

ポリイミド材料の展開

富川真佐夫

東レ株式会社 電子情報材料研究所

要旨

ポリイミドは、合成の簡便さ、物性制御範囲の広さ、感光性などの機能付与の容易さなどから、半導体などの絶縁、接着に用いる材料として使われてきた。感光性ポリイミドについては、ネガ型については、エステル型、イオン型などが開発・実用化され、電子部品、半導体などに使われ、感光性ポリイミドの市場が形成された。その後、ポジ型感光性ポリイミド、PBO が開発・実用化され、半導体のバッファコートを中心に幅広く使われるようになった。さらに現在は、200℃以下の低温硬化ができる材料の開発がすすめられ、ファンアウト型パッケージなどの新しいパッケージ用途などへの展開が進められている。

また、これらのポリイミド設計技術、感光化技術を使い、ディスプレイ用の材料、リチウムイオン電池用の材料、イメージセンサー用の材料などが開発され、ポリイミド材料を使う裾野が広がってきており、今後も拡大していくと思われる。

1. ポリイミドコーティング剤の電子材料への展開

ポリイミドは、熱分解温度が400℃を超える、弾性率が無機材料より小さく加熱・冷却で発生する熱応力が小さくなることに加え、酸無水物とジアミンをN-メチルピロリドンのような極性溶媒中に混合することと反応が進みポリイミド前駆体が得られるために、出発物の原料と溶媒の純度が高いと、純度の高いポリマーを容易に得られる。これらのことから、Satoらはポリイミドを半導体の層間絶縁膜に使うことを検討し、高い信頼性を示すことを示した¹⁾。これは有機樹脂が半導体内部に使うことができることを示した最初の例である。さらにMayらはDRAMの記憶素子が、セラミックパッケージの不純物として含まれていた放射性原子から出てくるα線で誤動作し、この対策として高純度の樹脂を半導体チップ上に塗布することが効果的であるということを示し²⁾、ポリイミドをα線遮蔽膜として厚く塗布することが進められた。

半導体素子用でのポリイミドコーティング剤の最大の用途はバッファコートである。バッファコートは、半導体素子を基板に実装するときに、モールド樹脂と半導体チップの熱膨張率の差により生じる熱応力により半導体素子内のパッシベーション膜が割れる、配線のずれが起こる、モールド樹脂が割れるなどの問題が起こった。これに対して柔軟で、耐熱性があり、モールド樹脂と接着に優れる樹脂を塗布することが進められ、非感光性のポリイミドが使われた。使い勝手を容易にするため、感光性ポリイミドの開発が進められた。この用途に使われるようになったのは、Rubnerらにより開発されたエステル型の感光性ポリイミドである³⁾。これは、各社に展開され、半導体のバッファコート膜として広く使われるようになった⁴⁾。

これとは別に、Hiramoto らはポリアミド酸に感光性のある 3 級アミンを加えることで感光成分をポリアミド酸のカルボキシル基にイオンの導入する手法を開発した⁵⁾。これは、キュアが簡単に行えるなどのことから最初にスーパーコンピュータの実装基板の層間絶縁膜として実用化された感光性ポリイミドとなった⁶⁾。さらに、この反応は、ポリイミド前駆体の光電荷分離から開始される反応であることを見出した⁷⁾。

他にネガ型としては、Pfifer らが開発したオルト位にアルキル基を有したベンゾフェノンテトラカルボン酸を用いた可溶性ポリイミド⁸⁾、Omote らが開発した、ポリアミド酸にニフェジピン化合物を加えたもの⁹⁾ などがある。

感光性樹脂としては、ネガ型と逆に露光した部分が溶解するポジ型がある。ポジ型感光性ポリイミドとしては、Loprest らがポリアミド酸とジアゾナフトキノン化合物によるポジ型感光性ポリイミド前駆体を発表した¹⁰⁾。さらに、Tomikawa らはポリアミド酸をジメチルホルムアミドのジアルキルアセタールで部分的にエステル化する技術を作り(図 1)、これにジアゾナフトキノン化合物を加えるポジ型の感光性ポリイミドを得た¹¹⁾。

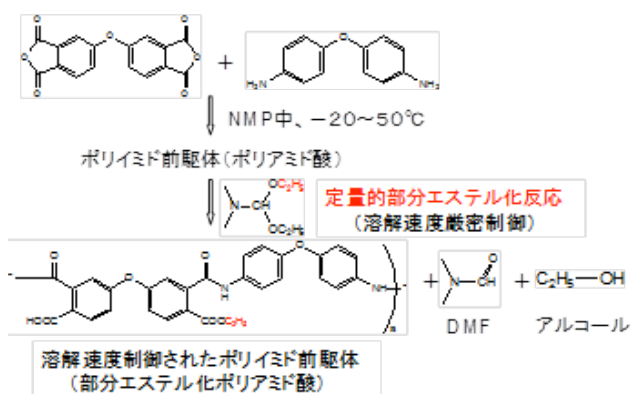


図 1 ポリアミド酸の部分エステル化反応

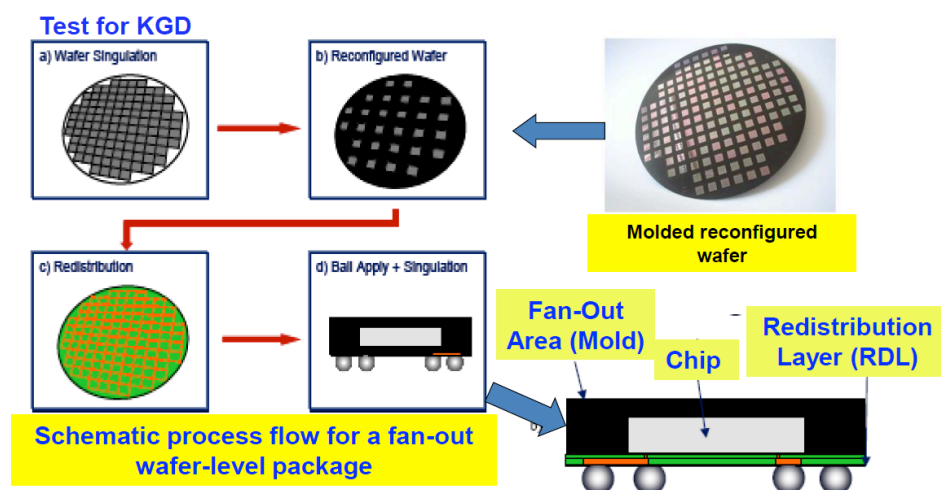
これとは別に Rubner らは、ポリイミドと同程度の耐熱性を有する複素環ポリマーとして、ポリベンゾオキサゾール (PBO) を使ったポジ型耐熱材料を發明した¹²⁾。この技術は各社に展開され、幅広く使われている¹³⁾。

これら以外にも数多くのポジ型感光性ポリイミドが発表されている。例を挙げるとポリアミド酸の *o*-ニトロベンジルエステルを用いたもの¹⁴⁾、ポリアミド酸にニフェジピン化合物を添加するもので露光バーク条件を変えるもの¹⁵⁾、アルカリ可溶性基を酸で脱離可能な保護基で保護し、これに光酸発生剤を加えたもの¹⁶⁾、ポリイミドや PBO の前駆体をそのまま使えるものとして、溶解抑止剤、光酸発生剤による 3 元系¹⁷⁾ などがある。また、エンジニアリングプラスチックを用いて感光性樹脂を得るということも検討されている¹⁸⁾。

半導体用の材料として、バッファークコートとして適用されたが、さらに半導体を小さく実装するために、ワイヤーボンド法という半導体チップ上の電極 (パッド) から導線を用いてリードフレームに接合し基板に電気信号を伝える手法から、半導体チップに基板と接合するためのパンプ

と言われる突起電極を形成し、直接基板と接合するチップスケールパッケージ (CSP) という手法が出てきた¹⁹⁾。この手法は小型化とともに高速の信号伝送が可能になるが、感光性ポリイミドなどでチップのパッドから再配線という手法でパッドをチップ全面に形成することが必要になる。この再配線の形成に感光性ポリイミドを適用することが進められ、各社で材料開発がすすめられた^{20,21)}。

さらに、最近ファンアウト型ウェハーレベルパッケージ (FO-WLP) の数量がふえてきている。この技術は Infineon で開発されたもの²²⁾であり、前記で述べた CSP 技術がチップの面積で再配線を作り bumps を形成していたのに対して、FO-WLP ではより多数の bumps に対応するため、チップの外にも再配線層を形成する (図 2)。そのため、チップをモールド樹脂に入れ、モールド樹脂の部分にも再配線を形成する。よって再配線に使う材料はエポキシ樹脂とシリカフィラーより構成されるモールド樹脂の耐熱温度以下で形成する必要が出てくる。



Brunnbauer, et al., "An Embedded Device Technology Based on a Molded Reconfigured Wafer", *IEEE/ECTC*, 2006, pp. 547-551.

図 2 FO-WLP の構成 (ウェハー上で作ったチップを切断し、別のウェハーに載せ、外部への接続のための電極とその配線、パッケージを作る。)

その結果、再配線用途では 200°C 以下で焼成可能な材料が必要になってきている。さらに FO-WLP では、LSI、モールド樹脂と直接感光性ポリイミド、PBO が接着するため、熱膨張率差による熱衝撃で部材が破壊しないことが必要になり、破断伸度などの機械特性が重要視され、これに向けた製品開発が行われている²³⁾。

低温硬化に向けて、各種の研究がされ、イミド閉環を低温で行うために熱塩基発生剤を加えるもの²⁴⁾、既に閉環したポリイミドを使うこと²⁵⁾、ポリイミドの主鎖構造に着目し、ジアミン成分の酸性度を高くすること、低温でイミド化するもの²⁶⁾などが発表された。また、PBO についても低温環化に向けた検討がされ、主鎖構造を柔軟にすると低温硬化が可能なること²⁷⁾、熱でスルホン酸を発生する熱酸発生剤を加えることと低温で環化することが報告されている²⁸⁾。

さらに 3 次元半導体、FO-WLP を作るには、シリコンウェハーやガラスなどの基板の上で加

工を行い、最後に、基板から剥がすことが行われる。そのため、耐熱性のある仮貼り材料としてのポリイミドについても検討されている。レーザーで剥離するもの²⁹⁾、室温で機械剥離するもの³⁰⁾などが報告されている。

2. ディスプレイ分野への展開

ポリイミドのディスプレイへの適用の最初の例は、液晶ディスプレイの配向膜であると思われる。配向膜は、数百Å程度の厚さで塗布し、その後、一定の方向に液晶を並べるために、ナイロンなどで擦るラビング処理を行うことで配向させている³¹⁾。さらに、紫外線露光による配向処理を行うなどの技術も開発されている^{32,33)}。

液晶ディスプレイがTN型、STN型、VA型、IPS型へと変化するにつれ、それに適した配向膜用のポリイミドが開発されていった。この中で低極性化するような開発がされ、シクロブタン構造などの可溶性の剛直なポリイミド³⁴⁾、あるいはステロイド骨格を側鎖に有したポリイミドが提案されるようになった³⁵⁾。

液晶の配向状態と配向膜の関係については、ラビング処理の影響、ポリイミドの分子構造の観点から数多くの研究がなされてきた³⁶⁻⁴⁰⁾。さらに、その後、Spring-8などの放射光設備を使い系統的な一連の基礎的な検討がなされ、これをもとに配向膜の設計指針が出された⁴¹⁻⁴⁴⁾。基礎的な研究の積み重ねが、先進的な配向膜の開発につながったと思われる。

次世代のフラットパネルディスプレイとして大きく数量を伸ばしてきている有機ELディスプレイ(OLED)の断面構造の概略図を図3に示す。図にあるように画素と画素の間を分けるために絶縁層がある。この絶縁層は発光層と直接接触するために、絶縁膜から水分、有機ガスなどが出ることは画素の信頼性に重大な影響を与える。さらに、配線に電流の集中を抑えるために断面の形状はなだらかな順テーパーが好ましい。これらのことから、本用途に耐熱性、電気絶縁性が高く、なだらかな断面形状が得られるポジ型感光性ポリイミド⁴⁵⁾が発表され、さらに低温硬化可能な、架橋成分を加えたものが報告された⁴⁶⁾。

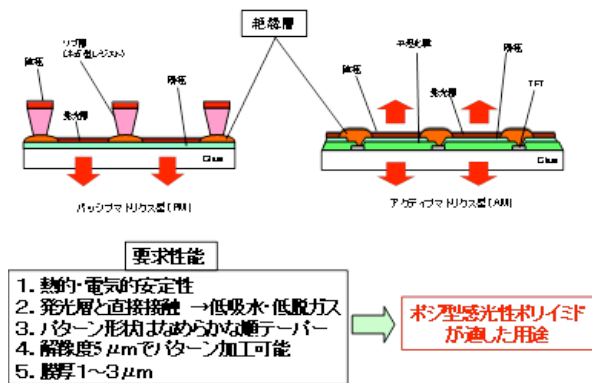


図3 有機EL (OLED) ディスプレイの構造模式図

近年、フレキシブルディスプレイが注目されてきた。これはポリイミドなどの樹脂基板の上に

ディスプレイを形成するもので、液晶ではギャップ間距離が変わり表示に影響が出るのに対し、OLED の場合、このような影響がなく、曲げられるディスプレイが提案されている^{47,48)}。ポリイミドの透明性を高める分子設計については、安藤の総説に詳細な解説がなされている⁴⁹⁾。

3. イメージセンサーへの展開

イメージセンサーはデジタルカメラ、携帯電話のカメラなどに幅広く使われ、最近では交通システムの監視、自動車の自動運転など、幅広い分野に使われるようになってきた。この用途では透明な高屈折率の樹脂でレンズを作ると光が効率的に集めることができる。

多くのポリイミドは黄褐色に着色しており、イメージセンサーのレンズ、導波路などに使うのは困難である。これに対して、検討され、透明で屈折率を高めるには硫黄原子を導入するのが良く、スルホン基を導入した高屈折率な感光性ポリイミドを提案した⁵⁰⁻³⁾。さらに屈折率を高めるために、高屈折率の無機物からなるチタニアを添加したものが提案されており、感光性で屈折率 1.8 を超えるものが報告されている⁵⁴⁾。

トリアジン構造を導入したポリアミド系ポリマーで屈折率を高めたものが発表された⁵⁵⁾。これはフィラーを添加せずに 1.7 程度の屈折率を得ることができる。さらにこれはハイパーブランチ構造とすると屈折率がさらに高くなり 1.8 を超えると報告されている⁵⁶⁾。これまでフィラーレスでこのような高屈折率で透明な材料は出しておらず、新しい取り組みとして今後の展開が期待される。

4. リチウムイオン電池への展開

リチウムイオン二次電池 (LiB) は、放電電圧が高いことと、電池のメモリー効果がほとんど無いこと、自己放電が少ないことなどから高エネルギー密度の蓄電池として、携帯電話、ノート PC、電動工具などに幅広く用いられている。負極活物質として、現在、一般に使われているのはグラファイトやハードカーボンといわれる炭素系のものである。グラファイトの層間にリチウムイオンが出入りすることで充放電が行われ、理論容量は 372mAh/g である。最近の電池はほぼこの理論容量にまで到達しており、さらなる高容量化のためには、活物質を変える必要がある。高容量化できる活物質候補として、シリコンが注目されている。

黒鉛や非晶質炭素を負極活物質に用いる場合、活物質を銅板と貼り合わせるバインダーとしてスチレン・ブタジエン・ラバー (SBR) やポリフッ化ビニリデン (PVDF) が主に使われている。しかし、大容量活物質のバインダーにこれらの樹脂を使うと十分な強度、接着力を得ることが出来ず、充放電中に活物質がどんどん剥がれ落ち、電池の充放電サイクル特性が大幅に低下するという問題があった。これに対してポリイミド系の材料をこのような大容量の負極活物質のバインダーに用いるとサイクル特性が大幅に向上するという報告がされている⁵⁷⁻⁶⁰⁾。

また、負極だけでなく比較的放電電圧が低く高温でも安定なリン酸鉄 (LFP) を正極活物質に用いた正極にもポリイミドをバインダーとして使うことで高温から低温まで出力特性の優れた電池が得られることを報告している⁶¹⁾。さらに、より適用しやすくするため水溶液化したポリ

イミドバインダーも発表された⁶²⁾。

ポリイミドを用いたセパレーターの研究も行われており、Kanamura らはポリイミドにシリカフィラーを混合したものを製膜し、シリカフィラーを溶解させ、多孔質膜となったポリイミドをセパレーターとして使うと、イオン導電性が高いためレート特性が良く、安全性も高いリチウムイオン二次電池ができることを報告している⁶³⁾。

リチウムイオン二次電池の分野は低コスト化が重要となるが、発火などの事故も最近報告されており、電池に対する安全性は重要である。これらを受け、ポリイミドの適用が進められるのではないかと期待される。

5. おわりに

ポリイミドが実用化されて50年を越えたが、まだ新しい用途に向けての開発が進められている。これはポリイミドという材料が簡単に合成でき、優れた耐熱性などを維持して他の物性をさまざまに変えることができる設計自由度の高さと、基礎面、応用面全てでの先人の努力によるものである。今後も基礎面、応用面の両輪をうまくかみ合わせ、ポリイミドの持つ設計自由度と、耐熱性、絶縁性などの優れた特性を活かした新しい展開が進められていくものと思われる。

参考文献

1. K. Sato, S. Harada, A. Saiki, T. Kimura, T. Okubo and K. Mukai, *IEEE Trans. on PHP*, **PHP-3**, 3 (1973)
2. T. C. May and W. H. Woods, *Annu. Proc. Reliab. Phys. [Symp.]* **16**, 33 (1978)
3. R. Rubner, B. Bartel and G. Bald, *Siemens Forsch. Entwickl. Ber.*, **5**, 235 (1976)
4. 佐々木、芹沢、金田、電子情報通信学会論文誌 C, **J71-C** 834 (1988)
5. N. Yoda and H. Hiramoto : *J. Makromol. Sci. Chem.*, **A21**, 1641 (1984)
6. T. Ohsaki, T. Yasuda, S. Yamaguchi and T. Kon, *Preprint, Electronic Manufacturing Technol. Symp.*, 178 (1987)
7. M. Tomikawa, M. Asano, G. Ohbayashi, H. Hiramoto, Y. Morishima and M. Kamachi, *J. Photo Polym. Sci. & Technol.*, **5**, 343 (1992)
8. J. Pfifer and O. Rohde, *2nd International Conference on Polyimides*, 130 (1985)
9. T. Omote and T. Yamaoka, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 1634 (1992)
10. GAF 社 US Patent 4093461 (1978)
11. M. Tomikawa, S. Yoshida, N. Okamoto, *Polym. J.*, **41**, 604 (2009)
12. R. Rubner, *Adv. Mater.*, **2**, 452 (1990)
13. H. Makabe, T. Banba, and T. Hirano, *J. Photopolym. Sci. & Technol.*, **10**, 307 (1997)
14. S. Kubota, Y. Tanaka, T. Moriwaki, and S. Eto, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1080 (1991)
15. T. Yamaoka, S. Yokoyama, T. Omote, K. Naito, and K. Yoshida, *J. Photopolym. Sci. & Technol.*, **9**, 293 (1996)

16. T. Omote and T. Yamaoka, *Polym. Eng. and Sci.*, **32**, 1634 (1992)
17. T. Ogura, T. Higashihara and M. Ueda, *J. Photopolym. Sci. & Technol.*, **22**, 429 (2009)
18. 大山、高分子論文集, **67**, 477 (2010))
19. 浅田、天野、日笠、菅原、大島、小野、古河電工時報, **119**, 13 (2007)
20. T. Yuba, M. Suwa, Y. Fujita, M. Tomikawa, and G. Ohbayashi, *J. Photopolym. Sci. & Technol.*, **15**, 201 (2002)
21. K. Yamamoto, and T. Hirano, *J. Photopolym. Sci. & Technol.*, **15**, 173 (2002)
22. M. Brunbauer, E. Fergut, G. Beer, T. Meyer, H. Hedler, J. Belonio, E. Nomura, K. Kikuchi, K. Kobayashi, *Electronic Comp. & Technol. Conf.*, 2006. ECTC 2006 56th, 5
23. Y. Shoji, Y. Koyama, Y. Masuda, K. Hashimoto, K. Isobe, and R. Okuda, *J. Photopolym. Sci. & Technol.*, **29**, 277 (2016)
24. K. Fukukawa, T. Ogura, Y. Shibasaki, and M. Ueda, *Chem. Lett.*, **34**, 1372 (2005)
25. H. Onishi, S. Kamemoto, T. Yuba and M. Tomikawa, *J. Photopolym. Sci. & Technol.*, **25**, 341 (2012)
26. T. Sasaki, *J. Photopolym. Sci. & Technol.*, **29**, 379 (2016)
27. K. Iwashita, T. Hattori, S. Ando, F. Toyokawa, and M. Ueda, *J. Photopolym. Sci. & Technol.*, **19**, 281 (2006)
28. F. Toyokawa, Y. Shibasaki, and M. Ueda, *Polym. J.*, **37**, 517 (2005)
29. M. P. Zussman, C. Milasincic, A. Rardin, S. Kirk, and T. Itabashi, *J. Microelectronics and Electronic Packaging*, **7**, 214 (2010)
30. 2015年8月20日 東レ株式会社プレスリリース
31. 袋、遠藤、高分子, **45**, 842 (1996)
32. 宮地; シャープ技報, **100**, 10 (2010)
33. M. Kimura, S. Nakata, Y. Makita, Y. Matsuki, A. Kumano, Y. Takeuchi and H. Yokoyama, *JSR Technical Review*, **111**, 12 (2004)
34. 袋、液晶, **16**, 122 (2012)
35. 松木、西川、河村、山本、六鹿、*JSR Technical Review*, **118**, 15 (2011)
36. K. Sawa, K. Sumiyoshi, Y. Hirai, K. Tateishi, and T. Kamejima, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 6273 (1994)
37. H. Nejh, *Surf. Sci.*, **256**, 94 (1991)
38. N. A. J. M van Aerle, and A. J. W. Tel, *Macromol.*, **27**, 6520 (1994)
39. K. Weiss, C. Woll, E. Bohm, B. Fiebranz, G. Forstmann, B. Peng, V. Scheumann, and D. Johannsmann, *Macromol.*, **31**, 1930 (1998)
40. J. Stohr, and M. G. Samant, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **98-99**, 189 (1999)

41. T. Koganezawa, I. Hirozawa, H. Ishii, and T. Sakai, *IEICE Trans. Electron.* **E92.C**, 1371 (2009)
42. I. Hirozawa, T Koganezawa, and H. Ishii, *IEICE Transactions on Electron Devices*, **E97-C 11**, 1089 (2014)
43. N. Kawatsuki, Y. Inada, M. Kondo, Y. Haruyama, and S. Masui, *Macromol.*, **47**, 2080 (2014)
44. 富永、日本接着学会誌 **49**, 409 (2013).
45. R. Okuda, K. Miyoshi, N. Arai and M. Tomikawa, *J. Photopolym. Sci. & Technol.*, **17**, 207 (2004)
46. 三好、越野、奥田、富川; 高分子論文集, **68**, 160 (2011)
47. 栗田、NHK 技研 R&D, **145**, 4 (2014)
48. 二星、塚本、菊池、三ツ井、池田、瀬尾、平形、山崎、シャープ技報、**108**, 17 (2015))
49. 安藤、光学, **44**, 298 (2015)
50. J. Liu, Y. Nakamura, Y. Suzuki, Y. Shibasaki, S. Ando, and M. Ueda, *Macromol.*, **40**, 7902 (2007)
51. J. Liu, Y. Nakamura, Y. Shibasaki, S. Ando, and M. Ueda, *Macromol.*, **40**, 4614 (2007)
52. N-H. You, Y.Suzuki, D.Yorifuji, S.Ando and M. Ueda, *Macromol.*, **41**, 6361 (2008)
53. Y. Suzuki, K. Ryu, Y Shibasaki, Y. Nakamura, S. Ando, and M.Ueda, *Macromol.*, **40**, 7902 (2009)
54. M. Suwa, H. Niwa and M. Tomikawa, *J. Photopolym. Sci. & Technol.*, **19**, 275 (2006)
55. 岩手大学、日産化学 特開 2011-38015 号公報
56. 岩手大学、日産化学 特開 2016-50293 号公報
57. M. Yamada, A. Inaba, and K. Matsumoto, *Battery Technology*, **22**, 72 (2010)
58. J-H Park, J-S Kim, K-W Park, Y. T. Hong, Y-S Lee and S-Y Lee, *Electrochem. Comm.*, **12**, 1099 (2010)
59. N-S Choi, K. H. Yew, W-U Choi, and S-S Kim, *J. Power Sources*, **177**, 590 (2008)
60. T. Miyuki, Y. Okuyama, T. Kojima, and T. Sakai, *51st Battery Symposium in Japan, Nagoya, Japan*, p230 (2010)
61. T. Miyuki, Y. Okuyama, T. Sakamoto, Y. Eda, T. Kojima, and T. Sakai, *Electrochem.*, **80**, 401 (2012)
62. 東レ株式会社プレスリリース 2016年1月28日
63. H. Munakata, D. Yamamoto and K. Kanamura, *J. Power Sources*, **178**, 596 (2008)