

## 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接着性と物性 Adhesion and Physical Properties of Thermoplastic Polyimide with Disiloxane Segment

○石井 勇介<sup>1</sup>・古宮有紗<sup>2</sup>・佐々木大輔<sup>3</sup>・星徹<sup>4</sup>・萩原俊紀<sup>4</sup>・澤口孝志<sup>4</sup>・横田力男<sup>5</sup>  
\*Yusuke Ishii<sup>1</sup>, Arisa Komiya<sup>2</sup>, Daisuke Sasaki<sup>3</sup>,  
Toru Hoshi<sup>4</sup>, Toshiki Hagiwara<sup>4</sup>, Takashi Sawaguchi<sup>4</sup>, Rikio Yokota<sup>5</sup>

Abstract : Polyimide (PI) is polymer having imide bond. PI is used for adhesive, film, and insulator because of excellent heat resistance, chemical resistance and mechanical property. PI with disiloxane segment adhere with glass and silicon wafer. On the other hand, PI is un-removal from silicon wafer because of heat resistance, non-thermoplastic and insoluble material. In this study thermoplastic PI (ISAS-TPI) with disiloxane segment was synthesized by a-ODPA, 4,4'-ODA and Apr-TMOS and researched physical properties.

### 1. 緒言

ポリイミド(PI)は、イミド結合を持つポリマーの総称である。優れた耐熱性、耐薬品性、機械的性質を有しており、耐熱フィルム、衛星の特殊膜材、半導体製造時の接着剤、絶縁材など、多くの分野で利用されている<sup>[1]</sup>。

ケイ素含有モノマーを用いた PI の研究において、ジシロキサン含有ジアミンを含む PI は、シリコンウェハーと高い接着性を持つことが報告されている<sup>[2]</sup>。この性質を応用して、半導体製造時のシリコンウェハーとの接着剤としての利用が期待されている。しかし、PI は一般的に高耐熱性、非熱可塑性であり、有機溶媒に不溶である。このため、使用後に取り除くことが難しいという問題がある。

ISAS-TPI は宇宙航空研究開発機構の横田ら<sup>[3]</sup>が開発した PI であり、a-オキシジフタル酸二無水物(a-ODPA)と 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(4,4'-ODA)によって合成される。ISAS-TPI は、a-ODPA の分子構造による非対称性の影響で、高いガラス転移温度と一部の溶媒に可溶性を持つ。

本研究は、PI (ISAS-TPI)骨格にモノマーとして、ジシロキサンセグメント含有ジアミンの 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)を導入することで、高耐熱性且つ一部の有機溶媒に可溶性熱可塑性 PI (a-ODPA/4,4'-ODA/Apr-TMOS)を合成することを目的としている。本報では a-ODPA, 4,4'-ODA 及び Apr-TMOS の組成が異なる PI の合成及び物性について報告する。

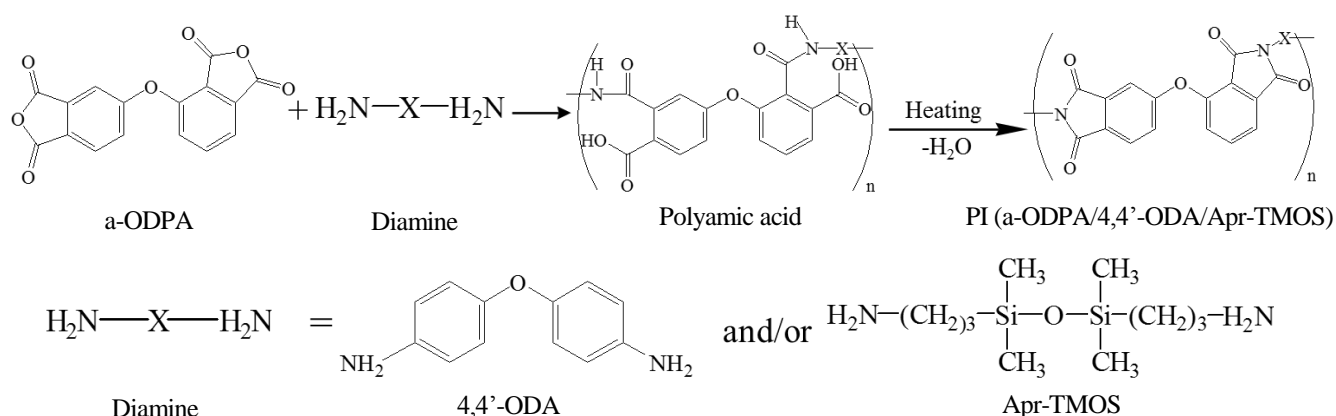
### 2. 実験

#### 2.1 ポリアミド酸溶液の調製

a-ODPA を N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc) 25 wt% で溶解し、そこに 4,4'-ODA 及び Apr-TMOS を等モルになるように加え、ポリアミド酸溶液(ドープ)を調製した。Table 1 に各モノマーの仕込み組成を示す。

#### 2.2 ポリイミドフィルムの作製

調製したドープを冷凍庫で 24 時間保存した後、コーター(795 μm)を用いて PI フィルム(UPILEX)上に製膜し、エアオーブンをを用いて 60 °C 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熱イミド化させ、PI (a-ODPA/4,4'-ODA/Apr-TMOS)フィルムを得た。その後、合成した PI の物性及び接着性を調査した。



Scheme 1 Synthesis of PI (a-ODPA/4,4'-ODA/Apr-TMOS).

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

Table 1 Synthesis condition, molecular weight characteristics and  $T_g$  of PI (a-ODPA/4,4'-ODA/Apr-TMOS).

Run No. (Molar ratio)	a-ODPA [mmol/g]	4,4'-ODA [mmol/g]	Apr-TMOS [mmol/ml]	DMAc [ml]	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	$M_w/M_n$	$T_g$ [°C]
1 (10:9:1)	15/4.6532	13.5/2.7032	1.5/0.41	24.64	1.9	4.1	2.2	229
2 (10:8:2)	15/4.6532	12.0/2.4029	3.0/0.83	24.87	1.9	4.1	2.1	207
3 (10:7:3)	15/4.6532	10.5/2.1025	4.5/1.24	25.10	2.1	4.9	2.3	185
4 (10:6:4)	15/4.6532	9.0/1.8022	6.0/1.65	25.33	1.6	3.4	2.1	160
5 (10:5:5)	15/4.6532	7.5/1.5018	7.5/2.07	25.56	1.9	4.5	2.4	145
6 (10:4:6)	15/4.6532	6.0/0.6007	9.0/3.31	26.26	3.8	10	2.7	124
7 (10:3:7)	15/4.6532	4.5/0.9011	10.5/2.90	26.03	3.3	9.3	2.8	108
8 (10:2:8)	15/4.6532	3.0/0.6007	12.0/3.31	26.26	2.2	6.6	2.6	93
9 (10:1:9)	15/4.6532	1.5/0.3004	13.5/3.72	26.49	2.5	6.5	2.6	80

### 3. 結果・考察

PI フィルムを合成した結果, Run No.1~6 ではフィルムとして得られた. しかし, Run No.7~9 では PI が UPILEX フィルムに強く貼り付いた. これは Apr-TMOS の含有量が多くなり, UPILEX フィルムと強く接着したためと考えられる.

Figure 1 に Run No.5 の IR スペクトルを示す.  $1710\text{ cm}^{-1}$  のアミド由来の吸収が消失し,  $1750$  及び  $740\text{ cm}^{-1}$  付近のイミド環由来の吸収が出現しているため, イミド化の進行を確認した. また, Run No.1~9 においても同様に, イミド化の進行を確認し,  $^1\text{H-NMR}$  からイミド化の進行が確認された.

Table 1 に分子量及びガラス転移温度( $T_g$ )を, 示した. DMF-GPC より, 数平均分子量( $M_n$ )が  $1.1 \times 10^4$  以上の高分子量化した PI の合成を確認した. Figure 2 に DSC 曲線を示す. Apr-TMOS の含有量が多いほど,  $T_g$  は低くなった. これは Apr-TMOS 由来の分子鎖の高い運動性によって,  $T_g$  が低くなったと考えられる.

### 4. 結言

- Run No.1~6 はフィルムとして得られたが, Run No.7~9 はフィルムとして得られなかった.
- Run No.1~9 において, イミド化及び高分子量化を確認した.
- Apr-TMOS の含有量が多いほど,  $T_g$  は低くなる.

### 5. 参考文献

- [1]今井淑夫, 横田力男:「最新ポリイミド ~基礎と応用~,」, 4, 2002
- [2]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
- [3]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, 2192, 2011

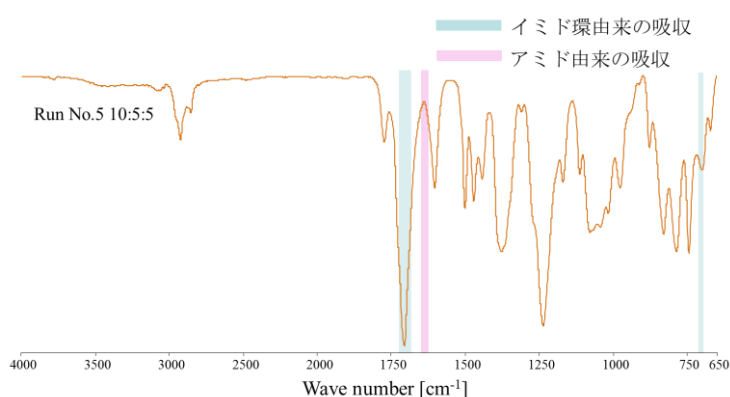


Figure 1 IR spectrum of Run No.5.

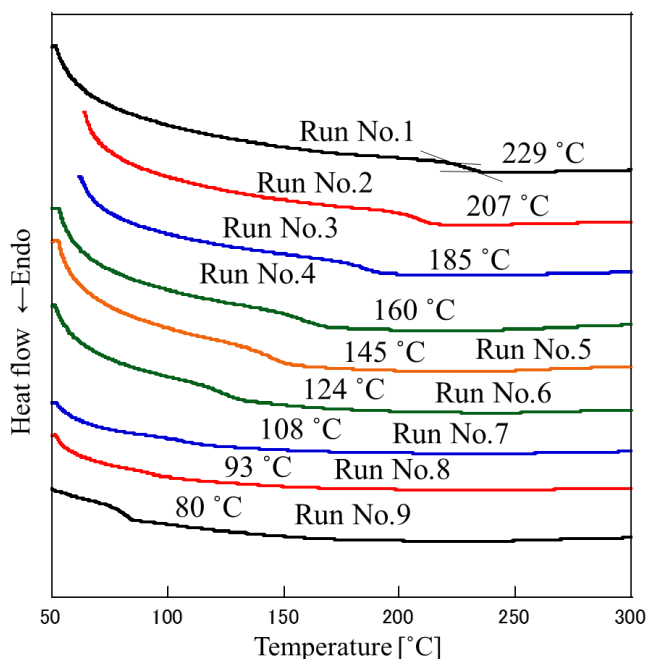


Figure 2 DSC curves of PI (a-ODPA/4,4'-ODA/Apr-TMOS) (2nd heating run)(20 °C/min).