

# 紫外線照射による表面濡れ性制御が可能な側鎖に 不飽和長鎖アルキル基を有するポリイミド

久留米高専・久留米高専専攻科 津田祐輔・志岐亮輔

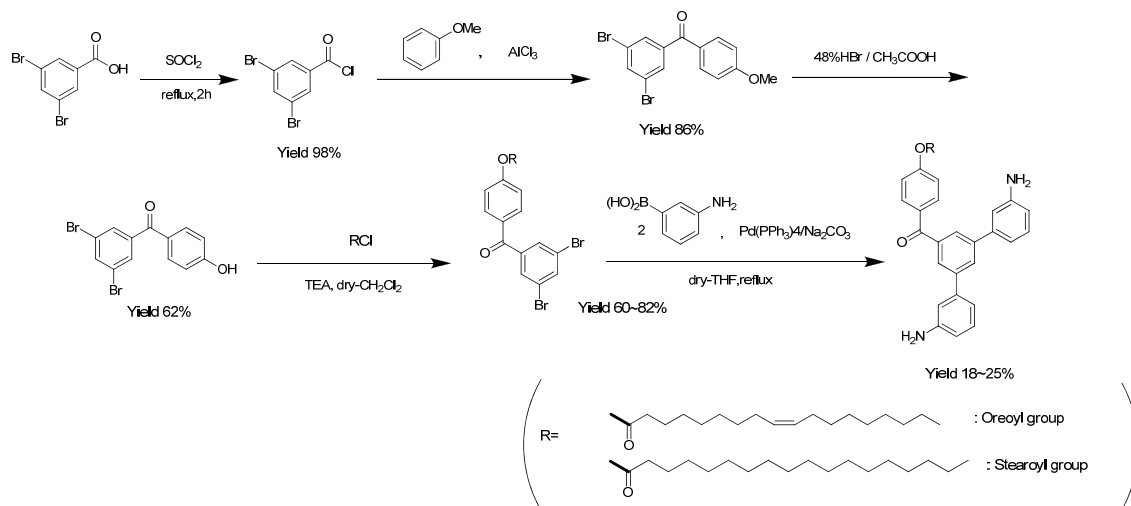
**Abstract:** The soluble polyimides were synthesized from Oreoyl-DA having unsaturated long-chain alkyl group or Stearoyl-DA having saturated long-chain alkyl group as a diamine monomer, DDE as a diamine co-monomer, and 3,4'-ODPA as an aromatic tetracarboxylic dianhydride. The thin films of obtained polyimides were irradiated by UV light ( $\lambda_{\max}$ ; 254 nm). In the polyimides including the double bond of the unsaturated long chain alkyl group, the contact angles for the water decreased from near 100° (hydrophobicity) to near 30° (hydrophilicity) in proportion to irradiated UV light energy. From the result of analysis of the decomposition compound based on GC-MS and the result of surface analysis such as ATR and XPS, it is recognized that the hydrophobic groups on the polyimide surface decrease and the hydrophilic groups such as hydroxyl groups and carboxyl groups generate on their surface. Furthermore, it was considered that the double bond of the unsaturated long-chain alkyl group affected the changes of wettability by UV light irradiation based on the various analysis.

## 1. 諸言

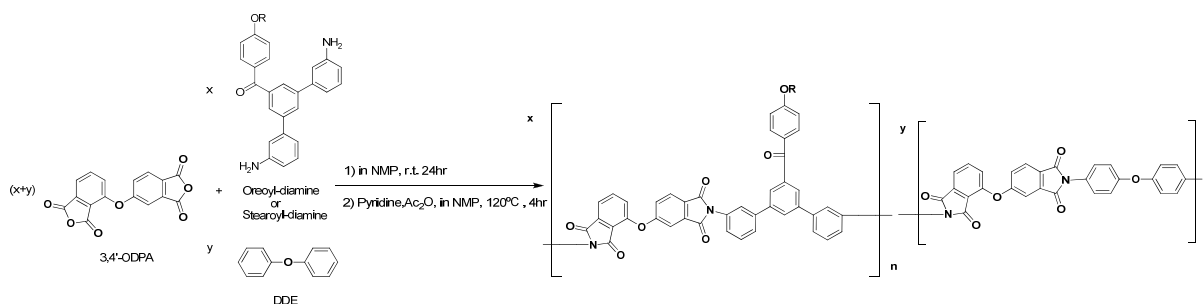
本研究室では、プリントエレクトロニクスへの応用を目的とし、骨格中に光反応性基および長鎖アルキル基等を導入することによって、紫外線照射による表面濡れ性の制御が可能なポリイミドの研究を系統的に行っている<sup>1)2)</sup>。本研究では、ポリイミドの濡れ性制御における二重結合の影響を調査するため、炭素数 18 の不飽和脂肪酸を側鎖に有する光反応性新規ジアミンモノマー: Oreoyl-diamine(DA)を合成し、これを導入したポリイミドの合成、基礎物性評価、及び紫外線照射による表面濡れ性制御の検討を行った。比較対照として、炭素数 18 の飽和脂肪酸を側鎖に有するジアミンモノマー: Stearoyl-diamine(DA)を合成し、同様の検討を行った。また、作成したポリイミドに対する AFM, XPS 等の表面分析を行うと共に、ポリイミド溶液中での紫外線照射によって、分解物の解析を検討した。

## 2. 実験

二種類のジアミンモノマー Oreoyl-DA 及び Stearoyl-DA は、ジブロモ安息香酸を出発原料として計 5 段階で合成した (Scheme 1)。 (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 を用い、ジアミンとして Oreoyl-DA 及び Stearoyl-DA と汎用な芳香族ジアミンである DDE を用いて、ポリアミック酸の重合を経由し、ピリジンを塩基触媒、無水酢酸を脱水剤として用いる化学イミド化を経由する 2 段階法により合成した (Scheme 2)。得られたポリイミドについて分子量測定 (SEC)、熱重量分析 (TGA)、ガラス転移温度測定 (DSC) などの基礎物性評価を行った。また、ガラス基板上に薄膜を作製し、紫外線 ( $\lambda_{\max}$ ; 254 nm, 2~8 J) を照射した後、水に対する接触角変化を測定し、表面濡れ性の変化を調べた。ATR, XPS 等の表面分析や、ポリイミド/ジクロロメタン溶液への紫外線照射による分解物の分析を実施した。



**Scheme 1.** Synthesis of Oreoyl-DA and Stearoyl-DA as the diamine monomer.



**Scheme 2.** Synthesis of polyimides based on 3, 4'-ODPA/Oreoyl-DA or Stearoyl-DA/DDE.

## 2. 結果と考察

得られたポリイミドの基礎物性を Table 1 に示した. 各(共)重合体はポリマーとして適切な分子量と良好な成膜性、及び電子材料として適切な高耐熱性を有することを確認した.

**Table 1.** Properties of polyimides based on 3, 4'-ODPA/Oreoyl-DA or Stearoyl-DA/DDE

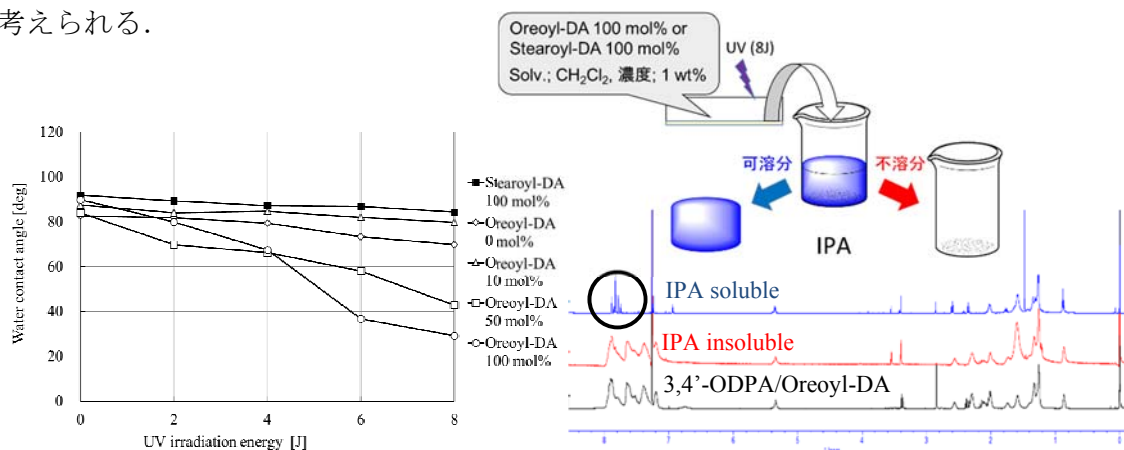
Monomer			Polyimide						
Anhydride	Diamine		Molecular Weight <sup>a</sup>			T <sub>d10</sub> <sup>b</sup>		T <sub>g</sub> <sup>c</sup>	
	mol%		M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	<sup>o</sup> C(in Air)	<sup>o</sup> C(under N <sub>2</sub> )	<sup>o</sup> C(under N <sub>2</sub> )	
3,4'-ODPA	Oreoyl-DA	DDE	39100	75400	1.9	597	596	ND <sup>d</sup>	
		100							0
	100	10	90	9887	22952	2.3	595	590	ND <sup>d</sup>
		50	50	7262	17751	2.4	591	513	211
3,4'-ODPA	Stearoyl-DA	DDE	2828	7826	2.8	500	465	201	
		100							0
	100	10	90	9650	27514	2.9	577	554	ND <sup>d</sup>
		100	100	0	6328	13032	2.1	424	434

<sup>a</sup> Determined by SEC in NMP containing 10mM LiBr calibrated with a series of polystyrenes as a standard at 40°C. <sup>b</sup> 10% weight loss temperature measured by TGA at a heating rate of 10°C/min. <sup>c</sup> Measured by DSC at a heating rate of 20°C/min. <sup>d</sup> ND = Not Detectable

ポリイミド薄膜への紫外線照射による接触角変化(対水)を Figure 3 に示した. Oreoyl-DA を含有するポリイミド薄膜表面に対する紫外線 ( $\lambda$  max; 254nm) 照射を行うと、照射エネルギーの増大に伴って接触角の低下が確認された. さらに、この接触角低下は、紫外線照射後に薄膜を IPA 洗浄することで顕著に現れることが分かった. こ

これらの変化は、検討したポリイミドの中で、側鎖に二重結合を有する Oreoyl-DA 含有ポリイミド特有のものであり、接触角は Oreoyl-DA の共重合比率(mol%)が高いほど減少した。その他のポリイミドではこのような変化が見られなかったことから、表面濡れ性の制御に二重結合が関与している可能性が示唆される。

そこで、3,4'-ODPA/Oreoyl-DA ホモポリイミド/ジクロロメタン溶液に紫外線を照射し、洗浄することによって得られた IPA 可溶成分及び不溶成分を、それぞれ <sup>1</sup>H NMR 測定したところ、Figure 4 に示すような結果が得られ、IPA 可溶成分で芳香族ピークの減少が確認された。この結果から、ポリイミド中に導入した脂肪族性疎水基が、紫外線照射後の IPA 洗浄によって分解残渣として取り除かれ、表面の親水化が進行したと考えられる。



**Figure 3.** UV irradiation energy dependence of water contact angles of polyimides based on 3,4'-ODPA/Oreoyl-DA or Stearoyl-DA/DDE after IPA rinse

**Figure 4.** NMR spectra of decomposition experiments

紫外線照射前後の表面分析 (ATR, XPS) の結果を Figure 5 にまとめた。Figure 5(a) の ATR スペクトルから、紫外線照射により、-OH の伸縮振動と考えられるブロードな吸収 (3300 cm<sup>-1</sup> 付近) の出現が確認された。また、Figure 5(b) に XPS wide scan (取出し角 45 deg) における表面元素分析の結果を示した。narrow scan (Carbon 1s) スペクトルから、Oreoyl-DA 100 mol%ポリイミドに対する、紫外線照射後の IPA 洗浄によって薄膜表面のカルボン酸(C=O; 289 eV)やアルコール(C-O; 286 eV)などの親水基が増加していることが確認された。XPS 分析結果から、薄膜表面が紫外線照射によって疎水性から親水性へ変化し、表面親水化は Oreoyl-DA 含有ポリイミドで顕著であるという推測が支持される。Figure 5(c)には、Oreoyl-DA 100 mol%ポリイミド溶液の紫外線照射 IPA 可溶成分の GC-MS 測定結果 (TIC)及び主要なピークから推定した分解化合物を示した。Figure 5(c)によると、アルコールやカルボン酸の他に芳香族系の親水性化合物が分解物として検出されており、この結果は Figure 4 の NMR スペクトルとも一致している。すなわち、紫外線を照射したポリイミド薄膜表面ではエステル結合部の光フリーズ転移反応や二重結合部の光酸化反応などの光反応が起こっており、表面の極性が疎水性から親水性へと変化することで、濡れ性制御が可能となると考えられる。

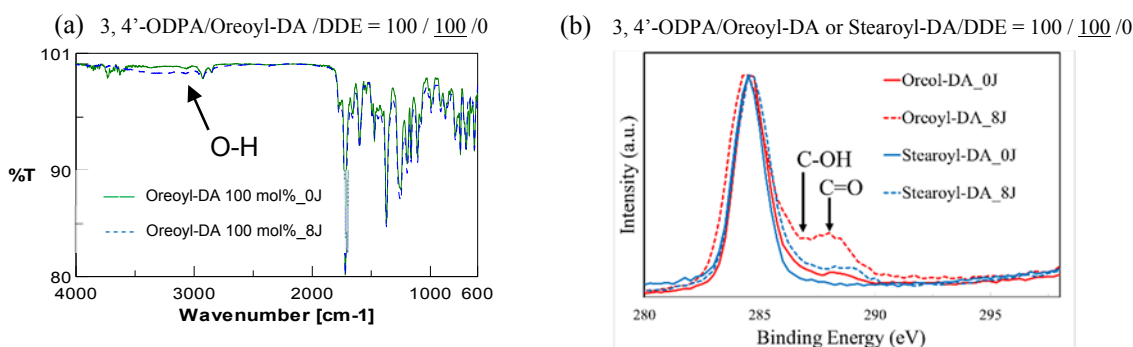


Figure 5. Surface analysis (a) ATR spectra, (b) Narrow scan ( $C_{1s}$ ) of XPS

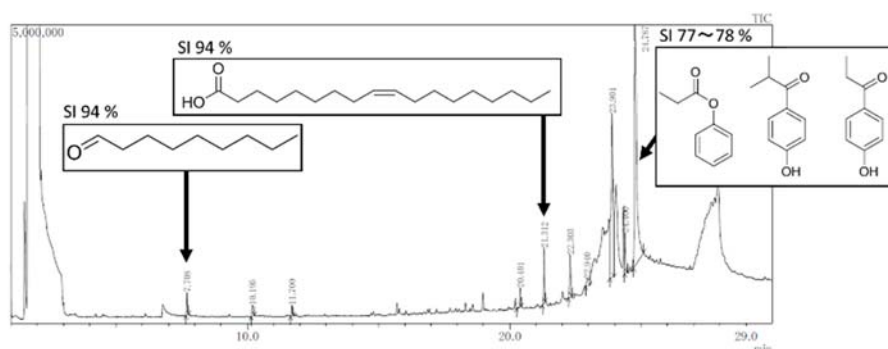


Figure 6. GC-MS spectra of the soluble component after UV irradiation of IPA

#### 4. 結論

不飽和脂肪酸及び飽和脂肪酸を側鎖に有する新規機能性ポリイミドの合成に成功した。これらを導入した共重合ポリイミドは、種々の基礎物性評価に基づき、十分な物理的・化学的耐熱性、及び良好な成膜性を有することを確認した。Oreoyl-DA 含有ポリイミドにおいて、薄膜への紫外線 (254 nm) 照射により、照射エネルギーに応じた接触角の低下が確認された。ATR, XPS, GC-MS による表面分析により、紫外線照射によってポリイミド表面の二重結合やエステル結合が分解し、水酸基やカルボキシル基などの親水基が生成していることが考えられる。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

GC-MS 測定のご指導を戴きました久留米リサーチパーク研究開発部・権藤和修様、XPS 測定のご指導を頂きました九州大学先導物質化学研究所・高原淳先生、檜垣勇次先生に深く感謝します (物質・デバイス領域共同研究拠点・施設利用；九州大学カーボンニュートラルエネルギー国際研究所)。3,4'-ODPA をご提供いただいた上海市合成技術研究所に感謝致します。

#### 6. 参考論文

- 1) Y. Tsuda, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **Vol. 26**, 345 (2013).
- 2) 「紫外線照射による表面濡れ性の制御が可能な長鎖アルキル基を有する可溶性ポリイミド」, *高分子論文集*, **68** 巻, pp. 24-32 (2011)