<総 説>

(受理：2018 年 11 月 1 日)

LED 用熱硬化性ポリエステル樹脂による
リフレクタ成形材料の開発

山本 広志*・浦岡 祐輔*・竹内 千尋*・山下 太輔**・藤田 明**

1. 緒 言

発光ダイオード (Light-Emitting Diode: LED) は、小型、軽量、省エネルギー等の特長を有し、青色 LED と蛍光体を組み合わせた白色 LED の実用化により、携帯機器用や TV 用バックライト光源、照明用光源など数多く使用されている。概要を Table 1 に示す。本テーマであるリフレクタとは、LED 内でチップから出た光を反射し、光に指向性を持たせる白色の反射部材である。デバイスの薄型化・小型化に伴い、LED も小型のサイドビュー型 LED が主流になっている。サイドビュー型 LED を使用したディスプレイのイメージ図を Fig. 1 に示す。

リフレクタ材に求められる物性は、①高反射率 (90%以上 @450-800 nm)、②耐久性 (耐熱・耐光性) に加え、サイドビュー型 LED の場合、③薄肉成形性 (低粘度・高強度・射出成形対応) が挙げられ、さらに 2 次実装以降の耐リフロー性やヒートサイクル性も必要となる。

リフレクタ材として使用されている材料を Table 2 に示す。現行のリフレクタ材には、初期反射率や強度の観点から、主にポリアミド樹脂 (PA) が使用されている。しか

山本 広志

経歴：1987 年大阪市立大学大学院工学研究科修士課程修了、同年松下電工株式会社 (現パナソニック株式会社) 入社、現在に至る。
趣味：海水魚飼育、野菜栽培。

浦岡 祐輔

経歴：2009 年大阪府立大学大学院工学研究科修士課程修了、同年パナソニック電工株式会社入社、現在に至る。
趣味：マリンスポーツ。

竹内 千尋

経歴：2008 年大阪市立大学大学院工学研究科修士課程修了、同年松下電工株式会社 (現パナソニック株式会社) 入社、現在に至る。
趣味：DIY。

山下 太輔

経歴：2013 年熊本大学大学院自然科学研究科修士課程修了、同年パナソニック株式会社入社、現在に至る。
趣味：ドライブ、映画鑑賞。

藤田 明

経歴：2015 年関西大学大学院理工学研究科修士課程修了、同年パナソニック株式会社入社、現在に至る。
趣味：スポーツ観戦、釣り。

* パナソニック(株) 電子材料事業部 技術開発センター
大阪府門真市大字門真 1048 〒571-8686

** パナソニック(株) 電子材料事業部 化学材料ビジネスユニット
三重県四日市市大字馳出字北新開 60 〒510-0868
(2018 年度日本接着学会技術賞受賞)

Table 1 LED types and features.

名称	Top View type	Side View type
LED Structure	<p>2~5mm</p> <p>Reflector</p> <p>Encapsulant</p> <p>Phosphor</p> <p>LED Chip</p> <p>Binder</p> <p>Lead Frame</p>	<p>0.3~1mm</p>
Arrangement in display (sectional view)	<p>Condensing sheet</p> <p>Diffusion sheet</p> <p>Liquid Crystal Panel</p> <p>Arrange in the rear of the liquid crystal panel and supply light to the diffusion sheet.</p>	<p>Light Guide Plate</p> <p>Liquid Crystal Panel</p> <p>Reflective sheet</p> <p>Arrange in the front and supply light to the light guide plate.</p>
Feature	The light guide plate is unnecessary and inexpensive.	It can be made thinner devices
Use	Television・Monitor	Mobile・Note PC・On-Vehicle display

Fig. 1 Front view image of display using side view type LED.

Table 2 Benchmarking as a reflector material.

		Developed material	Conventional material		
Resin		Unsaturated polyester (UP)*1)	Poly amide (PA)*2)	Polycyclo hexylene dimethylene terephthalate (PCT)*3)	Epoxy (EP)*4)
Resin content		25%	60%	60%	15%
Durability	Heat resistance	○	△	○	△
	Light resistance	○	△	○	○
Processability	Injection molding	○	○	○	×
	strength	○	◎	×	○
Applied to the side view type LED		—	◎	×	×
Remarks		<p>*1) Saturated acid Unsaturated acid *2)</p> $\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{R}'-\text{O}-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]_n$ <p>Polyhydric alcohol</p> $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{O}-\text{C} \quad \text{C}-\text{O} \quad \text{C}-\text{O} \quad \text{C}-\text{O} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ <p>*3)</p> $\left[\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{C} \quad \text{O} \quad \text{C} \quad \text{O} \quad \text{C} \end{array} \right]_n$ <p>*4)</p> $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \end{array}$			

しながら、LEDの発光強度と輝度が低下してしまうという課題がある。その原因としては、①熱および光によるリフレクタ中の樹脂の変色（特に黄変）、②樹脂中の不純物や低分子量オリゴマー等の変色、③樹脂に添加されている物質（酸化防止剤・可塑剤・オリゴマー等）が熱および光により酸化（変質）することが挙げられる。PAの劣化のメカニズムをFig. 2に示す¹⁾。(a)熱劣化（酸素存在下）ではピロール環化合物の生成、(b)光劣化ではアミド基の-CO-NH-結合の開裂によって劣化が開始され、末端アルデヒド基やアミノ基が生成され、さらに酸化が進んでいく。

これらの化合物は二重結合が共役し、可視光を吸収するため変色することが知られている。今後はLEDの高輝度化で、更なる耐熱性及び耐光性が重視されるため、アミド結合を含む樹脂系は根本的な課題を抱えていると言える。

また、同じ熱可塑性樹脂のポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート樹脂（PCT）や熱硬化性エポキシ樹脂といった耐久性に優れた材料も開発が進んでいるが、それぞれ強度が弱い、射出成形ができないなどの理由でサイドビュー型LEDの適用実績はない。

そこで我々は、①アミド基がなく、PAと比べ変色の起点を大幅に減らすことが可能、②多価アルコール（1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール等）と

多塩基酸（フマル酸、マレイン酸、テレフタル酸等）の組合せの自由度が高い、③耐熱・耐光性の必要な屋外塗料で実績がある、④成形性の多様化が可能であることが特徴である熱硬化性ポリエステル樹脂（UP）に着目し、高反射率・高白色度を有する成形材料を開発したのでその開発過程を以下に示す^{2~7)}。

(a) Thermal degradation

(b) Light degradation

Fig. 2 Degradation mechanisms of PA.

2. 材料設計の考え方

開発課題と設計方針は **Table 3** に、材料組成イメージは **Fig. 3** に示す。本技術で UP の主成分である不飽和ポリエステル樹脂の化学構造を独自設計し、それを用いた複合材料の配合設計により耐久性を大幅に向上させることを目指した。

2.1 不飽和ポリエステル樹脂設計

酸・アルコール成分の組合せにより、低粘度化かつ耐光性に優れた化学構造を自社設計し活用を試みた。自社設計 UP を **Table 4** に示す。流動性付与には

融点を有する設計より低粘度化を、耐熱・耐光性付与には、PCT の化学構造をヒントにシクロヘキサンジカルボン酸（CHDA）、シクロヘキサンジメタノール（CHDM）の導入を検討した。CHDA、CHDM の化学構造式を **Fig. 4** に示す。融点（84-95℃）、低粘度（1.5Pa・s）を有する不飽和ポリエステル樹脂を合成した。

2.2 白色顔料（酸化チタン）設計

今回の UP に対し、分散性及び熱・変色性の観点より、酸化チタンの表面処理はアルミナ/シリカ/耐熱シリコンを選定した。酸化チタンの 300℃ 60min 処理後の色差を **Fig. 5** に示す。色差 ΔE の変化が少なく良好であった。

Table 3 Development issues and design policy.

Issues	Items	Design policy	Application technology
1. High brightness and Miniaturization	Heat resistance	Thermosetting resin	Design of thermosetting resin
	Light resistance	Specially structured polyester resin	
	Reflectivity	Refractive index control	Design of inorganic filler
	Whiteness	Whiteness of raw materials	Design of thermosetting resin
2. Confirmation of high reliability	Thin-wall molding	Crystalline resin	
	Model evaluation	Construction of trial manufacture and evaluation system for model package	Evaluation of package
3. Correspondence to the current process	Molding method	Existing molding machine is available	Technology of encapsulant

Fig. 3 Image of material composition.

Table 4 In-house design UP resins.

#	Acid					Alcohol				Tm [°C]	Viscosity @150°C [Pa·s]
	Fumaric acid	Maleic acid	Aromatic Compound A	Linear compound B	CHDA	Linear compound C	Linear compound D	Branch Compound E	CHDM		
2P	○		○			○		○		nothing	14
4P	○	○				○				184	10
5P	○	○					○			114	4
61	○				○				○	nothing	12
44	○				○	○				95	3
54	○				○		○			84	1
53	○	○		○					○	94	2

Cyclohexane dicarboxylic acid (CHDA)

Cyclohexane dimethanol (CHDM)

Fig. 4 Chemical structural formula of CHDA and CHDM.

Fig. 5 Discoloration test of TiO₂. (300°C 60min)

2.3 ガラスファイバー (GF) 設計

同様に強度付与の点で GF を添加した。分散性の観点では樹脂界面は、Fig. 6 のモデルが提案されており⁸⁾、収束剤の選定が加工性だけでなく変色性の点でも重要となる。170°C 100h 処理後の白色度変化量を Fig. 7 に示す。収束剤としてイソシアネートにイソホロジンイソシアネート、ポリオール/酸にネオペンチルグリコール/テレフタル酸等を使用した無黄色ウレタン系収束剤を選定した。この系は白色度の変化が少なく良好であった。

Fig. 6 Model of interface between GF and resin.

Fig. 7 Variation of whiteness each convergence agent.
(After 170°C 100h)

2.4 シリカ設計

更に、剛性付与の点で特定の粒度分布を持つシリカを添加した。分散性の観点より、シリカにシランカップリング (SC) 剤による表面処理を実施した。強度試験と反射率測定の結果を Fig. 8 に示す。樹脂との結合強化により、反射率を低下させることなく、曲げ強度は 20% 向上できた。

Fig. 8 Properties of SC agent mixed products.

3. 耐久性評価

材料劣化の光源距離依存性実験のイメージ図を Fig. 9 に示す。前述の材料を試験片 50mm × 50mm × 2mm に成形し、得られた試験片を恒温槽中の高圧水銀灯から 50mm, 100mm, 200mm の距離に設置し 140℃（高圧水銀灯（UV））で 160h 処理した。処理した試験片をコニカミノルタ製の測色計 CM-5 によって波長 460nm の反射率を測定し、保持率を比較した。光源距離別の反射率保持率を Fig. 10 に示す。照度 = 距離の逆二乗の法則から予想されるように、UP は近距離での照射でも反射率の劣化が小さく、PA は光源からの距離が短くなるほど劣化が大きくなることがわかった。これにより劣化の光源距離依存性をモデル化し、材料物性と光源距離との相関性を確認した。また、この結果より UP が小型化に対応した耐光性を持ち、サイドビュー型 LED のリフレクタに適していると推定できる。

Fig. 9 Image of light source distance dependence test.

Fig. 10 Retention rate of reflectivity (140°C +UV 160 h).

4. バリ除去性

実使用ではリードフレームと成形するため、加工性を検討した。成形後、ウォータージェットによりバリを除去した (Table 5)。リードフレームとの密着性に対して、リードフレームに発生したバリ除去の容易性や金型との離形性は背反する。独自の配合設計により実用化可能なレベルに実現した。

Table 5 Picture of samples after flash removal.

	Developed product①	Developed product②
Reflector surface after burr removal
Burr removal	×	○

5. リードフレーム及び封止樹脂との密着性

リードフレーム、封止樹脂との密着性試験を Table 6 に示す。リードフレームと開発材の密着性は LED チップ実装前に赤インクに半浸漬し、封止樹脂との開発材の密着性は実装後に赤インクに全浸漬させて、浸み込み性を評価した。

独自の配合技術により、リードフレームと封止樹脂との密着性を実用可能なレベルに実現した。

Table 6 Adhesion test of lead frame and encapsulant resin.

	Adhesion of lead frame	Adhesion of sealing resin
Immersion conditions	Before chip packaging half-immersion (30min)	After chip packaging all-immersion (30min)
Images
Immersion picture
After immersion test

6. サイドビュー型 LED における連続点灯評価

6.1 サンプルの作製と評価条件

サンプルは、射出成形によりサイドビュー型形状を作製し、LED チップとしてジェネライツ製 B9021、封止樹脂にシリコン樹脂を用いて作製した。点灯条件は 0.05A × 3.9V の 0.2W で実施した。処理条件のうち、高温条件はチップのジャンクション温度 (Tj) の上限値である 140℃ とし、高湿高温条件は 85℃ 85% RH の 2 条件で実施した。

6.2 評価結果

各処理条件での全光束の経時変化を Fig. 11 に示す。UP は PA に比較して、推定した通り全光束保持率の低減が少なく圧倒的に優れることが分かった。PA は短時間で全光束保持率が大幅に低下した。一方、UP は 1000h 処理後でも全光束保持率は 80% 以上であった。これにより、サイドビュー型 LED を用いた評価でも UP が耐熱・耐光性を

Fig. 11 Results of continuous lighting test of side view type LED.

持つことが確認でき高信頼性を証明した。

また、連続点灯評価後(140°C)の処理後のサイドビュー型LEDを光学顕微鏡で観察した結果をFig. 12に示す。PAは85hでチップ横のリフレクタ材が分解しているのに対し、UPは1000hでも変化がないことを確認した。

これは、サイドビュー型LEDではチップからリフレク

(a) UP (After 1000h)

(b) PA (After 85h)

Fig. 12 Picture of samples after continuous lighting test at 140°C.

タまでの距離が近いいため、試験環境に加えチップの光によってPAが加速的に劣化したためであると考えられる(Fig. 13)。従って、サイドビュー型LEDには特に耐光性が必要でありUPが適していると考えられる。

以上、劣化の光源距離依存性のモデル化、サイドビュー型LED連続点灯評価から、開発材はPAと比較して圧倒的な高信頼性を有することが判明した。

(a) Top view type LED (b) Side view type LED

Fig. 13 Distance between the wall and LED chip.

7. 結 論

本技術は、LEDの高輝度化、長寿命化、及びさらに高輝度LEDチップを密に搭載できるため、小型化が可能でLEDの適用領域の拡大、従来材料に準拠したプロセスの大幅な変更なくそのまま適用できるので量産性にも優れた今後のデジタル機器のさらなる進化・発展への貢献が期待できる。

8. 今後の展望

本材料は、長期耐久性が必要な一般照明やTVバックライト、さらに高輝度で熱・光負荷の大きい車載ディスプレイ分野や屋外公共照明などの商品群へ適用される。今後、さらに高出力化する製品に広く適用し、実用展開していく。

文 献

- 1) 大澤善次郎, “高分子劣化・高寿命化ハンドブック”, 第Ⅷ章, 丸善出版, p.305 (2011).
- 2) 竹内千尋, 浦岡祐輔, 山本広志, 第22回ポリマー材料フォーラム要旨集, 高分子学会, p.119 (2013).
- 3) 竹内千尋, 浦岡祐輔, 山下太輔, 山本広志, 第23回ポリマー材料フォーラム要旨集, 高分子学会, p.196 (2014).
- 4) 山下太輔, 浦岡祐輔, 竹内千尋, 山本広志, 第65回ネットワークポリマー講演討論会要旨集, 合成樹脂工業協会, p.3 (2015).
- 5) 竹内千尋, 浦岡祐輔, 山下太輔, 山本広志, 第24回ポリマー材料フォーラム要旨集, 高分子学会, p.175 (2015).
- 6) 藤田 明, 浦岡祐輔, 竹内千尋, 山本広志, 第25回ポリマー材料フォーラム要旨集, 高分子学会, p.216 (2016).
- 7) 藤田 明, 浦岡祐輔, 山本広志, 第67回ネットワークポリマー講演討論会要旨集, 合成樹脂工業協会, p.13 (2017).
- 8) 石野光洋, 繊維学会誌 “繊維と工業”, 64(10), 336(2008).

<Review>

Development of Thermoset Polyester Molding Compound
for LED Reflector

Hiroshi YAMAMOTO*, Yuusuke URAOKA*, Chihiro TAKEUCHI*, Taisuke YAMASHITA**,
Akira FUJITA**

*Panasonic Corporation Technology Development Center
1048 Kadoma, Osaka 571-8686, Japan

**Panasonic Corporation Plastic Materials Business Unit
60 Hasedashi, Kitashinkai, Yokkaichi, Mie 510-0868, Japan
(Accepted for publication : November 1, 2018)

Abstract

Light-emitting diodes (LEDs) have advantages in small size, light weight and, energy saving. They are used for portable device, backlight sources for TVs, light sources for illumination by practical application of white LEDs. Polyamide (PA) resin molding compounds are mainly used from the viewpoint of initial reflectivity and mechanical toughness for the LED reflectors. However, there is a problem that the light emission intensity and luminance of the LED are lowered. The reason may be discoloration of PA in the reflector due to heat and light, discoloration of impurities and low molecular weight oligomers in the resins, oxidation of additives (antioxidant, plasticizer, oligomer, etc.) by heat and light. PA resins are unavoidable in the formation of pyrrole ring compounds in thermal degradation (in the presence of oxygen) and in the formation of compounds having aldehyde and amino groups in photodegradation. It is known that they form conjugated double bonds to absorb visible light, resulting in color change. It is said that PA resins containing amide group have fundamental issue, because higher heat resistance and light resistance are emphasized by increasing the brightness of LEDs in the future.

Therefore, we focus on thermosetting polyester (UP), which is characterized by (I) free from amide group, (II) achievement with outdoor paint, (III) high degree of freedom of combining polyhydric alcohol and polybasic acid. We have developed UP molding compounds having high reflectivity and high whiteness.

We have reported that the light fastness of materials is improved by incorporating cyclohexyl ring into the backbone of UP. In this manuscript, we report on the modeling of light source distance dependency of material deterioration, trial for manufacturing and evaluation of small actual model package, which is the current trend using the developed UP materials.

The developed UP molding materials have found overwhelming performance and high reliability by evaluation of side view type PKG compared with PA molding materials.

Key words : LED reflector, Thermosetting polyester, High reflectivity, High reliability, Side view type pkg