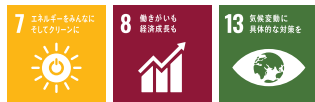


液晶ポリマー (LCP) の 次世代高速通信用途への展開



Liquid Crystal Polymer (LCP) for Next-Generation High-Speed Communication Applications

住友化学株式会社

エネルギー・機能材料研究所

並河 正明
伊藤 豊誠
齊藤 慎太郎
高木 航
土佐 桃波
間藤 芳允

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Energy & Functional Materials Research Laboratory

Masaaki NABIKA
Toyonari ITO
Shintaro SAITO
Wataru TAKAGI
Monami TOSA
Yoshinobu MATO

Liquid crystal polymer (LCP) is a thermoplastic resin with low dielectric constant (relative permittivity) and dissipation factor in the high-frequency range and is expected to be applied to the next-generation high-speed communication applications. Based on our accumulated technologies, new LCP resins/compounds for these applications have been studied and some products having unique and excellent properties have successfully developed. In this article, details of developed materials designed for films and connectors, which are promising applications of LCPs with low dielectric properties, are reported.

はじめに

高速、大容量通信を可能にする次世代高速通信システムは、超高速・超低遅延・多数同時接続が可能となることから、遠隔医療や自動運転、臨場感あふれる映画・スポーツ観戦など、これまでにない新しいサービスや快適な通信環境の実現が期待されている。このような期待を具現化するためには、システム等の環境整備のみならず、使用される材料に関してもこれまで以上の特性、特に低い伝送損失特性が求められている。これは、次世代高速通信にて使用される通信波帯が高周波数帯となることにより、従来よりも伝送損失が大きくなりやすくなるためであり、回路基板に使用される樹脂材料にはこれまで以上に低い誘電率、誘電正接が求められている。これを実現する材料としては、例えば、FR-4 (エポキシ樹脂)、ポリイミド樹脂、液晶ポリマー (Liquid Crystal Polymer: 以下、LCPと略)、フッ素樹脂などが挙げられる¹⁾が、誘電特性、

加工性、寸法安定性など全ての面で秀でた材料が出現している訳ではないことから、現在も既存樹脂の改良や新規樹脂の開発が進められている分野である。

LCPは、メソゲンと呼ばれる液晶性を示す分子を主骨格に持つエステル結合により結合した樹脂であり、芳香族性が高く剛直な一次構造を有していることから、射出成形を行う際にはこれを反映し、熔融時にせん断力や伸長応力等の外力を受けるとその方向に強く配列し、冷却固化によってこの配向状態を保持する特長を有する (Fig. 1)。LCPは便宜上、その耐熱性によりタイプ I、II、III に分類される。これらの分類を代表的な分子構造とともに Fig. 2 に示す。電子回路部品への適用性で重要な因子である鉛フリーはんだ (260°C程度) に使用できるのは、タイプ I のみである。

また、LCPはその名前が示すとおり熔融状態で液晶性を示すことが特徴であり、通常のポリマーでは見られない特異な現象、つまり偏光顕微鏡下で加熱すると熔融時に透過光量の大幅な増加が観測される。先に示

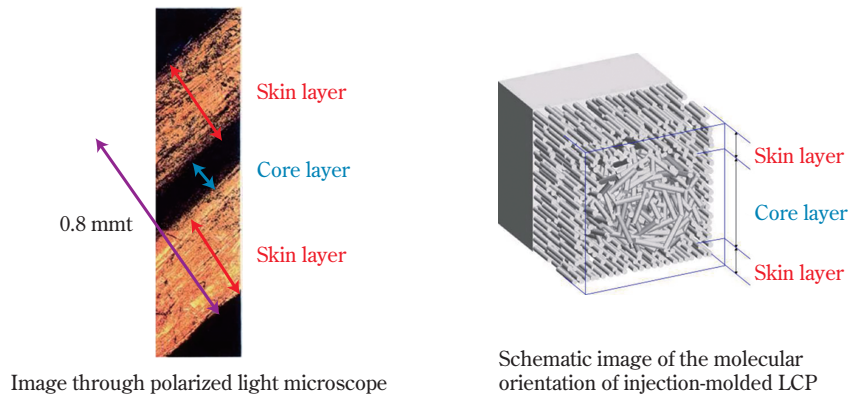


Fig. 1 Skin-core structure of LCP

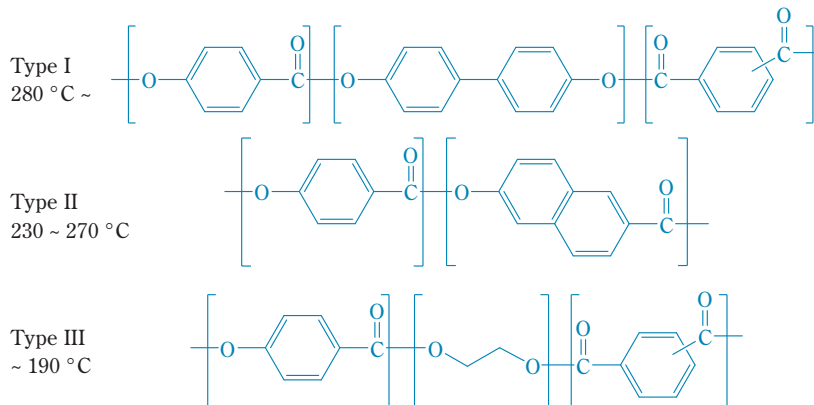


Fig. 2 Typical structure and corresponding soldering heat resistance temperature of LCP Type I-III

したとおりLCPは溶融時にせん断力を与えることにより容易に分子鎖が配向するため、機械強度は成形条件（射出圧、温度等）により大きく変化する。成形品は薄肉であるほどスキン層の割合が高くなるため、機械強度はより高くなる一方で、樹脂流動方向と直角方向の強度は低くなり、強い異方性を示す。このようにLCPの分子配向による異方性は長所でもあり、短所ともなる。そのため、この異方性の緩和のためにガラスファイバー（GF）等のフィラーを添加すること、および成形条件等に最適化を施すことで、コネクタやリレー、ポビン、スイッチなどの電気、電子分野や情報通信分野の精密部品への展開が進められている。また、近年ではフィルムや繊維の分野においてもLCPの優れた電気特性や寸法安定性、耐熱性が注目され、LCPを用いたフィルムや繊維の開発が盛んに行われている。

当社は1970年代よりLCP事業を開始しており、これまでに培ってきた技術を基にこの用途で活用可能な樹脂／コンパウンドの検討を進め、さまざまな部品に適用可能なLCP材を開発したので、ここに報告する。

溶融押出向けLCPの開発

代表的なタイプII LCPである*p*-ヒドロキシ安息香酸（以下、HBAと略）と2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸（以下、HNAと略）の2種類のヒドロキシカルボン酸のみから成るLCPは、系が単純な2成分系であることから、学術的にも工業的にも検討が進んでおり、Celanese Corporationが「ベクトラ」Aレジンとして上市している。このLCPは2種類のヒドロキシカルボン酸のみから成ることから、シーケンスがランダム化しやすく、物性を低下させやすい*p*-ヒドロキシ安息香酸連鎖長の長い高融点物ができにくいため、成形性や機械的性質には非常に優れている²⁾。前述の通り、本系はシーケンスのランダム性が高いことから、本来のモノマー組成の違いによる物性の比較が容易であると考え、HBAとHNAの比率を変化させたLCPを合成し、物性評価を実施した。その際の誘電正接の変化をFig. 3に、溶融粘度の温度依存性をFig. 4に示す。Fig. 3に示すとおり、誘電正接はHNA比率が増えるに従って低下し、75%程度で極小値を示すことが分かった。また、溶融粘度の温度依存性、特に低温側での粘度変化は

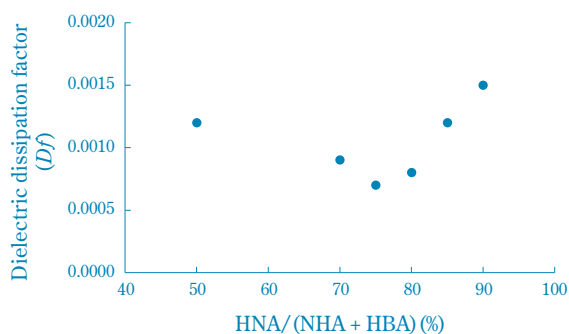


Fig. 3 Variation of dielectric dissipation factor of HNA/HBA copolymers as a function of HNA content

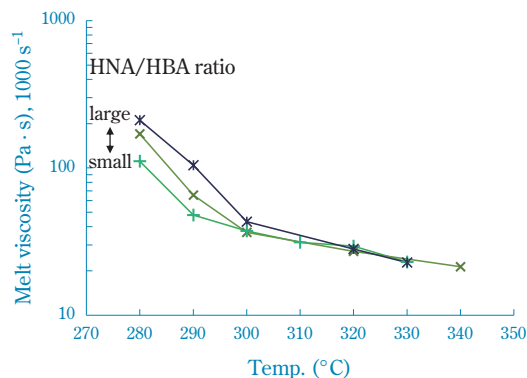


Fig. 4 Temperature dependence of melt viscosity of HNA/HBA copolymers with different HNA/HBA ratios

組成の違いにより変化することが分かり、成形性、製膜性に影響を及ぼすことが想像される。

冒頭にご紹介したように、次世代高速通信用途向けの電子材料に求められる性能の一つに低伝送損失が挙げられる。伝送損失はFig. 5に示すように主に金属材料によって形成される信号線路で生じる導体損失 (α_c) とLCP等の誘電体で生じる誘電体損失 (α_d) に分けることができ、誘電体損失は誘電率 (Dk) の1/2乗と誘電正接 (Df) の積によって表される。そのため、LCPの誘電正接をいかに低く抑えるかに注目し、かつ加工性に優れたLCPの開発を行い、2種の

LCPを開発したので、ここに紹介する。

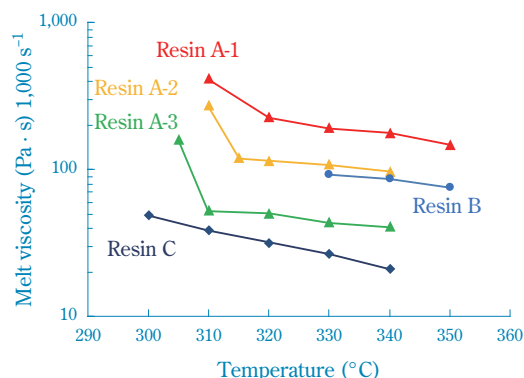
Table 1に示すとおり、この2種のLCP (樹脂A、樹脂B) は誘電正接に優れ、かつ、はんだ耐熱性にも優れた樹脂であることが分かる。特に誘電正接に関しては、LCPフィルムメーカーが現在使用していると考えられるLCP (樹脂C) に対して半分の値となっており、伝送損失をかなり低下させられる可能性のある材料となっている。また、樹脂Aに関しては、フィルムメーカーでの加工方法等を加味し、3種類の粘度帯に作り分けを行った (Fig. 6)。現在はこれらのラインアップをフィルムメーカーに供試し、フィルム加工性や取得フィルムの物性を評価いただいているところである。

$$\text{Transmission loss } \alpha = \text{Conductor loss } \alpha_c + \text{Dielectric loss } \alpha_d$$

$$\alpha_d \propto \sqrt{\epsilon} \times \tan \delta$$

($\epsilon: Dk, \tan \delta: Df$)

Fig. 5 Transmission loss formula



Test conditions: JIS K7199, A2 method
Inner diameter of capillary die = 0.5 mm
Length of capillary die = 10 mm

Fig. 6 Temperature dependence of melt viscosity of low dielectric dissipation factor resins A and B

Table 1 Physical properties of low dielectric dissipation factor resins A and B

		Resin A	Resin B	Resin C
Melting point (T_m)	°C	315	323	280
Melt viscosity ($T_m + 20$ °C)	Pa · s	100	85	50
Soldering heat resistance temperature	°C	275	280	230
Water absorption rate	%	< 0.05	< 0.05	< 0.05
Relative permittivity (Dk)*		3.5	3.6	3.3
Dielectric dissipation factor (Df)*		0.001	< 0.001	0.002

*: Split cylinder resonator method, 10 GHz, 23 °C, 50%RH

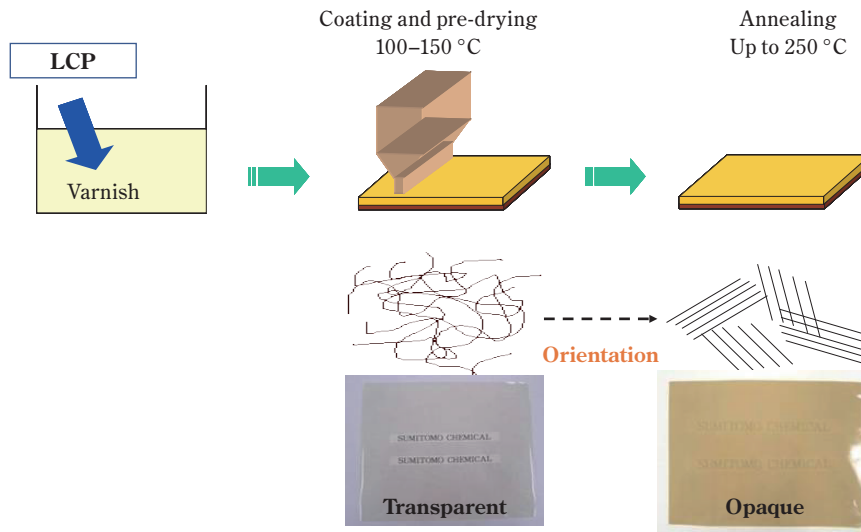


Fig. 7 Production process of film using soluble LCP

可溶性LCPの開発

先にも示したように、LCPは配向しやすい性質を有しているため、溶融製膜を行う際はフィルムの縦横の異方性や製膜時のせん断力による表層、層間剥離などの課題解決が必要となってくる。そこで当社は、発想を転換し、ポリカーボネートやポリアミドのフィルム作製法として用いられている溶媒キャスト法が一つの解決手段と考え、溶媒に可溶性LCPの開発を行った。これまでもLCPの溶媒への可溶性は検討されてきたものの、高価なフッ素系フェノール溶媒に溶解するなどの手法しか見いだせず、実用化は難しい状況にあったが、当社の有する共重畳化技術^{はんよう}を駆使することにより汎用溶媒に可溶性LCPの開発を達成した。この可溶性LCPの溶液を支持体上に流延^{りゅうえん}し、100～150 °C程度の低温で溶媒乾燥を行うとLCPはアモルファス（非晶）状態を取り、透明なフィルムとなる。これをさらに250 °C以上の高温で熱処理して液晶配向させることで、半透明～不透明の異方性のないフィルムを得ることができる（Fig. 7）。このようにして得られたLCPフィルムは誘電特性やほとんど耐熱性、熱伝導性などに優れ、フレキシブルプリント配線板（FPC）への適用が可能になるとともに、溶液化によりフィラーを高充填^{じゅうてん}できることもメリットとなり放熱基板やガラスクロスなどに含浸したプリプレグを経由したリジット基板などへの展開も可能となっている^{3)–7)}。

可溶性LCPの高機能化

前述のとおり、当社はLCPの可溶性およびキャストフィルムの開発に成功し、その成果としてスピーカー

振動板やフレキシブルプリント配線板（FPC）、放熱基板など、具体的なアプリケーションへの展開を既に開始している。この技術は、次世代高速通信技術の普及に伴う高周波通信基板向けの材料開発が盛んに行われている現状を反映しており、その一環として、当社は可溶性LCPのさらなる高機能化に取り組んでいる。

次世代高速通信のグローバルな普及は、ミリ波インフラの整備の遅れ、サービスやユースケースの不足、およびエリア展開の難しさといった課題に直面している。しかし、ミリ波帯を活用した高速大容量通信は、一度に多くのデータを送信できるという広帯域性を持っており、これを実現するためには、低誘電正接を持つ基板材料が重要であり、可溶性LCPはその要件を満たす有望な材料と考えている。

当社の可溶性LCPは、高周波域までの安定した誘電特性を有するだけでなく、高い耐熱性と異方性制御が容易、導体密着性が優れるといった特性を兼ね備えている。当該技術を応用することでポリイミドフィルムに溶媒キャスト法を適用した三層フィルムにおける高周波回路基板への適用事例を既に報告している⁸⁾。

今回の報告では、当社が取り組んでいる可溶性LCPの高機能化に焦点を当てて説明する。特に可溶性LCPの誘電特性の向上を目指し、LCPが溶液状態で取り扱える特性を活用する新規アプローチを採用した。具体的には、当社が独自に開発した汎用溶媒に溶解可能なLCPの溶液に、低誘電正接を持つ新規LCPマイクロパウダーを適用する試みを行った。これにより得られたハイブリッド材料の高周波数帯での性能評価結果について以下に詳述する。

マイクロパウダーに使用したLCPの10 GHzでの誘電正接をFig. 8に示す。GHz帯において誘電正接に影

響を与える主要な要因として配向分極が挙げられる。本LCPにおいては、分子内の分極部を固定し、分子運動の抑制を目的とした構造を分子設計において採用した。このアプローチにより誘電正接の低減を目指した結果、誘電正接値を一般的なLCPの0.004に対し、0.001まで低減することに成功した。

また、LCPをマイクロパウダー化するにあたってはジェットミル粉碎という方法を採用した。ジェットミル粉碎は、高速で噴射される気体のエネルギーを利用して材料を微細化する技術である。この方法により、材料を均一かつ微細な粒度で粉碎することが可能であり、一般的には微粉碎化が困難なLCPにおいても効率的にマイクロパウダー（平均粒径10～20 μm）を製造することを可能とした（Fig. 9）⁹⁾。

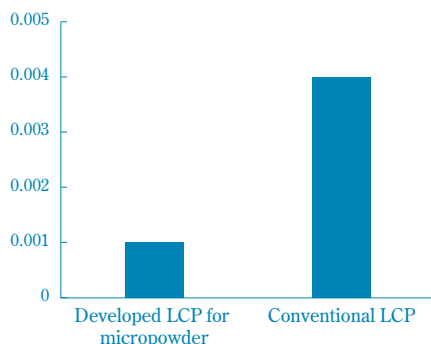


Fig. 8 Dielectric dissipation factor of developed LCP for micropowder at 10 GHz

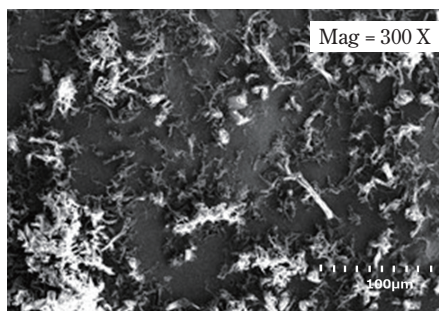
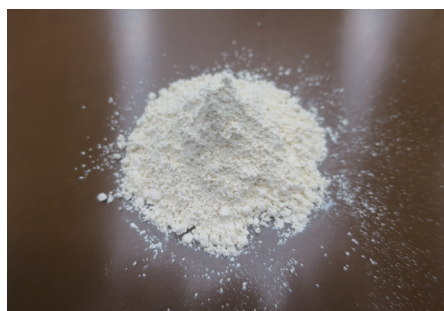
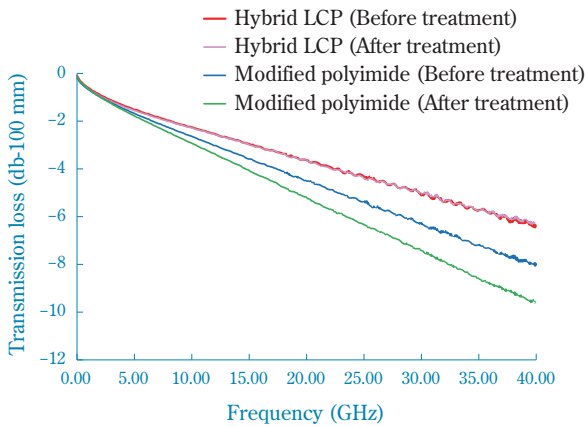


Fig. 9 Appearance (left side) and scanning electron microscope images of micropowder (right side)

Table 2 Comparison of environmental condition dependence of dielectric properties between hybrid LCP and modified polyimide at 10 GHz (cylindrical cavity resonator method)

	Pre-conditions	Hybrid LCP	Modified polyimide
		(Soluble LCP and developed LCP micropowder)	
Relative permittivity (<i>Dk</i>)	5 h at 120 °C	3.5	3.6
	72 h at 25 °C and 50%RH	3.5	3.7
	48 h at 23 °C in water	3.5	3.7
Dielectric dissipation factor (<i>Df</i>)	5 h at 120 °C	0.0016	0.0009
	72 h at 25 °C and 50%RH	0.0017	0.0032
	48 h at 23 °C in water	0.0021	0.0064

マイクロパウダーを適用したハイブリッドLCPと変性ポリイミドの誘電特性を比較した結果をTable 2に示す。絶対乾燥状態では変性ポリイミドは優れた特性を示す。しかしながら、25 °Cで相対湿度50%の標準的な環境条件および水浸漬条件下においては、変性ポリイミドの誘電正接は大きく増大することがわかった。これは、ポリイミド内のイミド骨格に由来する極性基が水分子と水素結合を形成して吸水すること起因していると考えられる。一方、ハイブリッドLCPは吸水率が低く、その誘電特性は環境条件にほとんど依存せず、湿度が高い条件下においても良好な誘電特性を維持している。次に、変性ポリイミドとハイブリッドLCPからなる両面銅張積層板を用いて回路基板を製作し、伝送損失の同時比較評価を行った。Fig. 10に、1～40 GHzの周波数範囲における各回路基板材料の伝送損失を示す。マイクロパウダーを用いたハイブリッドLCPは、変性ポリイミド基板材料と比較して顕著に低い伝送損失を示した。40 GHzにおける測定では、変性ポリイミド材料と比べて約25%低い伝送損失が観測された。また、23 °Cで48時間水浸漬後の伝送損失に関しても検討を行った。変性ポリイミドは吸水による影響を受け、伝送損失が顕著に増加する結果が得られた。一方で、ハイブリッドLCPについては、ほぼ変化が認められず、安定した伝送特性を維持していることが明らかとなった。この結果は、ハイブリッドLCPが湿度変動に対して優れた耐性を有していることを示唆



Measurement equipment: Network analyzer E8363B (Keysight Technologies, Inc.)
 Measured frequency range: 1–40 GHz
 Measurement condition: C-24/23/50
 Water absorption treatment condition: D-23/48
 Insulator thickness: 50 μm
 Copper foil thickness: 12 μm
 Pattern length: 100 mm
 Mode: Differential mode

Fig. 10 Comparison of transmission loss between hybrid LCP and modified polyimide

しており、信頼性の高い回路基板材料としての適用可能性を支持するものである。

本技術が次世代高速通信基板の性能向上に寄与し、本通信技術の普及およびアプリケーションの拡大に大きく貢献することが期待される。

次世代高速通信用射出成形グレード

ここまで述べてきたフィルム用途以外の射出成形品用途においても、次世代高速通信にて使用される部品には電気信号の減衰を抑制するために低誘電率の材料が求められ、特に高速通信用コネクタに対しての適用が検討されている。LCPは優れた耐熱性、機械強度、電気特性、寸法精度に加えて高い流動性を有しており、射出成形によって微細な製品を成形可能である。さらにLCPは吸水率が低いため、環境変化においても

安定した誘電特性を保つことが可能である。これは水の誘電率は80以上、誘電正接は0.3以上と非常に高いため、樹脂が少量の水を吸水するだけで誘電率、および誘電正接が大きく変化してしまう問題が生じるためである。この点においてもLCPは高速通信用コネクタ向けの材料として優れた立場にある。

当社は、これらLCPの特性を生かした低誘電率グレードとしてSUMIKASUPER E6205L、SUMIKASUPER SR1205Lを上市、販売している (Table 3)。

特にSR1205Lは、当社で独自に開発した低誘電正接を有するLCP樹脂を適用することで誘電特性を改善し、さらに周波数や温度に対して誘電率、および誘電正接の変化が当社標準グレードであるE6807LHFと比較して小さい特長を有している (Fig. 11)。

また、これまでは低誘電率材料のみが注目されていたが、製品の小型化や回路の高密度化が進んでいることから、今後はコンタクトとインシュレータ（絶縁体）のインピーダンス整合も重要になると考えられる。これまでの設計においては、インピーダンス整合はインシュレータの構造調整により実効誘電率を調整していたが、製品の小型化や回路の高密度化が進むにつれインピーダンス整合を行うためのインシュレータ内での空間の確保が難しくなることが予想される¹⁰⁾。そのため、インシュレータとなる樹脂材料に対して、適切なインピーダンスの樹脂材料を選定する機会が増え、インピーダンス調整のため種々の値の誘電率材料が求められると考えられる。そこで当社は低誘電率材料のみではなく、幅広い誘電率の樹脂材料を取りそろえたSUMIKASUPER SZ6920シリーズの開発を行っている (Table 4)。さらには低誘電正接のLCPを用いたSUMIKASUPER SR1920シリーズにおいても同様に幅広い誘電率のグレード開発を行っている (Table 5)。

これらのグレードを使用することで、製品のデザイン自由度が高まり、同製品形状でインシュレータ材料を変更するだけで伝送特性の最適化が可能になると考え、顧客への提案を行っている。

Table 3 Dielectric properties of SR1205L and E6205L at 1.0 and 10 GHz

	Low relative permittivity (<i>Dk</i>) & low dielectric dissipation factor (<i>Df</i>)		Low relative permittivity (<i>Dk</i>)	Standard
		SR1205L	E6205L	E6808LHF Z
Relative permittivity (<i>Dk</i>)	1.0 GHz*1	2.8	2.9	3.6
	10 GHz*2	2.7	2.8	3.7
Dielectric dissipation factor (<i>Df</i>)	1.0 GHz*1	0.002	0.006	0.004
	10 GHz*2	0.003	0.005	0.005

*1: Measurement along Z-axis by the capacitance method using an impedance analyzer.

*2: Measurement along TD direction by cylindrical empty cavity resonator method which is compliant with IEC 62810.

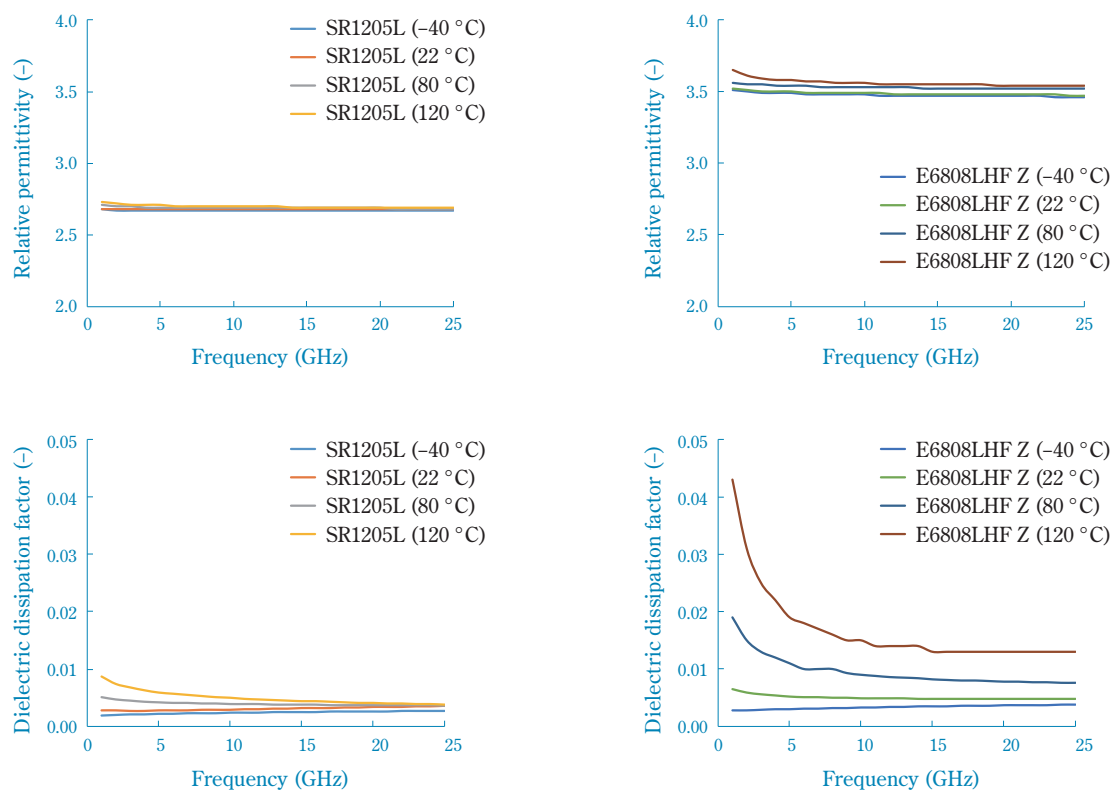


Fig. 11 Temperature and frequency dependence of relative permittivity and dielectric dissipation factor measured by triplate-line resonator

Table 4 Dielectric properties of the SZ6920 series (grades with controlled relative permittivity) at 1.0 and 10 GHz

		Relative permittivity (Dk) controlled				Low relative permittivity (Df)	Standard
		SZ6920				E6205L	E6808LHF Z
		RP25	RP30	RP40	RP50		
Relative permittivity (Dk)	1.0 GHz ^{*1}	2.5	3.0	3.8	4.9	2.9	3.6
	10 GHz ^{*2}	2.4	3.0	3.9	5.1	2.8	3.7
Dielectric dissipation factor (Df)	1.0 GHz ^{*1}	0.003	0.004	0.005	0.005	0.006	0.004
	10 GHz ^{*2}	0.004	0.004	0.003	0.003	0.005	0.005

*1: Measurement along Z-axis by the capacitance method using an impedance analyzer.

*2: Measurement along TD direction by cylindrical cavity resonator method which is compliant with IEC 62810.

Table 5 Dielectric properties of the SR1920 series (low dielectric dissipation factor grades with controlled relative permittivity) at 1.0 and 10 GHz

		Relative permittivity (Dk) controlled & low dielectric dissipation factor (Df)				Low relative permittivity (Dk) & low dielectric dissipation factor (Df)	Standard
		SR1920				SR1205L	E6808LHF Z
		RP25	RP30	RP40	RP50		
Relative permittivity (Dk)	1.0 GHz ^{*1}	2.5	3.0	3.8	4.8	2.8	3.6
	10 GHz ^{*2}	2.4	3.0	3.9	5.1	2.7	3.7
Dielectric dissipation factor (Df)	1.0 GHz ^{*1}	0.002	0.002	0.001	0.001	0.002	0.004
	10 GHz ^{*2}	0.003	0.002	0.001	0.001	0.003	0.005

*1: Measurement along Z-axis by the capacitance method using an impedance analyzer.

*2: Measurement along TD direction by cylindrical cavity resonator method which is compliant with IEC 62810.

まとめ

LCPはその高い配向性のため、一方向にのみ配向しやすく、2軸に延伸したフィルムの製造は非常に難しいと言われていたが、分子構造の制御により溶媒に可溶性LCPも提唱され、溶媒キャストによるフィルム化技術や精密製膜技術と微細構造の精密制御技術の融合による押出成形技術の確立により、解決が図られている。また、射出成形用途では、LCPの高い流動性や低吸水性といった性能を活かしつつ、幅広い誘電率の樹脂材料を取りそろえることで、回路デザインの自由度や伝送特性の改善に寄与する材料の開発を行っている。

LCPは他材同様、優れた性能の裏にある製造のしにくさを、種々の技術を組み合わせることにより克服し、さらなる用途展開も含め社会に幅広く使用していただける材料となるよう、これからも開発を進めていく所存である。

引用文献

- 1) 並河 正明 ほか, “2019年日本液晶学会討論会予稿集” (一社)日本液晶学会 (2019), S02.
- 2) 遠藤 剛 ほか, “次世代高分子設計”, (株)アイピーシー (2000), p.152.
- 3) 岡本 敏 ほか, 住友化学, 2005-I, 4 (2005).
- 4) S. Okamoto *et al.*, Polymer, 46(17), 6455 (2005).
- 5) 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論文集”, (一社)エレクトロニクス実装学会 (2005), p.77.
- 6) 岡本 敏 ほか, 住友化学, 2011-I, 18 (2011).
- 7) 大友 新治, “プラスチック成形加工学会 第173回講演会 予稿集”, (一社)プラスチック成形加工学会 (2021).
- 8) 伊藤 豊誠, プラスチック, 66(5), 44 (2015).
- 9) 岡本 敏, 粉体と工業, 37(5), 38 (2005).
- 10) 萩原 健治, エレクトロニクス実装学会誌, 8(3), 243 (2005).

PROFILE



並河 正明
Masaki NABIKI

住友化学株式会社
エネルギー・機能材料研究所
主席研究員



高木 航
Wataru TAKAGI

住友化学株式会社
エネルギー・機能材料研究所
研究員



伊藤 豊誠
Toyonari IRO

住友化学株式会社
エネルギー・機能材料研究所
主席研究員



土佐 桃波
Monami TOSA

住友化学株式会社
エネルギー・機能材料研究所
研究員



齊藤 慎太郎
Shintaro SARRO

住友化学株式会社
エネルギー・機能材料研究所
主席研究員 博士 (工学)



間藤 芳允
Yoshinobu MATO

住友化学株式会社
エネルギー・機能材料研究所
研究員 博士 (工学)