

ハイパワーLED封止用硬化性ペルフルオロポリマー

Curable Perfluorinated Polymer for High Power LED Encapsulation

杉山徳英*・大倉雅博**

Norihide Sugiyama and Masahiro Ohkura

次世代光源として白色LEDの普及が始まり、とくに照明用のハイパワーLEDパッケージに用いられる透光性封止樹脂には、従来の封止樹脂より高い耐熱・耐光性が要求される。シリコンよりも耐熱・耐光性が高く、かつガス透過性が低い素材であるペルフルオロポリマーをベースに液状硬化型フッ素樹脂（LFR）を開発した。LFRはペルフルオロビニルエーテルを硬化部位として側鎖に有するテトラフルオロエチレン（TFE）共重合体であり、100℃程度で容易に流動し、有機過酸化物添加により熱硬化する。また、光開始剤なしでUV照射により光硬化し、熱硬化よりも熱安定性の高い透明な硬化物が得られることから、LED封止材として有用であることを明らかにするとともに、ペルフルオロポリマーの新規な架橋手法としての有用性も見出した。

本稿ではLED封止材として最適化したLFRの合成と、ペルフルオロビニルエーテルが関与するUV硬化機構に関しても言及する。

White LED (Light Emitting Diode) has come to be widely used as a light source for the next generation. Transparent resin for encapsulating high power LED, especially for lighting device, requires higher heat and light resistance than current resin. Liquid curable fluorinated resin (LFR) based on perfluorinated polymer, which has higher heat and light resistance and lower gas permeation, has been developed. LFR is composed of tetrafluoroethylene copolymer having perfluoro (vinyl ether) moiety as curable unit on the side chain and easily flows at around 100℃. Thermosetting resin of LFR was obtained by heating with the organic peroxide compound. In addition, it was clarified that LFR could be cured by UV irradiation without photo initiator and the obtained UV-cured resin was more stable than the thermosetted resin, meaning that LFR was very useful for LED encapsulating material. Furthermore, the present UV cure system is thought to be novel crosslink method for perfluorinated polymers.

In this report, we discussed the synthesis of LFR optimized to LED encapsulant and UV curing mechanism associated with perfluoro (vinyl ether).

*中央研究所 特任研究員 (Email: norihide-sugiyama@agc.com) Project Researcher of Research Center

**中央研究所 (Email: masahiro-ohkura@agc.com) Researcher of Research Center

1. はじめに

1990年代にGaInN化合物半導体からなる青色LED (Light Emitting Diode) とYAG:Ce (Yttrium Aluminum Garnet: Cerium) 蛍光体を組み合わせた白色LEDが開発・製造され、携帯電話ディスプレイのバックライトとして実用化された。2009年には白熱電球に置き換わり電球型LEDランプが家電メーカー各社から相次いで発売され、次世代の光源としてのLED照明が普及し始めている。白色LEDのパッケージは一般的にはFig.1のような構造でありLED素子はAuワイヤーによりAgメッキ電極に接続されている。蛍光体を分散させた封止樹脂は、リフレクターと呼ばれるカップ状のハウジングの凹部に流し込み加熱硬化させることにより、LED素子やボンディングワイヤーを保護するとともに光を外部に取り出す役目をする。このため、封止樹脂は無溶媒で室温でも液状で流動し、100～150℃程度、数時間の加熱で硬化する透明な液状熱硬化型の樹脂が採用されている。

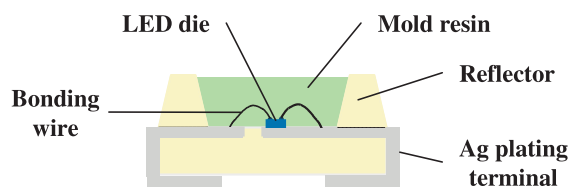


Fig.1 Common LED package structure

青色LEDと黄色の蛍光体YAG:Ceを組み合わせた白色LEDモジュールの発光スペクトルをFig.2に示す。封止樹脂としては400～800nmの波長範囲で透明であることが要求され、特に青色LEDの発光波長である400～500nmにおいて光吸収および劣化が無いことが必須の要件となる。また、発光効率は年々向上しているものの、投入電流の約半分を熱エネルギーとしてロスするため、LED素子近傍は温度が上昇し封止樹脂やリフレクターの熱劣化による着色のため光取り出し効率低下が起こり、これがLEDランプの寿命を決める一因となる。このように、封止樹脂は400nm以上の可視光に対して透明性が高く、かつ熱や光で劣化しないことが要求される。

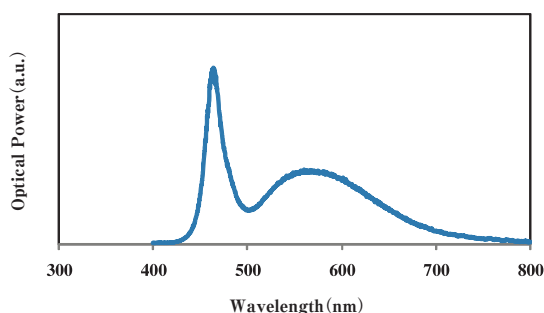


Fig.2 Emission spectrum of white LED

このような耐光・耐熱性を有する液状硬化型封止樹脂として、シリコーン樹脂が従来のエポキシ樹脂に替わって使用されている。しかし、シリコーン樹脂はガス透過性が高く、パッケージ材料が使用環境下で酸化、硫化により変色することが指摘されている。また、YAG:Ceの代わりにシリケート系蛍光体を用いられ、さらに演色性を高めるために緑色や赤色の硫化物系蛍光体も用いられており、これらは高温高湿下ではYAG:Ceに比べて劣化しやすいため、シリコーン樹脂のガス透過性の低減が課題となっている。

含フッ素ポリマー、特にペルフルオロポリマーは、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) に代表されるように、耐熱性、耐光性、耐薬品性等に優れた樹脂であるが結晶性のために不透明である。一方、非晶質透明ペルフルオロポリマーとして知られるCYTOP[®] (1) やTeflon-AF[®] (2) は紫外光から可視光、近赤外光の広い波長範囲で透明であるが、熱可塑性樹脂であり液状硬化型ではない。上記のシリコーン樹脂よりも耐久性が高く、かつガスバリア性の高い材料として期待されるペルフルオロポリマーで液状硬化型の樹脂は知られていない。そこで、照明用パワーLEDの封止材に必須な特性として、

- ・透明性
- ・耐光熱性
- ・流動性

を併せ持ったポリマーの分子設計を行い、液状硬化型フッ素樹脂 (Liquid Fluorinated Resin:LFR) を新規に開発した。

2. 液状硬化型ペルフルオロポリマー (LFR) の合成

上記の分子設計思想に基づいてTFEを主成分とし側鎖にラジカル反応性基であるトリフルオロビニルエーテル (CF₂=CFO-) 基を有する硬化型ペルフルオロポリマーを合成した。(Fig.3)

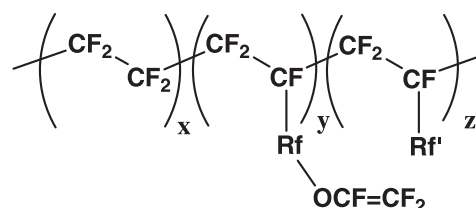


Fig.3 Curable perfluorinated polymer (LFR)

このポリマーは硬化反応前においては流動性を示し、硬化後には200℃程度の加熱においても全く流動しないポリマーとなる。TFEとペルフルオロジエンとの共重合反応において、生成したポリマー側鎖CF₂=CFO-基の反応によるゲル化を抑制して流動性を確保するために、溶媒としてジクロロペンタフルオロプロパン (旭硝子社製AK225) を用いてモノマー濃度20%以下の溶液重合で行い、反応率を50%以下に

とどめた。組成に関しては透明性、流動性、耐熱性を確保するために、TFE含量 $x=60\sim75\text{mol}\%$ とした。架橋ユニットである y 成分の含量により架橋密度を変えると硬化物のガラス転移温度が $0\sim50^\circ\text{C}$ 程度の範囲で変化するため、硬質から軟質樹脂まで硬度を制御することが可能である。Table 1に、種々の組成と分子量を有するポリマーを合成した結果を示した。AK225を溶媒として用いてゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により分子量測定を行い、数平均分子量 M_n および重量平均分子量 M_w をポリメチルメタクリレート換算分子量として求めた。また、ポリマー組成および $\text{CF}_2=\text{CFO}-$ 基含量は ^{19}F -NMRから算出した。 y 成分組成から計算される値より側鎖の $\text{CF}_2=\text{CFO}-$ 基含量の方が2～3割少ないため、重合中に反応して、ゲル化には至らないものの分岐が生じていると考えられる。

Table 1 Synthesis of LFR

No.	Composition (mol%) $x/y/z$	Molecular wt. M_w M_n	$\text{CF}_2=\text{CFO}-$ (mmol/g)
1	72/ 28/ 0	14,000 5,300	0.98
2	70/ 12/ 18	9,800 5,800	0.30
3	65/ 9/ 26	8,000 4,200	0.40
4	67/ 6/ 27	12,300 7,300	0.29

以上のとおり合成されたLFRの流動性に関して、レオメーターにより測定した粘度の温度依存性をFig.4に示した。室温では数 $1,000\sim10,000\text{Pa}\cdot\text{sec}$ と流動性に乏しく高粘度水あめ状または半固体状であるが、 100°C では数 $\sim10\text{Pa}\cdot\text{sec}$ で流動性を示すため、LED封止工程でしばしば必要とされる脱泡操作が加温により可能となる。分子量の影響も大きいので、一般的なLED封止工程に必要な室温での流動性を確保するためには M_w を7,000以下に抑える必要があるが、硬化後の硬度や熱安定性（低分子量成分の揮発）を考慮して、 $M_w 8,000\sim10,000$ とした。

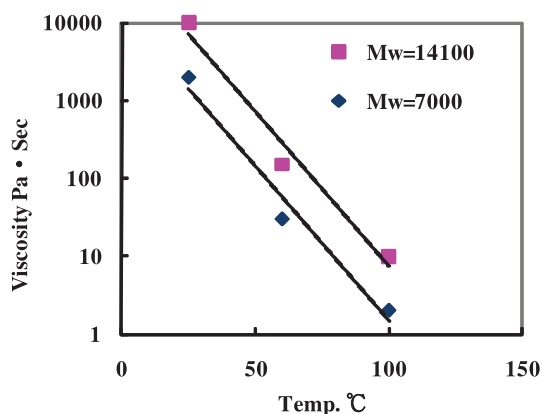


Fig.4 Viscosity of LFR measured by reometer

3. LFRの熱硬化反応

LFRは側鎖にラジカル反応性の $\text{CF}_2=\text{CFO}-$ 基を有するため有機過酸化物を添加することにより加熱硬化が可能である。有機過酸化物としてFig.5に示すペルフルオロベンゾイルペルオキシド (PFBPO) やペルフルオロ (t -ブチルペルオキシド) (PFTBPO) を用いてTable 2に示す条件で加熱硬化させた。No.はそれぞれTable 1のNo.に対応する。

Table 2 Thermal Cured LFR

No.	Thermal curing condition	Tg (°C)	Hardness (Shore)
1	0.3%PFBPO $120^\circ\text{C}\times 1\text{h} + 150^\circ\text{C}\times 1\text{h} + 200^\circ\text{C}\times 2\text{h}$	44	D50
2	0.3%PFBPO $120^\circ\text{C}\times 1\text{h} + 150^\circ\text{C}\times 1\text{h} + 200^\circ\text{C}\times 2\text{h}$	16	A70
3	0.3%PFTBPO $120^\circ\text{C}\times 0.5\text{h} + 150^\circ\text{C}\times 2\text{h} + 200^\circ\text{C}\times 2\text{h}$	4	A60
3	$200^\circ\text{C}\times 3\text{h}$ without peroxide	-4	A40 (bubbled)
4	0.3%PFTBPO $120^\circ\text{C}\times 0.5\text{h} + 150^\circ\text{C}\times 2\text{h} + 200^\circ\text{C}\times 2\text{h}$	—	Not enough cured

ポリマーNo.1ではデュロメーター硬度がD50の硬質な硬化物が得られている。また、 $\text{CF}_2=\text{CFO}-$ 含量 (y) が $12\text{mol}\%$ 以下のNo.2、3においてはA40～A70の軟質な硬化物となった。No.4の場合、 $y=6\text{mol}\%$ と硬化反応部位が少ないため硬化が不十分であった。

$\text{CF}_2=\text{CFO}-$ 基は有機過酸化物を添加せずに加熱のみによってもカップリング反応が起こることが知られており⁽³⁾、No.3のポリマーにおいても 200°C 、3時間の加熱によりA40の硬度を有する硬化物が得られているが、有機過酸化物を添加して硬化させたものよりTgが低いことなどから架橋効率が低いことが示唆された。また、硬化物中に $-\text{OCF}=\text{CF}_2$ 基の熱分解によると考えられる発泡が生じるなど問題があった。

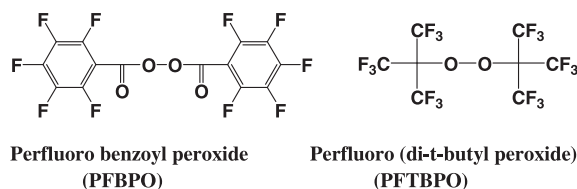


Fig.5 Peroxide compounds used as curing reagent

4. LFRのUV硬化反応

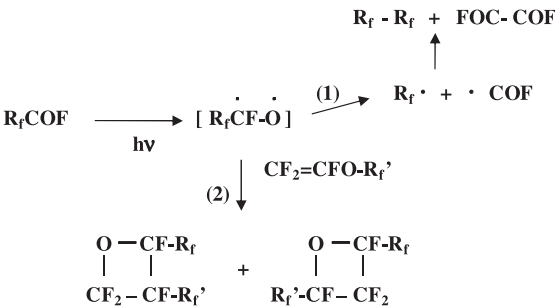
ペルフルオロアルキルカルボニルフルオリド R_fCOF の-COF基はUV照射によりラジカルを発生して、 R_f 基2分子がカップリングすること、あるいは $CF_2=CFO$ -基の存在下でUV照射すると-COF基が付加してオキセタンが生成することが報告されている。⁽⁴⁾⁽⁵⁾

そこで、本研究の側鎖に $CF_2=CFO$ -基を有するLFRに254nmのUVを照射したところ、熱硬化よりも硬度の高い硬化物が得られることがわかった。(Table 3) このUV照射による硬化反応は室温でも進行する。得られた硬化物のデュロメーター硬度の温度依存性を測定すると、ガラス転移温度 T_g 付近で硬度は低下するが、 T_g 以上では一定値(プラトー領域)を示し、流動しないことから架橋が起こっていることが示唆される。プラトー領域の硬度は熱硬化よりもUV硬化の方が高く、架橋密度が高いことを示している。(Table 3, Fig.6) また、架橋基含量が少ないため熱硬化では硬化が不十分であったNo.4においても、UV照射により十分な硬度が得られることがわかった。(Table 3, Fig.7)

Table 3 Comparison of Curing Method

No.	Composition (mol%) x / y / z	Curing method	Hardness (Shore)	T_g (°C)
2	70/ 12/ 18	Heat with PFTBPO	A70	16
		254nm UV*	A90	32
4	67/ 6/ 27	Heat with PFTBPO	Not enough cured	<0
		254nm UV*	A55	10

*UV irradiation: 8mW/cm², 90min



Scheme 1 Reaction of R_fCOF promoted by UV radiation

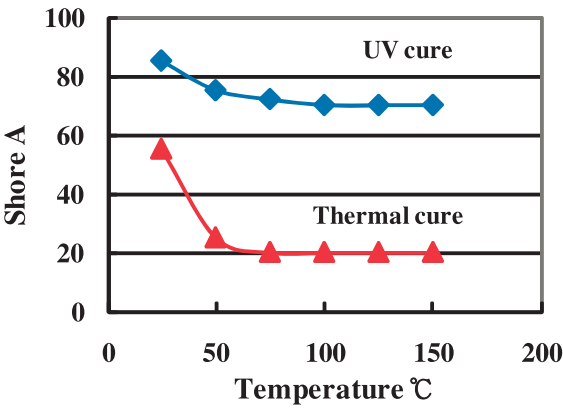


Fig.6 Hardness of UV cured polymer compared with thermal cured polymer (No. 2)

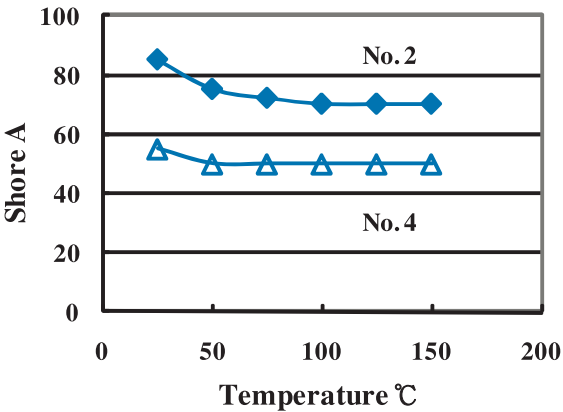


Fig.7 Control of the hardness with content of crosslinking unit

UV硬化反応を $CF_2=CFO$ -基のIR吸収スペクトルの経時変化から追跡した。(Fig.8) 波長254nmのUVを8mW/cm²の強度で照射すると、初期濃度0.3mmol/gであった $CF_2=CFO$ -基(1843cm⁻¹)は60min程度で消失する。この間に-COF基(1886cm⁻¹)が生成し、30min程度で最大値を示したのちゆっくりと減少する。

$CF_2=CFO$ -基が消失したのちも、UV照射を続けると硬度が増加することから、Scheme 1 (1) のような-COF基の分解と生成した R_f ・ラジカルのカップリングによる架橋の進行が示唆される。

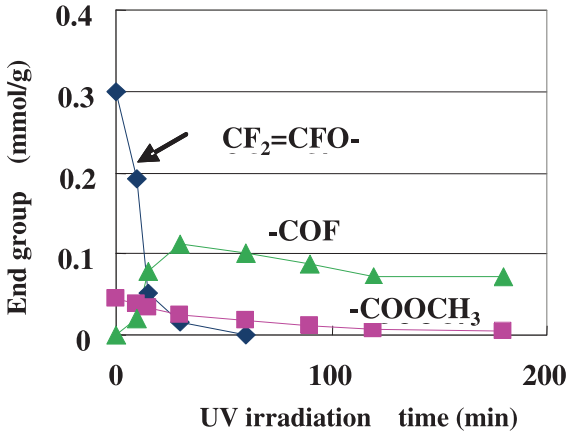
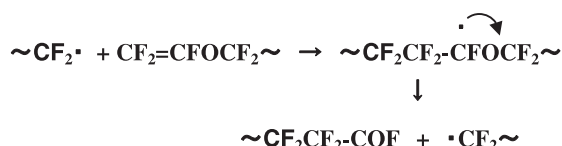


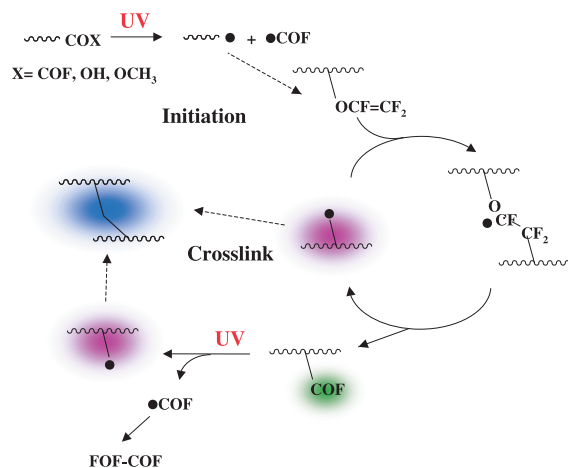
Fig.8 End group concentration depending on UV irradiation time



Scheme 2 Radical addition onto perfluoro (vinyl ether) followed by decomposing to carbonyl fluoride

-COF基の生成は、 $\text{CF}_2=\text{CFO}$ -基へのラジカル付加物が分解することにより起こると考えられる。(Scheme 2)⁽⁶⁾ この-COF基はScheme 1 (1) のとおりUVで更に分解して新たなラジカル $\sim\text{CF}_2\cdot$ を発生して一部がカップリングすることによりポリマー間の架橋に寄与し、一部が再び $\text{CF}_2=\text{CFO}$ -基に付加、分解することにより新たな $\sim\text{CF}_2\cdot$ と-COF基を生成する。このような反応サイクルを繰り返すことにより架橋反応が進行すると考えられる。(Scheme 3) なお、硬化物をペルフルオロベンゼンで膨潤させた状態で ^{19}F -NMRを測定した結果、オキセタン構造に由来すると思われる175~190ppmにはシグナルが観測されないことからScheme 1 (2) のようなUV照射による-COF基の $\text{CF}_2=\text{CFO}$ -基への直接付加は起こっていないと考えられる。また、架橋に関与するポリマー側鎖 $\sim\text{CF}_2\cdot$ ラジカルは寿命が長い(数日の時間スケール)ことがESRによる直接測定(ラジカルトラップ剤無添加)からわかっている。⁽⁷⁾ このラジカルはペルフルオロポリマー中に存在し、水素引き抜き等の失活が起きないため、ポリマー間の反応であるにもかかわらず架橋反応が効率的に起こる要因となっていると考えられる。

UV硬化の開始反応に関しては明らかではない。ポリマー末端には重合およびその後の精製過程で生じるメチルエステル ($-\text{COOCH}_3$) 基が存在する。Fig.7において、 $-\text{COOCH}_3$ 基はUV照射とともに減少するため、何らかのラジカルが発生していることが予想される。また、ポリマー中にわずかに溶存している O_2 と $\text{CF}_2=\text{CFO}$ -基が反応した分解生成物として微量の-COF基の存在が考えられる。



Scheme 3 Presumed mechanism of UV-mediated radical crosslinking

5. UV硬化したLFRの特性

LFRをUV硬化して得られた硬化物はFig.9に示すように短波長の光に対して透明性が高く、350nmにおいても90%以上の光線透過率を示す。各種物性をTable 4にまとめた。酸素および水蒸気透過性はジメチルシリコン樹脂より3ケタ程度低く、ポリプロピレンと同程度であった。

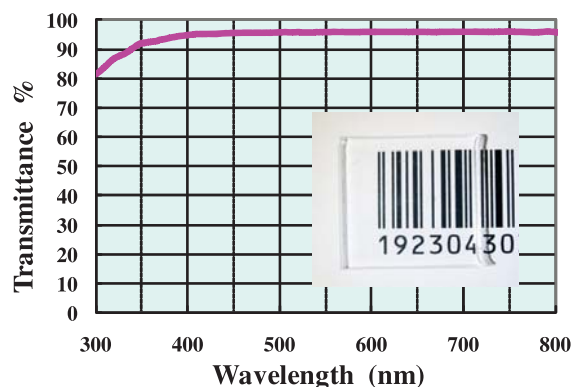


Fig.9 UV-vis transmittance of UV-cured polymer sheet (t=1mm)

Table 4 Properties of Cured Perfluorinated Polymer.

Properties	Unit	
Tg	℃	10~15
Hardness	Shore A	60~70
Refractive index		1.33
CTE* (40~100℃)	ppm/℃	180~200
Water absorption (60℃, 24h)	%	<0.1
O ₂ permeability (25℃)	mol · m/m ² · s · Pa	4.8×10^{-15}
Moisture permeability (40℃, 90%RH)	g · m/m ² · day	0.63

* CTE: Coefficient of thermal expansion

熱安定性に関しては、Fig.10に示す熱重量分析(乾燥空气中、昇温速度10℃/min)の結果から短時間の加熱においては250℃程度まで重量減少を示さず安定であることがわかる。

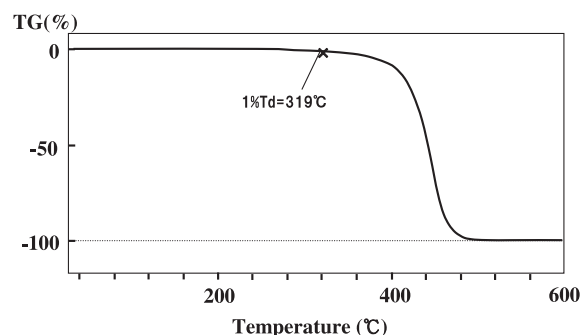


Fig.10 Thermo gravimetry of cured perfluorinated polymer (x/y/z=70/6/24): 10℃/min, in air

照明用の白色LEDでは投入する電力（1mm角チップあたり1W以上）が従来の表示用LEDに比べてはるかに大きく、出力光のエネルギー密度が高いだけでなく、発熱による温度上昇も高いため、この熱と光による相乗効果で樹脂の劣化が進行し、LEDランプの寿命に大きく影響する。そこで、本研究のLFRの耐久性を1kWの高圧水銀ランプを用いて熱とUV光に同時に曝すことにより評価した。この結果をFig.11に示す。

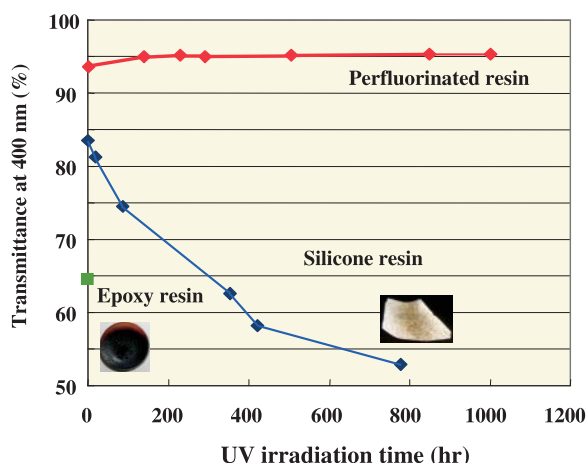


Fig.11 UV and thermal stability of perfluorinated resin irradiated by 1kW high pressure Hg lamp
Intensity: 100mW/cm²@365nm, 180mW/cm²@405nm
Temperature: 150~170°C

成り行き温度150~170°Cで365nm (100mW/cm²)あるいは405nm (180mW/cm²)を含む光を照射すると、一般的なビスフェノール型のエポキシ樹脂は1時間足らずで黒褐色に変色する。また、汎用ジメチルシリコン樹脂では変色は少ないもののひび割れが生じ、800時間程度で脆くなり崩壊した。これに対して、UV硬化したペルフルオロポリマーでは劣化が生じず、400nmにおける光透過率が95%程度を維持した。

6. LEDパッケージ封止評価

以上の、耐光熱性の評価から、ペルフルオロポリマーの耐久性が優れていることが明らかであるが、実際のLEDパッケージ封止においては、耐ハンダリフロー性や温度サイクル等の信頼性評価において不具合が発生しないことが求められる。不具合の発生原因として、パッケージ構成材料との密着性不良や熱応力の発生による封止樹脂の剥離、クラックやボンディングワイヤーの脱離が想定される。しかし、これらはパッケージのサイズや形状も影響するため最終的には個々のパッケージにおいて評価を必要とする。本研究のLFRの実力を把握するため、Fig.12のような試験モジュールを作成し、ポッティング封止（UV照射：光強度8mW/cm², 90min）したものに関して信頼性評価を行った。ハンダリフロー（250°C オープン中、30sec）、および高温加湿（80°C, 80% RH）の前後で電流－電

圧特性に変化が見られなかった。また、温度サイクル（-40~125°C, 各温度15min保持）においても1500回と2000回とモジュールによって差はあるものの耐久性が確認された。（Table 5）

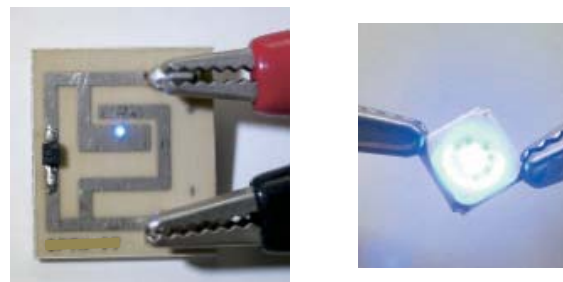


Fig.12 Encapsulation test blue-LED module without reflector (left) and with reflector (right)

Table 5 Reliability Test Results of Molded LED by LFR

Polymer type	LED module without reflector	LED package with reflector
Solder reflow 250°C, 30sec	—	OK
Temp. Humidity test 80°C, 80%RH, 1day	OK	OK
Heat cycle test (-40~125°C)	1500 cycles	2000 cycles

PTFEなどのペルフルオロポリマーは本来接着性を有さないが、LFRにおいてはポリマー末端および側鎖にScheme2に示すような過程により誘導される極性基（カルボニル含有基）を有するため、これらが有効に働いて金属やセラミックスに対して接着性を示すと考えている。

LED封止樹脂として重要な特性としてガスバリア性が挙げられる。食品包装や有機ELデバイスほどのバリア性は必要ないが、ジメチルシリコン系封止材においては蛍光体の劣化やAg配線電極などの変色が問題となっておりシリコンメーカー各社はこれらを改良したグレードを提案している。本研究のLFRのガスバリア性は、Table 4に示したとおり水蒸気透過性はポリオレフィンと同程度である。一方、硫黄ガスに対するバリア性を70°Cにおいて、昇華性硫黄ガスに曝すことにより評価したところ、市販のジメチルシリコン樹脂により封止したLEDパッケージにおいてAgメッキ電極が1日程度で変色し始め、1週間後には完全に黒化したのに対して、LFRで封止したものは1週間後においてもAg電極の変色は認められなかった。したがってLFRはLED封止樹脂として十分なガスバリア性を有することが確認できた。

7. おわりに

LED封止樹脂として実用化するためには、通電した状態で高温高湿試験を行うHAST試験 (Highly accelerated stress test) を行い、これをクリアする必要がある。このためには、パッケージを構成する部材との接着性をさらに詳細に調べる必要がある。また、硬化物のTgを低温化して、温度サイクル試験における温度範囲に入らないようにすることも信頼性を向上するために必要な対策である。

一方、UV-LEDの性能も向上しており、印刷分野や殺菌用ランプとして用途展開がされているが耐久性のある封止材がない状況である。本稿のLFRは365nmUV照射では、硬化も劣化も進行しないためUV-LED用の封止材として適しており、白色LEDよりもペルフルオロポリマーのパフォーマンスが発揮されるものと期待される。

—参考文献—

- (1) N. Sugiyama, *Modern Fluoropolymers* (J. Schiers, ed.), John Wiley & Sons Ltd., 541-555 (1997)
- (2) P. R. Resnick W. H. Buck, *Modern Fluoropolymers* (J. Schiers, ed.), John Wiley & Sons Ltd., 397-419 (1997)
- (3) US Patent 3,397,191
- (4) G. Bargigia C. Tonelli and M. Tato, *J. Fluorine Chem.* **36** 449-459 (1987)
- (5) C. Tonelli V. Tortelli, *J. Fluorine Chem.* **101** 117-123 (2000)
- (6) US Patent 3,642,742
- (7) 鈴木俊夫, 第16回高分子分析討論会予稿集 149-150 (2011)