

紫外線照射による表面濡れ性の制御が可能なポリイミド - 3C₁₀-PEBPDA 型 -

久留米高専・久留米高専専攻科 津田祐輔・川端将真

Abstract: The soluble polyimides were synthesized from 3,4'-ODPA as an aromatic tetracarboxylic dianhydride, 3C₁₀-PEBPDA having three long-chain alkyl groups, phenylester (PE) and benzophenone (BP) units as a diamine monomer, and DDE as a diamine co-monomer. The thin films of polyimides were irradiated by UV light (λ_{\max} ; 254 nm), and the contact angles for the water decreased from near 100° (hydrophobicity) to near 50° (hydrophilicity) in proportion to irradiated UV light energy. From the result of surface analysis such as ATR and XPS, it is recognized that the hydrophobic long-chain alkyl groups on the polyimide surface decrease and the hydrophilic groups such as a hydroxyl group generate on their surface.

1. 諸言

ポリイミドは剛直な構造により優れた耐熱性を有するが、一般に有機溶媒不溶という欠点がある。そこで、本研究室では長鎖アルキル基を側鎖に導入することで可溶化を図ってきた。最近では、プリントドエレクトロニクスへの応用を目的として、ポリイミドフィルムの紫外線照射による表面濡れ性制御を研究している¹⁾⁻³⁾。本研究では長鎖アルキル基をフェニルエステル (PE) 及びベンゾフェノン (BP) で連結させたジアミン (3C₁₀-PEBPDA) を用いたポリイミドの合成と物性評価を行った。

2. 実験

ジアミンモノマー3C₁₀-PEBPDA の合成スキームを Figure 1 に示した。ガリク酸メチルエステルを出発原料として計 6 段階で合成した。(共重合)ポリイミドは、テトラカルボン酸二無水物として 3, 4'-ODPA を使い、ジアミンとして 3C₁₀-PEBPDA と汎用な芳香族ジアミンである DDE を用いて、ポリアミック酸の合成を経由し、ピリジン及び無水酢酸を用いる化学イミド化による 2 段階法により合成した。

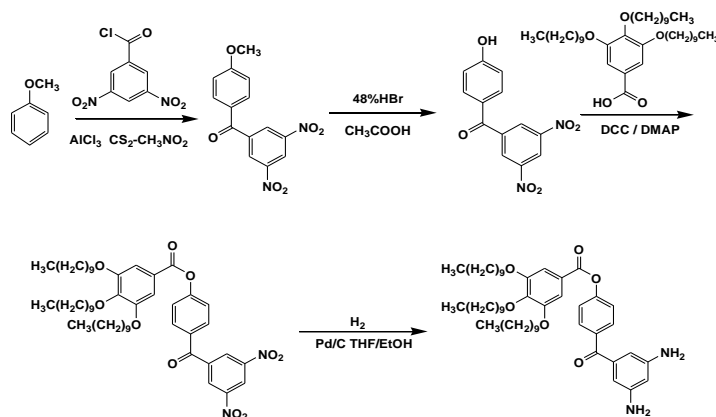


Figure 1. Synthesis of 3C₁₀-PEBPDA (Phenyl Ester Benzophenone Diamine)

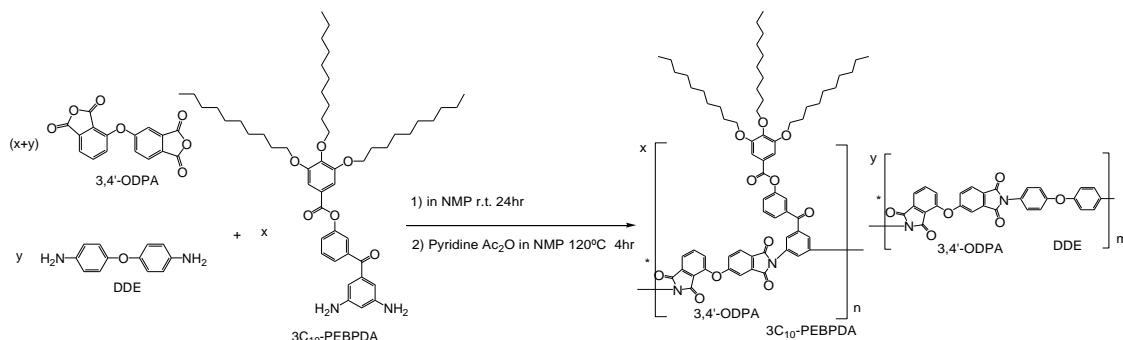


Figure 2. Synthesis of polyimides based on 3, 4'-ODPA/3C₁₀-PEBPDA/DDE

得られたポリイミドの分子量 (SEC)、熱重量分析 (TGA)、ガラス転移点測定 (DSC) 等の基礎物性の評価を行った。ガラス基板上にポリイミド薄膜を作成し、紫外線 (λ_{\max} ; 254 nm, 2, 4, 6, 8 J) を照射した後、水に対する接触角の変化を測定し、紫外線照射による表面濡れ性制御の可能性を検討した。ATR, XPS, AFM により表面分析を行った。

3. 結果と考察

得られたポリイミド薄膜への紫外線照射に対する接触角 (水) の変化を Figure 3 に示した。長鎖アルキル基を含まないポリイミド薄膜の初期接触角が 80° 前後であるのに対し、長鎖アルキル基を含有する場合、接触角は 100° 前後の値を示し、薄膜表面が高い撥水性を示すことが判明した。この撥水性はこれらのポリイミドに含まれる 3 本の長鎖アルキル基の疎水性に基づくものと考えられる。ポリイミド薄膜表面に紫外線 (λ_{\max} ; 254nm) 照射を行うと、照射エネルギーが増大するに従って接触角は減少した。接触角減少の程度は、3C₁₀-PEBPDA の含有率が少ないほど大きくなる傾向にあり、特に、10mol% の 3C₁₀-PEBPDA を共重合したポリイミドにおいて、大きく接触角が減少した。この結果から、今回合成したジアミンは共重合時に、少量で大きな効果が得られることが判明した。

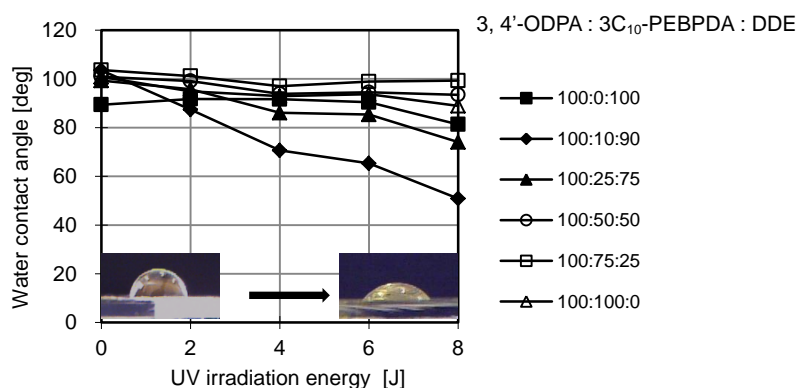


Figure 3. UV irradiation energy dependence of water contact angles of polyimides based on 3, 4'-ODPA/3C₁₀-PEBPDA/DDE

紫外線照射前後のポリイミド薄膜の表面分析 (ATR, XPS, AFM) を 3,4'-ODPA/3C₁₀-PEBPDA/DDE(100/0/100, 100/10/90, 100/0/100)を例として Figure 4 にまとめた。ATR スペクトルにおいて、紫外線照射により、2950、2850 cm⁻¹ のアルキル基

の伸縮振動の吸収が減少し、 1190 cm^{-1} のエーテル基の伸縮振動の吸収が減少している。また、 3300 cm^{-1} 付近にOH基の伸縮振動と考えられるブロードな吸収が出現しており、ポリイミド表面が紫外線照射によって疎水性から親水性へ変化したという推測が支持される。次に、XPSのwide scan (45 deg)における表面の元素分析結果をTable 1に示した。それによると、紫外線照射後にC%が減少し、O%が増加していることが確認できたが、 $3\text{C}_{10}\text{-PEBPDA}$; 10 mol%と100 mol%との間に明らかな差異は認められなかった。そこで、XPSのnarrow scan (Carbon 1s)において、取出し角を45 deg、30 deg、15 degと小さくすることで、より最表面の状態を反映した元素分析を行った。その結果、紫外線照射前の $3\text{C}_{10}\text{-PEBPDA}$; 100 mol%と10 mol%は、両方共最表面は長鎖アルキル基が覆っていることが確認できた。しかし、紫外線照射後の100mol %は最表面に親水基は確認できず、一方で、10mol %は親水基が出現している事実が確認された。また、AFM (SFM)測定では長鎖アルキル基を導入した場合、表面にナノサイズの凹凸に基づくと考えられる濃淡が観測され、紫外線照射後において、表面粗さの指標となるRMS値から表面が荒くなっていることが判明した。しかし、この凹凸の変化と接触角変化との間に相関は見られなかった。この事実から、紫外線照射による表面濡れ性変化には表面形状の変化よりも表面の極性の変化が大きく影響を及ぼしていると考えられる。

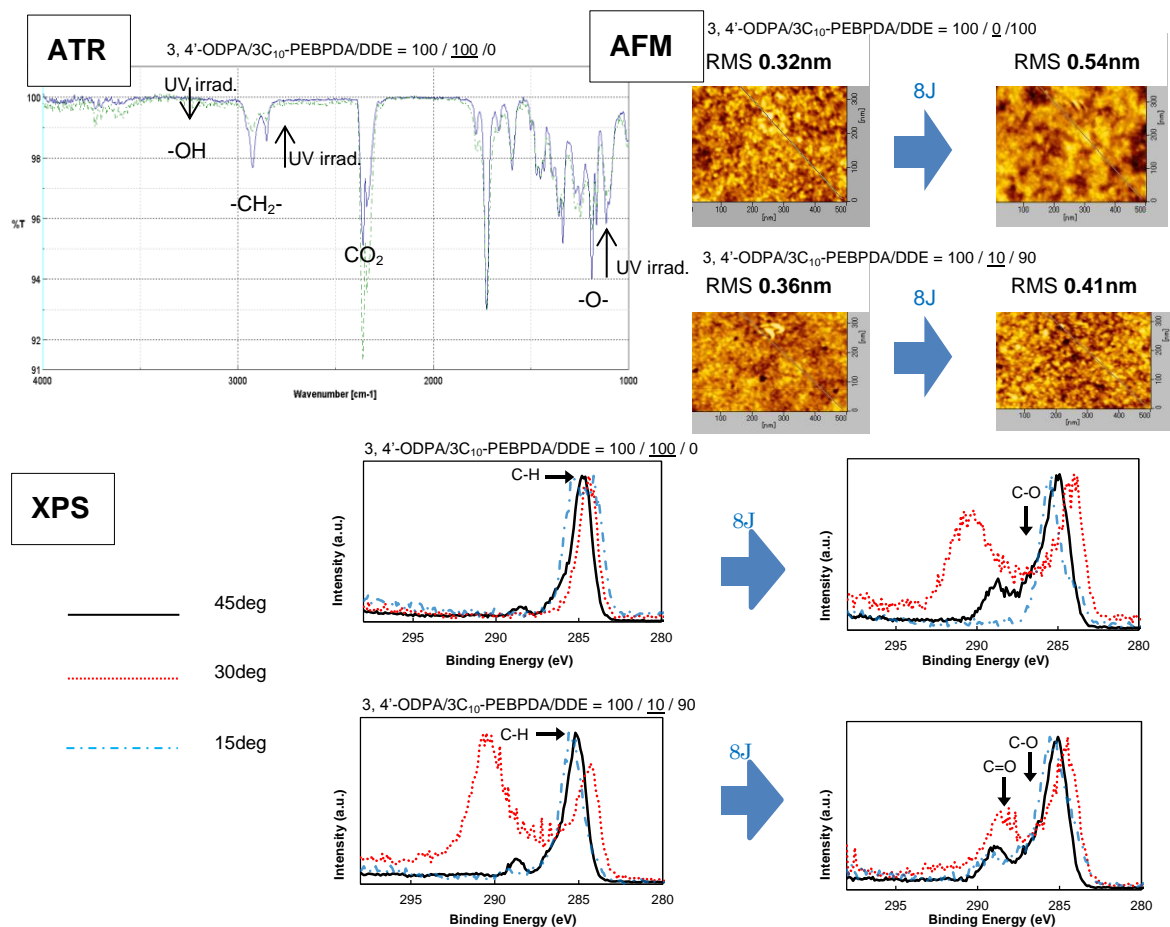


Figure 4. Surface analysis of polyimide films based on 3, 4'-ODPA/ $3\text{C}_{10}\text{-PEBPDA}$ /DDE.

Table 1. Elemental analysis of polyimides based on 3, 4'-ODPA/3C₁₀-PEBPDA/DDE by XPS

Polyimide Sample	Radiation Energy ^{a)} (J)	Contact Angle ^{b)} (o)	Elemental Analysis based on XPS ^{c)}					
			C (%)		O (%)		N (%)	
			Theo.	Obsd.	Theo.	Obsd.	Theo.	Obsd.
3,4'-ODPA / 3 C ₁₀ -PEBPDA / DDE (100/0/100)	0	89.4	73.6	81.5	20.9	17.3	6.1	1.3
	8	81.3	73.6	70.1	20.9	25.3	6.1	4.6
3,4'-ODPA / 3 C ₁₀ -PEBPDA / DDE (100/10/90)	0	103.5	74.3	82.7	20.2	15.2	5.5	2.1
	8	50.9	74.3	71.0	20.2	23.4	5.5	5.7
3,4'-ODPA / 3 C ₁₀ -PEBPDA / DDE (100/100/0)	0	100.8	79.5	77.8	17.7	18.4	2.8	3.8
	8	88.9	79.5	68.7	17.7	27.8	2.8	3.5

a) UV light irradiation (λ max:254nm, 0-8J) at 25°C. b) Water contact angles (deg) using contact angle meter (Eximer inc.,SImage). c) XPS measurements were carried on XPS-APEX (Physical Electronics Co. Ltd.) with an Al K α X-ray source (150W). Chamber pressure: 10⁻¹⁰-10⁻⁹Pa, take-off angles: 45deg.

4. 結論

3C₁₀-PEBPDA 含有ポリイミドの薄膜に紫外線 (254 nm) 照射すると水に対する接触角は紫外線照射エネルギーに応じて減少することが判明した。特に、3C₁₀-PEBPDA 10mol%3C₁₀-PEBPDA 共重合体において、大きく接触角が減少し、今回合成したジアミンは共重合時に、少量で大きな効果が得られることが判明した。各種の表面分析により、紫外線照射によるポリイミド表面の長鎖アルキル基の減少と水酸基などの親水基の生成が明らかとなった。この際、3C₁₀-PEBPDA の含有率が少ないほど紫外線照射後に多数の親水基が薄膜最表面に出現し、逆に 3C₁₀-PEBPDA の含有率が多い場合には紫外線照射後も最表面は長鎖アルキル基で覆われていることが XPS の深さ方向解析より推測された。ポリイミド薄膜表面では、光 Fries 転位、光分解、光酸化、Norrish 型分解などによる、水酸基、カルボキシル基の生成が起きていると予想している。本手法は、紫外線照射によりポリイミド表面を容易に疎水部と親水部にパターンニングする方法として、プリントドエレクトロニクス分野での応用が期待される。

5. 謝辞

XPS 測定のご指導を戴きました九州大学先導物質化学研究所・高原淳教授 (物質・デバイス領域共同研究拠点・施設利用;九州大学先導物質化学研究所) に深く感謝致します。3,4'-ODPA をご提供いただいた上海市合成技術研究所に深く感謝致します。

6. 参考論文

- 1) Y. Tsuda, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **Vol. 26**, 345 (2013).
- 2) 津田祐輔他、*高分子論文集*, **68 巻**, 24 (2011).
- 3) Y. Tsuda, "Polyimides Bearing Long-Chain Alkyl Groups and Their Application for Liquid Crystal Alignment Layer and Printed Electronics" in *INTECH Book, "Feature of Liquid Crystal Display Materials and Processes"*, 2011.