

(株)ラボ 大村研究所は、高周波帯における低伝送損失フィルムとして、ポリイミドフィルムを過熱水蒸気処理することで多孔質ポリイミドフィルムを生成し、28GHz の誘電率を 3.55 から 3.29 に減少させる加工技術を開発した

企業名	 株式会社ラボ 大村研究所		
研究分野	独自の塗工装置を用い、高機能材料を使用したコーティング製品の開発支援、共同研究及び高温熱処理受託加工、スケールアップ、量産試作、小ロット生産を行う		
所在地	〒856-0022 長崎県大村市雄ヶ原町 1313-69		
TEL	0957-49-6015	URL	https://www.labojapan.co.jp/about/
資本金	1,000 万円	在籍者数	29 名

【本技術の概要】

スマートフォンなどによる大量のデータを高速で通信する 5G サービスの提供が進む中、フレキシブルプリント配線板 (FPC) 向け素材には、高周波対応の需要が高まっている。特に、FPC の基材として古くから使用されているポリイミド (PI) フィルムの低誘電率、低誘電正接化の要求は強い。(株)ラボ 大村研究所は、乾燥炉に高速、短時間で熱処理が可能な過熱水蒸気炉を用いた R-to-R 塗工装置を開発。同装置により、FPC 基材に求められる密着性、耐久性や高周波対応特性に優れた多孔質ポリイミドフィルムを得た。高周波対応の目安である誘電率を関東電子応用開発製 28GHz スプリットシリンダ共振器で測定したところ、過熱水蒸気処理により誘電率は、3.55 から 3.29 に減少することを確認した。これらの結果より、過熱水蒸気炉による高温熱処理技術を活用することで、ビーズの粒子径、濃度を最適化すれば、誘電率、誘電正接共に下げられる可能性が示された。



図1. 乾燥炉に過熱水蒸気炉を採用した R-to-R 塗工装置

<https://www.labojapan.co.jp/labotech/steam/>

【基本原理】

FPC で広く使われているポリイミド (PI) フィルムをできるだけ化学構造を変えずに低誘電率化する方法の一つであるフィルムの中に空孔を入れ、空気の比誘電率は1であることから、バルクのみかけの比誘電率を低下させる加工技術開発に取り組んだ。100℃で蒸発した飽和蒸気を常圧下、高温に加熱した無色透明の水分子ガス雰囲気下での熱処理技術を開発。過熱水蒸気の熱容量は設定温度 150~300℃の範囲では、加熱空気対比 6~13 倍高く、過熱水蒸気を熱媒体とすれば殆ど無酸素状態での熱処理が可能とする特徴を持つ。また、乾燥空気中での熱伝導は殆どが対流による熱の移動だけだが、過熱水蒸気中では凝縮・対流・放射の複合伝熱により伝熱が行われるため、高速、短時間での熱処理が期待される技術である。

同社の過熱水蒸気実験装置を図2、仕様を表1に示した。

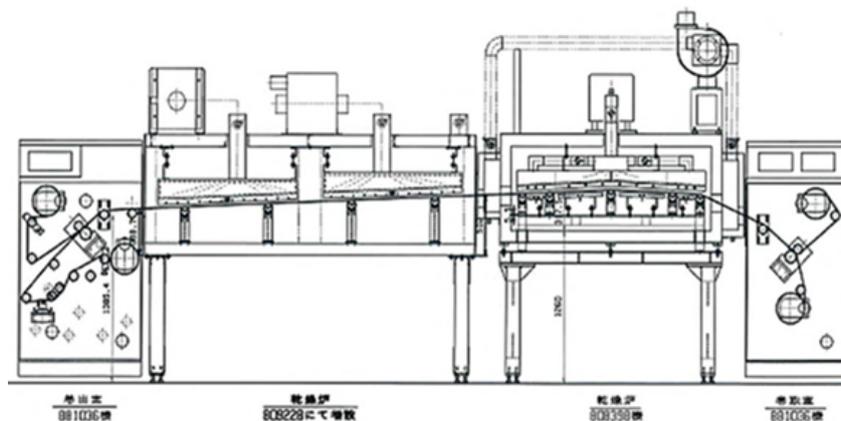


図2. 過熱水蒸気実験装置

表 1. 装置仕様

	装置仕様
熱風乾燥炉	1.5 m×2 Zone No.1: Max 100 °C, No.2: Max 140 °C
過熱水蒸気炉	2.0m ×1 Zone, Max 450 °C
ライン速度	1.0-50.0m/min
テンション	0.5-10kg
基材幅	330 mm
塗工ヘッド	マイクログリア™ (300mm 幅) 可変アプケータ (230mm 幅)

タンクの水を飽和水蒸気発生器に送水し、飽和水蒸気を生成。得られた飽和水蒸気は耐熱性のスチームダクト内に送り、内部の高周波電磁誘導加熱ヒータで更に加熱、100℃から 450℃の過熱水蒸気として加熱室内に供給した。ここで加熱室内の温度設定は誘導加熱ヒータで制御可能であり、上面側から水分子ガス体を供給するノズルを配置、下面側には予備加熱ヒータとして遠赤外線ヒータを配置した。供給する蒸気量は給水ポンプで調整し、加熱室内を常圧に保つため余剰気体を外部に排出する排気口を設置した。過熱水蒸気の結露は温度と密接に関係しており、安定して過熱水蒸気を使用した運転をするため過熱水蒸気が触れる壁など、全ての温度を 100℃ (沸点) より高温にしておく必要があった。

【有望技術紹介 No.92】

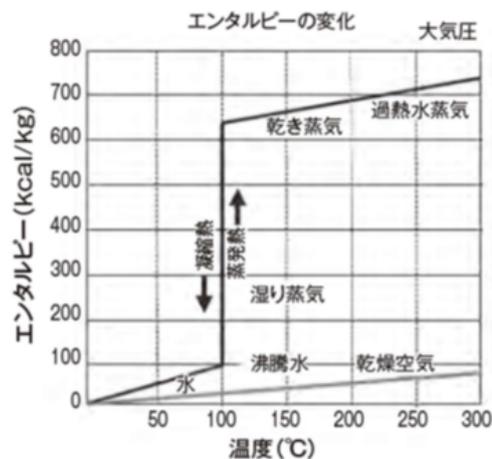
100℃より低い部分があるとそこで結露した。被処理体サンプルの温度が低ければ、初めにサンプル上に結露し、その後、蒸発して乾くため前処理として予備加熱するユニットを利用できる。塗工方式は低粘度薄膜塗工に適したマイクログラフィア（登録商標）と高粘度厚膜塗工可能なアプリケータを利用できる。

出典：株式会社ラボ 大村研究所 竹内光「2022/11/22 第190回電子セラミック・プロセス研究会」

特集：電子産業を支えるプロセッシング技術高温熱処理を用いた電子部品成型への応用

【過熱水蒸気の特徴】

過熱水蒸気のもつ熱エネルギーの特徴は、空気による熱風加熱で利用される伝熱は主に対流伝熱のみで行われるが、過熱水蒸気はこれに加え凝縮熱、放射熱を利用できる。これは高温空気にはない蒸気ならではの特性で、単位量あたりの熱容量が非常に大きく、この熱量を利用し短時間で熱処理を可能とした。



出典：Miyatake, IEEJJournal, Vol.128, No.2 97-100(2008)

図3. エンタルピーの変化

【過熱水蒸気の開発事例】

(1) 残留溶媒を含むポリイミドフィルムの過熱水蒸気熱処理効果

本装置で用いる過熱水蒸気技術は、100℃で蒸発した飽和水蒸気を常圧下で300℃に加熱した水分子ガス体を使用するもので、300℃における加熱空気と過熱水蒸気の熱量の比較を図4に示した。過熱水蒸気の熱量は加熱空気に比較して5～6倍もの熱量を保有していた。

また、残留溶媒を含むポリイミドフィルムの熱処理を過熱水蒸気炉と同社の保有する熱風とIR（赤外線）乾燥炉において比較した結果を表2に示した。ほぼ同レベルの残留溶媒とするために、過熱水蒸気炉では、熱風炉に比較して炉長が約1/8 処理時間は約1/5に効率化された結果を得た。

● 300℃における加熱空気と過熱蒸気の熱量

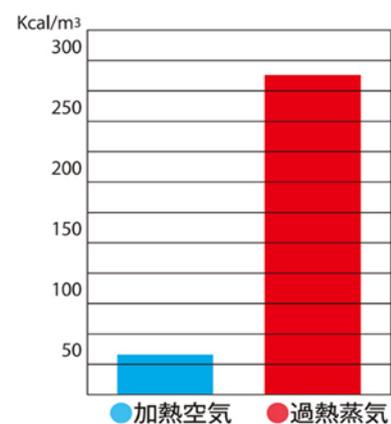


図4. 加熱空気と過熱蒸気との熱量比較

表2. 残留溶媒 15-20wt%を含むポリイミドフィルムの熱処理仕様

装置	炉長 m	処理速度 m/min	処理温度 ℃	処理時間 sec	残留溶媒% (150-300℃)
過熱水蒸気炉	2	3	360	40	0.40
熱風+IR (IN-700)	16 炉長：約 1/8	5	360	192 時間：約 1/5	0.35 基準≤0.5%

出典：株式会社ラボ 大村研究所 竹内光「2022/11/22 第 190 回電子セラミック・プロセス研究会」

<https://www.labo-japan.co.jp/labotech/steam>

(2) フッ素微粒子分散技術と過熱水蒸気によるフッ素焼結技術

現在注目されている低誘電率材料としてフッ素系樹脂や液晶ポリマーなどの熱可塑性樹脂を用いた FCCL (フレキシブル銅張積層板) の商品開発が活発に行われており、そこでは、同社のフッ素分散技術と熱処理技術が使用されている。

<フッ素微粒子の分散技術例> (図5)

同社の大村研究所では、分散装置として自公転ミキサー、高せん断ミキサー、ボールミルなどを備えており、最適な装置を用いて、四フッ化エチレンとパーフルオロアルコキシエチレンとの共重合体微粒子(PFA)を主成分とする 40wt%濃度の安定なNMPディスページョンを作成した。18μm の電界銅箔上に PFA 微粒子を主成分とするフッ素樹脂の NMP ディスページョンをマイクログラビア塗工し、90℃で乾燥処理して乾燥膜厚約 7μm のフッ素微粒子加工銅箔を得た。

<塗工技術例> (図6)

得られた分散性の良好な PFA 微粒子を主成分とするフッ素樹脂の NMP ディスページョンを 18μm の電界銅箔上にマイクログラビア塗工し、90℃で乾燥処理して乾燥膜厚約 7μm のフッ素微粒子加工銅箔を得た。



図5. フッ素微粒子の分散

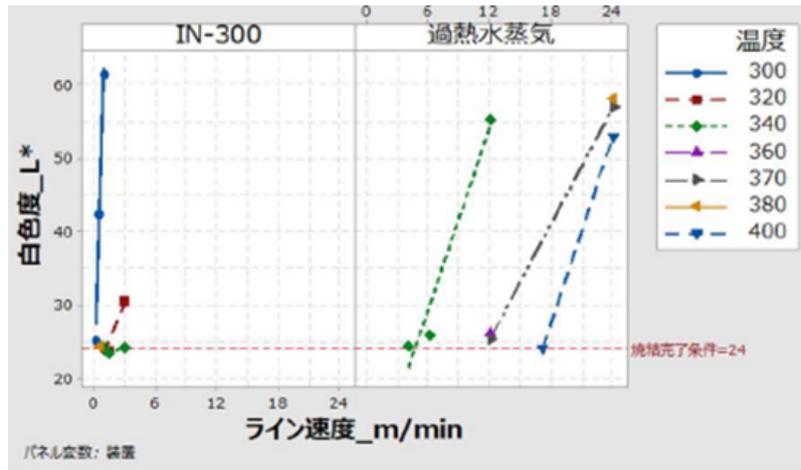


図6. フッ素微粒子分散液の塗工

<過熱水蒸気加熱による焼結速度> (図7)

過熱水蒸気と IN-300 (IR 加熱) によるフッ素微粒子の焼結加工速度比較を図7に示した。

「IN-300」の IR 炉では 3m/min までの加工が可能であった。過熱水蒸気炉では約6倍となる加工速度 18m/min の高速焼結が可能であり、空気加熱対比エントロピーの高い水分子ガス加熱の効果が現れていると推定された。



出典：株式会社ラボ 大村研究所 竹内光「2022/11/22 第 190 回電子セラミック・プロセス研究会」

図7. フッ素焼結速度の赤外線（IR）加熱炉と過熱水蒸気炉の比較

＜過熱水蒸気によるフッ素微粒子焼結表面性状変化＞

過熱水蒸気により処理されたフッ素焼結表面のSEM 写真を図8に示した。過熱水蒸気の設定温度、蒸気投入量、処理時間により、ナノオーダーの多孔質膜から緻密な膜まで任意にコントロールできることを確認した。多層基板用途では、銅箔/フッ素/エポキシプリプレグ/フッ素/銅箔を繰り返し単位とするラミネートを作る必要があり、フッ素とプリプレグの接着性が悪いため、フッ素表面を事前に真空プラズマ処理しなくてはならなかったが、過熱水蒸気処理した表面は親水傾向にあるため、接着性向上効果が期待できる。

温度	蒸気量	処理時間	X5000	X50000
焼結前	焼結前	焼結前		
370°C	50kg/hr	20sec		
400°C	90kg/hr	14sec		

図8. フッ素微粒子焼結表面性状変化

＜過熱水蒸気によるポリイミドフィルムの多孔質膜化＞

ポリイミドフィルムの更なる低誘電率化として、空気の誘電率が“1”であることから、多孔質膜化が有効であることが知られている。過熱水蒸気を活用した開発事例として、サイズの揃った微粒子を集積し、それを

【有望技術紹介 No.92】

鑄型として“インバース・オパール”と呼ばれる多孔体を作成する技術がある。通常、シリカ粒子などが用いられ、鑄型の除去に酸処理などをするため、多孔体に使われるポリマーには制限がある。同社の手法では、熱分解性のポリマー微粒子を用い、これを過熱水蒸気により熱分解することにより、効率よく多孔質膜を成型できる。図9に示した写真は、ポリイミドワニスに平均粒子径約 $3\mu\text{m}$ のアクリルビーズを混合し、過熱水蒸気と熱風処理によりアクリルビーズを脱脂処理した事例である。

多孔質ポリイミドフィルムの28GHz誘電率と誘電正接($\tan\delta$)を図10に示した。関東電子応用開発製28GHzスプリットシリンダ共振器で誘電率を測定したところ、過熱水蒸気処理サンプル誘電率は3.55から3.29に減少することを確認した。ビーズの粒子径、濃度を最適化すれば、誘電率、誘電正接共に下げられる余地がある。

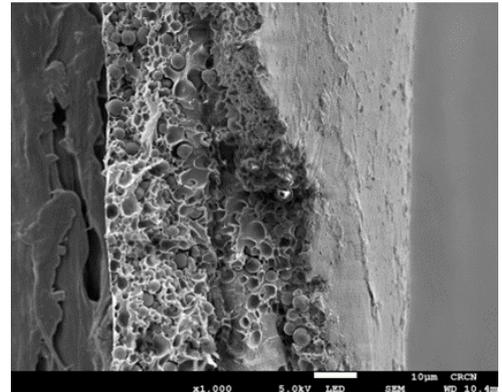
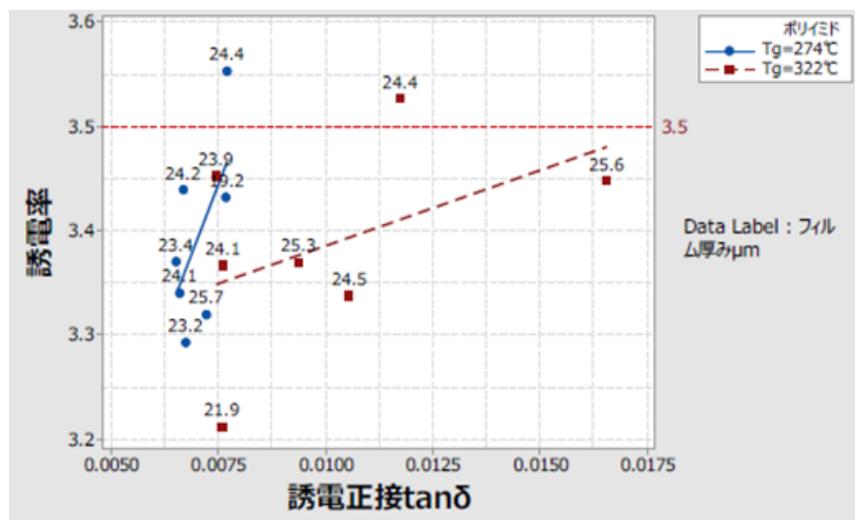


図9. 過熱水蒸気によるポリイミドフィルムの多孔質膜構造



出典：株式会社ラボ 大村研究所 竹内光「2022/11/22 第190回電子セラミック・プロセス研究会」

図10. 誘電率対誘電正接 $\tan\delta$ の散布図

【特徴】

- ① 低酸素下での熱処理ができるので銅箔の酸化を抑えることが可能
- ② ナノ薄膜塗工と厚膜塗工が可能
- ③ 空気加熱対比6-12倍熱容量が高いため効率乾燥が可能
- ④ 低酸素雰囲気下で120-450°Cまでの熱処理が可能で、銅箔の酸化を抑制できる
- ⑤ コーティング処理に適した予熱昇温条件、過熱水蒸気条件、排気条件のノウハウを元にユーザー毎にソリューションを提案でき、適応分野が広い技術である

【今後の予定と課題】

大量のデータを高速で通信する5Gサービス電子産業は今後、急速に拡大すると予測される。それを支える低誘電率、低誘電正接材料のフィルム化プロセス技術に関し、同社の所有する過熱水蒸気コーターは、次世代加工技術として重要な役割を果たすことが期待される。表3にその想定用途をあげた。

表 3. 過熱水蒸気の想定用途

開発事例	用途	製品又は、プロセスの特徴
1. フッ素微粒子焼結粘着剤乾燥	<ul style="list-style-type: none"> ・次世代フレキシブル回路基板 ・回路印刷 ・コンデンサー ・電池 ・金属箔の前処理 ・高機能性フィルムの熱寸法安定化 ・ラベルストック 	<ul style="list-style-type: none"> ・乾燥効率の大幅向上 ・不活性ガスを使用しない高温処理 ・低酸素下での熱処理 ・乾燥炉長の短縮化orライン速度UP ・生産性向上
2. ポリイミド多孔質膜		
3. ポリイミドワニスの絶乾処理		
4. 銅ペーストを使用した銅箔成型		
5. 銀ナノ回路印刷焼結		
6. セラミックシート成型		
7. バッテリー正極/負極のグラファイト塗工の効率乾燥		
8. 圧延SUS箔, 圧延アルミ箔, 圧延銅箔の圧延油脱脂		
9. PET, ポリアミドフィルム, PEEK, COPのアニール		
10. 溶剤系粘着剤の乾燥		

専門家による目利きコメント

サブ 6G の時代を迎え、今後のさらなる高周波対応には、基板素材の低誘電率化が求められる。このために様々な新規素材の合成や多孔質化などの技術開発が行われてきたが、今回提案された過熱水蒸気技術はこれに有力な手段を与えるものとして注目される。

お問い合わせ

株式会社ラボ 大村研究所 竹内 光
 TEL: 0957-49-6015 FAX: 0957-49-6140
 E-mail: takeuchi@labojapan.co.jp