

低温硬化型ポリイミドインキの開発と電子材料への応用
 宇部興産（株）高分子研究所（千葉） 安野 弘

1. まえがき

近年、電子機器の小型化・軽量化・高性能化が求められており、それらに用いられる材料は従来のものでは応えられなくなっている。

本表題の低温硬化型ポリイミドインキのベースポリマーは、酸二無水物には立体的不規則性を高めた構造になっており、ジアミンには各種機能を備えたジアミンとからなるポリイミドで、可溶性で、低温で硬化でき、膜は低弾性でフレキシブル性を有し、且つ電気絶縁性が優れていることから、今最も上記特性の求められている液晶ディスプレイ用の駆動回路であるTCP（Tape Carrier Package）の絶縁材料として使用されている。

低温硬化型ポリイミドインキの開発にあたり、ポリイミドの低温硬化の手段として、ポリアミック酸を低温でイミド化させる方法や予め可溶性のポリイミドにしておき溶媒を除去させる方法等がある。前者としては、ヒドロキシ安息香酸のようなイミド化促進剤を添加する方法²⁾、ポリマー鎖中に特定構造を導入することにより、分子間の相互作用を高める方法³⁾等があるが、本稿のポリイミドは後者である。従って、本開発にあたっては各種可溶性ポリイミドの検討を行った。

一般にポリイミドのような耐熱性のポリマーは高い凝集エネルギーと剛直な構造のために溶解性にはマイナスに働き、よほど強い溶剤でなければ溶解させることができない。溶解性を上げる方向として①フレキシブルで非対称結合をいれる②大きな側鎖を入れる③共重合などで繰り返し規則性を崩すなどが上げられている³⁾。

可溶性ポリイミドに関しは、これまで多くの研究されており、多くの特許も見られる。各種タイプの酸成分及びジアミン成分が検討されており、表1に示すような酸成分及びジアミン成分が検討されている。

表 1. 可溶性ポリイミドの分子設計

酸二無水物	ジアミン
ジエステル型	フェニルインダン型
エーテル型	シロキサン型
ベンゾフェノン型	エーテル型
スルフォン型	イソホロン型
ジフェニル型	
エキソ型	

本開発のポリイミドは酸成分に立体的に不規則な構造の酸二無水物を用い、ジアミンは数種のジアミンからなる共重合組成とすることによりエーテル系の溶剤（トリグリム）にも高濃度（40～45wt%）溶解させることができる。本ポリイミドをベースポリマーに使用し、チキソトロピー剤、消泡剤等を添加しインキ化を行い商品化を行った。（商品名；ユピコート，品番；FS-100L）

ユピコートは従来のポリイミドインキのような高い熱処理温度を必要としないことや、エポキシ系インキで起こる基板の反りを起こさないなど多くの特徴がある低温硬化型のポリイミドインキである。本稿ではユピコートの特性及び本ポリイミドの電子材料への応用展開について報告する。

2. ユピコートFS-100Lについて

従来のポリイミドインキといわれるものはベースポリマーであるポリイミドが通常の溶剤には溶解しないために、その前駆体であるポリアミック酸の状態である。そのために、ポリイミドの膜を得るためのイミド化反応（イミド環への閉環反応）のために250℃から450℃の高温加熱が必要である。また、そのアミック酸を溶解するための溶剤にはN-メチルピロリドンやジメチルアセトアミド等の吸湿性の高い溶剤が必要でありスクリーン印刷等の作業がしづらいという問題があった。

また、エポキシ樹脂からなるオーバーコート（一般的呼称はソルダーレジスト）は硬化膜が剛直なためにTCPの基板であるフィルムに反りを起こさせた。例えば、幅35mmのTABで両端が2～3mm反り上がる。そのために、光学的自動位置合わせ等に支障をきたし高多ピン実装に支障をきたしていた。また、テープのリールに巻きの際ストレスのために、塗膜にクラックが起こる等問題があった。

(1) ユピコートFS-100Lのインキ特性

ユピコートのベースポリマーは、酸成分に立体的不規則性を高めた特殊の酸二無水物を、また、アミン成分にはフレキシブル性の高いものや種々の機能を有したジアミンからなるすでにイミド化が行われている可溶性ポリイミドであり、これをベースポリマーにして消泡剤やチキソトロピー付与剤等を添加してインキ化したものである。表2にそのインキ特性を示した。

本インキのベースポリマーはイミド化するための高温を必要とせず、熱処理温度が150～160℃で特性を発揮できる。そのためにTABテープのポリイミドフィルムと銅箔とを接着する接着剤層や銅配線（特にインナーリード部）に悪影響を与えることない。

また、本ポリイミドを溶解する溶剤は吸湿性の少ないジメチルトリグリムを用いているので、通常の調湿された環境（23℃、65%RH以下）で、スクリーン印刷による塗布作業が可能である。固形分濃度も約50%と通常のポリイミドよりかなり高いので、カバーリング性も良好である。図1に印刷膜厚とスクリーンの種類及びメッシュとの関係を示した。

表 2. ユピコートFS-100Lのインキ特性

インキ特性

外観	うす黄色
液性	一液性 (要冷蔵保管)
固形分	45~50%
粘度	200~300PS/25℃
キッパ値	2~4

作業条件

塗布	スクリーン印刷, ステンレス: 150~200メッシュ
熱処理	乾燥温度 80℃×30分
	硬化温度 150~160℃×60分

なお、150~160℃の熱処理は皮膜の耐薬品性の向上を目的に部分架橋を持たせるためのものであるが、本インキは一液性であり、冷蔵保管(5℃以下)では安定であるので作業性が良いことなどが特徴である。

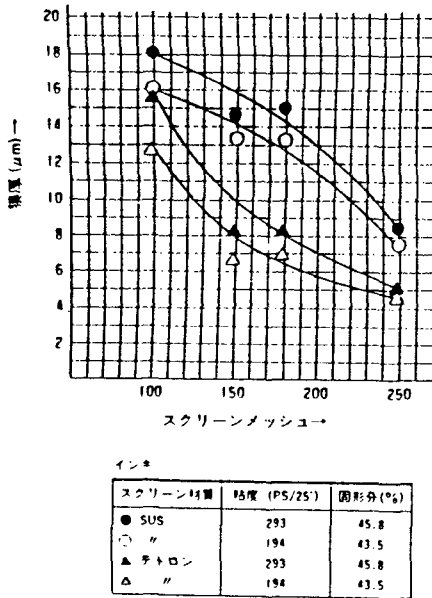


図1. FS-100L のスクリーン印刷性

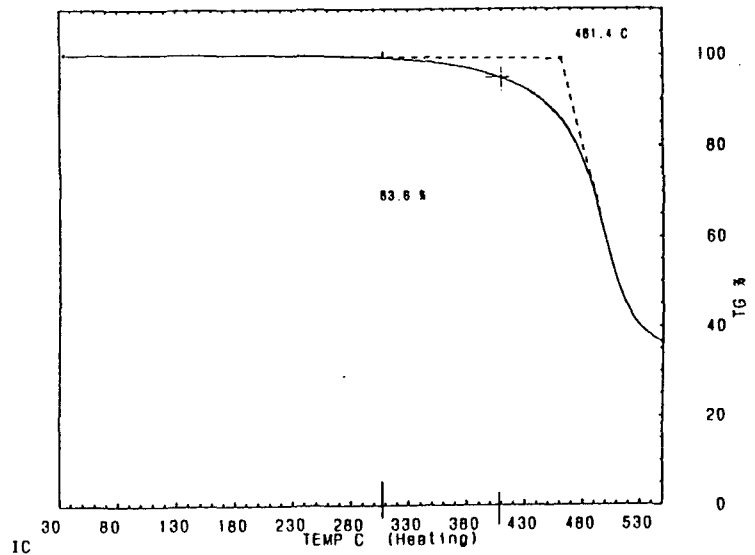


図2. ユピコートFS-100Lの熱分解温度

(2) ユピコートFS-100Lの硬化膜の基本特性

FS-100Lの基本特性を表3に示した。前述のように、本インキのベースポリマーであるポリイミドのアミン成分にソフトセグメントを有したジアミンを導入しているため、硬化膜の伸び率は65%と高く、一方、初期弾性率は40.6Kg/mmと低くゴム的な性質を持っている柔らかい樹脂膜であるが、図2に示すように、熱分解温度が461℃と高い耐熱性を有している。また、体積抵抗は加湿下でもほぼ $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$

表 3. ユピコートFS-100Lの基本特性

機械特性	引張り強度	1. 8 7	K g / m m ²	
	伸び率	6 5	%	
	初期弾性率	4 0. 6	K g / m m ²	
熱特性	5 %分解温度	4 1 0	°C	
	熱分解温度	4 6 1	°C	
電気特性	体積抵抗	常態 C-40/23/50	1. 3 × 1 0 ¹⁶ Ω - c m	
		加湿 C-96/40/90	0. 9 × 1 0 ¹⁶ Ω - c m	
	絶縁破壊	常態 C-40/23/50	1 0 9	K g / m m
		加湿 C-96/40/90	8 9	K g / m m
	誘電率	常態 C-40/23/50	3. 2	
		加湿 C-96/40/90	3. 2	

表 4. 市販エポキシ樹脂の基本特性

機械特性	引張り強度	1. 3	K g / m m ²
	伸び率	0. 6	%
	初期弾性率	2 0 8. 5	K g / m m ²
電気特性	体積抵抗	常態 C-40/23/50	2. 9 × 1 0 ¹⁴ Ω - c m
		加湿 C-96/40/90	1. 9 × 1 0 ¹³ Ω - c m

と高い絶縁性を有し、誘電率は3. 2と低く絶縁塗膜として優れた電気特性を有している。比較として、現在市販のエポキシ系コート材の基本特性の測定結果を表4に示した。伸びが少なく、初期弾性率は高いので反りを起こさせやすいことがわかる。また、絶縁抵抗も常態で10¹⁴Ω-cm台、加湿で10¹³台とユピコートFS-100Lに比べると2桁低い。

(3) ユピコートFS-100Lの実用特性

ユピコートFS-100LのTABオーバーコート材として必要な実用特性の評価結果を表5に示した。折り曲げによりクラックが生じないこと、フィルム塗布後の熱処理で基板にカールを起こさないこと、酸・アルカリに安定なこと、イオン性不純物が少ないことなどが特徴である。

これらの特性は、従来エポキシ系インキでは問題であったTABテープのリール巻きの際に起こるクラックの発生や、基板の反りによる実装時の位置合わせ不良、異方性導電膜との仮止めの際の反発による接続不良等の問題点を解消した。

表 5. ユピコートFS-100Lの実用特性

鉛筆硬度		2 B
密着性	銅	100/100
(碁盤目テスト)	ユピックス 75S	100/100
	ガラス	100/100
折り曲げ	0° R	クラック発生なし
反り	ユピックス 75S	カールの発生なし
耐薬品性 (30分浸漬後の重量変化%)		
	塩酸 (10%)	重量変化なし
	水酸化ナトリウム (10%)	重量変化なし
	イソプロピルアルコール	5%以下
	アセトン	7%以下
イオン性不純物 (ppm)	Na ⁺	0.58
	K ⁺	0.04
	Cl ⁻	0.12

(4) ユピコートFS-100Lの信頼性テスト

ユピコートFS-100Lの信頼性テストの結果を表6に示した。熱的信頼性テストは180℃で1000hr加熱し、銅箔上での膨れの有無及び硬化膜の機械的特性の変化について調べた。機械的特性の変化については、図3に示した。やや固くなるが膜の柔軟性の低下はあまり見られなかった。

表 6. ユピコートFS-100Lの信頼性テスト

・熱老化テスト	180℃×1000hr	銅箔上ふくれ、はがれなし 膜の柔軟性に变化なし
・PCTテスト	121℃×96hr (2 atm)	銅箔上ふくれ、はがれなし
・マイグレーション性テスト	85℃×85%×DC30V ×1000hr (30μmL/S)	絶縁抵抗10 ⁹ Ω-cm を保持
・冷熱衝撃テスト	-65℃×30分 = 125℃×30分 ×200サイクル	銅箔上ふくれ、はがれなし クラックなし

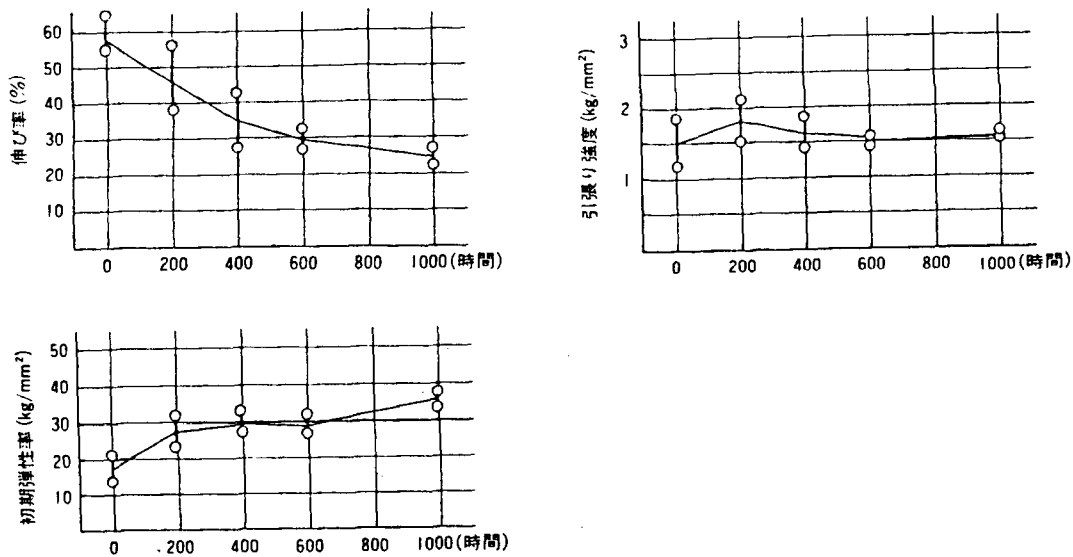


図3. ユピコートFS-100Lの熱老化テスト

電氣的長期信頼性テストは60 μ mピッチ (30 μ mライン/スペース) のくし型電極によるマイグレーション性テストを行った。図4に示したようにユピコートFS-100Lでは1000hrにおいても絶縁抵抗 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上を保持したのに対して従来市販のエポキシ系インキでは約100時間で短絡を起こした。

PCTテスト及び冷熱衝撃テストにおいても銅箔上でのふくれ、はがれは見られず、膜の柔軟性にも変化は見られなかった。

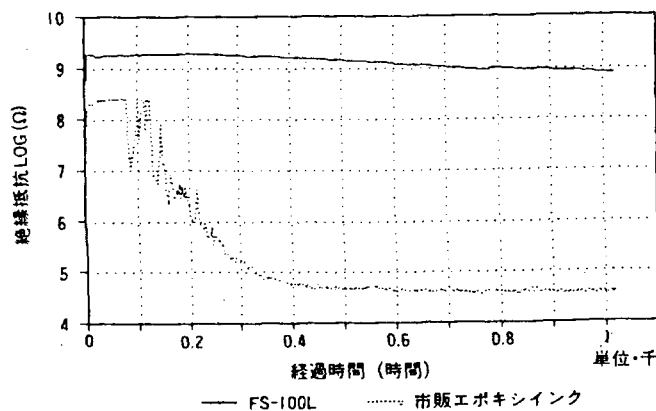


図4. ユピコートFS-100Lのマイグレーション性テスト
(85 $^{\circ}$ C, 85%RH, DC30V, 1000hr, 30 μ mL/S)

4. 電子材料への応用

(1) TAB基板折り曲げ部の支持膜への応用

液晶ディスプレイはノート型パソコンやディスプレイ付きビデオカメラに見られるように機器全体としてはサイズを小さくして、且つ画面は広く（狭額縁化）の強い要求があり駆動用のTABは液晶ディスプレイに対して図5⁴⁾のように取り付けられている。

従来よりこれらの要求達成のために図6⁵⁾に示すようにTAB基板の折り曲げが行われており、回路を作製した後にシリコン樹脂を折り曲げ部の回路上に塗布して強度を補っていた。しかし、これでは回路のコーナー部に入り込まないために回路が切断し易いという問題があり、特に、微細回路には適用できなかった。

これに対して、図7⁶⁾に示すように、穴明けされたポリイミドフィルムの貼付けられた銅箔部分にユピコートFS-100Lを塗布することによりコーナー部まで十分にインキが行き渡り、膜形成後に回路作製するために回路のコーナー部に膜が存在し折り曲げに対しても回路の切断が起こり難くなった。また、前述のように本材料の耐マイグレーション性も高いことも相まって微細パターンにも対応でき液晶カラーディスプレイ要求に応えるTAB基板として使用されている。

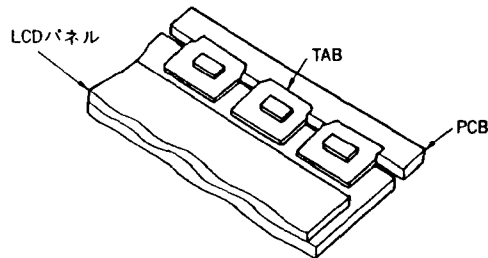


図5. TAB液晶パネル実装モジュール

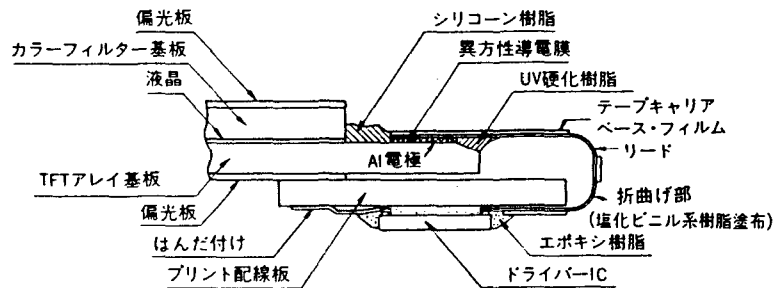


図6. TAB液晶実装折り曲げ部断面構造

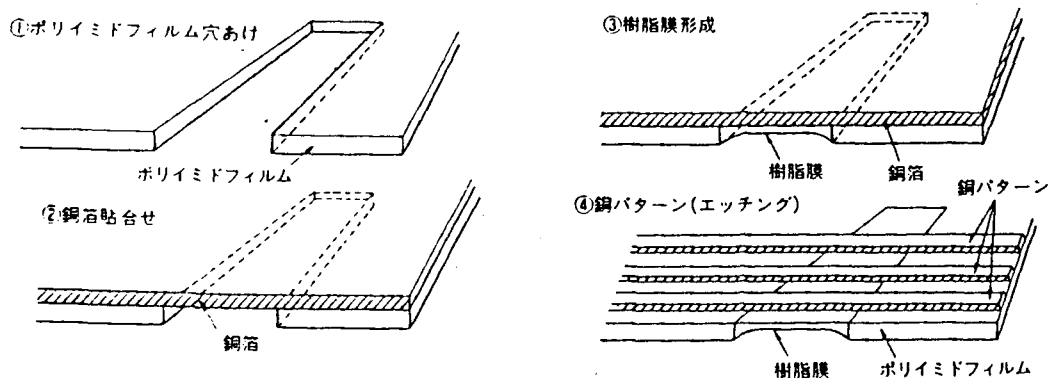


図7. フレックスTAB作成工程

(2) その他の電子材料への応用

フレキシブルプリント基板 (FPC) の絶縁材としては、カバーレイフィルムといわれる一般にポリイミドフィルムの接着剤付きフィルムが用いられおり、機械的特性、電気的特性、折り曲げ性等の信頼性は高いが、穴明けのための金型が必要なことなどが問題あり、代替としてスクリーン印刷方式でインキを塗布することがなされている。しかし、現状では特性的に満足なものがない。そこで、ユピコートFS-100Lの改良品によりこれらの用途への検討が進められている。

類似の用途であるが、フィルムタイプのBGA用のコート材としても検討が進められている。また、本樹脂成分がポリイミドフィルムやガラスに対して非常に高い密着性を示すことを活かし、導電性ペースト、ベアチップの封止樹脂、バーコード用耐熱性白地インキのバインダーとしても検討が進められている。

本可溶性ポリイミドは現在、主に、電子材料用としての実用化あるいは検討が進んでいるが、本ポリイミド樹脂の可溶性、柔軟性、高密着性、高耐熱性等の基本的特性を活かした電子材料以外の新しい分野への用途展開が期待される。

参考文献

- 1) 大場正幸 工業材料 1996. 6. pp-48
- 2) 角田真由美 ポリマーダイジェスト 1995. 3. pp-65
- 3) 三田 達 機能材料 1981. 10. pp-1
- 4) 鈴木悦司 電子技術 1993. 4 pp-73
- 5) 武野尚三 ベアチップ実装 P-155 (株)技術情報協会
- 6) 安野 弘 工業材料 1995. 6 (vol. 43 No. 6) pp-36