5G, 6G 時代へ向けての 3D プリンティング材料

3D Printing Materials for the 5G and 6G Eras

3D printing has evolved significantly from a prototyping use to a final product manufacturing tool. The manufacturing industry is shifting to digital manufacturing called DX. Our daily activities are being dominated by high-speed information terminals. High-speed communication for this information tool is developing into the 5G and 6G eras, and low-dielectric materials are required as materials for the purpose. We believe that 3D printing will be important for effectively promoting the market launch of 5G and 6G products.

横浜国立大学総合学術高等研究院 Institute for Multidisciplinary Science, Yokohama National University

> 萩原 恒夫 Tsuneo Hagiwara

電子材料メーカー各社は、第5世代高速通信(5G通信)規格、さらには第6世代高速通信(6G通信)規格に照準を合わせて新製品の開発を行い市場投入を加速させている。5Gや6G世代の電子部品・デバイスで求められる低誘電率や低誘電正接、半導体実装に耐えられる耐熱性や静電気放電特性(ESD)などを満たす材料開発を強化することでビジネス拡大を目指している。既に突入している5Gの展開は全世界で急速に進んでおり、2030年までに7200億ドルの市場規模になることが見込まれている。5G,6Gネットワークの最も革新的な部分は高周波数対応技術にあり、対応デバイスは基板とパッケージの双方のレベルにお



萩原 恒夫

横浜国立大学総合学術高等研究院 客員教授、理学博士、ナノファイ バー学会理事

1974年帝人(株)入社、帝人東京研究センターにて 感光性樹脂、導電性高分子の研究に従事。

1994年より帝人製機(株)、シーメット(株)にて光造形用樹脂の研究開発に従事。

2010年より東京工業大学大学院理工学研究科産官学連携研究員、山形大学有機エレクトロニクス研究センター客員教授などを経て、現在、横浜国立大学総合学術高等研究院客員教授。

専門:3D プリンティング材料 E-Mail:ts.hagiwara@gmail.com ける伝送損失を減らすために低誘電損失材料が必要となる。そのような材料として、(a) ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂、(b) ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系の熱可塑性樹脂、(c) ポリフェニレンエーテル樹脂、(d) 液晶ポリマー、(e) マレイミド樹脂などが注目されている。

高分子材料と誘電率の関係を簡単に示すも のが**図1**である。

これらの高分子材料は、高速で大量のデータを送信するために必要な低誘電性を有していても、材料の特徴や用途が異なるため、3Dプリンティングで利用する場合、方式や使用制限などに応じた適切な材料選択が重要である。本解説では5G,6G時代への3Dプリンティングの対応とその現状について述べることとする。

1. 低誘電性材料の 3D プリンティング

三次元積層造形法(3D プリンティング)とその材料の関係を表 1[1,2]に示す。この表の中で 5G,6G 対応のために 3D プリンティングで使用できる方式は、指向エネルギー堆積(DED)を除く他のすべてが対応可能と考えられる。岩手大学の大石好行教授は講演 [3]の中で 5G,6G で利用する高周波信号を利用する場合、誘電率が高いと信号の減衰や遅延などの問題が生じることから、回路基板の絶縁材料としては、誘電率 2.5 以下、誘電正接 0.002 以下が必要だとしている。これらの値を 3D プリンティングにより造形される立体モデルの

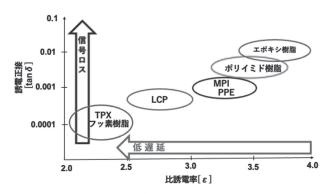


Fig.1. 樹脂材料と誘電率(https://plabase.com/news/9038 参考)

Table 1. 各種 3D プリンティング方式とその特徴・用途

4. 展出分				
積層技術 (略称)	手段	材料	特徴	主な用途
液槽光重合法 (VPP)	レーザビーム / スキャナ DLP, LCD/LED ランプ	エポキシ/アクリレートハイブリット系液 状光硬化性樹脂 ウレタンアクリレート系液状光硬化性樹脂	高精度・高精細、大型 の立体モデルが造形可 能	
粉末床溶融結 合法(PBF)	電子ビーム、	PA11, PA12 粉末、PP 粉末、PS 粉末 SUS, Ti(合金)、Al, Co-Cr 等の金属粉末 PA11, PA12 粉末、PP 粉末	最終製品の材料が使え る	工業製品の試作、最終製品 インプラント、航空機 部品
材料押出法 (MEX)	熱 /XY プロッタ	PLA, ABS, PEI 等の熱可塑性樹脂ワイヤ	汎用プラスチックから スーパーエンプラまで	デザイン確認、 高性能試作、工業製品
結合剤噴射法 (BJT)	インクジェット	石膏粉、砂/水系バインダ セラミック粉末 金属粉末/樹脂バインダ	高速、石膏プリンター ではフルカラーも可 セラミックや金属では 脱脂、焼成が必要	鋳造用砂型、セラミッ
材料噴射法 (MJT)	インクジェット	ウレタンアクリレート系光硬化性樹脂、 天然ワックス	多彩な表現、フルカ ラーも	デザイン確認、試作確 認 歯科、医療モデル
シート積層法 (SHL)	レーザビーム、カッター ナイフ	紙、PVC シート、アルミニウムシート	紙ではフルカラーも	立体地図 簡易金型
指 向 エ ネ ル ギー堆積法 (DED)	レーザビーム 電子ビーム	金属粉末、金属ワイヤ	既存部品への追加造 形、金属粉末の混合も	
ハイブリッド	レーザビーム及び切削 MEX 及び切削	金属粉末 樹脂ワイヤ、ペレット	最終製品レベル	金属製品、射出成形用 金型 樹脂製品

機械的物性以外の低誘電性材料の指標の目安として取り扱うこととする。

これらを原子団のモル分極($P_{\rm M}$)とモル体積($V_{\rm M}$)の関係から、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)などのフッ素系樹脂、TPXのような炭化水素系樹脂、シンジオタクティックポリスチレン(SPS)のような芳香族系樹脂、ポリパラフェニレン(PPE)のような芳香族ポリエーテル系樹脂、LCPのような液晶系樹脂が挙げられる。**図1**に示すような関係 [4] から 3D プリンティング用材料として候補材料が選ばれる。

1) 低誘電性材料を用いる材料押出し(MEX) 法

MEX 法は熱可塑性樹脂を押出し方法であるので、基本的には非晶性の材料であれば比較的簡単に利用できる。低誘電性の熱可塑性樹脂材料を 1.75 mm 径のワイヤーに加工し、溶融して樹脂を一層ずつ押出すことで立体を作製することができる。この材料としては、上市されているものとしては、旭化成社の変性ポリパラフェニレン樹脂(Xyron)が挙げられる [5]。この Xyron 樹脂はホッティーポリマー社により加工され、材料押出し用ワイヤーとして市販されており [6] その造形物例を図 2に示す。原材料の物性は誘電率 2.8~2.9、誘電正接は 0.0005~0.003 を示すものであり、一



Fig.2. Xyron 樹脂ワイヤーを使った造形物例(写真:ホッティーポリマー 社提供)

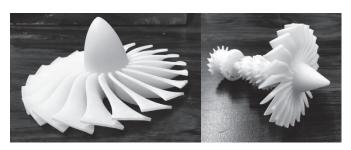


Fig.3. ダイキン工業の PFA の粉末床溶融法(PBF)造 形物例

般に MEX 法では積層方向の機械物性は XY 方向に比較して少し低くなるが、使用では特段の問題はないと推定される。造形物は通信基地局の部品、ケースや基板の試作や製品に利用できるものと思われる。

2) 低誘電性材料を用いる粉末床溶融法(PBF 法)

PTFE が低誘電性材料として期待されるが、熱溶融性が悪いため、射出成形などには誘導体である PFA が用いられる。ダイキン工業が世界で初めて PFA を粉末床溶融法(PBF 法)の粉末材料として、日本のアスペクト社とともに開発して、その用途展開を行っている [7]。造形物としては図3のようなものが報告されている。炭化水素系の低誘電材料としては三井化学社のポリ4メチルペンテン-1(TPX)樹脂が結晶性と透明性に優れ、低誘電性材料としてのポテンシャルは図1に示すようにPTFE 樹脂と同等な性能を有している。しかし、現状では PBF 法での報告はないため、今後の開発に期待したい。

3) 低誘電性材料を用いる液槽光重合法(VPP 法)

ARKEMA 社の光硬化性樹脂を手がけるサートマー部門から無線周波数(RF)アプリケーション向けに、様々な粘度の UV 硬化性の新しい超低損失材料の提供を 385 nm 光の DLP機向けに開始している。これらの材料は高度な電子機器アプリケーションに最適とされており、発表されている光硬化性樹脂であるPRO14729、PRO14730、PRO14731 の 造 形物は、誘電率(Dk) \leq 3.0、誘電正接(Df) \leq 0.0032 を達成可能とされている [8]。電子機器、アンテナ素子、レドーム、レンズ、銅張積層板、Bステージング、サーバーストレージ、

IoT 向け用途が期待されている。

レゾナック社(旧昭和電工マテリアルズ社) は、低誘電性光硬化性樹脂を開発し、温度や 湿度を計測しデータ化する温湿度センサーへ の展開を模索している。5G時代の到来により、 温湿度センサーは、より速く・多くのデータ を送受信できるデバイスに発展し、同時に、 センサーに用いられる材料は、高い周波数帯 で使用可能なものが求められている。従来 の感光性ポリイミド樹脂に変わりレゾナッ ク社が開発した低誘電光硬化性樹脂は、高 い周波帯で優れた伝送性能を発現し、吸水率 を抑えセンサーの感度を高める。高周波帯で の伝送損失を低減し、低誘電特性 (Dk=2.4、 Df=0.0018) を実現、高周波帯における伝送損 失を20%低減しているとされる[9]。現状で は溶剤に溶かしたワニス状の液状樹脂である が、光硬化性を有しているので無溶剤化する ことにより 3D プリンティングへの展開が期 待される。

2. ESD 材料と 3D プリンティングの現状

5G,6G時代の材料としては高周波特性の優れた低誘電性材料が求められているが、樹脂材料の静電気放電(Electro Static Discharge=ESD)特性も重要な因子である。ESDセーフな材料は、コンポーネントに静電気が蓄積するのを防ぐ材料である。ESDセーフでない場合、静電気の蓄電により電気部品を損傷する可能性がある。したがって、電子機器を製造する施設内のすべての材料は、ESDセーフでなければならない。

最近まで、3Dプリンティング材料に対してはこのESD特性を意識した材料の開発は行われてこなかった。しかし、3Dプリンティング

を用いて最終製品の製造を目的に使われてくるようになると、電子機器などの筐体などには ESD セーフ特性が求められるようになり、その対応が求められるようになった。通常高分子材料は絶縁性であり、その抵抗値は 10^{12} Ω 以上と高いものであるが、電子機器を思いがけない静電気から守るためには $10^{5}\sim10^{9}$ Ω の表面抵抗値、体積抵抗値が求められる。

1) 液槽光重合法 (VPP 法) による ESD 材料

小型で規制液面方式での 405 nm のレーザ 光を用いる液槽光重合(VPP)機を販売する Formlabs 社は、電子部品生産ライン等で使用 される治工具の製造や試作を目的に静電気散 逸性に優れた ESD レジンを上市している [10]。 この材料で造形した電子部品は、静電気から 保護して回路や製品の損傷リスクを低減し、 生産歩留まりを向上する。液槽光重合法によ る ESD レジンは MEX 方式による ABS 樹脂 の ESD 対策材料と違い、精度に優れ、より高 強度で静電気散逸性に優れた三次元造形物を 低コストで製作できるとされ、ICチップトレ イやプリント基板 (PCB ボード) ホルダ、プ ローブ (探触子) ホルダなどの固定治具、試 作品その他電子部品を生産ラインで使用する ための治工具等に応用可能としている。

一方、ドイツの化学メーカである Henkel 社からも Loctite ブランドで ESD 対応光硬化 性樹脂を発表している[11]。高い HDT およ び ESD 特性を特徴とする機能性樹脂に対す る需要が今後ますます高まるとされる業界の ニーズを満たすために、この Loctite IND 380 ESD HT は 200℃(ASTM D648)を超える荷 重たわみ温度 (HDT) と表面抵抗率 10⁸ Ω未 満を有している。これらの特性により、航空 宇宙、エレクトロニクス、自動車市場での 展開を狙っている。この材料は DLP 方式や LCD 方式等の幅広い造形機で利用可能で高精 度な造形物を与え、プリントサーキットボー ド(PCB)ツーリング、組立備品、電子ハウ ジングに用いられるとしている。Fortify 社は、 Henkel 社からは Fortify 社の特殊な材料循環方 式の VPP 造形装置向けに高温特性を重視して 機械的補強用の繊維状物と導電性フィラーを Henkel 社のベース樹脂に組み込んで ESD 対 応樹脂として供給を受けている。これは静電 気に敏感な電子機器を保護するために厳格な ESD 安全要件を必要とするアプリケーション で、治具、固定具、トレイ、および組立補助 具等を迅速かつ効率的に製造することができ るとされている。

2) 樹脂押出し法による ESD 材料

Markforged 社の Onyx ESD はナイロン複合 ベース材料にマイクロカーボンファイバーを 充填し、ESD 性能を確保している [12]。その 表面抵抗値は $10^5 \sim 10^9 \Omega$ を有し、強度および 剛性が高く、ESD 耐性にも優れており、造形 物は産業用アプリケーション向けとして、メーカーの要求を満たすように設計されている。

Stratasys 社の ABS-ESD7 ESD 材料 [13] は、ABS 樹脂とカーボンナノチューブと混合し 3D プリント用 MEX 材料としてフィラメント化されている。造形したものは静電気分散性を有しており、静電気の形成が防止される。静的な衝撃を防ぎ、粉末、ほこり、微粒子などの他の材料の接着を防ぐことができる。ABS-ESD7 は、ABS の強度と耐久性にカーボンを組み合わせることにより、 $10^4 \sim 10^9~\Omega$ cm の体積抵抗値を有し、静電気拡散(ESD)特性を実現している。 ESD 対応の ABS マテリアルを使用すると、電子機器など静電気に弱い用途のプロトタイプ、固定具、サポート機器を作成できる。

Antero 840CN03 はスーパーエンジニアリングプラスチックであるポリエーテルケトンケトン (PEKK) をカーボンファイバー材料で ESD 化し、 $10^4 \sim 10^9~\Omega~cm$ の体積抵抗値を有し [14]、その造形物の例は**図4**に示す。

3) 粉末床溶融法による ESD 材料

バイオベース材料 (ヒマシ油) を原料とす る Ultrasint PA11 を利用した ESD 材料は、造 形して得た部品の静電気放電挙動を必要とす る用途向けの特殊材料である[15]。この材料 で作られた部品は、ESD セーフ機能を有しな い PA11 と比較して、表面および体積抵抗率が 低下している。典型的な用途は、エレクトロ ニクス産業など、静電気放電が問題となる分 野であり、機能部品や製造ツール・治具の製 造に適している。この Ultrasint PA11 ESD は、 一般的な Laser 方式の PBF 造形機で利用でき、 造形パラメータは装置メーカから提供されて おり、エレクトロニクス業界向けの耐久性の 高い治具、ツール類に利用される(図5に造 形例)。また、ESD に配慮した試作品、最終製 品にも利用されるものと考えている[16]。

4) 材料噴射法による ESD 材料

材料噴射法による ESD 材料は、光硬化性樹脂に導電性材料を含有させて必要な静電気放電特性を付与させることにより開発は可能と考えるが、筆者の知る限りでは現状では発表



Fig.4. Stratasys Antero 840CN03 の材料押出法 (MEX) 造形例;

 $https://support.stratasys.com/jp/materials/fdm/\\ antero-840cn03$



Fig.5. BASF 社 Ultrasint PA11 ESD 材料の粉末床溶融法(PBF)造形例; https://www.sculpteo.com/en/materials/sls-

https://www.sculpteo.com/en/materials/sls-material/pall-esd/

されていない。しかし、既に開発が済んで先進的に顧客でテストが行われている可能性があり、技術情報に注意してほしい。

3. まとめ

3D プリンティングは試作用途から最終製 品の製造ツールとして進化し、ここ十年でそ の割合は2倍強の34%に拡大し、かつその材 料市場規模は2021年は3,000億円で14倍に 拡大した。製造業はデジタルによるものづく り DX へと転換し、我々の日々の行動は高速 情報端末に支配されつつある。この情報ツー ルのための高速通信は 5G, 6G へと展開してお り、そのための材料として低誘電性材料が求 められ業界はその対応を進めている。この時 代のものづくりに対して 3D プリンティング を中心に据えることにより、5G,6G製品の市 場投入をタイムリーにかつ効果的にすすめる ことができものと確信している。今、まさに 3D プリンティングの各方式で取り組みが開始 された。

参考文献

- 1) T. Wohlers; "Wohlers Report 2022", Wohlers Associates, Fort Collins, Colorado, USA.
- 表原恒夫; "樹脂材料を中心とした3Dプリンターの現状と将来",工業材料,2022年夏号(Vo.70 No.4) pp13-22.
- 3) 大石好行; "高周波基板に向けた低誘電特性を有するフッ素系およびトリアジン系熱可塑性 耐熱樹脂の開発", 科学技術振興機構, 岩手大学, 新技術説明会, 2021年7月8日.
- 4) 三井化学の「TPX®」とは; https://plabase.com/news/9038
- 5) 旭化成 Xyron; https://www.asahi-kasei-plastics.com/trend/5g-01/
- 6) ホッティーポリマー社 Xyron; https://premium.ipros.jp/hotty/catalog/detail/694080/
- 7) ダイキン工業PFA; https://www.daikinchemicals.com/jp/magazine/additive-manufacturing-pfa-for-new-application.html
- 8) ARKEMA "Ultra-low loss resins for 3D printing and advanced electronic applications"; https://sartomer.arkema.com/en/innovations/featured-products/americas-featured-resins/dielectric-resins/
- 9) レゾナック社 "低誘電性光硬化性樹脂"; https://www.iblc.co.jp/tech/74showadenko.pdf
- 10) Fromlabs社ESDレジン; https://formlabs.com/jp/blog/introducing-esd-resin/
- 11) Henkel Loctite 3D ESDレジン; https://www.loctiteam.com/annoucing-newesd-photopolymer-resin/
- 12) Markforgd Onyx ESD; https://markforged.com/ jp/materials/plastics/onyx-esd
- 13) Stratasys ABS ESD7; https://go.stratasys.com/FDM-ABS-ESD7.html
- 14) Stratasys Antero 840CN03; https://www.stratasys.co.jp/materials/materials-catalog/fdm-materials/antero-840cn03/
- 15) BASF Ultrasint PA11 ESD; https://forward-am.com/material-portfolio/ ultrasint-powders-for-powder-bed-fusion-pbf/ pa-11-line/ultrasint-pa11-esd/
- 16) BASF Ultrasint PA11 ESD造形例; https://www.sculpteo.com/en/materials/slsmaterial/pa11-esd/