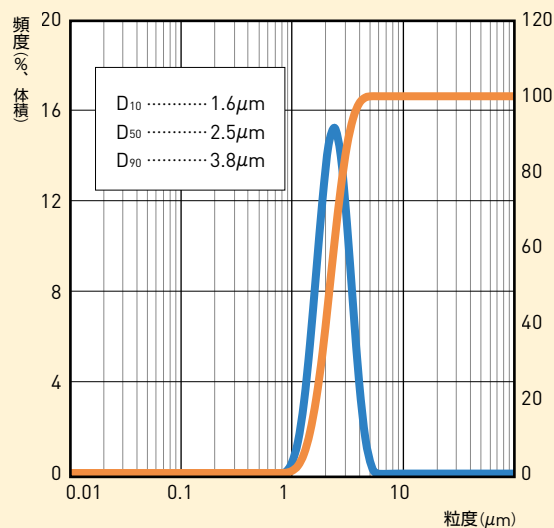


図3 テンプレートの粒径分布

剤で粒子表面を改質した。回収した中空シリカ粒子の外観は、密度が約0.8~1.2g・cm⁻³の軽量な白色の粉状物体である表2。

エマルジョン粒径

銅箔基板に塗布する樹脂層は約10 μm以下になるため、基板材料メーカーの要望により、設備のノズルに詰まらないようにフィラーのサイズ上限は10 μmに設定されている。また、経験上、フィラーがナノスケールになると樹脂への分散性が大きく低下し、フィラーの凝集と粘度の上昇など操作への障害が発生することがわかっているため、フィラーのサイズ下限は1 μmに設定されている。

図3はテンプレートの粒径について、エマルジョンを水相中で超音波振動させた後、レーザー回折粒径分析装置を用いて粒径分布を測定した結果である。粒径サイズはD₁₀=1.6 μm、D₅₀=2.5 μm、D₉₀=3.8 μmであり、最大粒径は6 μm以下になっ

た。この粒径範囲は、基板材料メーカーの要求範囲に一致した。

中空シリカ粒子の外観

走査型電子顕微鏡(SEM)および透過型電子顕微鏡(TEM)の観察により、中空シリコン球の表面画像、粒径、中空構造とシリカ層の厚みが確認できる。SEM観察画像(図4左側)からは、中空シリカ粒子が真球状の構造を形成し、表面に明確な破損はないことが確認できた。TEM観察画像(図4右側)では、中空シリカ粒子の外縁であるシリカ層と中心部の中空構造が示された。TEMの観察画像により中空シリカ粒子のサンプル数を100個取り、粒径と球体の外縁部分に基づいて計算した結果、粒径はD₁₀=1.6 μm、D₅₀=2.4 μm、D₉₀=3.2 μmとなり、テンプレートのエマルジョンの検出結果と一致していた。また、シリカ層は100~150 nmであることが確認された。

中空シリカ粒子の物性

中空シリカ粒子は中空構造になっているため、非常に軽量な材料である。中空シリカ粒子の密度測定にはピクノメーターを用い、中空シリカ粒子の見かけ密度を求めた表2。中空シリカ粒子の空孔率は、ソリッド溶融シリカの真密度(ガスピクノメータ測定: 2.2g・cm⁻³)と中空シリカ粒子の見かけ密度により計算できる。下記の計算式により、中空シリカ粒子の空孔率は約46~64%の範囲であることがわかった。

$$\text{空孔率(\%)} = \left[1 - \left(\frac{\text{中空シリカ粒子の見かけ密度}}{\text{ソリッド溶融シリカの真密度}} \right) \right] \times 100$$

中空シリカ粒子の比表面積は、気体吸着法を用いて測定した。サンプルは300℃で熱処理を行い、内部の気体が除去された後、窒素の吸着・脱着を行い、中空シリカ粒子の比表面積が取得された表2。従来同等サ

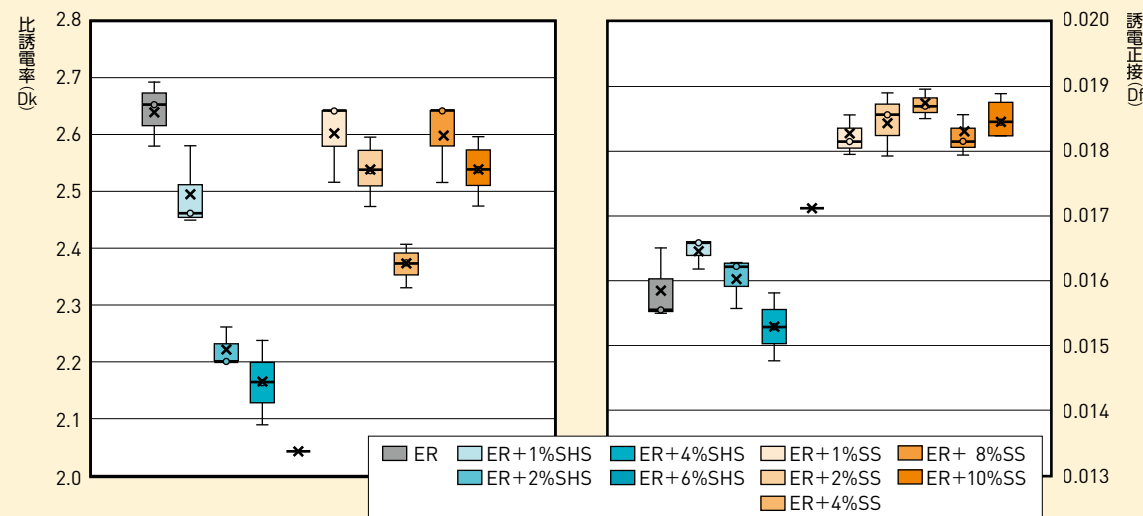


図5 フィラーを添加したエポキシ樹脂の電気特性

イズである比表面積が数10m²・g⁻¹の溶融シリカと比べ、中空シリカ粒子の比表面積は550m²・g⁻¹に達した。

中空シリカ粒子の電気特性は10GHz空洞共振器摂動法により測定した。図5はエポキシ樹脂(Epoxy Resin, ER)に中空シリカ粒子(Silica Hollow Sphere, SHS)、またはソリッド溶融シリカ(Solid Silica, SS, D₅₀=2.0 μm、同じ方法で表面改質した対照群)を混合後に樹脂フィルムのDk・Dfを測定した結果である。エポキシ樹脂に中空シリカ粒子を混合した後、ブランクと比べてエポキシ樹脂の比誘電率Dkが低減したことを確認した。さらに、ソリッド溶融シリカを混合したエポキシ樹脂と比べ、中空シリカ粒子の方がエポキシ樹脂への電気特性の改善が上回ったことが判明した。

おわりに

開発品の中空シリカ粒子は、真円度を維持したまま、高空孔率、高表

面積および数ミクロン狭幅の粒径分布などの特長を有する低誘電性フィラーである。高周波基板材料向け低誘電樹脂の電気特性をさらに向上させることを確認した。

現段階の開発で乳化と重合技術により中空シリカ粒子の粒径とシリカ層の制御、さらにシリカの表面改質に関する合成技術を基盤として、顧客の要望に取り組みつつけている。また、中空シリカ粒子の高表面積、電池分野における高電容量特性および膨張耐性を生かし、燃料電池やリチウム電池分野への展開を図っている。現在、燃料電池およびリチウム電池分野の研究室と連携している。

今後は低誘電材料の分野に基板材料の使用者を拡大するために、中空シリカ粒子が樹脂への分散性と生産性を向上することをめざしている。また、中空シリカ粒子の難燃性、低熱膨張性、低誘電性と高表面積などの多機能性を、先端材料のさまざまな分野に応用すべく、検討を進める。



陶 頎 Tao Chi
研究本部 研究カンパニー部
界面活性剤グループ (2024年9月末まで
晋一化工 先端材料研究所 樹脂材料課に転出)

参考文献

- 1) Political and supply-chain issues could not slow printed circuit growth in 2021. H. Nakahara, Printed Circuit Design & Fab, published: 28 July 2022
- 2) Monodisperse Hollow Silica Nanospheres for Nano Insulation Materials: Synthesis, Characterization, and Life Cycle Assessment T. Gao, ACS Applied Materials & Interfaces, (2013), 5(3), 761-767.
- 3) 微粒子のナノ構造制御と機能性材料への応用—スマートプロセス学会誌第5巻第6号 (2016年11月)