

## 高耐熱性ポリイミドフィルムの特性とディスプレイ基板への応用

(東洋紡株式会社 総合研究所) ○前田 郷司

### 1 はじめに

一般に、高分子材料の線膨張係数は金属やセラミック材料等の無機物に比較して大きく、高い寸法精度を求められる場合などに問題になることが多い。電子回路の一般的な導体として用いられる銅のCTE:線膨張係数は17ppm/K程度、半導体である結晶シリコンは3ppm/K程度と比較的小さいCTEを持つが、絶縁材料として用いられるエポキシ樹脂等の一般的な高分子材料のCTEは100~200ppm/Kと、無機材料に比較して1~2桁程度も大きい。そのため、両者が共存する電子回路基板においては、絶縁性高分子材料とガラスクロスやフィラー等の無機物との複合化によりCTE差を縮めて、概ね銅と同程度のCTEに合わせ、同時に機械的強度の改善を図るのが常套手段となっている。

ディスプレイ分野では、液晶表示素子の一部を、自発光型表示素子であるOLED、反射型表示素子であるEPDが代替しつつある。これらの表示素子は、かならずしも基板材料に透明性を必要としない。同時に表示素子のさらなる軽量化とフレキシブル化へのニーズが高まっており、かかる状況変化は、これまで事実上ガラス基板に限られてきていた表示素子基板材料として耐熱性高分子材料を適用できる可能性をもたらしている。これら表示素子の駆動にも液晶表示素子と同様にTFTが必要とされ、アモルファスシリコンないし多結晶シリコンを用いたTFTには、シリコンと同程度の低いCTEを有する基板材料が求められている。

### 2 ポリイミド

ポリイミドは有機物中、最高クラスの耐熱性と難燃性を有するスーパーエンジニアリングプラスチックとして知られており、実装分野を中心に広く用いられている。ポリイミドは一般に、テトラカルボン酸二無水物とジアミンの溶液重合により得られる前駆体(ポリアミド酸)の脱水閉環反応により得られ、テトラカルボン酸二無水物とジアミンを種々組み合わせることにより様々な特性のポリイミドを得ることができる。

市販されているポリイミドは図1に示すように、非熱可塑タイプと熱可塑タイプに大別される。一般に非熱可塑性ポリイミドは溶剤にも溶解せず、成形加工が極めて困難であるため、その前駆体であり有機溶剤に可溶性なポリアミド酸の状態では流延製膜し、脱水閉環反応を経てポリイミドフィルムに加工される。市場にはポリイミドフィルムの形態はもちろんだが、一部は前駆体溶液の形態でコーティング剤(ワニス)として提供されている。

非熱可塑タイプは、柔軟タイプと剛直タイプに分類される。柔軟タイプは、PMDA(ピロメリット酸二無水物)とODA(オルソジアニン)を主原料とするポリイミドフィルムで、主にFPC、COF等に用いられている。剛直タイプとしてはBPDA(ビフェニルテトラカルボン酸二無水物)とPDA(パラフェニレンジアミン)から得られるポリイミドフィルムが知られており、主にTABテープなどに使用されている。

ポリイミドの中には溶剤溶解性を示すものも知られており、それらはポリイミド樹脂溶液の状態ではコーティング剤(ワニス)として提供されている。また熱可塑性を示すポリイミドについては、溶融押出加工で得られるシート剤として提供される物もある。

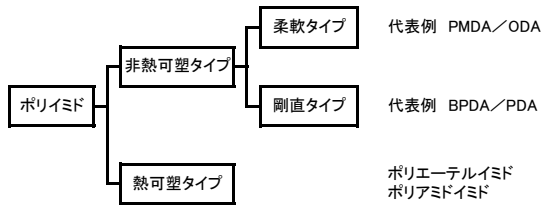


図1 ポリイミドの種類

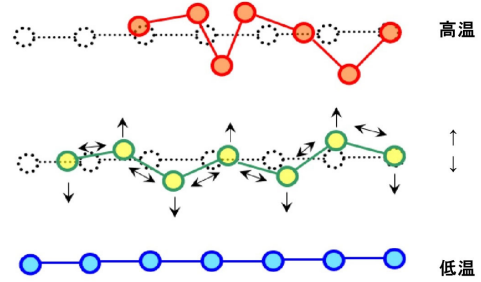


図2. ペンダントモデル

東洋紡が開発したポリイミドフィルム XENOMAX<sup>®</sup>(ゼノマックス)は、従来から知られているポリイミドとは異なる化学構造を有する非熱可塑タイプ、溶剤不溶型の新規なポリイミドのフィルムである。ポリマー主鎖中にポリベンザゾール構造を導入することにより、ポリイミドフィルムの特徴である耐熱性、難燃性を損なわず、従来のポリイミドフィルムでは得られなかったシリコンと同等の低いCTEを広い温度範囲で実現している。

一般に高分子材料は温度上昇に伴い体積が増加する。この現象は高分子を構成する原子の熱振動が温度上昇と共に大きくなることに起因している。一方で、高度に長さ方向に配向が進んだ高強度繊維、たとえば高分子量ポリエチレン繊維、芳香族ポリアミド繊維、ポリベンゾオキサゾール繊維などは長さ方向に負のCTEを示すことが知られている。この現象はペンダントモデルで説明されており、線状高分子材料のCTEは、分子鎖方向において負であることが理解できる。

以上より、高分子の配向方向を平面的に揃えることにより、高分子フィルムの面方向のCTEを制御することが可能となる。XENOMAX<sup>®</sup>はポリベンザゾール骨格に基づく剛直な分子鎖を有しており、フィルム製膜過程で分子鎖の面方向への配向を促進することで、低いCTEを有するフィルムを実現する事ができる。

以下、ポリイミドA(PMDA/ODA系:柔軟タイプ)、ポリイミドB(BPDA/PDA:剛直タイプ)との比較によりXENOMAX<sup>®</sup>の特徴について紹介していく。

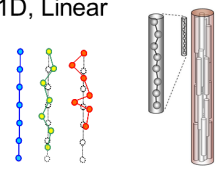
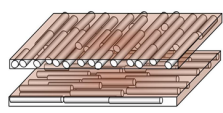
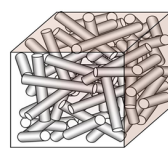
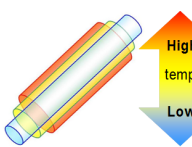
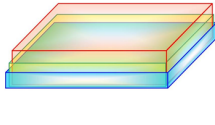
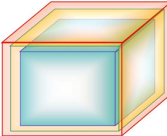
Form	Fiber	Film	Amorphous
分子配向	1D, Linear 	2D Plane 	3D Non Oriented 
温度上昇に伴う変形	 Lengthwise / Shrink Thickness / Expansion	 Plane/ Small Change Thickness/ Expansion	 Isotropically Expansion

図3. 高分子の配向とCTE

### 3 XENOMAX®の特性

#### 3-1 CTE:線膨張係数

図4、にXENOMAX®と従来型であるポリイミドA、ポリイミド B の面方向CTE温度依存性を示す。ポリイミドA、ポリイミド B は室温～200°C程度までは銅箔とほぼ等しい線膨張係数を示しているが、それ以上の温度では銅箔 CTE からの乖離が大きくなり、さらに300°Cを越えた付近に変曲点が観察され、高温領域でのCTEは安定していない。一方、XENOMAX®は、室温から400°Cを越える広い温度範囲で、低く、安定したCTEを示している。

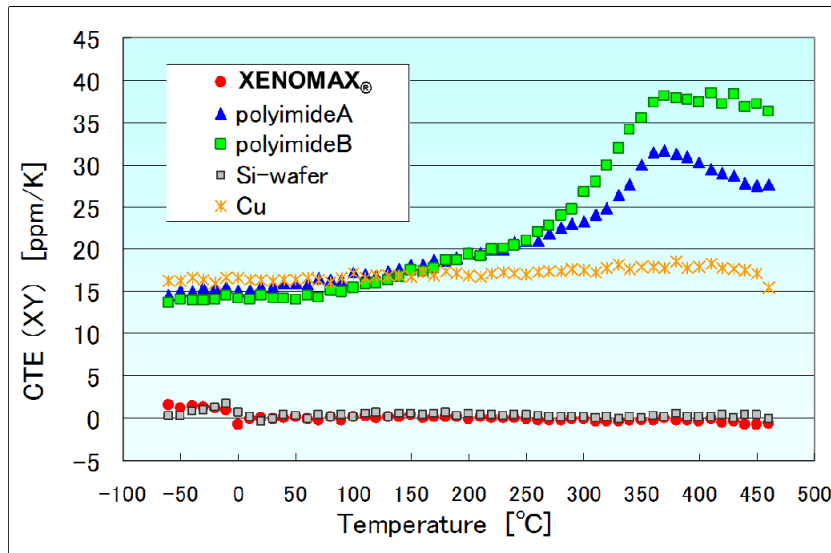


図4 ポリイミドフィルムの CTE:線膨張係数(フィルム面方向)

#### 3-2 粘弾性特性

図5にポリイミドフィルムの粘弾性特性を示す。ポリイミドA、Bともに、300°Cを越えた付近から急激に  $E'$  が低下する。400～500°Cの範囲の弾性率は室温での弾性率の1/10以下に低下している。特にポリイミドAにおいては330°C前後に  $E''$  の極大値が観察されており、この付近に構造転移点が存在することが示唆される。この温度はCTE温度特性に見られる変曲点とほぼ一致している。XENOMAX® においても400°C付近に変曲点が見られるが、弾性率の低下度合いは小さく、500°Cに至っても1GPa以上と、十分に高い弾性率を維持している。

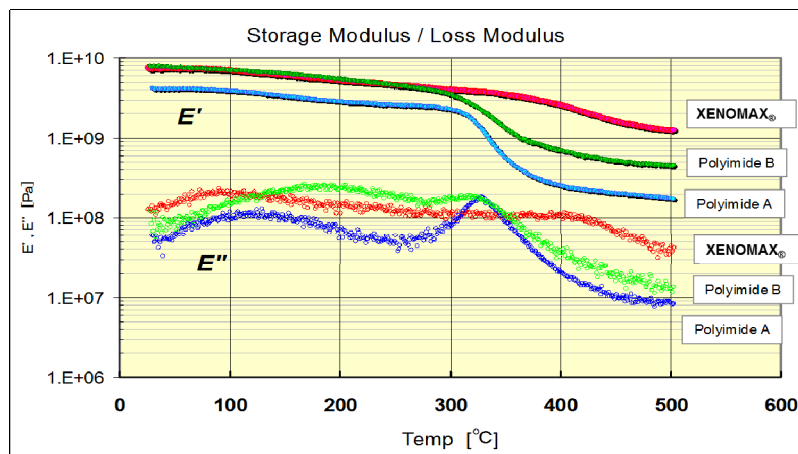


図5 ポリイミドフィルムの粘弾性特性

### 3-3 機械特性、熱収縮率、電気特性

表1に各ポリイミドの機械特性、熱収縮率、電気特性を示す。電気特性に関しては、絶縁性、誘電特性、共に絶縁フィルムとして十分な特性を備えている。

強伸度、引っ張り弾性率において、XENOMAX<sup>®</sup>は、剛直タイプのポリイミドBフィルムに比較的近い特性であり、一般のエンジニアリングプラスチックフィルムと同様に扱うことが可能である。さらにXENOMAX<sup>®</sup>は、前項に示したように300°C以上の高温域においても高弾性率を維持するため、搬送時のテンションによる変形についても最低限に抑えることができる。

熱収縮率については、通常のポリイミドフィルムの場合では、200°C×10分程度の熱履歴後の値が示されていることが多い。このような条件下では、いずれのポリイミドフィルムも熱収縮率が0.01~0.05%程度と非常に小さな値を示している。一方、400°C×2時間という高温長時間の条件においては、従来のポリイミドが1%近い収縮率を示すのに対して、XENOMAX<sup>®</sup>は0.1%以下と小さな値に留まっており、高い寸法安定性を示すことが解る。本特性に関しても、他のポリイミドにある330°C付近の構造転移点が、XENOMAX<sup>®</sup>では見られないことによると考えることができる。

表1 各ポリイミドフィルムの特性

特性項目		ポリイミドフィルム			備考
		XENOMAX <sup>®</sup>	Polyimide A (PMDA/ODA系)	Polyimide B (BPDA/PDA)	
引張弾性率	GPa	8	5.2	8.9	
引張強度	MPa	440-530	360	540	
破断伸度	%	30~45	60~70	50	
引裂強度	N/mm	2.4	3.4	2.7	
熱収縮率 MD/TD	%	0.01/0.01	0.01/-0.02	0.03/0.05	200°C、10min.
	%	0.09/0.03	0.74/0.74	0.60/0.65	400°C、2Hr
線膨張係数	ppm/°C	2.5	18	16	室温から200°Cの平均値
吸湿膨張係数 MD/TD	ppm/RH%	10.2/10.2	12.2/14.0	10.0/10.4	15%RH→75%RH
表面抵抗率	Ω	> 10 <sup>17</sup>	> 10 <sup>17</sup>	> 10 <sup>17</sup>	DC 500V
体積抵抗率	Ω·cm	1.5x10 <sup>16</sup>	1.5x10 <sup>16</sup>	1.5x10 <sup>16</sup>	DC 500V
比誘電率	-	3.8	3.8	3.5	12GHz
誘電正接	-	0.014	0.007	0.011	
絶縁破壊 電圧	KV/mm	350	450	390	

MD:フィルム長さ方向、TD:フィルム幅方向

図7に各種ポリイミドフィルムを5cm四方の正方形とし、所定の温度に調整したホットプレート上に5分間保持し、それらの変形度合いを比較した写真を示す。ポリイミドA、ポリイミドBを含む従来のポリイミド

フィルムは温度の上昇と共に大きくカールしていることが解る。カールはフィルムの表裏で熱収縮度合いが異なることにより生じ、熱収縮率の絶対値が大きくなるほど顕著になる。また一部のポリイミドでは高温にて波状変形が生じており、高温において軟化していることが示唆される。

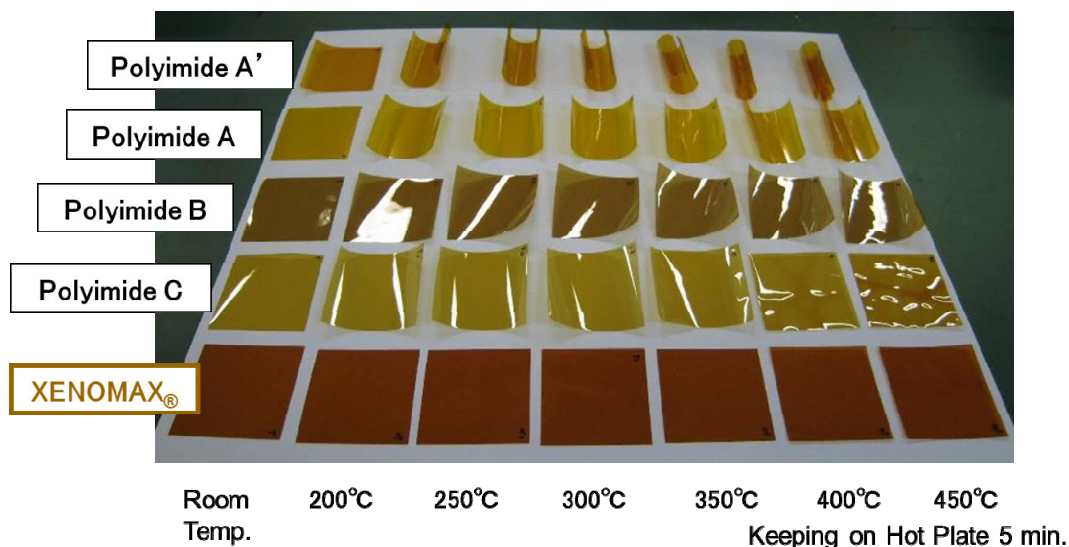


図6. 各種ポリイミドフィルムの加熱変形

### 3-4 耐薬品性

有機溶剤、酸、アルカリに浸漬した際の外観変化を表2に示す。いずれのポリイミドフィルムも有機溶剤と酸に対しては十分な耐性を示している。

表2 ポリイミドフィルムの耐薬品性\*

耐薬品性	XENOMAX®	Polyimide A (PMDA/ODA 系)	Polyimide B (BPDA/PDA)
トルエン	変化無し	変化無し	変化無し
n-ヘキサン	変化無し	変化無し	変化無し
メタノール	変化無し	変化無し	変化無し
ジメチルホルムアミド	変化無し	変化無し	変化無し
10wt%-硫酸	変化無し	変化無し	変化無し
10wt%-水酸化ナトリウム	変化無し	溶解	変化無し

\* 室温 × 24hr 浸漬後の外観変化

ポリイミドAがアルカリに溶解することはよく知られており、アルカリ薬液によるエッチング加工も実用化されている。ポリイミドB、XENOMAX®については外観上の変化は見られないが、いずれもフィルム最表面部分では加水分解が生じており、アルカリ薬液を用いた処理には十分な注意が必要である。

### 3-5 難燃性

表3にXENOMAX®のUL取得一覧(ULファイルNo. QMFZ2. E247930)を示す。10~50 μmの範囲にてUL94V-0を取得している。温度指数についても240~260°Cと有機物フィルムとしての最

高のランクを達成している。

表3 XENOMAX®の UL 登録状況 (File No. E247930)

Thickness [mm]	Flame	HWI	HAI	RTI	RTI
	Class			Elec	Str
0.005	VTM-0	0	4	220	220
0.100	VTM-0	0	3	240	240
0.025	V-0	0	3	240	240
0.050	V-0	0	2	260	240

HWI: ホットワイヤー発火性、HAI: 高電流アーク発火性、RTI: 相対温度指数、  
D495: 耐アーク性、CTI: 耐トラッキング指数

## 4 XENOMAX®のフレキシブルデバイスへの応用

### 4-1 フレキシブル・ディスプレイ用基板への要求特性

フレキシブルデバイスの代表例として、フレキシブル・ディスプレイのバックパネルを取り上げ、TFT アレイによるアクティブマトリクスを形成するために必要なフィルム基板の要求特性について考察する。ディスプレイの外形のサイズと個々の TFT のサイズを鑑みれば、基板に要求される面方向の寸法安定性は簡単に導くことができる。一般の高分子フィルムにおいて熱収縮率として扱われている面方向の非可逆的な寸法変化については極めて厳しい要求レベルとなる。厚さ方向についての要求は TFT を構成する導体層、絶縁層、半導体層の膜厚レベルから導くことが出来る。一般の高分子フィルムには滑剤と呼ばれる無機粒子を配合し、表面に微細な突起を形成してフィルム面に空気を巻き込むことにより滑り性を実現しており、ポリイミドフィルムも例外ではない。この突起の高さは TFT を構成する各層の層厚に匹敵するため、TFT 形成に対しては極めて大きな阻害要因となる。

一方で、自発光型の OLED や反射型の電気泳動表示素子では、バックプレーンの着色や透明性は不問となるため、着色しているポリイミドフィルムも十分に基板材料の候補となり得る。

### 4-2 バックパネル用フィルム基板の要求特性を満たすための技術課題

先に述べたように、XENOMAX®は、剛直な分子構造により高いガラス転移温度を実現し、さらに面方向への配向を促進することで、可逆的および非可逆的に、極めて高い寸法安定性を実現している。

東洋紡では、高透明 PET フィルムで培った技術を活かし、ポリイミドフィルム表面に形成する表面微小突起を最低限度かつ片面にのみ形成することにより、フィルムハンドリングが可能な滑り性と TFT 形成に必要となる表面へ易滑性の両方を実現している。

### 4-3 フレキシブル・ディスプレイ用バックパネルの製造における課題

フィルム基板を用いて、フレキシブルなデバイスを製造しようとした場合、ロールトゥロールによる製造プロセスが真っ先に想起される。しかしながら、TFT アレイ製造に必要な寸法精度と位置合わせ精度をロールトゥロールによるフィルム基板搬送によって実現するのは極めて困難である。

一方、TFT の形成には、使用する半導体材料に依存するものの、ある程度以上の高温が必要である。一般に薄膜半導体の性能は、形成温度が高い方が良くなるため、ここにポリイミドフィルムに対するニーズが存在する。

加えて、TFT 製造に用いられる既存装置は、シリコンウェハないしはガラス基板を用いる前提で設計されているため、フレキシブルなフィルム基板を、そのまま用いる事はできないという現実的な課題が存在する。

#### 4-4 コーティングーデボンディング法

以上述べてきた理由により、少なくとも実験室レベルでポリイミドフィルム基板に TFT を作成する場合のポリイミドフィルムを得る方法として、コーティングーデボンディング法(別名「ワニス法」)が用いられてきた。すなわち、ガラスなどの仮支持基板にポリイミドの前駆体であるポリアミド酸溶液を塗布し、仮支持基板上で乾燥～熱処理することにより得られるポリイミドフィルム層を基板と見做して TFT を形成し、仮支持基板からポリイミド層ごと剥離する方法である。図7に概略工程を示す。

この手法は実際のフレキシブルデバイスの製造においても採用されている。しかしながら、実験室で取り扱うサイズに比較して、現実の工程では、桁レベルで大きなサイズの仮支持基板を用いる。そのため大型仮支持基板に均一膜厚のポリイミドフィルム層を形成するための塗布装置、乾燥・熱処理装置は大がかりになり、同時にクリーン化上の問題も生じる。さらに、この手法で得られるポリイミド層は、片側が仮支持基板に接しているために乾燥および脱水縮合反応時に溶剤および水が抜ける方向が一方向に固定化され、厚さ方向の異方性が生じやすいとともに、また面方向においても自由な収縮が制限され、張力制御も行えないためにフィルム物性の制御に困難性がある。

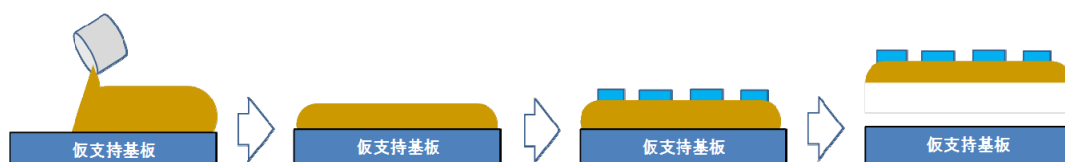


図7. コーティングーデボンディング法

#### 4-5 ボンディングーデボンディング法

あらかじめ準備したフィルム(フレキシブル基板)を仮支持基板に貼り付け、デバイス形成後に仮支持基板から剥離する方法である。極めて自然な発想であり、アイデア自体は昭和年代から特許等で開示されている。本手法における第一の課題は仮支持基板への接着方法にあり、接着材ないし粘着材の耐熱性によりプロセス温度が制限されてしまうところにある。結果的に、有機半導体ないしアモルファスシリコン程度であれば粘着材で対応することが可能であったが、低温ポリシリコン(LTPS)形成に要求される450-500°C程度の高温への対応は困難であった。

かかる問題に対処するために、東洋紡では、PITAT(PolyImide Temporary Attach Technique)と名付けた接着材を用いない高耐熱性仮接着技術を開発した。PITAT では特殊な表面処理により、ポリイミドフィルムと仮支持基板とを、剥離可能なレベルの均一な剥離強度で接着する事を実現している。PITAT を用いる事により、XENOMAX®の優れたフィルム物性を維持したまま LTPS 形成が実現でき、フレキシブルな OLED ディスプレイの他、各種新規なフレキシブルデバイスへの応用が期待されている。

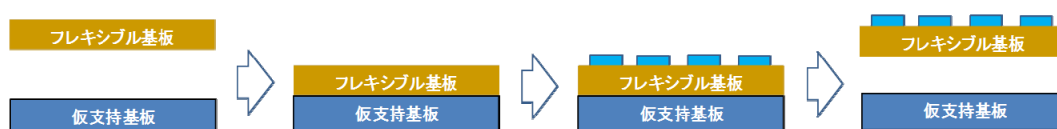


図8. ボンディングーデボンディング法

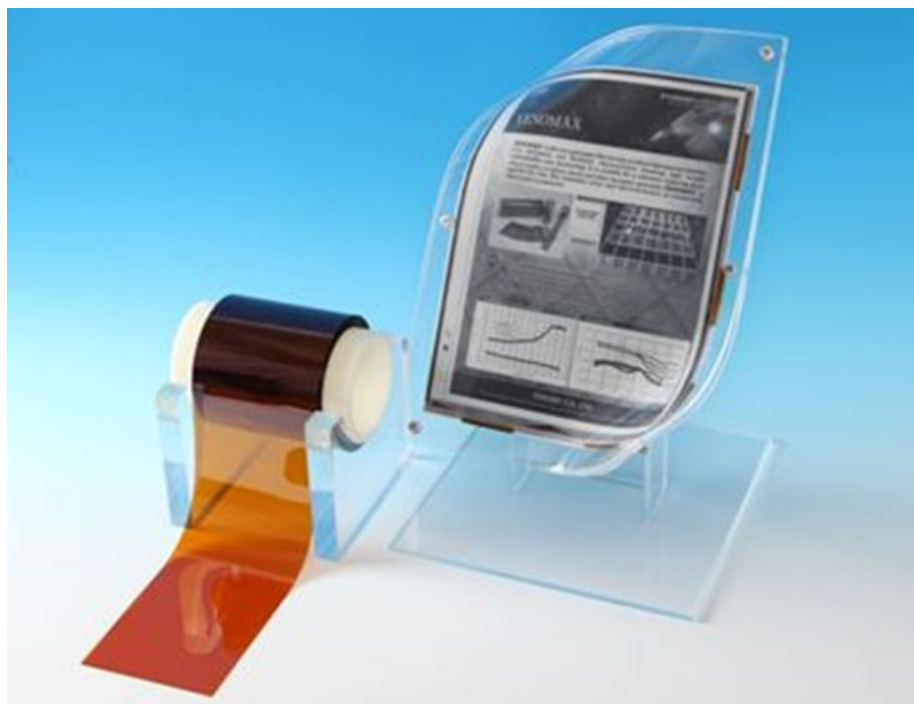


図9. ボンディングーデボンディング法にて製作されたフレキシブル・ディスプレイの例

## 5 まとめ

以上、新規な構造を有するポリイミドフィルム: XENOMAX<sup>®</sup>の特性とフレキシブルデバイスへの応用について紹介した。XENOMAX<sup>®</sup>は、ポリイミドフィルムの特長である優れた機械特性、電気特性、難燃性を有し、さらに広い温度範囲において半導体チップと同等の低CTEと高弾性率を維持する新規な耐熱性高分子フィルムであり、ボンディングーデボンディング法との組み合わせによりフレキシブル・ディスプレイなどの新規なるエレクトロニクス製品を実現するフィルム基板材料として有望である。

以上、

### 【参考文献】

- [1] S. Maeda, Journal of Photopolymer Science and Technology Vol. 21, No. 1, 95-99 (2008)
- [2] T. Okuyama, Proc. IDW, 2013 1542-1545, (2013)