

液晶ポリマー(LCP)の物性と 成形技術および高性能化

～高周波対応FPCへの応用に向けたフィルム化、接着性向上など～

SAMPLE

目次

第1章 液晶ポリマー総論	11
第1節 液晶ポリマーへの特許動向と開発戦略	11
	八角 克夫
1 注目される液晶ポリマー (LCP).....	11
2 LCP製品開発の経緯.....	12
3 LCPの特許出願動向.....	13
4 出願人ランキング.....	14
5 業界全体の特許グロスレイト解析.....	16
6 主要各社のグロスレイト解析.....	19
7 LCPの成形加工別に見た特許推移.....	24
8 各メーカーの人的投資.....	25
9 各メーカーの技術分類 (FI).....	27
10 各メーカーのテーマコード分類 (F-Term).....	28
11 LCPに関する各社の課題解析.....	30
12 まとめ.....	31
13 おわりに.....	33
第2節 液晶ポリマーの種類と分子設計・合成	35
	大友 新治
1 液晶ポリマーとは.....	35
2 LCPの分類.....	37
3 LCPの分子設計.....	38
4 LCPの重合技術.....	39
5 LCPの触媒法による重合技術.....	40
6 LCPの可溶化 (溶剤キャスト法LCPフィルム).....	41
6.1 背景.....	41
6.2 電子回路基板用途におけるLCPの優位性.....	42
6.3 LCPの溶剤キャスト法によるフィルム化 (新工法).....	42
6.4 LCPキャストフィルムの特性.....	44
6.4.1 異方性.....	44
6.4.2 吸水特性.....	44
6.4.3 電気特性.....	45
6.4.4 熱特性.....	45

6.5 LCPキャストフィルムの電子回路基板用途への応用	46
7 おわりに	47

第3節 液晶ポリマーの高性能化と劣化対策 49

木原 正博 山路 悦司

1 液晶ポリマー (LCP) について	49
2 低融点LCPについて	50
3 低融点LCPの各種物性	51
3.1 熱分解耐性	51
3.2 難燃性	52
3.3 機械特性	52
3.4 誘電特性	53
3.5 耐薬品性	54
3.6 耐加水分解性	55
4 他樹脂への複合化	56
4.1 ガスバリア性	56
4.2 耐候性 (強度保持)	58
5 おわりに	59

第2章 液晶ポリマーの成形技術・フィルム化 61

第1節 特許から見る液晶ポリマーの成形技術、フィルム化の変遷 61

八角 克夫

1 液晶ポリマーの成形技術	61
1.1 リオトロピック液晶ポリマーの成形	61
1.2 リオトロピック液晶ポリマーの溶液特性	61
1.3 PPTAの紡糸方法	62
2 サーモトロピック液晶ポリマー	64
2.1 射出成形	64
2.1.1 射出成形時のトラブルと解決策	64
2.1.2 ガラスフィラーを使用したLCP射出成形品の改良	65
2.2 LCPフィルム成形	66
2.2.1 Tダイ成形	68
2.2.2 インフレーション成形	71
2.2.3 溶液キャスト法	75
3 おわりに	78

第2節 液晶ポリマーの射出成形技術とその注意点.....81

長永 昭宏

1	はじめに.....	81
1.1	液晶ポリマーの特徴.....	81
1.2	ラペロス®LCPの特徴.....	82
2	LCPの射出成形.....	83
2.1	予備乾燥.....	83
2.2	成形条件.....	84
3	LCPの成形加工特性.....	85
3.1	流動性.....	85
3.2	成形収縮率.....	86
4	LCPの射出成形における不具合とその対策.....	87
4.1	そり変形.....	87
4.1.1	材料選定.....	87
4.1.2	製品設計.....	88
4.2	ブリスター.....	89
4.2.1	材料選定.....	89
4.2.2	製品設計、成形条件.....	89
5	おわりに.....	90

第3節 液晶ポリマーペースの成膜と用途について 液晶ポリマーの溶液キャスト法による成膜とその用途.....91

大曲 祥太

1	はじめに.....	91
2	LCPフィルムの成膜と用途.....	92
2.1	LCPフィルムの特徴.....	92
2.1.1	LCP樹脂の概要.....	92
2.1.2	LCPフィルムの基礎物性.....	93
2.2	LCPフィルムの直接成膜技術.....	94
2.2.1	LCPフィルムの製造方法.....	94
2.2.2	溶液キャスト法により作成したLCPフィルムの用途.....	96
2.2.3	溶液キャスト法を用いた銅箔上へのLCPの直接成膜技術.....	96
2.3	溶液キャスト法を用いたFCCLの特性.....	98
3	おわりに.....	99

第3章 液晶ポリマーの表面特性と銅箔の表面改質と接着技術……………101

第1節 液晶ポリマーの表面特性と特許から見る接着技術の紹介……………101

八角 克夫

1	液晶ポリマーの表面特性と接着性……………	101
2	LCPフィルム製造メーカーの接着特性の出願推移……………	102
3	特許によるメーカーの接着技術……………	104
4	おわりに……………	107

第2節 プラズマ表面改質による液晶ポリマーなど 低誘電樹脂への銅めっき技術・直接接着技術……………109

古川 勝紀

1	はじめに……………	109
2	背景および目的……………	111
2.1	背景……………	111
2.2	目的……………	113
3	検討方法……………	114
3.1	LCP樹脂、フッ素樹脂の表面改質処理……………	114
3.2	LCP樹脂等各種樹脂への直接Cuめっき……………	114
3.3	LCP樹脂等各種樹脂同士とCu箔との直接接着……………	115
3.4	特性評価……………	115
4	結果および考察……………	116
4.1	改質表面の評価……………	116
4.1.1	表面改質による表面構造と接触角……………	116
4.1.2	プラズマ表面改質による表面の化学状態分析……………	117
4.2	各種樹脂の直接めっき……………	119
4.2.1	LCP樹脂の直接めっき……………	119
4.2.2	フッ素樹脂の直接めっき……………	120
4.2.3	COP樹脂の直接Cuめっき……………	122
4.2.4	ポリイミド (PI) の直接めっき……………	123
4.2.5	スルーホール、ビアホールへの直接めっき……………	124
4.3	各種材の直接接合……………	125
4.3.1	LCP樹脂、フッ素樹脂とCu箔の直接接着……………	125
4.3.2	樹脂同士の直接接合……………	127
4.4	接着の評価……………	128
4.5	多層膜の直接接合……………	131
5	おわりに……………	133

第3節 低誘電性ボンディングフィルムの開発とその特性・応用.....135

大村 健人

はじめに.....	135
1 高周波対応FPC向け接着剤.....	137
1.1 接着剤の使用箇所と使用方法.....	137
1.2 高周波対応FPC向け接着剤に求められる特性.....	137
1.2.1 誘電特性.....	137
1.2.2 接着性.....	137
1.2.3 レーザー加工性.....	138
2 最近の開発状況.....	138
2.1 製品紹介.....	138
2.1.1 製品ラインナップ.....	138
2.1.2 製品仕様.....	139
2.2 特性.....	140
2.2.1 伝送特性.....	140
2.2.2 接着性.....	141
2.2.3 レーザー加工性.....	141
2.2.4 長期絶縁信頼性（マイグレーション試験）.....	142
2.2.5 特性一覧.....	142
おわりに.....	143

第4章 液晶ポリマーの5G対応材料への応用……………145

第1節 特許動向から見た液晶ポリマーを使った 5G対応材料の開発動向……………145

八角 克夫

- 1 5G対応としての回路基板に纏わる高分子材料……………145
- 2 5G対応としての回路基板材料としてのLCP……………146
- 3 5Gにまつわる特許によるメーカーの技術……………147
- 4 おわりに……………150

第2節 LCP（液晶ポリマー）による高周波対応 FPC（フレキシブルプリント配線板）技術開発……………151

松本 博文

- 1 FPC高周波対応の必要性……………151
- 2 FPCの高周波対応への取り組み……………152
 - 2.1 有機部材の誘電損失 ($\tan\delta$) を下げることによる高速伝送化……………152
 - 2.2 有機部材の比誘電率 (ϵ_r) を下げることによる高速伝送化……………152
 - 2.3 配線長 (L) を短くすることによる高速伝送化……………153
- 3 誘電損失の低減による高速対応FPC材料の選定……………154
- 4 LCP基材による高速対応FPCの実現……………155
- 5 まとめ……………158

液晶ポリマー (LCP) の物性と成形技術および高性能化
～高周波対応FPCへの応用に向けたフィルム化、接着性向上など～

SAMPLE

第1章 液晶ポリマー総論

第1節 液晶ポリマーへの特許動向と開発戦略

八角コンサルティンググループ

八角 克夫

1 注目される液晶ポリマー（LCP）

昨今の第5世代移動通信システム（5G）の進展にともない、スーパーエンジニアリングプラスチックのLCPを、回路基板などへの材料として適用しようとする動きが高まっている。

これまで、LCPを取り扱ってこなかった企業も時代の趨勢に乗じて次々と研究開発を始めている。さらに、いまや電子材料において製造の中心となっている中国や台湾企業の関心も高く、国内企業以上に興味を持って開発が進んでいるようである。

さて、プラスチックとしての液晶ポリマーの使用形態の代表的なものは射出成形品と押出成形品である。これら成形品に関する特許情報はのちほど詳述するが、最近の注目度が高いのは押出成形品、とりわけフィルム製品であろう。5Gに対応できるFPC用材料としてのLCPフィルムの期待は大きく、既存製品であるポリイミドフィルムを凌ぐ勢いである。

しかしながら、LCPは優れた特性を持つ反面、フィルムとしての成形加工性や銅箔との接着性など、実用面に問題があるとされてきた。とくに製造のしにくさなどから製造コストの上昇が否めず、各社ともその取扱いに苦心しつつ、新たな改良方法を次々と生み出して課題を克服してきている。今後、電子材料用としてのLCPフィルムのシェアもますます増大していくものと期待されている。

すべての材料に言えることではあるが、優れた特性の裏にある製造のしにくさの克服、さらに新たな用途展開などを通じて材料技術は成長していく。LCPもまた、ほかの材料と同様に今後ますます成長が期待されると思われる。

2 LCP 製品開発の経緯

液晶ポリマーの基礎検討は1940年代ごろからされていたようである。当時の液晶ポリマーはリオトロピック液晶と呼ばれるもので、溶液中で液晶性を示すポリマーに関するものであった¹⁾²⁾。

その後、デュポン社によりリオトロピック液晶ポリマーが光学的異方性を示すことを見出され、ケブラー (Kevlar)[®]として知られるポリパラフェニレンテレフタルアミド繊維が開発されるきっかけとなっている³⁾。

ご存知のようにポリパラフェニレンテレフタルアミド繊維は、分子構造が剛直で直鎖状の骨格を持つために、高強度・高耐熱性であり、同じ重さの鋼鉄と比べて5倍の強度を持つといわれている⁴⁾⁵⁾。ゆえに、防弾チョッキや防刃ベストなどに使用されている。ただし、濃硫酸などのような特殊な溶媒にしか溶けないために、成形加工に難点もある。

一方、熱溶融した状態で液晶性を示すサーモトロピック液晶ポリマーの登場は1970年代になってからである⁶⁾⁷⁾。このサーモトロピック液晶ポリマー（以下、LCP）は、溶融状態で分子同士が絡み合わないため粘度が低く、分子がある程度配列しているため凝固が早く、ハイサイクル成形に好適な特徴を持っている。さらに成形品は、高温においても劣化しにくく高強度、さらに、寸法安定性も高いという特徴から、現在は、SMTコネクタなどの電子部品の射出成形品を中心として商品化がされている。ただし、LCP特有の分子配列による異方性が原因で、成形品が反るなどの問題があるが、各社フィラー（補強材）を添加するなど、これらの問題に対応している⁸⁾。

さて、LCPの押出成形品としてはフィルムや繊維がある。とくにフィルムの開発は材料の軽量化、薄肉化そして柔軟性などの観点から強く望まれていた。しかしながら、流動による配向性からフィルムが裂けやすく、また摩擦により表面剥離が生じやすくなるなど、実用面では大きなハードルがあった。現在では各社の研究努力により、フィルム量産化の目途が立った国内企業もいくつか存在する。

こうしたフィルム開発の成果は、電子機器分野、とくにスマートフォン部品への適用に繋がっており、昨今の5G対応材料として注目が集まる結果となっている。

しかし、LCPフィルムを量産化する技術について、各社が、どの成形加工方法を採用しているのかは見当がつくものの、公知化されないノウハウが多分に存在するため、各社の実情を詳細に知ることはできない。

そこで、本節では、特許情報を中心とした解析を通じて業界ならびに各主要メーカーの開発戦略を推察しつつ、業界さらには各社の方向性を推測することを試みている。

3 LCPの特許出願動向

LCP関連の国内特許の2002年から2021年にかけての出願推移を図1に示す。

ここで、図1の2019年以降の網かけ部分は、一部の出願が未公開であることを示している。

以下に、図1の出願傾向について説明する。

2002年から2021年までの出願傾向として、2015年以降に大きな転機があったことがわかる（矢印の部分）。

まず、2002年から2015年にかけて（2011年に一時的なピークを示したが）、緩やかな減少傾向を示している。

これは、関連する産業の回路基板など、電子材料関連も同様の傾向を示しており、電子材料にかかわる産業の生産拠点が国内から中国への移行していることと深く関連していると考えられる⁹⁾。

ところが、2015年になると、出願件数が上昇に転じている。これは自動車、情報通信端末、産業機器などの成長分野を中心に、新たな技術を創出した結果ではないかと考えられる。とくにCASE¹⁰⁾をキーワードに高機能化が進む自動車、さらに第5世代移動通信規格5Gの本格化、IoT市場の広がりなどが電子回路基板の需要を押し上げていると推測される。



図1 LCP関連の国内特許と各成形技術における出願数経時変化