

紫外線照射による表面濡れ性の制御が可能な 長鎖アルキル基含有ポリイミド

津田祐輔

久留米高専生物応用化学科 tsuda@kurume-nct.ac.jp

Surface Wettability Controllable Polyimides Bearing Long-chain Alkyl Groups by UV Light Irradiation

Abstract:

The soluble polyimides were synthesized from the several types of diamine monomers having two or three long-chain alkyl groups (carbon number: 8-12), aromatic tetracarboxylic dianhydrides such as DSDA, and DDE as a diamine co-monomer. The thin films of obtained polyimides were irradiated by UV light (λ_{max} ; 254 nm), and the contact angles for the water decreased from near 100° (hydrophobicity) to near 20° (hydrophilicity) in proportion to irradiated UV light energy. From the result of contact angle measurements and the result of surface analysis such as ATR, XPS and AFM, 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. Thus, the surface wettability of polyimides bearing long-chain alkyl groups can be controlled by UV light irradiation, and these methods are expected to be applied in the field of printable electronics.

1. 諸言

ポリイミドは耐熱性、機械的強度、電気的特性等に優れた機能性高分子であり、液晶ディスプレイにおける液晶配向膜、半導体用の層間絶縁膜などに例示される様に、近年も広範な分野で研究が進められている。本研究室においては長鎖アルキル基を含有する芳香族ジアミンを合成し、これらをポリイミドのモノマーとして用いることで長鎖アルキル基を側鎖に導入した可溶性ポリイミドを系統的に研究している¹⁾⁻³⁾。また、これらのポリイミドの新規な応用分野としてプリンタブルエレクトロニクスが挙げられ、紫外線照射前後のポリイミド表面の濡れ性変化を利用した有機半導体のパターンニングなどが例示される。本小論では長鎖アルキル基を複数個有する各種のポリイミドの合成と紫外線照射による濡れ性変化に関して、これまでに得られた結果をまとめた。

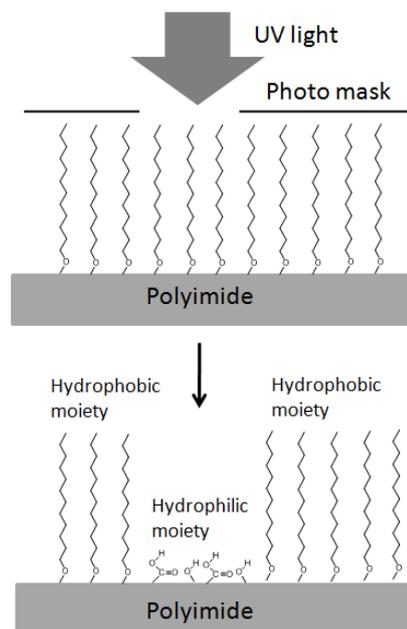


Figure 1. Conceptual scheme of wettability control of the polyimide surface by UV irradiation.

2. 実験

長鎖アルキル基を有する各種の芳香族ジアミンの合成に関しては既報を参照されたい¹⁾³⁾. ポリイミドの合成例を Figure 2 に示す. テトラカルボン酸二無水物として脂環式骨格を有する Cyclohexene-DA, スルホン基を有する DSDA, または屈曲型の 3,4'-ODPA を用い, 3C₁₀-PEPADA などの長鎖アルキル基を含有するジアミンと汎用な芳香族ジアミンである DDE を用い, 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行う 2 段階法によりポリイミドを得た. 分子量 (SEC, η_{inh}), 各種溶媒に対する溶解性, 熱重量分析 (TGA), ガラス転移温度測定 (DSC, TMA) などのポリマーの基礎物性を把握した. ガラス基板上にポリイミド薄膜を作成し, 紫外線 (254 nm, 2, 4, 6, 8 J) を照射し, 水に対する接触角の変化を測定し, ATR, XPS, AFM により表面分析を行った.

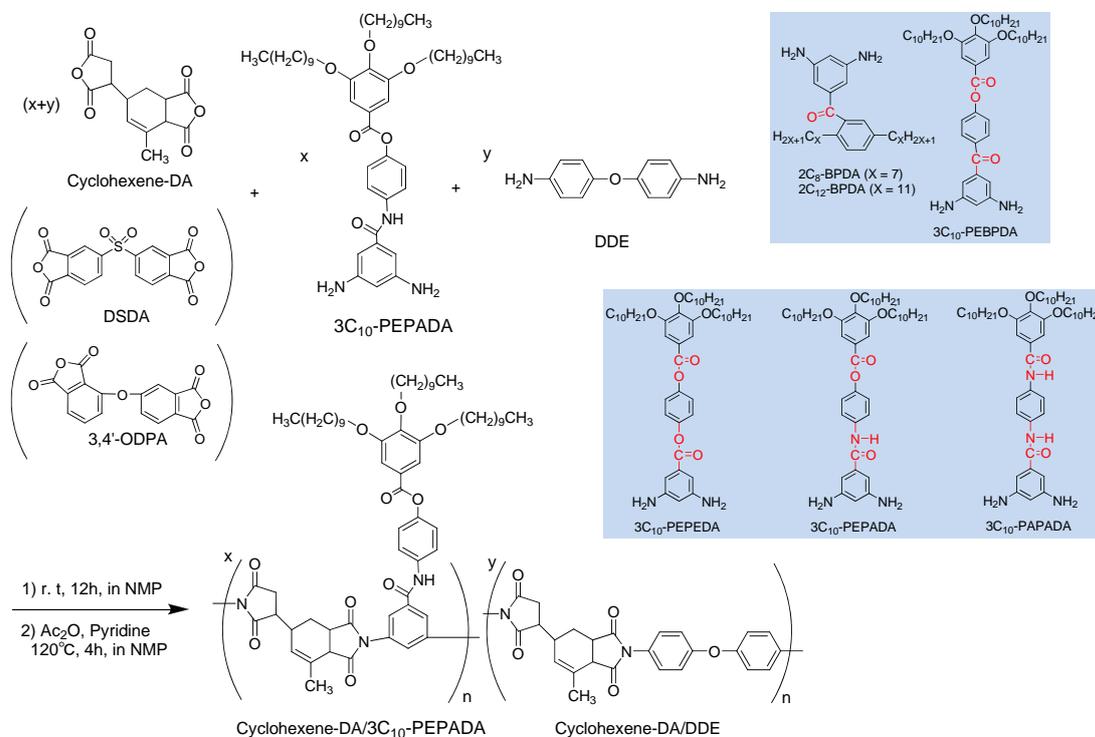


Figure 2. Synthesis of polyimides based on diamines bearing long-chain alkyl groups.

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 に示す. 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 2-3 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 (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大きく減少し, 最も変化が大きかった場合で, 接触角が 20° 近くまで親水性に変化した. 紫外線照射に

よって長鎖アルキル基含有ポリイミドに存在するエステル結合，ケトン基，エーテル結合などが切断され，水酸基，カルボキシル基などになり，ポリイミド表面が親水基になったという事が推測される。

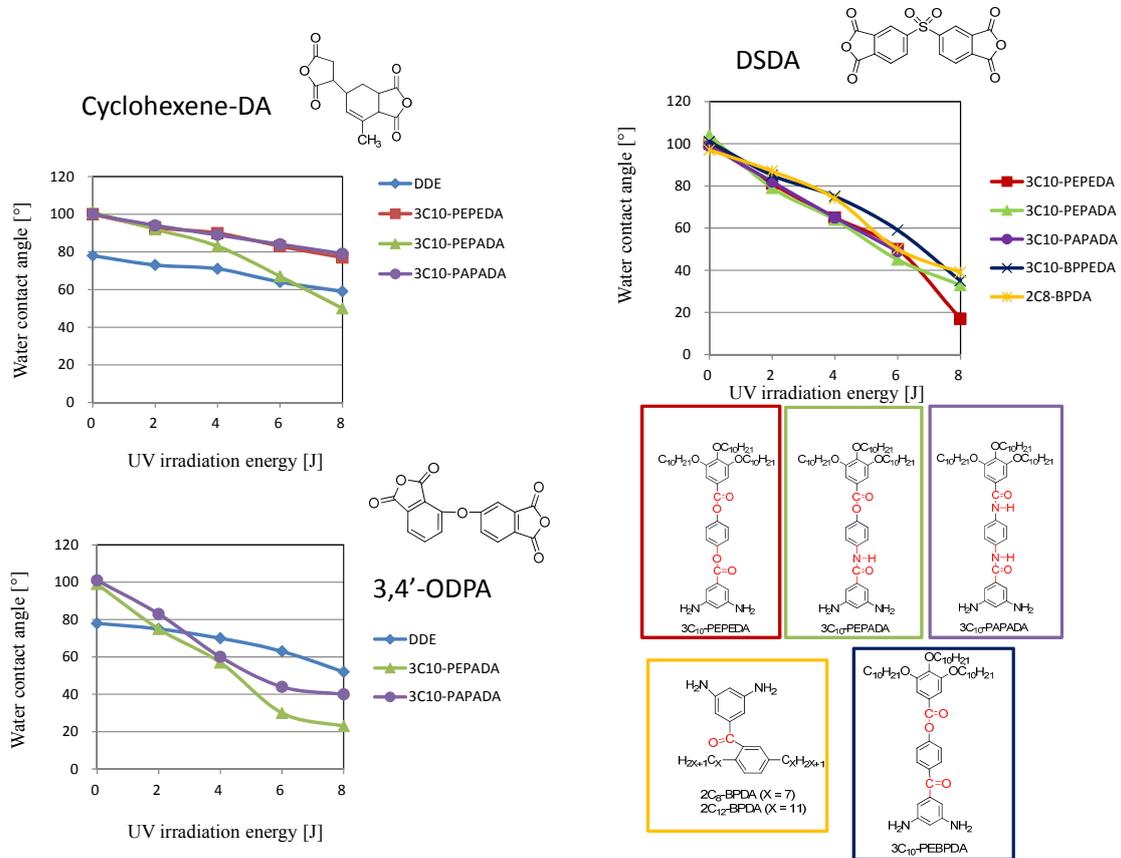


Figure 3. UV irradiation energy dependence of water contact angles of polyimide films.

紫外線照射前後のポリイミド薄膜の表面分析 (ATR, XPS, ATR) を 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, 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. ポリイミド表面の紫外線照射による疎水性から親水性への変化が支持される. XPS の wide scan において, 紫外線照射により C% は 15% 程度低下し, O% は 14% 程度増加し, 表面に OH 基, COOH 基などの親水基が増加していることが推測される. この現象を XPS の narrow scan から更に詳細に検討した. 即ち, C_{1s} の narrow scan を解析すると, 紫外線照射で明らかに C-O (C-OH など), C=O (COOH 基など) に基づくと考えられるケミカルシフトの増加が確認された. 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るが, 紫外線照射前後において, この凹凸に大きな差異は確認されなかった. 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事が推測される.

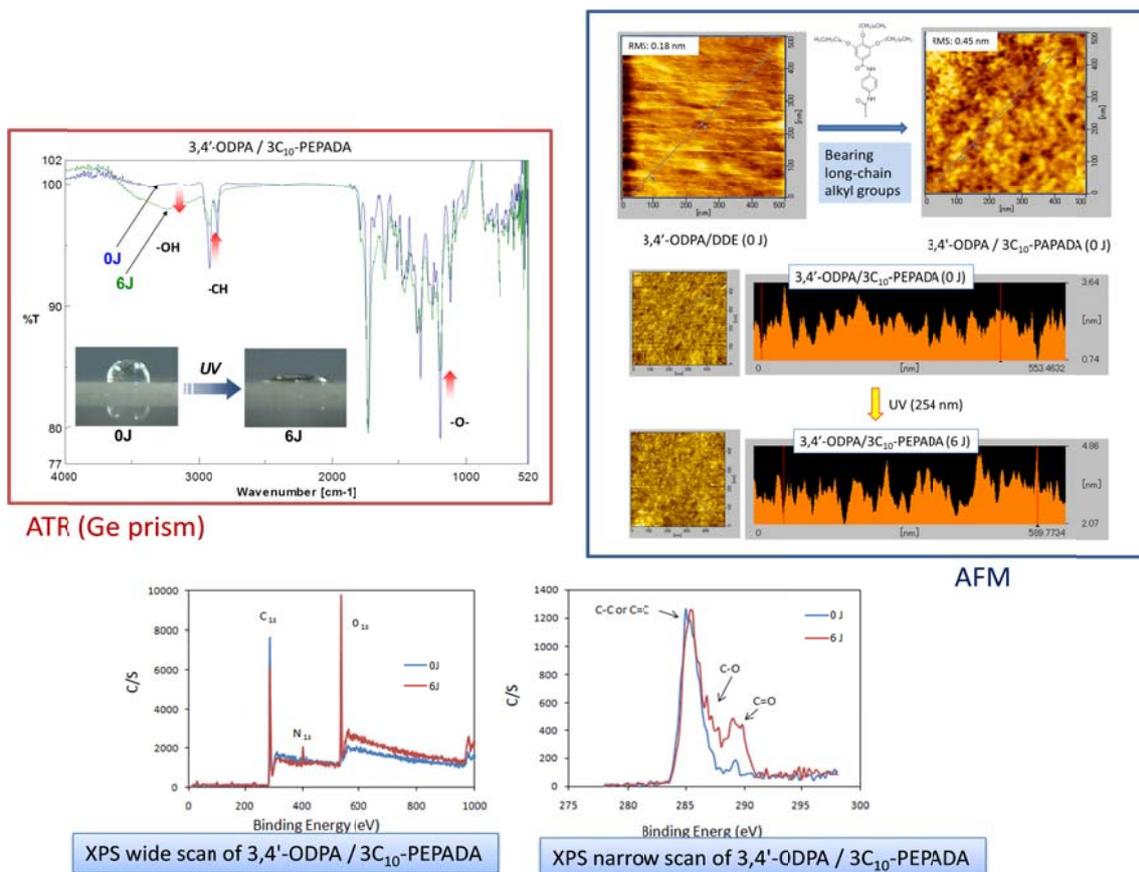


Figure 4. Surface analysis of polyimide films bearing long-chain alkyl groups

4. 結論

長鎖アルキル基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疎水性: 100° 付近から親水性: 20° 付近まで大きく低下することが判明した. 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. 表面では光フリース転位, 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こっ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, プリントブルエレクトロニクス分野での応用が期待される.

5. 参考論文

- 1) 津田祐輔, 「ポリイミドの高機能化と応用技術」, 第9節 ポリイミドの溶解性向上, サイエンス&テクノロジー, 2008, pp161-175.
- 2) Y. Tsuda, "Soluble Polyimides Based on Aromatic Diamines Bearing Long-Chain Alkyl Groups", in Polyimides and Other High Temperature Polymers: Synthesis, Characterization and Applications, Volume 5 Edited by K.L. Mittal, Koninklike Brill NV, Leiden, 2009.
- 3) Yusuke Tsuda, "Polyimides Bearing Long-Chain Alkyl Groups and Their Application for Liquid Crystal Alignment Layer and Printed Electronics" in INTECH Book, "Liquid Crystal Displays", 2011.