

ジシロキサンセグメントを有する熱可塑性ポリイミドの物性 Physical Properties of Thermoplastic Polyimide with Disiloxane Segment

○大森隆史¹・高村厚²・伊藤信平²・佐々木大輔³・星徹⁴・萩原俊紀⁴・澤口孝志⁴・横田力男⁵
Takashi Omori¹, Atsushi Takamura², Shinpei Ito²
Daisuke Sasaki³, Toru Hoshi⁴, Toshiki Hagiwara⁴, Takashi Sawaguchi⁴, Rikio Yokota⁵

Abstract: Polyimide is high heat-resistance resin, and widely used for an aerospace and electronics etc. Yokota et al. developed the aromatic polyimide (ISAS-TPI) having high solubility and high heat-resistance. Polyimide with disiloxane segment is expected to the improvement in adhesion with silicon wafer and glass surface. In this research, ISAS-TPI with disiloxane segment was synthesized by imidization of a-ODPA,4,4'-ODA and Apr-TMOS. The physical properties and application of the resulting polyimide were investigated.

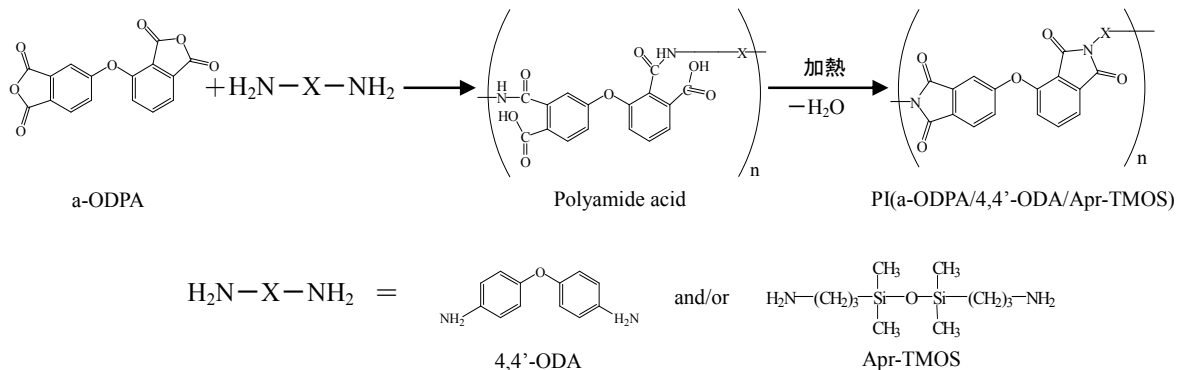
1. 緒言

ポリイミドは芳香族酸二無水物と芳香族ジアミンを重合させポリアミド酸を合成したのち加熱または化学的処理によりポリアミド酸をイミド化することによって合成され、高耐熱性樹脂であることから耐熱フィルムや宇宙航空分野の特殊膜材など幅広い分野で利用されている。その機能化の一つとしてポリイミド重合系中にジシロキサン含有ジアミンを共存させて得られたジシロキサン結合を持つポリイミドは、ジシロキサン結合とシリコンウェハーなどのケイ素含有無機材料との密着性が向上することが古川らによって報告されている¹⁾。この性質を利用しシリコンウェハー加工時の高温工程に耐え得る固定材としての応用が期待できる。しかし、一般的なポリイミドは非熱可塑性であり、難溶性でもあるため加工後の除去が困難であるという問題がある。横田らが開発した芳香族ポリイミド(ISAS-TPI)は非対称構造を分子骨格に導入することで高耐熱性と溶剤可溶性の両立を達成した²⁾。

本研究では、高耐熱性かつ一部の有機溶媒に可溶な熱可塑性ポリイミド PI(a-ODPA/4,4'-ODA)(ISAS-TPI)骨格にジシロキサンセグメント含有ジアミンである 1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン(Apr-TMOS)をモノマーとして導入した高耐熱性・熱可塑性ジシロキサンセグメント含有ポリイミドの合成を試み、Apr-TMOS 含有量が熱物性及び機械物性に与える影響について調査した。

2. 実験

Table 1 の条件で芳香族酸二無水物:a-オキシジフタル酸二無水物(a-ODPA)を溶媒:N-N-ジメチルアセトアミド(DMAc)を加え溶解させ、予め DMAc に溶解させた芳香族ジアミン:4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(4,4'-ODA)及び Apr-TMOS を等モルになるよう加え逐次重合し 5 種類のポリアミド酸溶液(ドープ)を得た。



Scheme Reaction process of PI(a-ODPA/4,4'-ODA/Apr-TMOS)

その後、調製した各ドープを製膜用コーターを用いてUPILEXフィルムを貼ったガラス板の上に製膜し、エアオープンを用いて 60°C で 2 時間、150°C、200°C 及び 250°C でそれぞれ 30 分間段階的に加熱しイミド化させ PI(a-ODPA/4,4'-ODA/Apr-TMOS)フィルムを得た。

各フィルムの物性は赤外吸収スペクトル(IR)、ゲル浸透クロマトグラフ(GPC)、示差走査熱量(DSC)、動的粘弾性(DMA)及び接触角測定などによって物性を評価した。さらに ISAS-TPI($M_n=1.7 \times 10^4$, $M_w=2.5 \times 10^4$, $M_w/M_n=1.5$)の粉末と Run No.1(a-ODPA/4,4'-ODA/Apr-TMOS=1:0.5:0.5)のフィルムを Table 2 の条件下で DMAc に溶解させブレンドポリマーを調製し DSC 測定を行った。

1 : 日大理工・学部・応化, College of Science and Technology, Nihon Univ. 2 : 日大理工・院(前)・応化, Graduate School of Science and Technology, Nihon Univ. 3 : 日大理工・客員研究員・応化, College of Science and Technology, Nihon Univ. 4 : 日大理工・教員・応化, College of Science and Technology, Nihon Univ. 5 : 宇宙機構宇宙研 Institute of Space and Astronautical Science, JAXA

3. 結果・考察

イミド化前後のIRスペクトルにおいてポリアミド酸フィルムに出現していたアミド由来のピークはイミド化により消失し、イミド由来のピークが出現したことからフィルムのイミド化を確認した。Table 1に重合組成、重量平均分子量(M_w)、ガラス転移温度(T_g)及び水の接触角(θ_c)を示す。 M_w はNo.6を除いて、どのジアミン仕込み組成においても数万程度であった。

Figure 2 にジアミン中のApr-TMOSの仕込みモル組成に対するPI(a-ODPA/4,4'-ODA/Apr-TMOS)のDSC及びDMA曲線から求めた T_g 及び θ_c のプロットを示す。ジシロキサンセグメント含有ポリイミドの T_g はApr-TMOS組成が増加すると共に徐々に低くなり、50mol%の場合132°Cとなった。これは導入したジシロキサン結合の分子運動の自由度が大きくなることによると考えられる。接触角測定においてApr-TMOS組成10及び50mol%では $\theta_{c,air}$ は78及び93°となりApr-TMOS仕込み組成の増加に伴い増加した。これは、水との親和性の低いシロキサン結合が増加したことによる。また、 $\theta_{c,PI}$ よりも $\theta_{c,air}$ の方が大きな値を示した。

Table 2 にブレンド組成、Apr-TMOS 含量及び T_g を、Figure 3 にブレンドポリマー中の重量組成に対する T_g のプロットを示す。ISAS-TPIにNo.1をブレンドすると T_g の低下が見られ、①~③に単一の T_g が出現した。これはISAS-TPIと作成したフィルムが相溶していることによると考えられる。しかし⑤~⑨においては T_g が徐々にブロード化し、⑥及び⑦では2つの T_g が出現した。これは2種のポリイミドは相溶していないことによると考えられる。また、No.1 が更に多い⑧及び⑨では単一の T_g が現れた。

Table 1 Characteristic of PI(a-ODPA/4,4'-ODA;Apr-TMOS)

Run No.	4,4'-ODA [mmol]	Apr-TMOS [mmol]	$M_w \times 10^{-4}$	T_g (DSC) [°C]	$\theta_{c, air}$ (air side) [°]	$\theta_{c, PI}$ (PI side) [°]
1	5	5	2.8	132	93	91
2	6	4	2.6	150	87	86
3	7	3	3.6	177	87	79
4	8	2	2.1	185	80	80
5	9	1	3.2	213	78	73
6	10	0	9.7	280	52	52

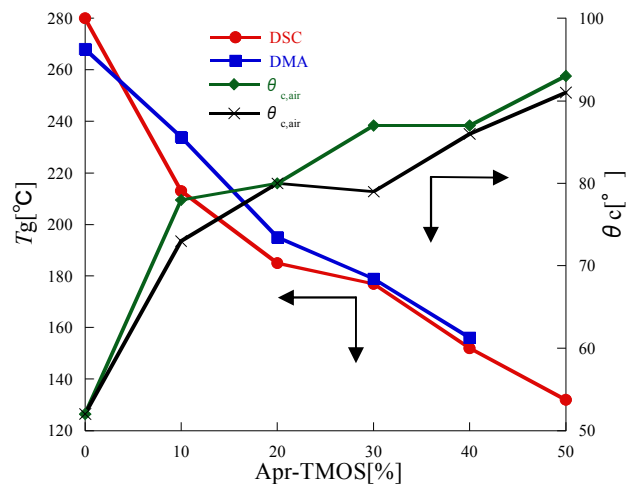


Figure 2 Plot of molar composition of Apr-TMOS in diamine feed vs. T_g and contact angle (θ_c) of PI(a-ODPA/4,4'-ODA/Apr-TMOS).

Table 2 Blend condition, T_g and ΔT_g of blend polymer.

Sample	No.1* [wt%]	ISAS-TPI [wt%]	Apr-TMOS (TOTAL) [wt%]	T_g [°C]	ΔT_g [°C]
①	10	90	2.31	273.2	11.9
②	20	80	4.62	264.4	11.0
③	30	70	6.93	251.5	11.9
④	40	60	9.24	240.9	22.4
⑤	50	50	11.55	227.2	42.5
⑥	60	40	13.86	150.4	21.3
⑦	70	30	16.17	155.0	22.3
⑧	80	20	18.48	158.9	27.1
⑨	90	10	20.10	153.0	17.3

*Run No.1 in Table 1

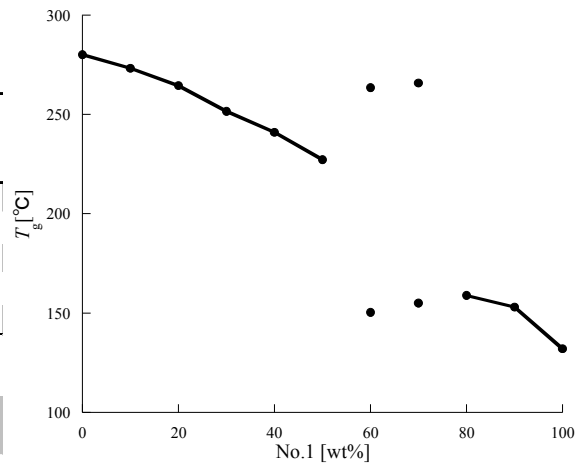


Figure 3 Plot of weight composition of No.1 vs. T_g of blend of PI(a-ODPA/4,4'-ODA/Apr-TMOS) and ISAS-TPI.

4. 結言

- IR スペクトルによりジシロキサン含有ポリイミドの合成及びフィルム化を確認した。 M_w は数万程度であった。
- Apr-TMOS の含有量の増加に伴いガラス転移温度が減少し、280°Cから132°Cへと低下した。
- ISAS-TPI とのポリマーブレンドによってガラス転移温度の上昇を確認したが ISAS-TPI の組成が60~70wt%では2種の T_g が観測され一部相溶していないことを示している。

5. 参考文献

- [1]古川信之, 山田保治, 「ケイ素含有化合物の芳香族ポリイミドへの導入効果」日本接着学会誌, 131(10), 438-444(1995).
- [2]横田力男, 「ポリイミド新材料と世界初のソーラーセイル” IKAROS” の膜開発」, 高分子学会予稿集, 60(2), 2191(2011); 横田力男, 未来材料, Vol.13, No.2, 63-68(2013)