

# 非対称構造 a-ODPA/2,2'-BAPB をベースとした ポリイミド共重合体の開発と熱融着特性

(日大院)○児玉隆之介, 一倉慎二, 澤口孝志 (カネカ)宮内雅彦, 稲田敬  
(JAXA)横田力男, 石田雄一

<緒言>近年、我々は酸無水物に非対称構造の oxydiphthalic dianhydride (a-ODPA) と 4,4'-oxydianiline (4,4'-ODA)を用いた宇宙環境性と熱融着性を併せ持つポリイミド(PI) ISAS-TPI(Fig.1)を開発し、世界初のソーラー電力セル IKAROS のセル膜材として使用した<sup>1)</sup>。しかし膜面搭載デバイスの融着の観点から、T<sub>g</sub>を220°C付近まで下げれば、デバイスの損傷を防ぐことが可能で、また、低沸点有機溶媒への溶解性を付与することで、低温乾燥による成形加工が可能となり、より容易に成形できると考えられる。これまで横田研究室では、酸無水物に a-ODPA、ジアミンに 2,2'-Bis(4-aminophenoxy)biphenyl (2,2'-BAPB)(Fig2)を用いた PI(a-ODPA/2,2'-BAPB)は220°CのT<sub>g</sub>を有し、かつ低沸点溶媒(THF等)への高い溶解性を示すことを見出した<sup>2)</sup>。しかし、このPIは破断伸びが小さく、靱性が不十分であった。そこで、本研究では、次期ソーラーセルの膜材・接着剤フィルム等への適用を目的とし、200~220°CのT<sub>g</sub>を有し、かつ、高靱性で低沸点溶媒に溶解可能な新規PI作製を目指し、a-ODPA/2,2'-BAPBをベースに種々のジアミンを共重合させたPIを作製し、熱的・力学的性質と並行して熱融着特性、デバイスとの接合性を検討した。

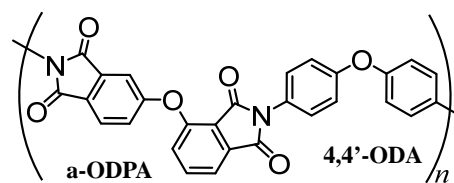


Figure 1. Chemical Structure of ISAS-TPI

## <実験、結果>

### 1. PIの作製と評価

ポリアミド酸(PAA)については、各種モノマー(Fig.2)を組み合わせ Dimethylacetamide (DMAc)を溶媒とし、高分子量体を得るために高濃度(20%<)で合成した。得られたPAAはガラス基板上で、60°C/1.5 h、150°C/0.5 h (空気中)、200°C/0.5 h、250°C/0.5 h (真空中)にて段階的に熱イミド化した。このフィルムの熱的、力学的性質の測定は、T<sub>g</sub>をDSC、破断伸びを引張り試験にて測定、さらに、粘度測定によりPAA、PIの固有粘度を測定し、THF、DMAcに対する溶解性測定も実施した。

#### 1-1. a-,s-ODPA/2,2'-BAPB と 1,3,4-APB の共重合PI(ジアミン比5:5)の作製

作製したPIの各種物性をTable1に示す。その結果、ジアミンの共重合を行っていないPI(a-,s-ODPA/2,2'-BAPB)はいずれのフィルムも破断伸びに向上は見られなかった( $\epsilon_b < 5\%$ )。一方で、GPC測定により得られた両フィルムのMPは20000以上でありフィルムとしての物性を発揮するのに十分な分子量をもっていることが分かった。このことから2,2'-BAPBの特異的な屈曲構造が低破断伸びとなった原因であると考えて、2,2'-BAPBの屈曲性を緩和し靱性を発現させるため、直線的な構造をもつ1,3,4-APBを共重合させたPIの作製を試みたところ、

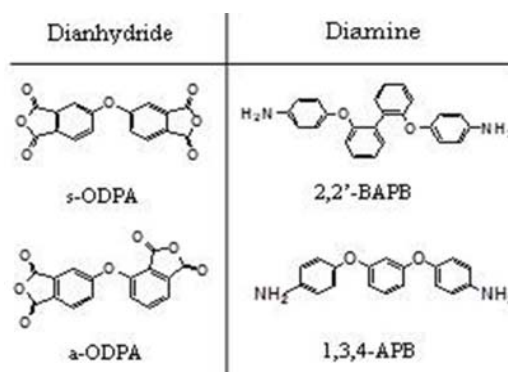


Figure 2. Structures of dianhydride and diamine

PI(s-ODPA/2,2'-BAPB;1,3,4-APB)(5:5)は高い破断伸びを示した。これは、酸無水物とジアミン両方に直線的な構造を共重合させたため、2,2'-BAPBのもつ特異的な屈曲性が緩和され、分子構造全体が直線的になったためであると考えられる。しかし、酸無水物に直線的なs-ODPAを用いたため、その部分で局所的な秩序構造が形成され、溶解性が低下し、THFには不溶であった。一方、PI(a-ODPA/2,2'-BAPB;1,3,4-APB)(5:5)の破断伸び

は低かった。これは、ジアミン側 5:5 の共重合では、a-ODPA 及び 2,2'-BAPB のもつ屈曲構造の緩和が不十分であるためだと考えられる。しかし、酸無水物側に非対称構造を用いたため、主鎖の回転障害により秩序構造の形成が抑制され、THF に対して高い溶解性をもつことがわかった。

Table1. Tgs, Physical properties and Solubility of PIs

Dianhydride	Diamine	[η](dL/g)		Tg(°C)	ε <sub>s</sub>		Solubility	
		PAA	PI	DSC	ave	max	DMAc	THF
a-ODPA	2,2'-BAPB	0.62	0.25	220	2.3	2.7	⊙	⊙
	2,2'-BAPB;1,3,4-APB(5:5)	0.57	0.24	221	4.5	5.9	⊙	⊙
s-ODPA	2,2'-BAPB	0.68	0.42	223	5.3	5.7	△	△
	2,2'-BAPB;1,3,4-APB(5:5)	0.78	0.79	221	79.7	167.0	×	×

### 1-2.a-ODPA/2,2'-BAPB;1,3,4-APB のジアミン比の最適化

1-1 で述べたように PI(a-ODPA/2,2'-BAPB;1,3,4-APB)(5:5)は低破断伸びであるものの、THF に可溶性フィルムであった。そこで、低破断伸びの原因と推測され特異的な屈曲構造をもつ 2,2'-BAPB の割合を低下させ、直線構造の 1,3,4-APB の割合を増加させた PI を作製し、目的の両立（高靱性と高溶解性）を目指した。

Table2 に共重合条件と、共重合 PI の物理的・機械的特性を示す。その結果、フィルムの破断伸びは、2,2'-BAPB;1,3,4-APB(2:8)で向上することが分かった。これによりポリイミド鎖の分子形態において、フィルムが高破断伸びを発現するためには、特異的な屈曲構造の 2,2'-BAPB の混合比は 20%程度までが有効と推定できる。

フィルムの溶解性は、2,2'-BAPB;1,3,4-APB(3:7)以降、2,2'-BAPB の割合が低下するに従い THF への溶解性が低下したが、2,2'-BAPB;1,3,4-APB(2:8)は大部分が THF に溶解した。

以上より、PI(a-ODPA/2,2'-BAPB;1,3,4-APB) (2:8)は約 220°C の Tg を有し、かつ、高靱性で THF に可溶性フィルムであることが分かった。

Table2. Tgs, Physical properties and Solubility of PIs

Dianhydride	Diamine	[η](dL/g)		Tg(°C)	ε <sub>s</sub>		Solubility	
		PAA	PI	DSC	ave	max	DMAc	THF
a-ODPA	2,2'-BAPB	0.62	0.25	220	2.3	2.7	⊙	⊙
	2,2'-BAPB;1,3,4-APB(3:7)	0.52	0.30	218	7.9	8.9	⊙	⊙
	2,2'-BAPB;1,3,4-APB(2:8)	0.73	0.31	223	21.4	100.2	○	○
	2,2'-BAPB;1,3,4-APB(1:9)	0.78	0.38	221	12.5	123.0	△	△
	1,3,4-APB	0.75	0.49	220	68.0	111.0	△	×

## 2 新規熱可塑性 PI を用いた熱融着特性評価

前項に基づき融着条件の緩和と低沸点溶剤を用いた低温乾燥による容易な表面コーティングを目指して、a-ODPA/2,2'-BAPB 及び a-ODPA/2,2'-BAPB;1,3,4-APB(5:5)を融着層として熱融着特性評価を行った。

## 2-1 非熱可塑性 PI 表面への新規 PI 塗工による熱融着評価試料の作製

上記の新規熱可塑性 PI を用いた 2 種類の塗工方法 ①PAA 塗工及び②PI 塗工の違いによる熱融着特性の比較検討を行った。①PAA 塗工は、被着体と融着層との密着性が良好であることが知られている<sup>3)</sup>。一方、②PI 塗工は、溶媒除去・乾燥だけで容易に塗工フィルムを作製できる。

まず、DMAc に溶かした①PAA 溶液(12wt%)及び②PI 溶液(16-18wt%)を、被着体である膜厚 12.5  $\mu\text{m}$  のコロナ処理した APICAL-AH フィルム(株)カネカ製)に表面塗工した。そして、150、200、250°C/3 min、360°C/1 min (空气中)にて熱処理を行い、融着層が 2  $\mu\text{m}$  以上となる「塗工フィルム」を作製した。その後、熱融着機を用いて塗工膜同士を融着幅 7 mm で熱融着させた「熱融着評価試料」(以後、評価試料)を作製した。

熱融着条件は温度 330°C、圧力 1.0 kgf、時間 15 sec で行った。その後、熱融着試験片サイズを 5 mm x 90 mm とし、引張り試験機を用いて、せん断強度を測定した。

Table 3 にコロナ処理した被着体に各塗工方法による熱融着特性を示す。その結果、PI 塗工ばかりでなく、高い親和性が期待される PAA 塗工の熱融着フィルムでも、接着界面での剥離が観測され、被着体と融着層との親和性は不十分なことが分かった(Fig 3 (a))。これは融着層に用いた新規 PI の低靱性(低 $\epsilon_b$ )に起因すると考えられる。そこで、Table 1 より高靱性を示した s-ODPA/2,2'-BAPB;1,3,4-APB(5:5)を用いて PAA 塗工による評価試料を作製(PI 塗工では低い溶剤溶解性により PI 溶液を調製出来なかった)し、せん断試験を行った結果、素材切れを起こし、被着体と融着層との親和性が高いことが分かった(Fig (b))。以上の事から、十分な融着強度を得るためには高靱性を保持した融着層を用いることで優れた融着特性を示すことが分かった。

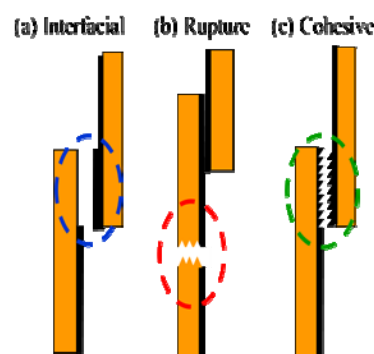


Figure 3. Three kinds of failure mode in shearing test

Table 3. Heat seal strengths of thermoplastic polyimide layer coated on corona treated-adherent in shear test

Thermoplastic polyimide layer	Coating method <sup>a)</sup>	Heat seal strengths (N/mm)	Surface properties
a-ODPA/2,2'-BAPB	PAA	2.08	×
	PI	1.59	×
a-ODPA/2,2'-BAPB;1,3,4-APB	PAA	2.53	×
	PI	2.52	×

a) solvent DMAc

## 2-2 被着体の表面処理

上記の結果から、不十分な低靱性の a-ODPA 型 PI 融着層でも優れた融着特性を発現させることを目指し、被着体表面にプラズマ処理を行い、被着体と融着層との親和性の向上を試みた。そこで、この表面処理した被着体を用いて同様の操作で作製した評価試料のせん断試験を行った。

Table 4 にプラズマ処理した被着体(KAPTON、APICAL-AH 及び APICAL-NPI)に各塗工方法による熱融着特性を示す。その結果、ほとんどの PI 塗工では依然として界面剥離を起こし融着強度は不十分な値にとどまった。しかし、プラズマ処理した被着体 KAPTON に PI(a-ODPA/2,2'-BAPB;1,3,4-APB)塗工や、プラズマ処理した各被着体に PAA 塗工した評価試料では素材切れを起こし、大幅な融着特性の改善が観測された。これは、プラズマ処理することにより被着体表面全体により多くの極性基を付与させることで、ポリアミド酸の熱イミド化過程において被着体とより強い相互作用を起こしたためと推測される

**Table 4. Heat seal strengths of thermoplastic polyimide layer coated on various plasma-treated adherents in shearing test**  
(      : Rupture ,      : Interfacial failure)

Thermoplastic polyimides	Coating method <sup>a)</sup>	Heat seal strengths (N/mm)			Surface properties
		Plasma-treated adherents			
		KAPTON	APICAL -AHP	APICAL -NPP	
a-ODPA/2,2'-BAPB	PAA	2.73	2.82	3.09	○
	PI	2.45	1.84	2.04	×
a-ODPA/2,2'-BAPB;1,3,4-APB	PAA	3.19	3.19	3.43	○
	PI	3.24	2.25	2.46	×

### 2-3 熱融着温度緩和

上記の結果は、融着温度 330°C における熱融着特性について評価を行った。そこで、Table 4 で優れた融着特性を示した塗工フィルムを用いて、熱融着条件の最適化を行った。熱融着条件は、融着温度を変化させ、融着圧力・時間は固定した。Table 5 に PAA 塗工による熱融着温度別の融着特性を示す。その結果、塗工層として用いた新規熱可塑性 PI は両者とも融着温度を 270°C まで下げることが成功し、熱可塑性 PI の T<sub>g</sub> の低下に伴い熱融着温度も低下することがわかった。

**Table 5. Heat seal strengths of thermoplastic polyimide layer coated on various in shear test**  
(      : Rupture ,      : Interfacial failure)

Heat seal temperature	Heat seal strengths (N/mm)					
	a-ODPA/2,2'-BAPB			a-ODPA/2,2'-BAPB;1,3,4-APB		
	APICAL -AHP	APICAL -NPP	Surface properties	APICAL -AHP	APICAL -NPP	Surface properties
260°C	1.81	1.96	×	2.38	2.48	×
270°C	2.97	2.98	○	3.25	3.36	○
330°C	2.82	3.09	○	3.19	3.43	○

a) solvent: DMAc

### 2-4 低沸点溶媒 THF による乾燥温度緩和検討

DMAc から低沸点溶媒である THF に変えて濃度 13wt% 溶液による PI(a-ODPA/2,2'-BAPB)塗工の乾燥温度緩和について検討を行った。乾燥条件は、80°C/3 min、150°C/3 min で行った。被着体は、プラズマ処理した KAPTON を用いた。

上記と同様なせん断試験評価を行ったところ、乾燥温度の上昇に伴い、融着強度は向上したが、2.5 N/mm > であった。また、破壊モードは凝集破壊であった(Fig. (c))。これは、2-2 項同様に不十分な  $\epsilon_b$  による融着層の脆さに起因すると推測する。しかし、被着体と融着層との親和性が高いことがわかり、THF 溶媒でも優れた融着特性を発現出来る可能性がある事がわかった。融着強度と塗工層 PI の韌性との関係は今後の課題である。

### 2-5 デバイスでの融着性評価

次期ソーラーセルのデバイスと熱可塑性 PI(a-ODPA/2,2'-BAPB;1,3,4-APB)の PAA 塗工フィルムを熱融着した。熱融着条件は、温度 290°C、圧力 2.0 kgf、時間 15 sec で行った。常法のせん断試験を実施したところ、融着強度が約 2.5 N/mm 示すことがわかった。これは、非熱可塑性ポリイミドフィルムに表面熱融着層を塗工することでデバイス類を貼り合わせる事が出来た。今後、更なる検討が必要である。

### <参考文献>

- 1)横田力男, ポリイミド・芳香族高分子最近の進歩 2011 年, 2011, 5-12
- 2)安藤あゆみ等, ポリイミド・芳香族高分子最近の進歩 2013 年, 2013, 79-82
- 3)児玉隆之介等, 第 14 回宇宙科学シンポジウム 2014 年 1 月, P2-208