

LCPのLED周辺部材への展開

住友化学株式会社

情報電子化学品研究所

岡本 敏

松見 泰夫

齊藤 慎太郎

宮越 亮

近藤 剛司

Newly Developed Innovative LCP Resins Applied into LED Usages

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

IT-related Chemicals Research Laboratory

Satoshi OKAMOTO

Yasuo MATSUMI

Shintaro SAITO

Ryo MIYAKOSHI

Takeshi KONDO

Recently Sumitomo Chemical Co., Ltd. has developed two types of innovative liquid-crystalline polymer resins (abbreviated to LCP) for use in the area of high-power LED applications. One is a novel catalyst-polymerized LCP and the other one is our original soluble LCP. Catalyst-polymerized LCP has been applied to high-power LED package housing materials by making the best use of the resin whiteness and heat resistance. Some commercial compound grades mainly composed of catalyst-polymerized resin have already been accepted by customers in LED applications such as TVs, lighting and pocket projectors.

On the other hand, by succeeding in the solubilization of LCP and the development of cast films, Sumitomo Chemical has made applications in substrates incorporated into components which use films with a high level loading of inorganic filler compared to extrusion and tubular film processes. By using original techniques, we have developed super high thermal conductive circuit boards for use in high-power LED applications such as BLU and lighting to extend LED lifetimes. In the present report we introduce the latest situation.

はじめに

過去、生活の利便性を追求してきた時代から、地球環境の観点で持続可能な成長にどのように貢献するかが議論されるようになって久しい。その象徴とも言うべきグリーン・サステイナブルケミストリー (GSC) では、サステイナブル社会へのロードマップをエネルギー、資源、環境そして生活の4つの切り口で将来への課題に対して検討している。日本政府のCO₂排出削減目標 (2020年排出量を1990年比25%削減) にも掲げられている大幅なCO₂排出量の削減は、電子材料、実装材料などの将来展望への明確な指針ともなっている¹⁾。

持続成長可能な分野として注目されている1つにLED (Light Emitting Diode) デバイスがある。LEDはp型半導体とn型半導体を結合したダイオードであり、GaN系の青色LEDが1993年に開発され、1996年に一

般照明に適した白色LEDが実現し、以来その応用範囲が拡大している。LEDはその長寿命、低消費電力、低紫外線、赤外線放出を含んでいないことが特徴である。LEDが消費者である我々の目に触れるまでには発光源であるLEDのチップ化、LEDチップのパッケージ化、LEDパッケージのモジュール化、そしてLEDモジュールの照明器具化の様々なステップを経る。既に当社は、LEDの基板原料となる高純度アルミナ、高純度有機金属化合物MO (TMG (トリメチルガリウム)、TMI (トリメチルインジウム))、導光板用メタクリル樹脂 (PMMA) などプロセス材料含む様々な形で各ステップにおける材料の提供に貢献している²⁾。

電飾や照光スイッチから始まった用途展開は、LCDのバックライトユニット (BLU) を経て、一般照明、車載用途へと開発がシフトしてきている。今後、BLUの高輝度化、一般照明、車載用途では大出力のいわゆる

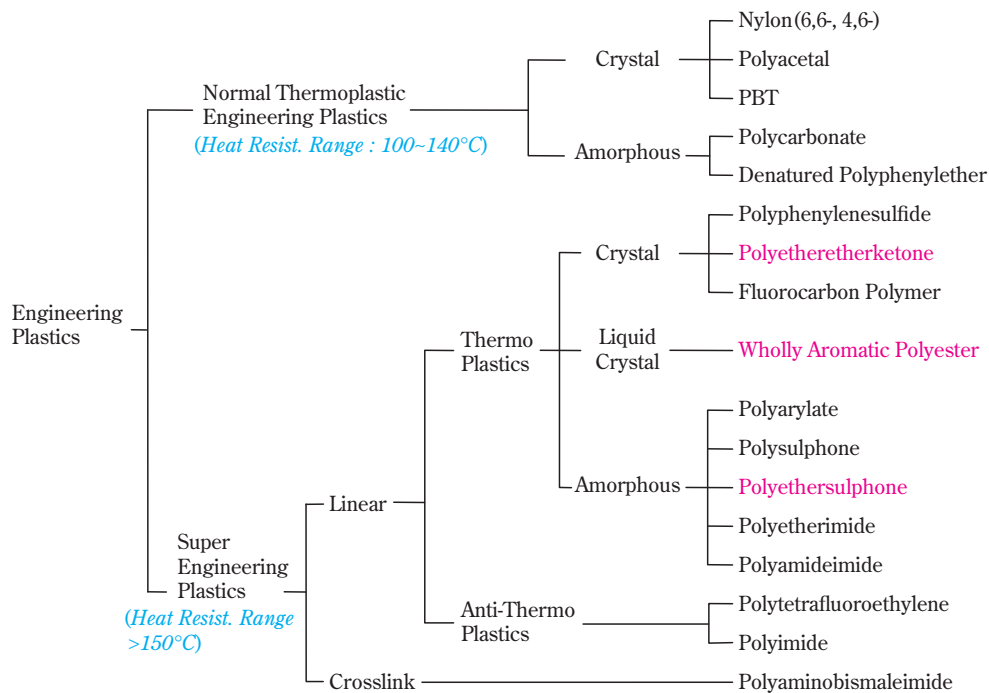


Fig. 1 Standard classification of engineering plastics

る高出力LEDが不可欠な開発要素技術であり、使用される材料に要求される課題も、これまでの小出力LEDは異なったものとなり、材料自体の技術革新も求められている。具体的には発光効率や光束が大幅に向上し、大電流化が進むことによりLEDの寿命に与える周辺材料への影響が非常に大きくなり、実際、パッケージ筐体に用いる樹脂の高耐熱化、実装材料の高熱伝導化などが急務の課題となっている。

当社ではこれらの課題を、1979年以来の事業化実績をもつ液晶ポリマー（LCP）の分子設計、重合、コンパウンド技術を使って現在、積極的に取り組んでいる。具体的には2002年以降次々と発表したLCPに関する独自技術、新製法（触媒法）による樹脂の白色化やLCPの可溶化などの新技術を駆使して、LEDパッケージ筐体、LEDモジュール用超放熱基板などへの取り組みを開始している。本稿ではその要素技術とそれを用いての用途展開の一端を紹介する。

液晶ポリマー（LCP）の分子設計及びその重合技術

1. LCPの分子設計

Fig. 1に示したように殆ど全ての樹脂がポリエチレンなど化学構造で名づけられているのに対し、液晶ポリマーのみ液晶状態をとるポリマーとして唯一熱力学的な状態が名称に現れているが、その化学構造はFig. 2に示すPOB（パラヒドロキシ安息香酸）を主成分とした液晶形成基（メソゲン）を主鎖中に有する全芳香族の共重合ポリエステルである。液晶状態を示すために

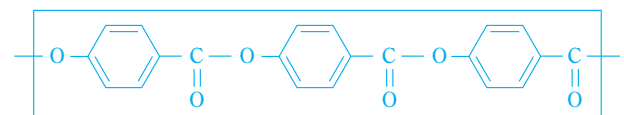


Fig. 2 Chemical structure of liquid crystalline state generator

は、分子の幾何学的な形状が細長い棒状または平板状であることが、分子の平行配列を保持するために適度な分子間力を有していることが必要である。ポリマーの融点が熱分解温度よりも高い場合には熔融成形は不可能である。POBのホモポリマーは融点が500°C以上の高融点になるため、この融点を低下させて熔融成形が可能となるよう、一部にエチレングリコールのような柔軟な脂肪族鎖を導入する方法、ピフェノールなど不規則成分を共重合する方法、対称性の低い成分を少量共重合する方法、芳香族に置換基を導入する方法などが行われている（Fig. 3）³⁾。

実際に市販されている製品としては、かつて米国の調査会社が分類した、耐熱性（荷重たわみ温度）別にタイプI～IIIまでに区別されたLCP（Table 1）以外に、現状では様々な構造が市販されており、その市場はコネクター、リレーなど精密成形して得られる電子部品用途を中心に2010年度で4万トン弱と見込まれている。今後も電子部品の小型化が進む中で、鉛フリーハンダに対応可能な優れた耐熱性、ハロゲンフリーなど環境適合性にも優れ、LCPは当面の間、年率10%以上で市場は伸張すると予測されている⁴⁾。

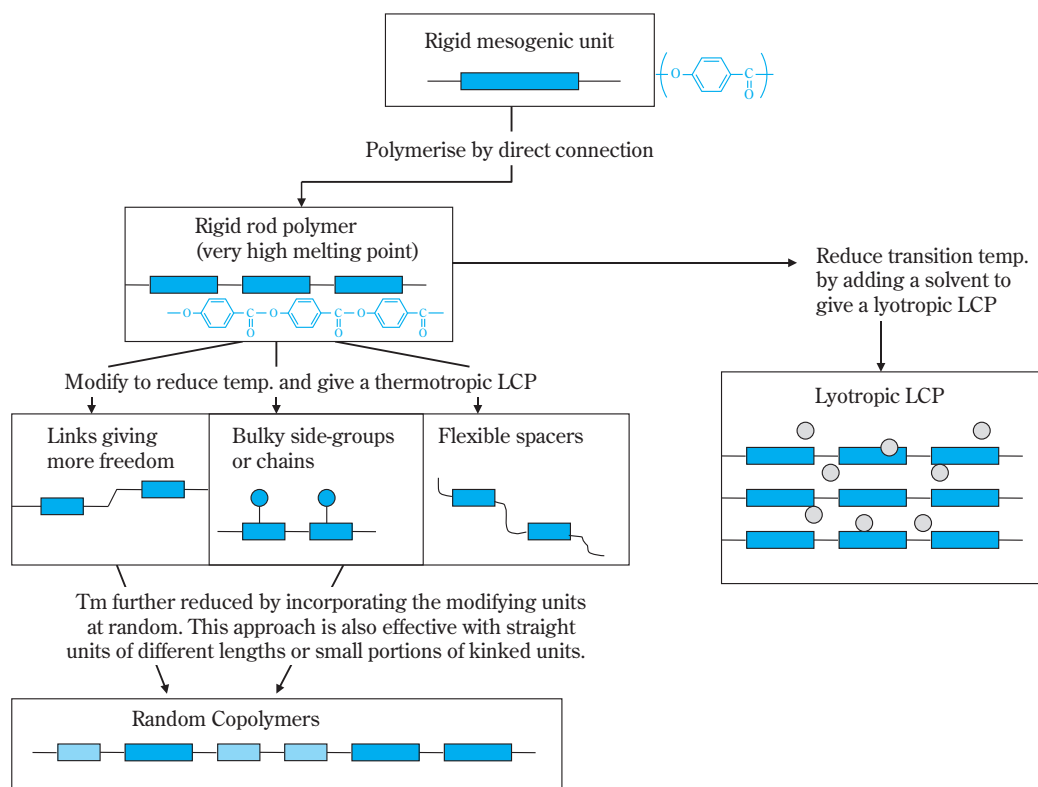


Fig. 3 Schematic description of conventional design of liquid-crystalline polymer

Table 1 Classical classification of standard commercial LCP grade

Type	Chemical Struct.	HDT*	Commercial Grade
Ekonal (Type I)	$\left[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right] \left[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O} \right] \left[\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right]$	300°C ~	SumikaSuper® Xydar®
Vectra (Type II)	$\left[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right] \left[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{C}(=\text{O}) \right]$	240 ~ 280°C	Vectra®
X7G (Type III)	$\left[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right] \left[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O} \right] \left[\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right]$	~ 210°C	Rodrun® Novaccurate®

* HDT: Heat Deformation Temperature

2. LCPの重合技術

LCPの製造法は溶融重合法が一般的である。上記POBに代表される芳香族ヒドロキシカルボン酸と芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオールなどのヒドロキシ基を無水酢酸によりアセチル化した後加熱し、300°C前後まで昇温して脱酢酸による重縮合反応により製造する(Fig. 4)。このように溶融重合法により製造したものをそのまま成形材料として用いる場合もあるが、溶融重合法により低重合度のオリゴマーで取り出し、それをさらに固相重合法により高重合度化した後、成形材料として用いる場合もある。

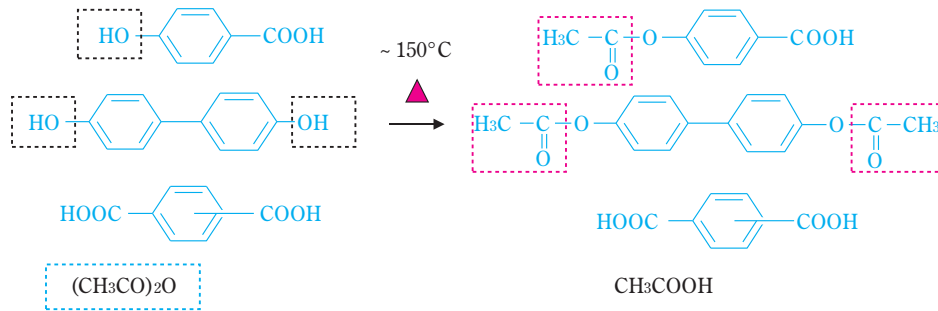
このようにして得られるLCPは、高強度・高弾性率、耐熱性、寸法安定性、良流動性、低バリ性、難燃性、制振性、ガスバリア性など様々特性を示す。その剛直

な分子鎖からガラス繊維などで強化せずとも高強度・高弾性率であり、自己補強型プラスチックと名づけられるほどである。薄肉で高度に配向させた成形品の比弾性率はアルミニウムなどの金属にも匹敵するレベルであり⁵⁾、耐熱性と合わせて自動車等の燃費向上への取り組みにおける材料の軽量化に伴う金属の代替材料としても、好適な材料である。

LCPの触媒法による重合技術

LCPの重合プロセスはFig. 4に示したとおり、フェノール性水酸基のアセチル化反応とアセトキシ基とカルボン酸との脱酢酸重縮合反応の2段階のプロセスを経るが、重縮合が300°Cと高温での反応を伴うため、一般

Acetylation Reaction



Acidolysis Reaction Melt or Solid Phase

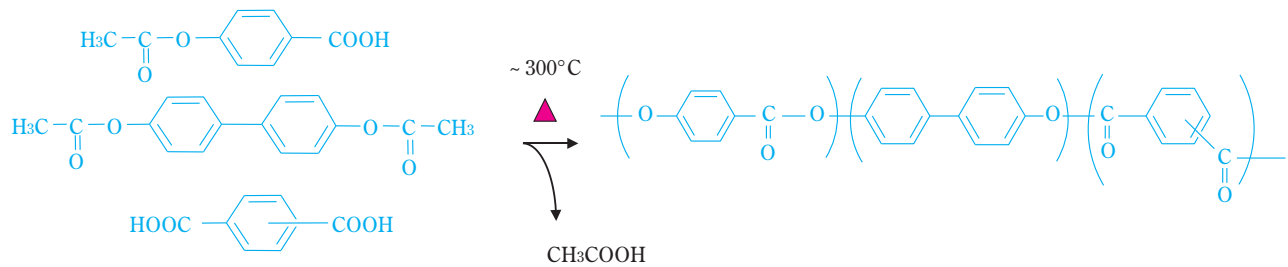


Fig. 4 Standard LCP polymerization process

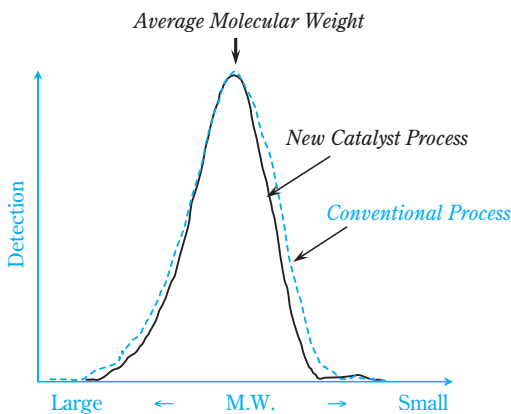


Fig. 5 Comparison of molecular weight distribution between conventional and new catalyst process

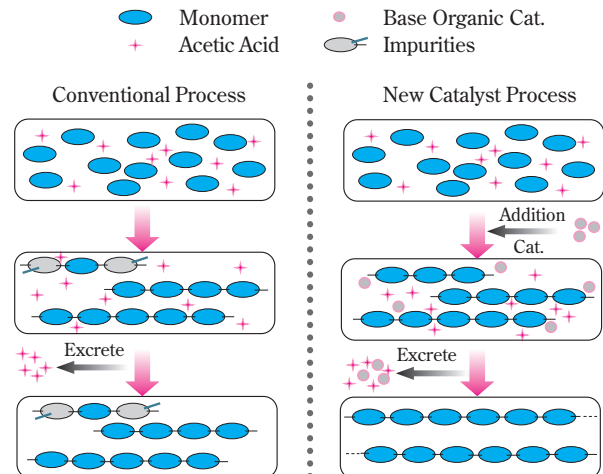


Fig. 6 Schematic description of comparison between conventional and new catalyst process

的には触媒に有機物を用いず、触媒なしで反応させるか、酢酸カリウム、酢酸ナトリウムなどの有機金属を用いることが知られていた。酢酸カリウムなどは重縮合反応には活性はあるものの、one-pot重合にも対応可能なアセチル化、重縮合の両反応に活性な触媒は見出されていなかった。それに対し、当社は2002年10月アセチル化、脱酢酸縮合の両反応に活性をもつ画期的な塩基性有機触媒を見出した⁶⁾。

従来の触媒を使用しない生産方法と比較して、アセチル化反応や重縮合の反応速度が著しく向上し、生産性を大幅に向上すると同時に、反応の選択性向上により分子量分布が狭く (Fig. 5)、副反応も抑さえ不純物も少なく (Fig. 6)、得られる成形品からの発生ガスも少ない品質にも優れたLCPを得ることができた (Fig. 7)。この

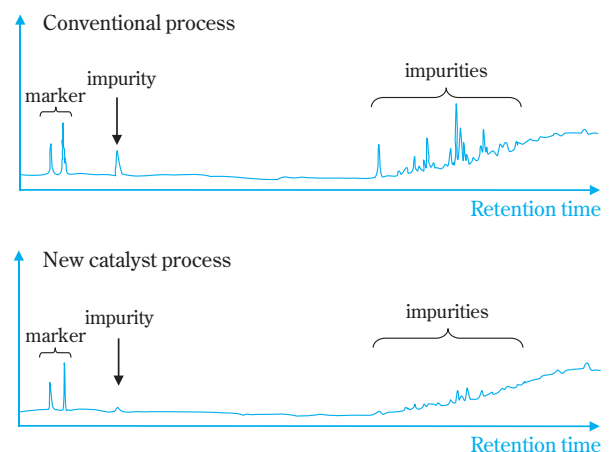


Fig. 7 Specialized chromatography analysis for detection of impurities in LCP

触媒は重合時の昇温過程で副生成物の酢酸とともに反応系外に排出されるためポリマー中に残存せず、発現される優れた流動性 (Fig. 8)、ハンダ工程での耐ブリスト性などを生かし、当時早期にコネクタなど主用途への展開を開始した^{7),8)}。また同時にアセチル化、重縮合時の副反応による着色を押さえることでLCPの色調が向上することも見出し (Fig. 9)、LED用途への展開も検討を開始した。

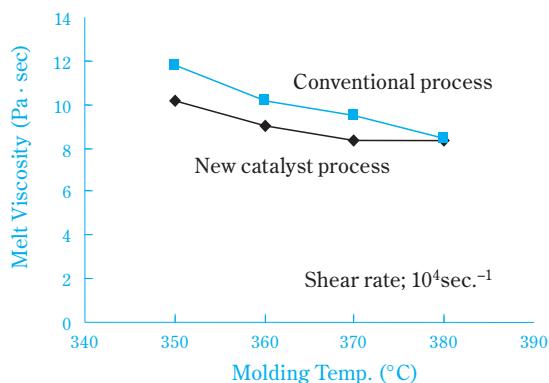


Fig. 8 Comparison of melt viscosity between conventional and new catalyst process (E6006L)

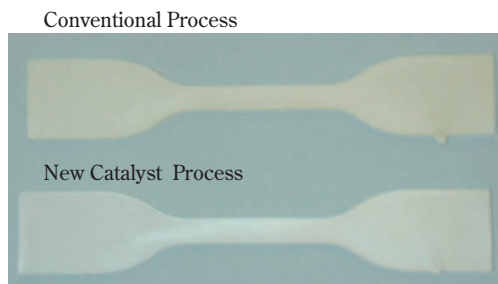


Fig. 9 Picture of neat-resin molded dumbbells of conventional and new catalyst process

LCPの白色グレードとLED用途への展開

1. LCP白色グレードとLED用途への展開

現状、耐熱ナイロンに主役の座を譲り渡しているものの、LCP 拡販の歴史上、LED ケースはかつてLCPの市場投入決定へのスプリングボードとなった重要な用

途でもある⁹⁾。かつては樹脂の白色度とコストの面で市場をナイロンに明け渡す形となったが、今でも環境問題の鉛フリー対応で金錫共晶ハンダなど高温実装が必要となるパッケージではメインにLCPが採用されており、最近ではLEDの高輝度化、ハイパワー化がすすむにつれ、ナイロンに比べ、熱による変色の少ないLCPに期待が集まっている。そのような背景から、現在LEDグレードとしては耐熱性において、6Tや9T等のナイロンと明確な差別化が可能な当社スミカスーパー[®]LCPのようなタイプIのLCPが注目を浴びている (Table 1)。

LCPは従来、300℃以上の高温での重合プロセスで製造されるため、副反応による樹脂の着色が見られる場合があった。その為、LED用途では酸化チタン等を用いて白色度を上げ使用されているが、ナイロンに比べて初期反射率で劣る問題があった。これに対し、当社では上述の塩基性有機触媒を用いた重合法を採用することにより、生産性の大幅な向上のみでなく、副反応も抑え、樹脂の白色化 (Fig. 9)、成形体の反射率の大幅な向上を可能にした。

当社はこの触媒法による白色性を生かしたLCPをベースに用いることによる、高い反射率を有するLEDパッケージ筐体用樹脂とそのコンパウンド技術、LED市場の急速な立ち上がりに対応可能な生産能力 (ニート樹脂で9,200t/年) を強みに、ナイロンに主役を譲ったLEDパッケージ筐体用樹脂の市場で巻き返しを図るべく、積極的に拡販を行っている。またパッケージ向け特殊グレードのみでなく、この触媒法の白色性と耐熱性、流動性を活かし、照明用途などでインバーター等とのボード間を接続する高反射率を要するコネクタ用途へも積極的に展開している。

2. LEDパッケージ用コンパウンドグレード

当社は「スミカスーパー[®]」の高輝度LED用グレード (Table 2) として、昨年2月に超高耐熱で波長460nmにおける反射率82%の標準グレード「SZ4709」及び高耐熱で反射率88%の白色グレード「SZ6709」を開発上市しており、日本だけでなく、台湾、韓国などの海外のLEDメーカーにおいてもポケットプロジェクター、液晶テレビ、ハイパワー用LEDなどに採用されている (Fig. 10はその一部)¹⁰⁾。両グレードともSMT (表面実装)

Table 2 Sumitomo's commercial and R&D LED grades

Grade	Reflectivity @460nm	Heat performance	Applications
SZ4709	For AuSn soldering and SMT use 82%	Highest	Pocket projector Lighting
SZ6709L	For AuSn soldering and SMT use 88%	Higher	TV Lighting
SCG-233 (Codename)	For SMT use 92%	High	Under evaluation at domestic and overseas LED manufactures

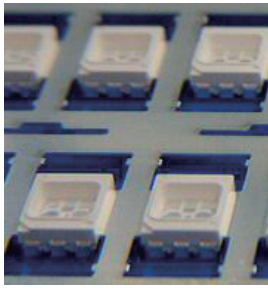


Fig. 10 Picture of LED packages molded by commercial grade

対応であるが、環境問題から鉛フリーハンダとして使われる金錫共晶ハンダに対応できる耐熱性を有している。

また、少量の酸化チタン量で白色化可能なことから、アイゾット衝撃強度、引張強度に優れ、LEDパッケージの強度をアップし、組み立て時のクラックを低減できるという特徴も有している。

さらに当社では2010年8月、この2グレードに加え、SMT対応可能な反射率92%の高白色グレード「SCG-233 (開発コード)」の開発に既に成功している (Table 3)¹¹⁾。

同グレードは加熱後の反射率の低下が少なく、190℃の空気中の雰囲気においても、100時間後の460nmでの反射率の低下は僅か7ポイント減と長期熱エージングによる白色度の低下が極めて少ないのが大きな特徴である (Fig. 11)。またXeランプ照射後の反射率も48時間後で低下は2~3ポイントしか見られない。ASTM D4541に準拠して測定した結果、密着性は実使用上問題なく、機械的強度も問題ないのも特徴である (Fig. 12)。新たに

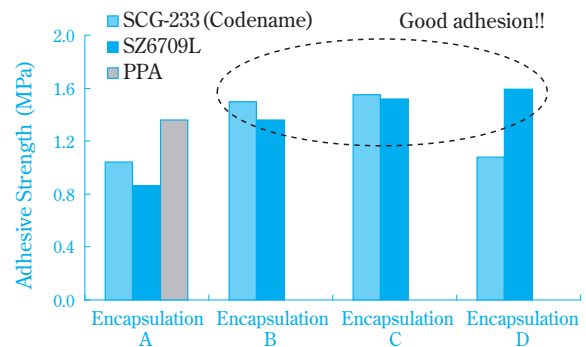


Fig. 12 Adhesive strength to encapsulation resin compared with PPA

Table 3 Summary of physical properties for LED package housing grade including R&D grade

	Test method	Unit	For AuSn solder use	For SMT use	For SMT use	Others
			SZ4709	SZ6709L	SCG-233 (Codename)	LCP-D
Reflectivity	640nm	JIS	91	92	95	93
	520nm	K7105-1981	87	90	93	91
	460nm		82	88	92	89
Specific gravity	ASTM D792	-	1.89	1.89	1.99	2.19
Mold shrinkage	MD	Sumitomo Chemical Method	0.15	0.17	0.32	0.23
	TD		1.05	0.80	0.68	0.63
Izod impact strength	ASTM D256	J/m	400	310	220	110
Tensile strength	ASTM D638	MPa	120	115	100	85
Elongation at break	ASTM D638	%	6.0	5.0	3.5	2.8
Flexural strength	ASTM D790	MPa	140	140	133	110
Flexural modulus	ASTM D790	GPa	12.5	11.0	10.3	13.1
DTUL	1.82MPa	ASTM D648	305	265	234	235
	0.45MPa		332	290	273	-
Soldering resistance	Sumitomo Chemical Method	°C	320	300	265	240

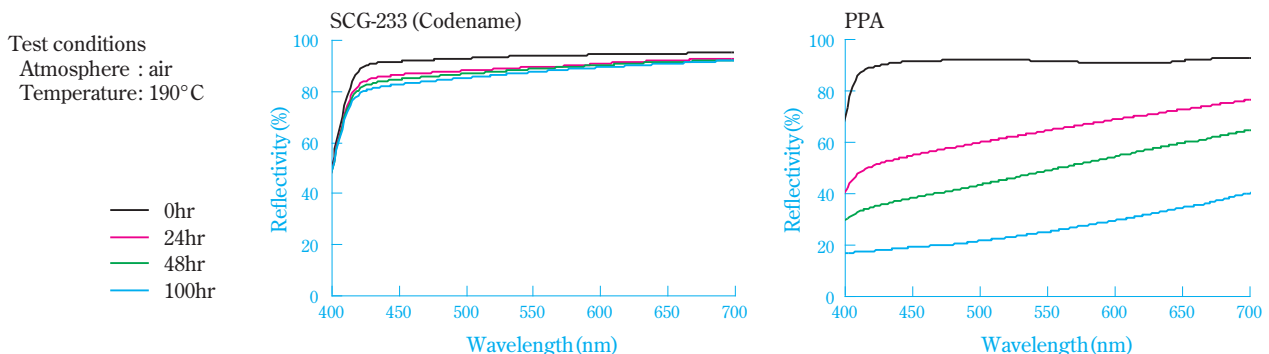


Fig. 11 Reflectivity after thermal aging of SCG-233 (Codename) compared with PPA

「SCG-233 (開発コード)」を投入することにより、既にPCモニター、カーナビモニター、液晶テレビなどをターゲットにサンプルワークを行っているが非常に高い評価を得ている。

LEDにおける放熱材料の役割

LEDは発光部が小さいことから熱発生源が局所的であり発熱密度が非常に高く、放熱設計が十分に施されていないと寿命に大きく影響し、かつ発光効率も影響を受ける。高出力のLEDになるほど放熱設計は重要となり、実装材料としても放熱特性はLEDパッケージ化及びモジュールの工程で重要な要求特性となる¹⁾。

LEDの放熱は伝導によって熱を伝えるメカニズムであり、LEDチップで発生した熱を、各種材料を介し最終的に空气中に放熱する構造となる。熱伝導率の観点から金属系の放熱材料が非常に良く熱を伝達するが、導電性の金属系のみでのLEDの実装はありえない。そこで高熱伝導の絶縁材料がLEDパッケージ並びにモジュールでも非常に重要となる。

LEDパッケージ、チップを実装する放熱基板は、銅やアルミニウムなどの金属を配線層あるいは熱伝導層として用いることで構成されるが、その銅は398W/mK、アルミニウムは240W/mKと熱伝導率が高いが、汎用の基板の絶縁層に用いられるエポキシ樹脂は0.2W/mKと熱伝導率が非常に低く、熱伝達する上でのボトルネックとなっていた (Fig. 13)。その為、高出力LEDでは基板にアルミナなどの20W/mKを示すセラミック絶縁板などが用いられるが、アルミナはLEDを実装するには非常に高コストであることに加え、熱伝導率が高いが実際基板として必要な熱抵抗は厚みが600 μ mと非常に分厚いために大きくなり、熱伝達機能も決して十分でないことが課題となっていた。

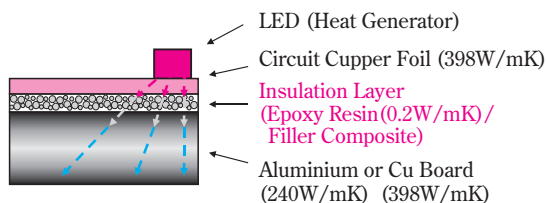


Fig. 13 Constitution of metal-base heat dissipation circuit board

LCPの配向と高熱伝導化

1. LCPの配向と熱伝導性

熱伝達材料には熱伝導フィラーとプラスチックのコンポジット材料が用いられ、熱伝導は主にフィラーがその役割を担うかに見える。しかしながら、コンポジッ

ト材料の場合、マトリックスに用いるプラスチック材料の熱抵抗が大きく、実際はプラスチック材料の熱伝導が及ぼす複合材料への影響が支配的である。その為、マトリックス材料自身の熱伝導を向上させる試みが多くなされている¹²⁾。

一般にマトリックスに用いられる樹脂は、熱伝導に有利な自由電子を持つ金属とは違い、自由電子を持たない為、その熱伝導はフォノンによる伝導が支配することが知られている。フォノン伝導は自由電子による電子伝導と比較して熱伝導が小さいが、中でも樹脂は非晶領域が多く、ファンデアワールス力などで凝集しているため、熱の伝播を担うフォノンが散乱を受けやすく、その熱伝導は各種材料と比較して熱伝導率は小さいことが知られている (Fig. 14)。

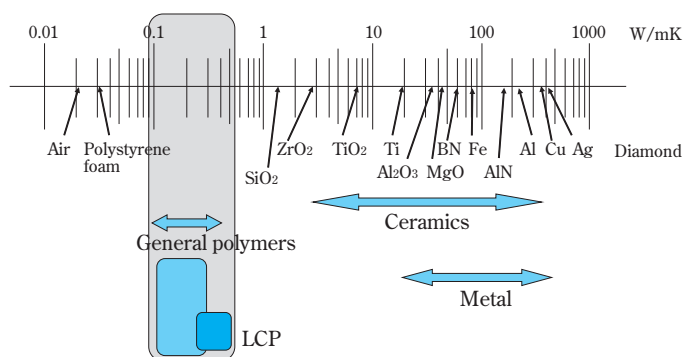


Fig. 14 Thermal conductivity of general polymers and LCP

このフォノン散乱を抑制すべく、樹脂材料中の構造をナノレベルで制御することができれば、樹脂自身の高熱伝導化も可能であると考えられ、その具体的手段として液晶ポリマーの配向制御が研究されている。液晶ポリマーはTable 4に示したとおり、ミクロに周期

Table 4 List of various plastics thermal conductivities

Resin	Thermal Conductivity (W/mK at 27°C)	Resin	Thermal Conductivity (W/mK at 27°C)
Polyethylene	0.33-0.52	LCP	0.3-0.4
Polypropylene	0.12	(Polydomain)	
Polystyrene	0.08-0.14	Soluble LCP	0.4-1.2
PVC	0.13-0.19	(Polydomain)	
ABS	0.2-0.33	PI	0.2
PMMA	0.17-0.25	Epoxy Resin	0.17-0.21
POM	0.23	LC Epoxy Resin	
PBT	0.18-0.29	(Polydomain)	0.28-0.43
PET	0.15	PC	0.19
PA	0.25	Polyurethane	0.31
PPS	0.22	Phenol Resin	0.13-0.25
PPO	0.19	PTFE	0.35-0.42

的に分子が並んだ秩序性の高い結晶性構造であることと、アモルファス構造と結晶性構造が相分離しておらず界面が存在しないことから、マクロには分子が並んだ状態でも通常の樹脂の約2倍以上の熱伝導率を示すが、この樹脂を磁場配向により、配向制御するこ

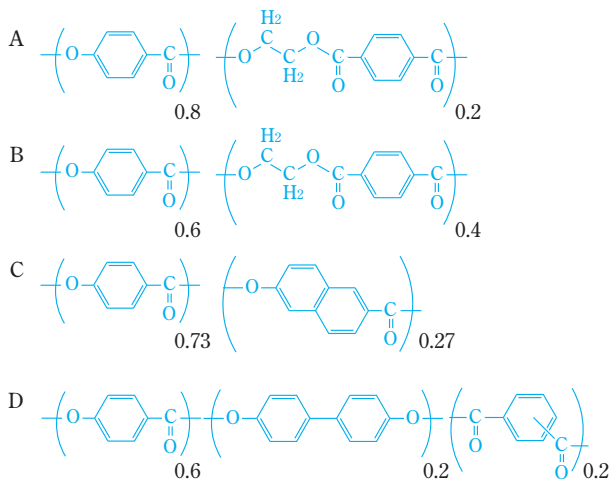
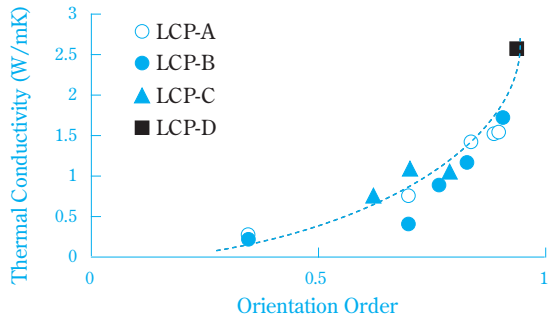


Fig. 15 Relationship between orientation order of various LCP and thermal conductivity

Table 5 Thermal conductivities of various LCP applied 0T or 10 T into Z (thickness)-direction

	Applied magnetic field to Z direction	LCP			
		A	B	C	D
Thermal conductivity (W/mK)	0T	0.26	0.28	0.41	0.20
	10T	1.71	1.51	1.09	2.56
		(0.91)	(0.90)	(0.79)	(0.94)

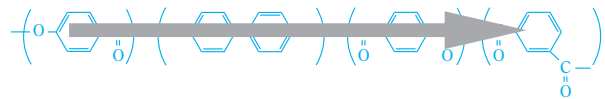
() : Orientation order

Table 6 Comparison of thermal conductivities between LCP and liquid crystal epoxy resin

	At 10T magnetic field applied	
	Thermal conductivity (W/mK)	
	Thermotropic LCP	LC Epoxy Resin
In plane (X-direction)	0.21	0.19
In plane (Y-direction)	0.24	0.32
Thickness (Z-direction)	1.55	0.69

とで熱伝導率として、樹脂単独でも2.5W/mK以上の高い熱伝導率を示すことが既にNEDOのプロジェクトで報告されている¹³⁾ (Fig. 15, Table 5, 6)。実際、射出成形すると分子の流動方向 (MD) は流動に垂直な方向 (TD) に比べて5倍以上の熱伝導率を発現する (Fig. 16)。液晶ポリマーの高熱伝導材料のマトリックス樹脂としての有用性は非常に高い。

Highly thermal conductivity of LCP in oriented direction



	TD	MD
Degree of orientation / %	50	85
Thermal Conductivity / W/mK	0.3	→ 1.6

Fig. 16 Highly thermal conductivity of LCP in oriented direction

2. LCPの高熱伝導性フィラーとのコンポジット化

樹脂/フィラーコンポジットの熱伝導率は、そのモデルにより並列モデル、直列モデル、分散モデルなどに分類されるが¹⁴⁾ (Fig. 17)、いずれのモデルも高熱伝導率化を図るためには、高熱伝導率のフィラーの高充填率が必要となる。Fig. 18 (a), (b)には分散モデルを採用し、金成の式¹⁵⁾を用いて計算したフィラーの充填率と熱伝導率の関係を示す。コンポジットの内部では、主に熱伝導率の高いフィラーを介して熱が伝わるが、フィラー間の界面はマトリックスとなる樹脂で隔てられる。その為、熱の伝達経路ではマトリックス樹脂の伝熱が律速となり、フィラーの熱伝導率を上げるよりもマトリックス樹脂の高熱伝導化を図ることが効果的となる。Fig. 19には具体的にマトリックス樹脂をエポキシ樹脂 (0.2W/mK) と液晶ポリマー (0.4W/mK) とし、フィラーを窒化アルミ (250W/mK) とした場合の計算結果を示す。同じ窒化アルミの充填率でも顕著

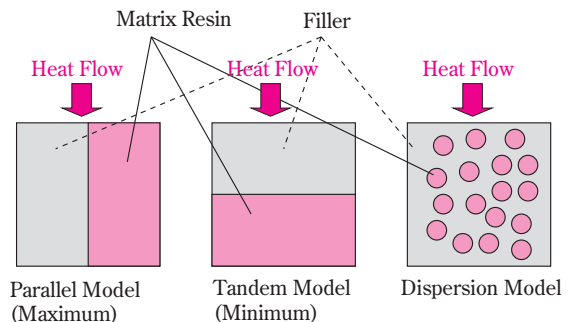


Fig. 17 Various theoretical thermal conductive models for resin/filler composite

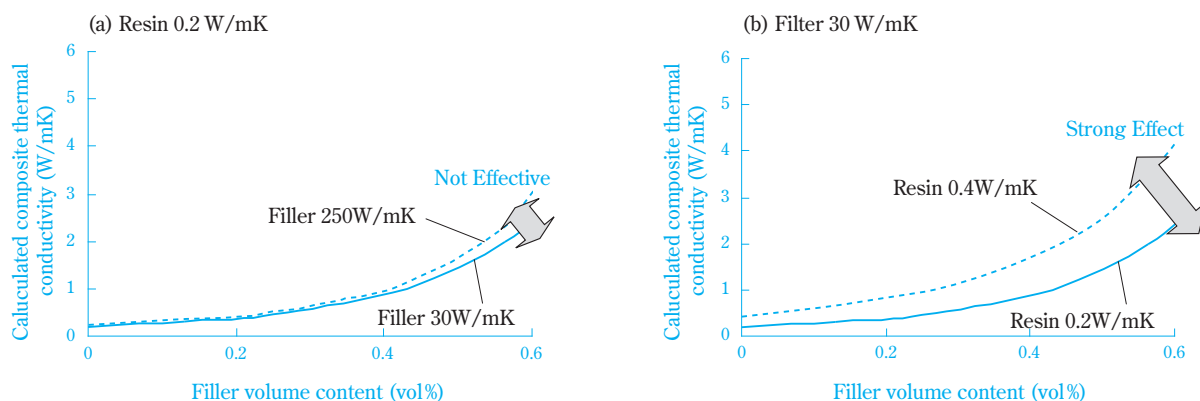


Fig. 18 Relationship between filler content and thermal conductivity estimated using dispersion theory ((a) in case of fixed resin thermal conductivity (b) in case of fixed filler thermal conductivity)

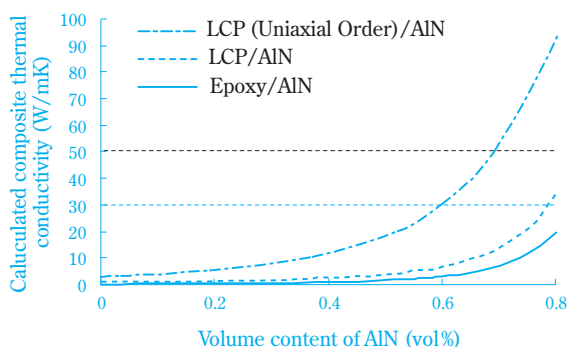


Fig. 19 Comparison between LCP and Epoxy resin estimated by dispersion theory (Thermal conductivity of Aluminum Nitride (AlN) assumed to be 250 W/mK)

に熱伝導率が異なることが分かる。LCPでは30W/mKを超えることが可能であるが、エポキシ樹脂では困難である。また上述のとおり配向制御により、液晶ポリマーは3W/mK近い熱伝導率の発現が可能であり、窒化アルミなどの高熱伝導フィラーを高充填した場合のコンポジットとしての理論上のポテンシャルは50W/mKを超えるレベルに達する。

実用面でも、より少ないフィラー充填量で同じ熱伝導（放熱性）を実現可能であることから、高熱伝導性を示すLCPをマトリックス材に用いることで、プリント配線基板などの構成部材に求められる導体との接着性、タック性、柔軟性、強度など樹脂の特徴を生かすことが可能な、材料マージンをより広げることが可能となる。

LCPの可溶化技術と放熱基板

1. LCPの可溶化

液晶ポリマーはフィルムなどに加工する場合、樹脂が溶融時に非常に配向しやすい性質の為、一方向にのみ配向しやすく、フィルムの製造には非常に難しい問題があった¹⁶⁾。その課題を克服すべく、当社はサーモトロ

ピック液晶性の芳香族ポリエステルが溶液中では配向しない性質を利用して、本来難溶性のLCPをFig. 2, 3に示した従来LCPの分子設計を見直し、汎用溶剤に可溶になるよう分子設計することで、溶剤を乾燥して除去しマクロに等方的な物性を発現するフィルムを得ることに成功し、既に2005年に本誌にて報告済みである¹⁷⁾。得られたフィルムは溶剤を除去したas castの状態では透明で、熱処理をした後はミクロに周期的に分子が並んだ秩序性の高い結晶性構造が見られ不透明になるものの、マイクロ波分子配向計で測定の結果、得られたフィルムはマクロに等方的なフィルムであることも確認できた。その結果、電気特性や基板、シートのディメンションが安定し、優れた導体との接着性や柔軟性、高い絶縁破壊強度なども示し、従来技術では不可能であった放熱材料としてのフィルムや回路基板の絶縁材、プリプレグなどへの応用展開が可能となった¹⁸⁾⁻³³⁾。

2. 可溶性LCPを絶縁層に用いた放熱基板

Table 4に示したとおり、液晶ポリマーはエポキシ樹脂やポリイミド樹脂などに比べて優れた熱伝導性を示す。しかしながら汎用のLCPでは高熱伝導性を念頭においた場合、溶媒に全く溶解しないため、溶剤に溶解することで高熱伝導フィラーとのコンポジット化が容易なエポキシ樹脂やポリイミド樹脂に比べて高熱伝導

Table 7 Thermal conductivities of various materials and their filler composite supplier performance

	Soluble LCP	Melt-process LCP Film	Epoxy Resin
Possible Filler Loading Volume	~ 80vol%	~ 50vol%	~ 80vol%
Resin Thermal Conductivity (W/mK)	0.4-1.2	0.3-0.4	0.2
Supplier	Sumitomo Chemical Co.	Several	Several

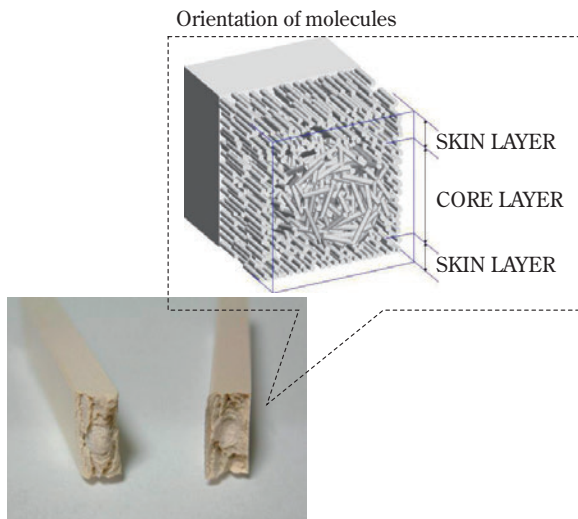


Fig. 20 Cross section view of fracture of molded article

化が困難であった (Table 7)。また熔融状態で加工した場合にできる Fig. 20 に示す層状構造が厚み方向の熱伝導を大きく妨げるなどの欠点もあった。

当社では独自に開発したこの可溶性LCPを用い、高熱伝導フィラーと組み合わせることで高熱伝導性を有するプリント配線板用材料の開発に着手した。高熱伝導性を発現するプリント配線板の開発や、アルミ基板の開発などに目処を得ているが、その一例として開発した、高熱伝導性を有するガラスプリプレグを用いて得られるプリント配線板材料と可溶性LCPを絶縁層に有するアルミ基板の物性表を示す (Table 8, 9)。

ガラスプリプレグを用いて得られるプリント配線板材料は、従来のFR-4基板などと比べ、高熱伝導化のみでなく、可溶性LCPのもつ優れた耐熱性 (リペアハンド耐熱) や低熱膨張性、導体密着性も兼ね備えている。

Table 8 Physical properties of printed circuit board using soluble LCP compared with FR4

Item	Method	Unit	FR4	Soluble LCP Glass Cross (1078-EGC)	
				Non Filler	Including Alumina
Thermal conductivity	Thermal resist method	W/mK	0.5	0.7	2.6
CTE	TMA (50-100°C)/TD-direction	ppm/°C	22.4	18.1	11.6
Tensile strength modulus	Autograph/MD-direction	MPa	224	242	126
		GPa	8.4	11.7	15.0
Moisture absorption	23°C/24Hr Dipping	wt%	0.57	0.29	0.33
Peeling strength	90° Direction/TD-direction (Cu Foil: 3EC-VLP)	N/cm	15.1	11.2	8.7
Solder resis.	260°C × 30sec Dipping	Blister/Deformation/Coloration	O.K.	O.K.	O.K.

Table 9 Physical properties of aluminum base circuit board using soluble LCP compared with conventional board

Item	Test Method	Condition	Unit	R&D grade		Conventional Base
				8W/mK	15W/mK	2W/mK
Cu	-	-	μm	70	70	70
Insulation Layer	-	-	μm	100	100	80
Al	-	-	mm	2	2	2
Peel strength	JIS C6481	No treatment	N/cm	10	9	20
		PCT24Hr		10	8	-
Dielectric breakdown	JIS C2110	No treatment	kV(AC)	10	10	5-8
		PCT24Hr		10	10	-
Thermal resistivity	Sumitomo's original	No treatment	°C/W	0.19	0.16	0.5-0.6
		PCT24Hr		0.2	0.16	-
Thermal conductivity	Thermal resistivity	No treatment	W/mK	8	15	1.6
Solder resistance	JIS C6481	No treatment		O.K.	O.K.	O.K.
	300°C × 4min.	Boil Water 1Hr		O.K.	O.K.	O.K.
Volume resistivity	JIS C6481	No treatment	Ω · cm	3.00E+16	3.00E+16	2.00E+13
Dielectric constant loss	1MHz	No treatment		4	4.1	4.5
		No treatment		0.01	0.01	0.02
Moisture absorption	JIS C6481	E-24/50->D-24/23	wt%	0.4	0.4	0.5
Surface resistivity	121°C/97% 96Hr/DC100V	Before	MΩ	3.00E+07	3.00E+07	-
		After		2.00E+07	2.00E+07	-
Solder crack resistance	Sumitomo's original	-40 ⇔ 125°C 15min.	Cycles	1000 <	1000 <	-
CTE	TMA	-40~150°C	ppm/°C	18	15	18
Tg	DMA	-40°C	°C	210	210	130

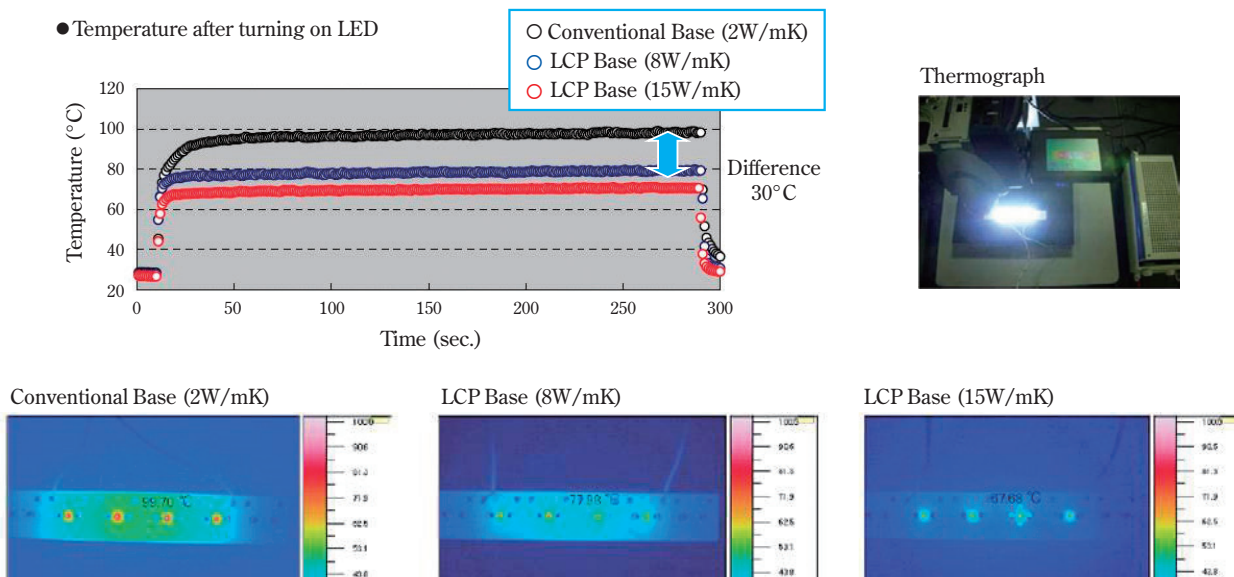


Fig. 21 Heat transfer experiment of developed LCP aluminum base circuit board

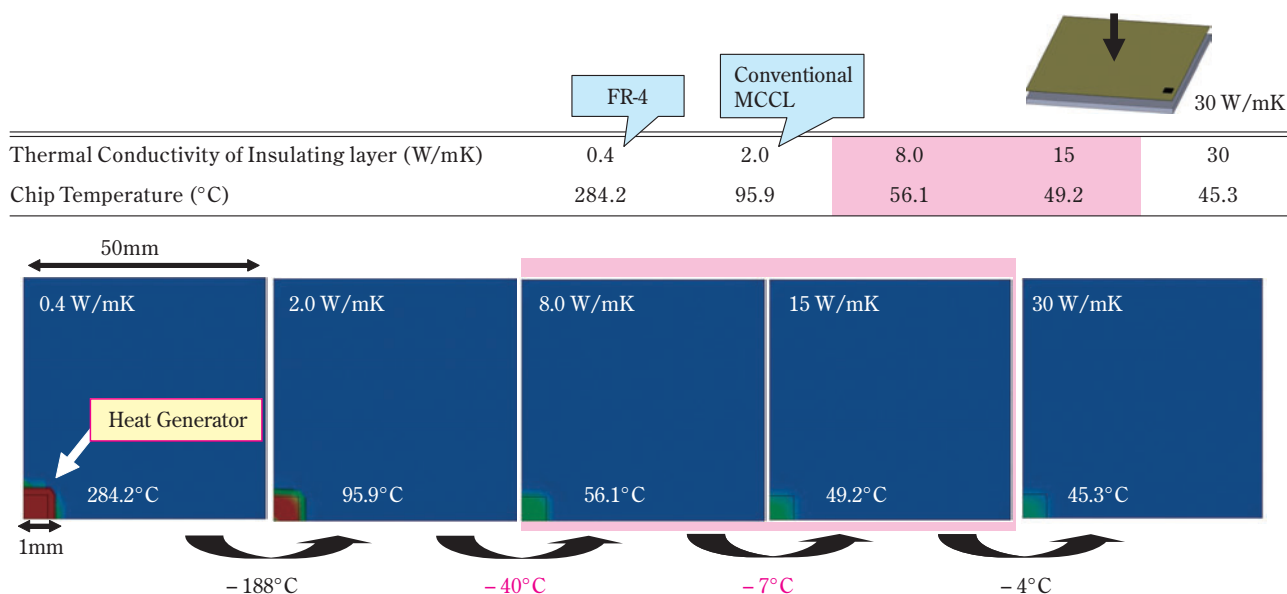


Fig. 22 Theoretical CAE thermal simulation of aluminum base LCP circuit board

アルミ基板については、大手金属ベース基板メーカーとの共同開発でアルミナなどのセラミック基板をも凌駕できる超高熱伝導基板の製品化が決定している。LEDやパワーデバイス等の電子回路の温度上昇の抑制を実現可能であることも、シミュレーション上や実験結果から実証されており (Fig. 21, 22)、FR-4や従来の金属ベース基板に比べ、優れた放熱性を有する基板として市場から注目され始めている。

おわりに

以上、①新製法 (触媒法) による樹脂の白色化を適用したLEDパッケージ筐体や②LCPの可溶化を駆使して得られるLEDモジュール用放熱基板を中心に、当社

LCPを用いたLED及び照明用部材への主な2つの展開について紹介してきた。

LEDパッケージ筐体用グレードで当社は今後も、その製法上の特徴 (触媒法による白色化) とニート樹脂で1万トンレベルの高い生産能力を強みに、LCPが本来有する成形性、寸法安定性、高耐熱性、低発生ガス、さらに高熱伝導などの機能を活かし、携帯電話等のバックライト光源 (サイドビュウタイプ) などの表示用 (「SCG-233 (開発コード)」で展開)、高輝度LED一般照明用 (「SCG-233 (開発コード)」、「SZ6709」で展開)、液晶バックライト光源など演色性の照明・表示用 (「SCG-233 (開発コード)」、「SZ6709」、「SZ4709」で展開)、自動車ヘッドランプなど高出力用 (「SZ4709」で展開) の用途で一層需要拡大を図っていきたいと考え

ている。またナイロン樹脂との明確な差別化を図るべく、反射率の向上（94%についてはラボレベルで実現）、耐光性の改善などの研究開発についても継続して取り組んでいきたい。

独自の可溶性LCPを用いた基板用途への展開についても、アルミナなどのセラミック基板をも凌駕できる超高熱伝導基板の開発に成功し、事業基盤となり得る材の開発に漸く目処を得ることができた。

いずれも当社のスーパーエンブラ（SEP）関連ビジネスの大きな飛躍に向けた牽引材として機能させていきたいと考えている。

引用文献

- 1) エレクトロニクス実装学会誌, **14** (1), 2 (2011).
- 2) 住友化学(株), “情報電子化学部門 2010年度上期決算・事業戦略説明会資料”, http://www.sumitomo-chem.co.jp/japanese/ir/pdf/setumeikai/strategy_itrc20101104.pdf, (2010).
- 3) A. M. Donald, A. H. Windle and S. Hanna, “Liquid Crystalline Polymers”, Second Edition, Cambridge Univ. Press (2006), Chap.3 (p.70).
- 4) “エンブラ市場の展望とグローバル戦略”, (株)富士経済 (2010).
- 5) 井上 俊英, 高分子, **43** (10), 730 (1994).
- 6) 住友化学(株)ニュースリリース「液晶ポリマーの新プロセスを開発」, http://www.sumitomo-chem.co.jp/japanese/gnews/news_pdf/20021023_1.pdf, (2002).
- 7) 山内 宏泰, JETI, **51**, 4 (2003).
- 8) 森 俊樹, プラスチックスエージ, 2004年10月号, 105 (2004).
- 9) 岡田 常義, プラスチックスエージ, 2010年10月号, 88 (2010).
- 10) 住友化学(株)電子部品材料事業部HP, <http://www.sumitomo-chem.co.jp/sep/>.
- 11) エンブラニュース, 2010年8月号 (第301号), (2010).
- 12) “特許から見た放熱有機材料の最新動向”, 住ベリサーチ(株) (2009).
- 13) (a) 新エネルギー・産業技術総合開発機構平成13年度材料ナノテクノロジープログラム精密高分子技術プロジェクト“高磁場による高性能材料の研究開発 成果報告書(平成14年7月)”, ポリマテック(株) (2002). (b) 新エネルギー・産業技術総合開発機構平成14年度ナノテクノロジープログラム精密高分子技術プロジェクト“高磁場による高性能材料の研究開発 成果報告書(平成15年5月)”, ポリマテック(株) (2003). (C) 新エネルギー・産業技術総合開発機構平成15~16年度ナノテクノロジープログラム(ナノマテリアル・プロセス技術)精密高分子技術プロジェクト“高磁場による高性能材料の研究開発 成果報告書(平成17年5月)”, (独)新エネルギー・産業技術総合開発機構(委託先:ポリマテック(株))(2005).
- 14) 宮下 貴之, Polyfile, 2009年9月号, 21 (2009).
- 15) 金成, 高分子, **26**, 557 (1977).
- 16) 末永 純一, “成形・設計のための液晶ポリマー”, シグマ出版 (1999), p.150.
- 17) 岡本 敏, 細田 朋也, 片桐 史郎, 大友 新治, 伊藤 豊誠, 住友化学, **2005-I**, 4 (2005).
- 18) 片桐 史郎, 伊藤 豊誠, 岡本 敏, 第16回マイクロエレクトロニクスシンポジウム, 115 (2006).
- 19) 齊藤 昭, 本城 和彦, 全 春虎, 片桐 史郎, 岡本 敏, 電子情報通信学会総合大会講演論文集, B-1-92 (2007).
- 20) 岡本 敏, 伊藤 豊誠, 小日向 雄作, 超高速高周波エレクトロニクス実装研究会, **7**, No.1, 9 (2007).
- 21) 伊藤 豊誠, 岡本 敏, 第15回マイクロエレクトロニクスシンポジウム, 77 (2007).
- 22) 岡本 敏, “液晶ポリマーの改質と最新応用技術”, 技術情報協会 (2006), p.153.
- 23) 岡本 敏, “フレキシブル基板材料の開発技術”, 技術情報協会 (2006), p.71.
- 24) 岡本 敏, コンバーテック, **84**, 409 (2007).
- 25) 岡本 敏, 成形加工, **20**, 270 (2008).
- 26) 沈 昌補, 高橋 奈央, 阿部 武, 伊藤 豊誠, 岡本 敏, 第18回マイクロエレクトロニクスシンポジウム(MES2008), 1A1-2 (2008).
- 27) 岡本 敏, “製品高付加価値化のためのエレクトロニクス材料”, シーエムシー出版 (2009), 第4章3節 (p.140).
- 28) 岡本 敏, “放熱・高熱伝導材料、部品の開発と特性および熱対策技術”, 技術情報協会 (2010), 第3章4節 (p.261).
- 29) 岡本 敏, “剥離対策と接着・密着性の向上”, サイエンス&テクノロジー出版 (2010), 第4章3節 (p.230).
- 30) 岡本 敏, Material Stage, **9**, 1 (2010).
- 31) 岡本 敏, “高分子絶縁材料技術とその実例・評価”, 技術情報センター (2010), 第2章2節 (2) (p.108).
- 32) 岡本 敏, プラスチックスエージ, **56**, 42 (2010).
- 33) 岡本 敏, “高熱伝導性コンポジット材料”, 技術情報協会 (2011), 第8章2節 (p.193).



岡本 敏
Satoshi OKAMOTO
住友化学株式会社
情報電子化学品研究所
上席研究員 グループマネージャー
工学博士



宮越 亮
Ryo MIYAKOSHI
住友化学株式会社
情報電子化学品研究所
研究員
工学博士



松見 泰夫
Yasuo MATSUMI
住友化学株式会社
情報電子化学品研究所
主任研究員



近藤 剛司
Takeshi KONDO
住友化学株式会社
情報電子化学品研究所
研究員



齊藤 慎太郎
Shintaro SAITO
住友化学株式会社
情報電子化学品研究所
研究員
工学博士