

無色透明ポリイミド「ネオプリム」

三菱ガス化学株式会社 芳香族化学品カンパニー企画開発部 大石 實雄

要旨

三菱ガス化学(株)はガラスに置き換え可能なプラスチック基板開発を目指し、ガラス転移温度300℃以上、全光線透過率90%を満たす透明ポリイミド「ネオプリム」を開発した。ネオプリムは高耐熱性と透明性を兼ね備え、大きな可能性を期待できる材料である。

1. 緒言

ガラス基板と同じ手法で液晶テレビに用いているカラーフィルター及び薄膜トランジスタ(TFT)を作製しようとする、カラーフィルターの場合最低250℃、TFTの場合最低270℃のプロセス温度が必要であり、基板に要求される耐熱温度はそれ以上の数値が必要である。¹⁾ しかしながら現在市販されている透明フィルムのガラス転移温度は最高でも220℃であり、耐熱温度の要求を満たしていない。

カプトン(東レ・デュポン株式会社)、アピカル(株式会社カネカ)、ユーピレックス(宇部興産株式会社)など市販ポリイミドフィルムは芳香環が共役構造をとっており、分子内及び分子間で電荷移動錯体を形成している。そのため、フィルムは黄色から赤褐色に着色している。これら芳香族ポリイミド特徴的な電子共役を抑制し、着色を防止するために、我々は脂環式構造を有するポリイミド開発を開始した。

2. 高耐熱性透明ポリイミドフィルム“ネオプリム”

2.1 基本物性

代表的なグレードであるL-3430とL-1000の基本物性を表1に示す。L-3430はガラス転移温度(Tg)303℃、全光線透過率90%(100μm)、熱膨張係数(CTE)58ppm/℃、吸水率2.1%、湿度膨張係数(CHE)63ppm/%RHである。高Tgと高透明性を兼ね備えていることを特徴とする材料である。一方L-1000はTg260℃、CTE54ppm/℃、吸水率1.6%、CHE52ppm/%RHであり、吸水率が比較的小さいことを特徴とする材料である。

2.2 耐熱性

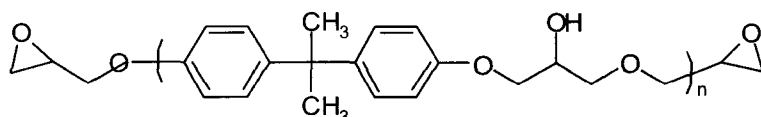
図1にL-3430のDSC測定結果を示す。300℃をやや超えてガラス転移に伴う吸熱があることがわかる。図2にL-3430のDTG測定結果を示す。室温から300℃までほとんど重量変化は無いが、300℃を過ぎてから徐々に重量減少する。ガラス転移

温度以上になると高分子鎖が自由に分子運動できるようになり、分子鎖に取り込まれていた溶媒分子が放出されて重量が徐々に減少すると考えている。500℃を超えると、高分子の分解により急激に重量減少し、5%重量減少温度は500℃、10%重量減少温度は508℃である。

2. 3 光学物性

表2に光学物性を示す。全光線透過率は90%と89%、屈折率は1.60、アッベ数は30と27、複屈折率は11~13nm、光弾性係数は55と58で応力複屈折が発生しやすい材料と言える。図3にL-3430の透過スペクトルを示す。300nm~500nmの紫外から可視領域に化学構造に由来する吸収があるが、500nm~1600nmまでは透過率90%を示し、1600nmを超える近赤外においても化学構造に由来する吸収がある。L-3430の屈折率を約1.60として反射率を計算すると、約10%反射することになる。すなわち500nm~1600nmの領域では、反射が10%起こり、化学構造由来の吸収は無いと言える。

表3にL-3430、L-1000フィルムのX, Y, Z方向の屈折率測定結果を示す。図4にネオプリムL-3430、L-1000に耐UV特性を示す。光源は最大波長365nm、放射強度は70mW/cm²のUV光である。発光ダイオード(LED)封止に使用されている下記の透明エポキシ樹脂を対照物質とした。



2. 4 ネオプリムの機械物性

表4に機械物性一覧を示す。ネオプリムL-3430フィルム表面の鉛筆硬度はH、ネオプリムL-1000フィルム表面の鉛筆硬度はBである。

2. 5 電気特性

表5にネオプリムの電気特性を示した。脂環式モノマーを使用しているため、誘電率、誘電正接が小さくなることが特徴である。

2. 6 化学耐性

各種エッチング液への耐久性を表6に示した。水性の酸、アルカリに対しては十分な耐性を示したが、ジメチルスルホキシドなどの有機溶媒を含むエッチング液に浸漬すると15~32wt%減少した。これはネオプリムが有機溶媒に可溶であることに起因しており、

各種有機溶媒に対する耐久性は強くない。表7に各種有機溶媒に対する耐久性を調べた結果を示した。メタノール、アセトンなどは溶解することは無いが、膨潤して形状が変化する。乾燥すると元の状態に戻るものの、好ましくない。エタノール、イソプロピルアルコール、メチルイソブチルケトンなどに浸漬しても変化しないので、これらを洗浄液として用いることが好ましい。

3. ネオプリムの応用例

3. 1 バリアフィルム

表1で示した通り、ネオプリムの水蒸気透過率は $85 \sim 93 \text{ g/m}^2/\text{day}$ であり、このままでは電子材料基板として使用することはできない。そこで SiO_2 層をスパッタリングによって成膜した。成膜はジオマテック株式会社に依頼した。表5にバリア層を成膜した後の水蒸気透過速度測定結果を示した。得られたバリア性は食品包装材レベルであって、液晶ディスプレイに使用することができないレベルであるが、わずか 200 \AA (20 nm) のバリア層を両面に施した値とすれば優れた値と言える。成膜温度を高温で行うことにより、バリア層である SiO_2 が緻密な膜を形成していることに起因する。

3. 2 ITOフィルム

バリアフィルムの項で述べたように、ネオプリムの最大の魅力は高温で機能膜を成膜できることである。次にITO層成膜を試みた。ITOスパッタ成膜はジオマテック株式会社にて実施した。結果を表6に示した。比較のためソーダガラス状に同一条件でITO成膜した時の結果を示した。ソーダガラス基板とほぼ同等の表面抵抗値が得られており、 500 \AA の時表面抵抗値は約 $30 \Omega/\square$ のシートを得た。しかし $1500 \text{ \AA} \sim 2000 \text{ \AA}$ 成膜すると、フィルムが大きく反ってしまった。これはネオプリムL-3430の熱膨張係数が、約 $60 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ と大きいことに起因している。このカールを無くすためには、低熱膨張係数フィルムを得る必要がある。

3. 3 低熱膨張係数フィルム

ITOに限らず電子デバイス基板として使用するためには、高温で機能膜を成膜することは必須である。熱膨張係数が大きいままでは熱による伸縮が大きく、詳細な設計は不可能である。我々はその課題を解決するために、低熱膨張係数フィルムを作製し、現在 $40 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ まで低減した。まだ改善検討継続中であり $20 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以下に到達可能と考えている。

4. 結論

ネオプリムL-3430はガラス転移温度303℃、全光線透過率90%の高耐熱性透明ポリイミドであり、200℃を超えるプロセスに用いることができる。現在三菱ガス化学は幅50cm、厚さ30~200μmのフィルムをセミコマーシャル規模（5,000m²/月）の装置で量産を開始した。

5. 参考文献

- 1) Text book III of “*Short Courses on Flexible Electronics*”, Cheng Kung University, August 4th to 8th (2008)

表1 ネオプリムの基本物性

	単位	L-3430	L-1000	備考
ガラス転移温度	℃	303	260	DSC
CTE ^{*1}	ppm/℃	58	54	TMA 100~150℃
熱収縮率	%	0.020	0.019	JIS K7133 200℃
比熱	J/kg/K	1750	1530	DSC 200℃
密度	kg/m ³	1230	1260	
熱伝導度	W/m/K	0.198	-	Laser flash 200℃
接触角	degree	76.2	78.2	
吸水率	%	2.1	1.6	24時間浸漬
CHE ^{*2}	ppm/%RH	63	52	25℃ 20~80%RH
WTR ^{*3}	g/m ² /day	93	85	JIS K7129 200um

*1 Coefficient of linear thermal expansion

*2 Coefficient of linear humidity expansion

*3 Water transfer rate

これらは測定値であって、保証値ではありません。

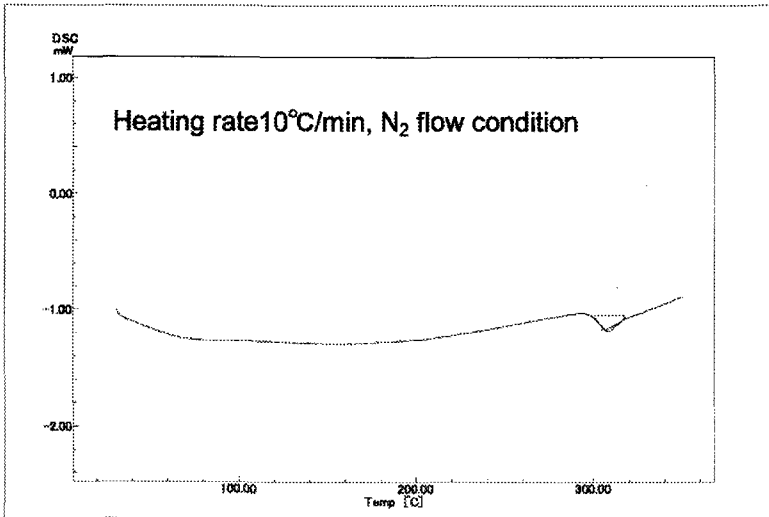


図1 L-3430のDSC測定結果

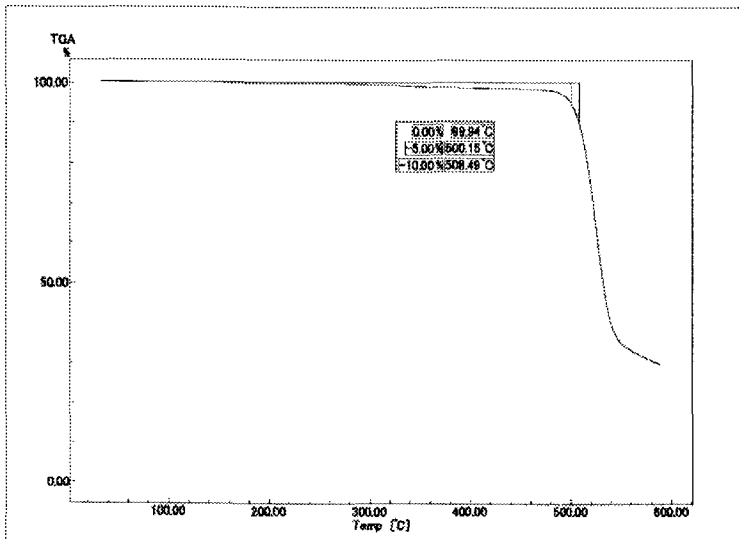


図2 L-3430のDTG測定結果

表2 光学物性

	単位	L-3430	L-1000	Remarks
全光線透過率	%	90 (100 μm)	89 (100 μm)	JIS K7105
屈折率		1.602	1.610	589.3nm
アッベ数		30	27	
複屈折	nm	11~13	11~13	
光弾性率	10 ⁻¹² m ² /N	55	58	

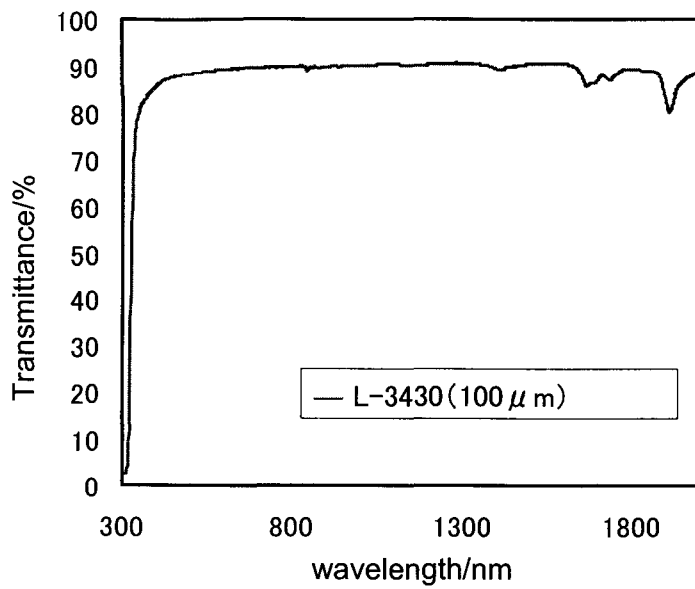


図3 L-3430の透過スペクトル

表3 L-3430とL-1000の屈折率

	Direction	Refractive Index			Abbe Number ^{*4}
		nF ^{*1}	nD ^{*2}	nC ^{*3}	
L-3430	X(MD)	1.6167	1.6020	1.5964	30
	Y	1.6172	1.6021	1.5961	29
	Z	1.6164	1.6002	1.5944	27
L-1000	X(MD)	1.6254	1.6097	1.6024	27
	Y		1.6100		
	Z		1.6086		

*1 at 486.1nm (F ray) *2 at 589.3nm(D ray) *3 at 656.3nm (C ray)

*4 Abbe Number=(nD-1)/(nF-nC)

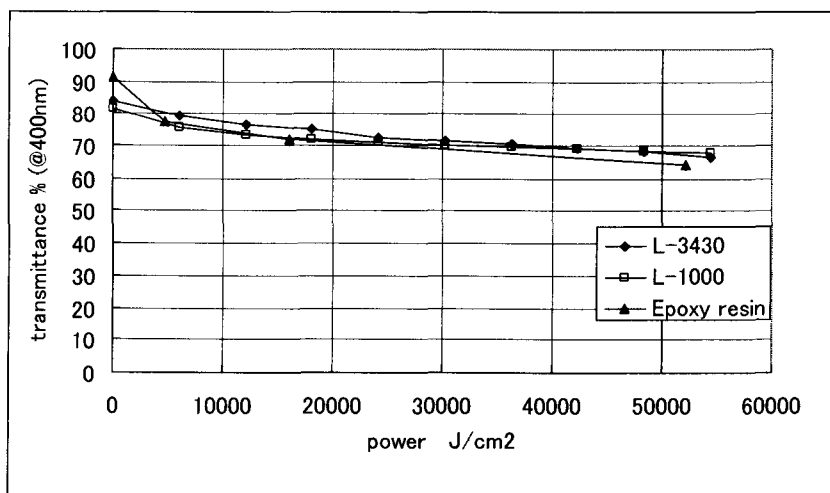


図4 耐UV特性

表4 ネオプリムの機械物性

		L-3430	L-1000	
引張り強度	MPa	99	87	JIS K7127
引張り弾性率	GPa	1.9	2.2	JIS K7127
引張り伸び	%	10.8	7.0	JIS K7127
曲げ弾性率	GPa	2.4	-	
表面粗さ Ra	nm	<1.0	<1.0	AFM spin coat
Rz	nm	<5.0	<5.0	AFM spin coat
表面硬度		H	HB	

上記データは測定値であり、保証値ではありません。

表5 電気特性

		L-3430	L-1000	
誘電率		2.9	3.2	1MHz
誘電正接		0.006	0.005	1MHz
表面抵抗	Ω/\square	4.4E+16	4.8E+16	500V
体積抵抗	$\Omega \cdot \text{cm}$	7.3E+16	1.5E+17	500V

表6 各種エッチング液耐性

Reagent	Use	Dipping Condition	Weight Change	Appearance Change
1:10 buffered HF	Silicone Insulating Film Etchant	30min/RT	None	None
		180min/RT	None	None
H ₃ PO ₄ /HNO ₃ /CH ₃ COOH	Al Etchant	30min/40°C	None	None
		180min/40°C	None	None
Iron salt/HCl	ITO Etchant	30min/40°C	None	Slightly Yellow
		180min/40°C	None	Yellow
2.38%TMAH	Developer	30min/RT	None	None
		180min/RT	None	None
Aqueous Resist Stripper		30min/40°C	None	None
		180min/40°C	None	None
Nonaqueous Resist Stripper (contain dimethylsulfoxide)		30min/80°C	15%Down	None
		180min/80°C	32%Down	None
Edgebead Remover		30min/RT	None	None
		180min/RT	None	None

表7 有機溶媒耐性

溶媒	L-3430	L-1000
ジクロロメタン	×	×
メタノール	△	△
イソプロパノール	○	○
アセトン	×	×
メチルイソブチルケトン	○	○
トルエン	△	○
キシレン	○	○
アセトニトリル	×	△
プロピレンカーボネート	××	××
ジメチルホルムアミド	××	××
ジメチルスルホキシド	××	××

○:外観変化無し △:カール ×:膨潤、白化 ××:溶解

表8 バリアフィルム

No.	材料	スパッタ温度 ℃	バリア膜厚さ Å		水蒸気透過速度 g/m ² /day
1	SiO ₂	160	200	両面	0.93
2	SiO ₂	200	200	両面	0.52
3	SiO ₂	200	400	片面	1.37

表9 ITOフィルム

No.	thicknes Å	スパッタ温度 ℃	基板	表面抵抗 Ω/sq	体積抵抗 Ω·cm
1	500	200	L-3430	34.1	1.67E-04
		200	soda	34.9	1.71E-04
2	1000	200	L-3430	16.0	1.65E-04
		200	soda	12.5	1.80E-04
3	1500	200	L-3430	12.0	1.73E-04
		200	soda	12.5	1.80E-04
4	2000	200	L-3430	9.4	1.87E-04