

ジアゾナフトキノンを含有した紫外線照射濡れ性制御ポリイミド

久留米高専・久留米高専専攻科 津田祐輔・古賀達也

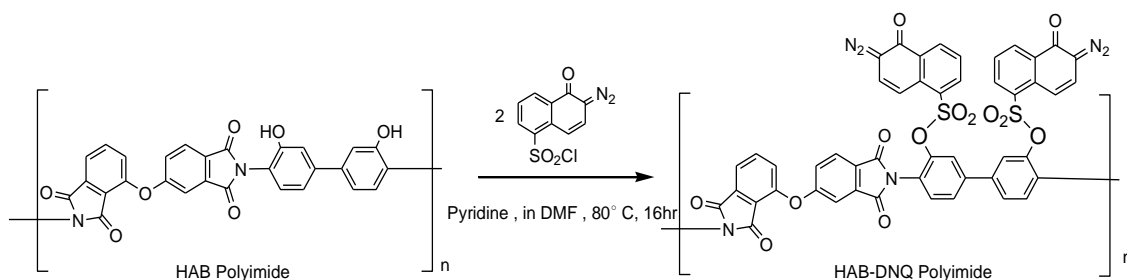
Abstract: The novel polyimides containing diazonaphthoquinone (DNQ) were synthesized by polymer reaction from soluble polyimide having phenolic hydroxyl group with 1,2-naphthoquinone-2-diazo-5-sulfonyl chloride. To prevent the thermal decomposition (100 ~125 °C) of DNQ component, the low temperature film formation process was developed (50 →70 °C). The surface wettability of above polyimide film can be controlled from hydrophobicity to hydrophilicity by UV light (λ max: 365 nm) irradiation due to photoreaction of DNQ. This wettability changes were accomplished by a short time (100 s, 170 mW/cm²) UV irradiation.

1. 諸言

本研究室ではポリイミドに光反応性基を導入し、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¹⁾。それらはプリンテッドエレクトロニクス分野への応用を目的としており、電子部品の生産等に応用可能な技術である。今までに様々な光反応性基を導入したポリイミドを導入していたが、最近では、高エネルギーな 254 nm ではなく、比較的低エネルギーである 365 nm の光で制御可能な t-Boc 基や o-Nitrobenzyl 基の導入を検討している。そこで、本研究では、フォトレジストの分野で用いられる Diazonaphthoquinone (DNQ) に着目した。DNQ は 365 nm の光もしくは熱によってケテンを経由し、カルボン酸を発現させる。本研究ではポリイミドに高分子反応を利用して DNQ を導入し、より簡便な合成で紫外線照射濡れ性制御ポリイミドを作製した。更に、トリフルオロメチル基や長鎖アルキル基を持つジアミンモノマーを使用し、より高感度な濡れ性変化を目指した。

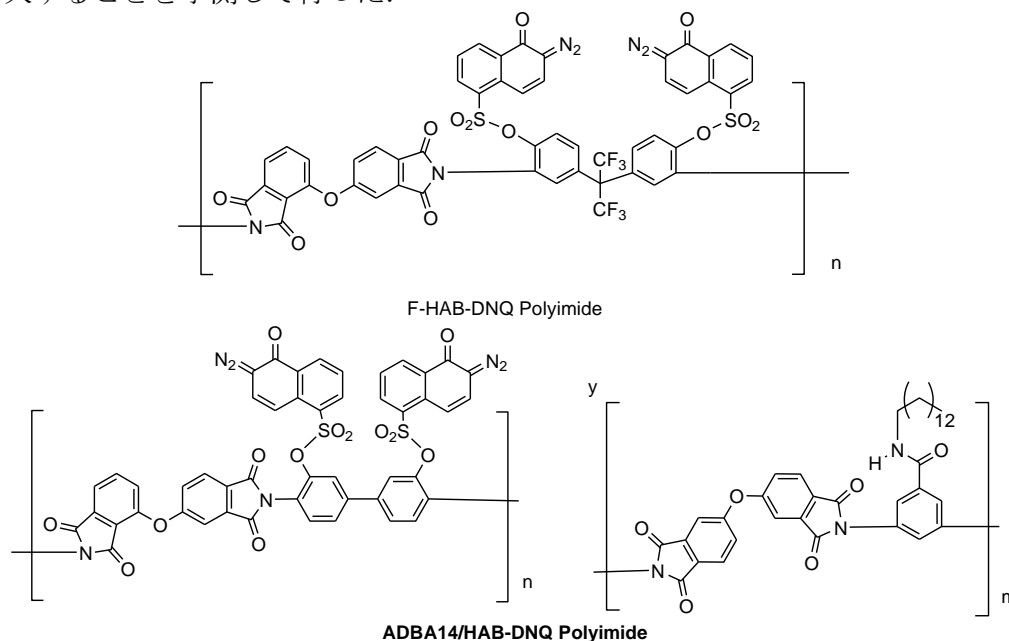
2. 実験

テトラカルボン酸二無水物の 3,4'-ODPA と二つのヒドロキシ基を有するジアミンの HAB から NMP 可溶の HAB ポリイミドを合成した。この HAB ポリイミドをアルゴン雰囲気下で DMF に溶解させ、DNQ のスルホン酸塩化物とピリジンを加えることで、HAB ユニットに二つの DNQ 部を持つ HAB-DNQ ポリイミドを高分子反応で合成した。



Scheme 1. Synthesis of HAB-DNQ polyimide.

また、HAB と類似構造体であり、トリフルオロメチル基を有する F-HAB を使用して同様の実験を行った。これはトリフルオロメチル基の効果により、表面の疎水性が向上し、濡れ性変化量が増大することを予測して行った。更に、長鎖アルキル基を持つ ADBA-14 と HAB を共重合させ、得られたコポリマーに DNQ を導入する実験を行った。F-HAB と同様に長鎖アルキル基の効果により、表面の疎水性が向上し、濡れ性変化量が増大することを予測して行った。



Scheme 2. Structure of F-HAB-DNQ polyimide and copolymer of HAB and ADBA-14

合成したポリイミドについて基礎物性評価として、分子量測定 (SEC), 熱重量減少温度測定 (TGA), ガラス転移温度測定 (DSC)を行った。また、ドロップキャスト法によりフィルム化した後、紫外線(365 nm)を 0, 5, 10, 15, 20 J の照射強度になるように照射し、対水接触角測定を行った。

3. 結果と考察

基礎物性評価の結果を以下に示した (Table 1, Table 2) . DNQ 含有ポリイミドは 10% 重量減少温度(Td₁₀)が 300 °C 以上, ガラス転移温度 (T_g)が 200 °C 近く、一般的なポリイミドに比べて低い、使用可能な耐熱性、適切な分子量と成膜性を有していた。

Table 1. Basic properties of polyimides before polymer reaction

Polyimide	Molecular Weight ^a			Td ₁₀ ^b		T _g ^c
	Mn	Mw	Mw/Mn	°C(in Air)	°C(under N ₂)	°C(under N ₂)
HAB PI	22,900	59,400	2.6	335	364	269
F-HAB PI	11,700	28,200	2.4	341	355	151
HAB/ADBA14 (50/50) PI	17,700	73,100	3.1	375	398	235
ADBA14	6,500	9,900	1.5	431	414	198

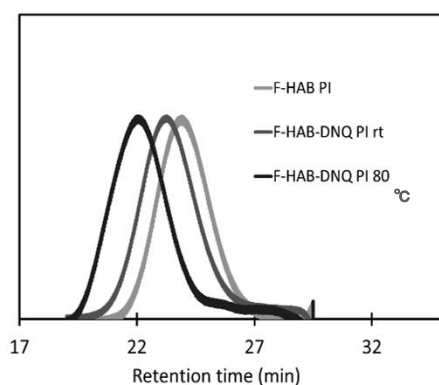
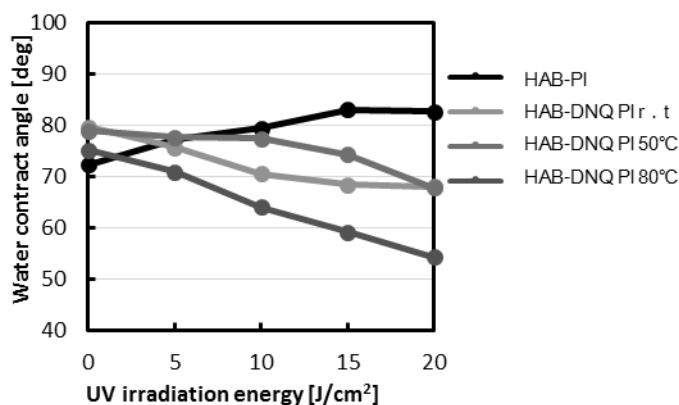
^a Determined by SEC in NMP containing 10mM LiBr calibrated with a series of polystyrenes as a standard at 40°C. ^b 10% weight loss temperature measured by TGA at a heating rate of 10°C/min. ^c Measured by DSC at a heating rate of 20°C/min.

Table 2. Basic properties of polyimides after polymer reaction

Polyimide (reaction condition)	Molecular Weight ^a			Td ₁₀ ^b		Tg ^c
	Mn	Mw	Mw/Mn	°C(in Air)	°C(under N ₂)	°C(under N ₂)
HAB-DNQ PI (80 °C 16 h)	19,200	69,100	2.6	315	344	200
F-HAB-DNQ (PI 80 °C 16 h)	54,500	112,600	2.1	369	430	161
HAB/ADBA14 (50/50) PI (80 °C 16 h)	13,300	34,600	3.1	424	455	178

^a Determined by SEC in NMP containing 10mM LiBr calibrated with a series of polystyrenes as a standard at 40°C. ^b 10% weight loss temperature measured by TGA at a heating rate of 10°C/min. ^c Measured by DSC at a heating rate of 20°C/min.

DNQ の反応率を ¹HNMR, IR (ATR) などて算出を試みたが、いずれも適切な値は得られなかった。そこで、SEC 測定より高分子反応後で分子量が増大していることが分かったため、その増大が DNQ の付加によるものと推測し、反応率を考察した。HAB ポリイミドに対する高分子反応の SEC 溶出曲線を以下に示す (Figure 1)。その結果、反応温度や反応時間が増大すると分子量も増大することが SEC より判明し、高分子反応の最適条件を DNQ がより高い反応率で付加したと考えられる 80 °C /16 h とし、本研究を進めた。更に、各ポリイミドで紫外線照射による対水接触角の変化を調べた所、高分子反応率が向上したと推測される反応条件で得られたポリイミドほど濡れ性変化が大きくなるという結果が得られた (Figure 2)。

**Figure 1.** SEC elution curve of F-HAB-DNQ polyimide.**Figure 2.** UV irradiation energy dependence of water contact angle of HAB-DNQ polyimide.

通常 DNQ の熱分解温度は 130 °C 前後とされるが、HAB-DNQ PI の DNQ 部は 100 °C 程度の加熱で分解することが成膜過程前後の ATR 測定により確認された。文献では一部の DNQ 化合物で 100 °C での分解が報告されている²⁾。そのため、従来行ってきた成膜過程を改良し、100 °C 以下で成膜を行う方法を検討した。その結果、真空乾燥機中で緩やかに温度を上昇させ、時間をかけて成膜する方法 (50 °C, 2 h → 70 °C, 2 h) を見出した。成膜後も DNQ の残存が確認され、従来の成膜法では接触角測定において観測されなかった紫外線照射による濡れ性変化が確認された。

HAB PI, F-HAB PI について、それぞれ DNQ 導入前後の接触角変化を示した(Figure 3). HAB-DNQ PI の接触角は 20 J (100 s) の紫外線照射で 20.9 ° の低下が認められた. 一方, F-HAB-DNQ PI は初期接触角及び紫外線照射後の接触角共に HAB-DNQ PI と比較し 15 ° 程度上昇した. これは F-HAB-DNQ PI が有する撥水性の高いトリフルオロメチル基の影響と考えられる. HAB と ADBA14 との共重合体について、紫外線照射前後の接触角変化を示した(Figure 4). HAB-DNQ PI の 20.9 ° の変化に対して ADBA14 と HAB を 50 mol% : 50mol% で共重合させたポリイミド[ADBA-14/HAB-DNQ (50/50)] は 32.3° の変化があった. これは ADBA14 の長鎖アルキル基の効果によって初期接触角が増大したためだと考えられる.

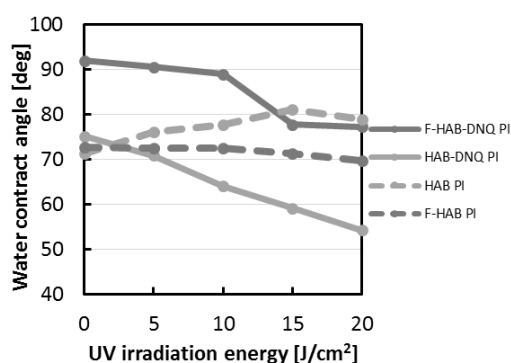


Figure 3. UV irradiation energy dependence of water contact angle of HAB PI and F-HAB PI

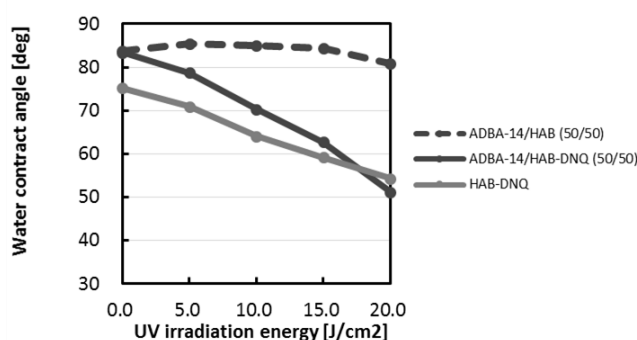


Figure 4. UV irradiation energy dependence of water contact angle of HAB PI and HAB/ADBA14 (50/50) PI

4. 結論

本研究では、DNQ を含有した紫外線照射濡れ性制御ポリイミドの合成を高分子反応により行った. 反応率は NMR などの直接的な算出は困難であったが、SEC から反応の進行を推測し、反応条件の最適化を行った. 新規ポリイミドは、種々の基礎物性評価により、十分な耐熱性を有することが確認された. また、DNQ の熱分解性により成膜過程の改善が要求されたが、新しい成膜方法である低温法 (50 °C, 2 h → 70 °C, 2 h) を見出した. 高分子反応条件や高分子構造を検討することで、20 J(100 s) の紫外線照射で 30 ° を超える接触角変化が得られた. これは濡れ性制御ポリイミドとして十分な変化量であり、従来の本研究室で行われてきた酸発生剤を使わない光反応性基導入ポリイミド (λ max : 365 nm) のなかで最も優れた値となった.

5. 参考論文

- 1) Y. Tsuda, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **30**, pp, 217-224 (2017).
- 2) J. Yu, N. Xu, Z. Liu and L. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, pp, 2591-2596 (2012).
- 3) Y. Ishida, Y. Kawabe and A. Kamwiyama, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **28**, pp, 201-205 (2015).