

# 脂環式交互共重合ポリイミドの合成と物性

東京大学生産技術研究所

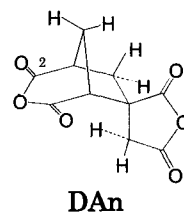
工藤一秋

## 要旨

2つの酸無水物部位の反応性が大きく異なる非対称スピロ脂環式二酸無水物を見出した。これを用いることで、2種のジアミンとの間で交互共重合ならびにランダム共重合ポリイミドを one pot で容易に作り分けることが可能であり、得られた構造異性体ポリイミド間で種々の物性に違いが観察された。

脂環式ポリイミド (PI) は、透明性、高溶解性、低誘電率といった特性をもち、それらを生かした電子材料・光学材料への応用が期待される。また、適切な機能性モノマーを用いることにより、脂環式 PI の機能化が可能となる。一方、高分子材料分野においては、望みの物性を得るためにしばしば共重合が用いられる。共重合 PI (coPI) についてみると、同じモノマー組成であっても主鎖中の配列の違いによりランダム、ブロック、交互など互いに一次構造の異なる異性体が存在する。一般に高分子の物性はその構造と相関があることから、共重合体においては一次構造の違いが物性の違いに反映されることが期待でき、同じ出発物質から望みの物性をもつ PI が作り分けられるものと期待される。しかしながら、そのような coPI 構造異性体間の構造-物性相関についてはほとんど知見がない。

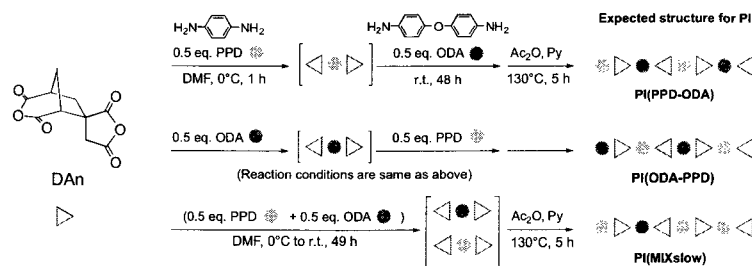
当研究室で見出されたスピロ脂環式非対称酸無水物 DAn は、その二つの酸無水物部位に大きな反応性の違いがあり、芳香族アミンの攻撃が2位のカルボニル基に対して95%以上の選択性で起こるという特徴をもつ。この特異な反応性を利用することで、2種の芳香族ジアミンとの間で交互ならびにランダム coPI をワンポットで容易に作り分



けることができると考えられる[1]。重付加・重縮合において非対称モノマー中の二官能基間の反応性差を利用して主鎖中に配列秩序構造をもったポリマーを one pot 合成する方法はこれまでに多く知られているものの、それらのほとんどすべては非対称の二官能性求核剤を用いたもので、この例のように二官能性求電子剤を用いるものは、唯一上田らによる非対称ジイソシアナートを用いたポリウレタンないしはポリ(ウレタン-ウレア)合成[2]の報告があるのみで、ポリイミドの例はない。

最初に p-フェニレンジアミン (PPD) ならびに 4,4'-オキシジアニリン (ODA) の2種の芳香族ジアミンを用いて coPI 構造異性体の作り分けを検討した。反応温度、ならびに基質の添加順序を変えて4通りの coPI を合成した (Figure 1)。反応中間体である共重合ポリアミド酸 (coPAA) の  $^1\text{H}$  NMR の比較により、意図した構造をもつポリマーの作り分けができていたことが確認された (Figure 2)。

a) Slow addition method



b) One portion method



Figure 1. Synthesis of constitutionally isomeric coPIs

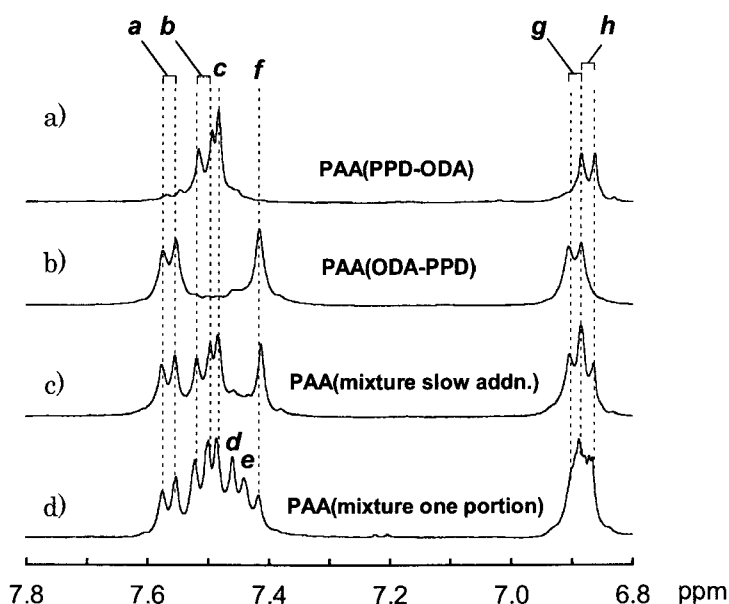
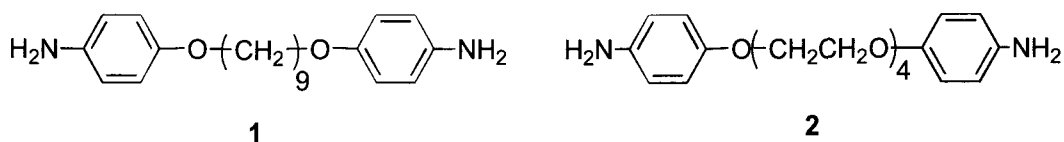


Figure 2. Part of  $^1\text{H-NMR}$  spectra of coPAAs

すなわち、添加順を変えて2種のジアミン0.5当量ずつをDAnにゆっくりと加えてPAAを合成した場合には、得られた2種のPAAのスペクトルには相補性が観察された (Figure 2a, 2b)。これは、主鎖中のDAnの向きは頭-頭 (尾-尾) 型でジアミンの位置が互いに異なる2種の交互共重合体が得られたためと考えられる。一方で、ジアミンの混合物をDAnにゆっくりと加えて得られたPAAのスペクトルは、先の2種のPAAのスペクトルの重ね合わせとなった (Figure 2c)。これはDAnの頭-頭型は保たれつつジアミンの位置がランダムとなったものと考えられると説明できる。さらに、ジアミンの混合物に対して一度にDAnを加えてできたPAAのスペクトルにはslow addition法で得られたPAAにはないピークが観察され (Figure 2d)、これは、頭-尾型の結合が生じ、全体としてランダムな配列になったためと解釈される。このようにして得られた4種のcoPIについて、ガラス転移温度を比較したところ、交互共重合体よりもランダム

体の方が 15 ないし 30 度程度高いことが分かった。これまでに知られている同様な異性体間の熱物性の比較では、秩序構造をもつものとそうでないもので差がない例がほとんどであり、差がある場合には構造秩序のある構造異性体の方が、結晶性に由来する高い熱安定性を示す。ただしそれはすべて、主鎖秩序構造が高い異性体には結晶性が発現するためである。一方で、我々の coPI はキラル化合物である DAn のラセミ体をモノマーとして用いており、このため主鎖配列に秩序性があるものでも結晶性はない。このような非晶性のポリマーで主鎖中のモノマー配列の違いによって優位なガラス転移温度の差が観察されたことは興味深い。

次に、機能性のジアミンを用いて主鎖構造の違いが PI の構造に大きく影響を及ぼすような系を探索した。主鎖中のモノマー配列の違いが物性に大きな影響を及ぼすためには、よりサイズの小さな系が有効と考え、疎水性、親水性の 2 種のジアミン **1** および **2** を用いて両親媒性の coPI を合成し、その水中での会合挙動の違いを検討することとした。



先の方法に従って、交互 coPI とランダム coPI を作り分けた。それぞれの DMF 溶液を調製し、水に対して透析をおこなって溶媒を置換することでナノサイズの分子集合体を得た。0.2 g/L の溶液の動的光散乱の測定結果を Figure 3 に示す。

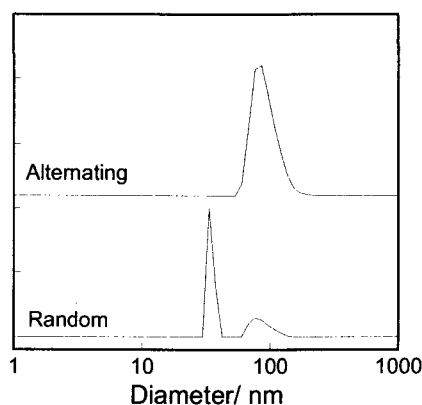


Figure 3. DLS profile of amphiphilic copolyimides

交互 coPI が 85 nm 程度のサイズの集合体のみを形成しているのに対して、ランダム coPI はそのサイズの集合体以外よりもむしろ 35 nm の集合体が多く生成することが分かった。これは、ランダム coPI では分子鎖中に疎水性ジアミン **1** 由来のユニットが連続して存在する部分があり、透析の過程で coPI の溶解性が低下していく際に、そのよ

うな部分が分子内で会合を起こしてコンパクトな集合体を形成しうののに対して、交互 coPI ではそのようなことはなく、疎水性部位の会合がもっぱら分子間でおこるためと解釈された。他にも、種々の両親媒性の交互共重合体を合成して、その水中での集合体形成挙動を検討し、1) 交互 coPIの方がランダム coPIよりもサイズの大きな集合体を形成すること、2) 疎水部分の分子サイズが大きくなるにつれて、集合体のサイズは小さくなる傾向にあること、3) ミセル様の分子集合体のほかに、分子構造によってはベシクル様の構造体も与えること、などが見出された。

ペンタセンを半導体とする有機トランジスタでは、ゲート電極とそれに接するゲート絶縁膜の界面、ならびにゲート絶縁膜とペンタセンの界面がトランジスタ特性に大きな影響を与えることが知られている。ゲート電極上に作製した SAM 膜をゲート絶縁膜として用いると、ペンタセンとの界面がより疎水的になり、結果としてペンタセンの結晶成長を促してトランジスタに大きな移動度が観察されることが知られているが、SAM 膜は低分子化合物を基板の上に数層重ねただけのものであるため、トランジスタの動作環境下では安定とはいえない、また、その作製プロセスは装置・時間の点で問題がある。塗布プロセスで作製できて熱的に安定なポリイミドで SAM と同様の効果を得ることができれば有用である。上に述べたように、界面の関わる性質に coPI の分子構造の差異が大きく影響を及ぼすことがわかったので、次にこれを有機トランジスタ用のゲート絶縁膜として用いた場合の効果について検証した。ジアミンのひとつに疎水鎖をもつ 3,5-ジアミノ安息香酸ノニルエステルを選び、これと ODA を用いて DAn との間で交互ならびにランダム coPI を作製した。それぞれ、ITO 電極上に coPI の薄膜を作製して、その上にペンタセンを、ついでソース、ドレイン電極として金を蒸着してトップコンタクト型の OTFT を得て、その I-V 特性を調べた。その結果、交互 coPI においてランダム coPI を用いたときの約 2 倍の移動度が観察された (Figure 4)。

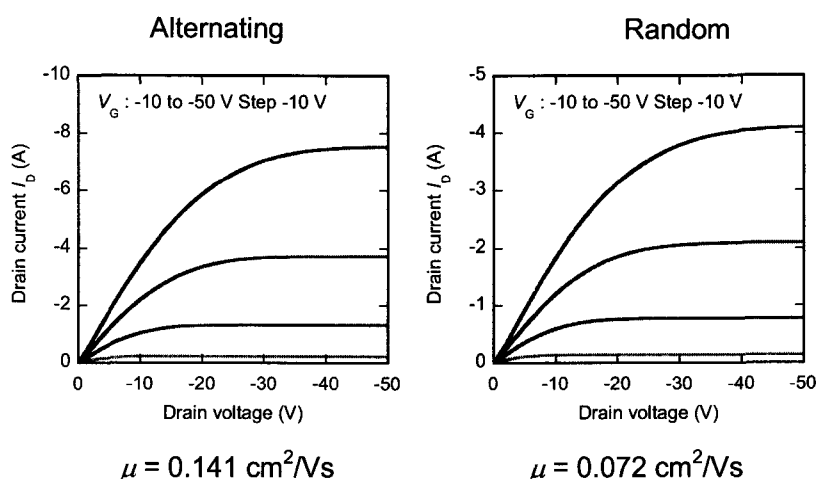


Figure 4. I-V curve for OTFT using coPIs as gate dielectrics.

ペンタセン蒸着前後の素子の顕微鏡観察の結果より、スピコートした coPI 膜のモルホロ

ジーが異なっており、交互 coPI のフィルムと比較してランダム coPI フィルムには不均一性が観察され、また、ペンタセンのグレインの大きさも、交互 coPI の方が大きいことがわかった。このように、交互共重合体を用いることによって界面の性質を改善でき、有機トランジスタの特性の向上につなげられることを明らかにした。

このほかにも、蛍光性とホール輸送性をもつジアミンである、9,10-ビス(4-アミノフェニル)アントラセンとスペーサージアミンを用いた coPI において、交互体の方が固体状態でより大きな発光性を示すことを見出した。一般に、固体状態で発光性を示すポリマー材料を得るにはクロモフォア間でのエネルギー移動による消光を抑制するためにクロモフォアの分率を低く抑える必要がある。これに対し、上記のように有機 EL 材料におけるキャリア輸送を兼ねるようなクロモフォアでは、分率の低減はキャリア濃度の低下すなわち発光効率の低下につながるため好ましくない。そこで、ポリマー鎖にスペーサージアミンを導入して coPI を合成し、その発光挙動を調べた。まず、希薄溶液中では、交互 coPI がランダム coPI よりも発光効率が高いことを確認した。これは、交互 coPI 分子鎖中にはクロモフォアジアミンが隣接したユニットが存在せず、その分子構造が分子内消光を有効に妨げているためと考へてられる。興味深いことに、その理由は必ずしも明らかではないが、希薄溶液と比較して分子間距離がはるかに小さいフィルム状態においても交互 coPI の方が有意に高い発光効率を示した。

以上のように、いくつかの系で交互 coPI とランダム coPI との間で大きな物性の差を見出し、脂環式 PI の構造—物性相関についての新しい知見を得ることができた。一般に機能性ジアミンの合成は機能性二酸無水物の合成よりもはるかに容易であり、このため、DAn もしくはその類縁体を用いてさらなる機能性交互 coPI を開発できるものと期待される。

#### 参考文献

- [1] J. Li, J. Kato, K. Kudo, S. Shiraishi, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 2289.
- [2] a) A. Nishio, A. Mochizuki, J. Sugiyama, K. Takeuchi, M. Asai, K. Yonetake, M. Ueda, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 416. b) A. Nishio, A. Mochizuki, J. Sugiyama, K. Takeuchi, M. Asai, K. Yonetake, M. Ueda, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 2106.
- [3] K. Kudo, T. Yoshizawa, T. Hamada, J. Li, S. Sakamoto, S. Shiraishi, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 1430.
- [4] T. Hamada, K. Kudo, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 1285.