

# $\gamma$ -オリザノールに基づく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

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, Oryza-DA as a diamine monomer having a double bond and a bulky hydrophobic group, and DDE as a diamine co-monomer. The thin films of obtained polyimides were irradiated by UV light ( $\lambda_{\text{max}}$ ; 254 nm), and the contact angles for the water decreased from near 100° (hydrophobicity) to near 35° (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 groups on the polyimide surface decrease and the hydrophilic groups such as a hydroxyl group generate on their surface. And, it is speculated that aliphatic groups of the polyimide containing Oryza-DA is decomposed by UV light irradiation.

## 1. 諸言

本研究室では、プリントドエレクトロニクスへの応用を目的とし、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を系統的に研究している<sup>1)2)</sup>。最近ではポリイミド骨格中のジアミンに各種官能基を導入することで、ポリイミドの機能化を達成してきた。しかし、これまで検討してきたジアミンの合成には6-7段階の長いステップを要すると言う欠点があった。本研究では、合成経路短縮を目指し、また未検討の二重結合の効果を確認するため、二重結合や疎水性基を分子中に有する天然化合物( $\gamma$ -オリザノール)に着目し、ジアミン(Oryza-DA)を可能な限り短い2段階の反応で合成した。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を検討した。また、光分解機構を検討するため、ポリマー溶液の光分解実験も行った。

## 2. 実験

ジアミンモノマーのOryza-DAは $\gamma$ -オリザノールを出発原料として計2段階で合成した(Figure 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Oryza-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。

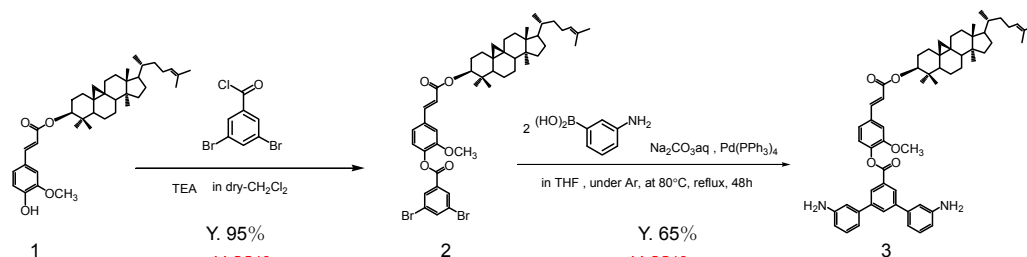
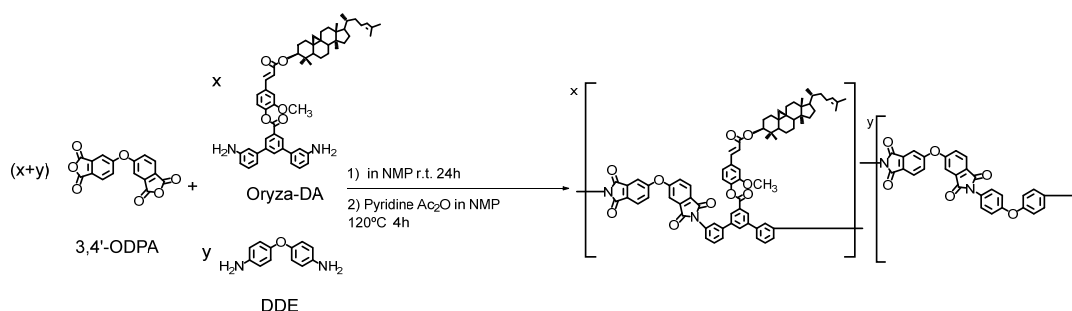


Figure 1. Synthesis of Oryza-DA as the diamine monomer.



**Figure 2.** Synthesis of polyimides based on 3, 4'-ODPA/Oryza-DA/DDE.

得られたポリイミドの分子量 (SEC), 熱重量分析 (TGA), ガラス転移温度測定 (DSC) などの基礎物性の評価を行った. ガラス基板上に薄膜を作製し, 紫外線 ( $\lambda_{\max}$ ; 254 nm, 2, 4, 6, 8 J) を照射した後, 水に対する接触角変化を測定し, 紫外線照射による表面濡れ性制御を検討した. ATR, XPS, AFM により表面分析を行った. 光分解実験としてポリイミド/ジクロロメタン溶液に紫外線照射を行い分解物の分析を実施した.

### 3. 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. 各共重合体は適切な分子量を有し成膜性が良好で, 電子材料として適切な高い耐熱性を有することを確認した.

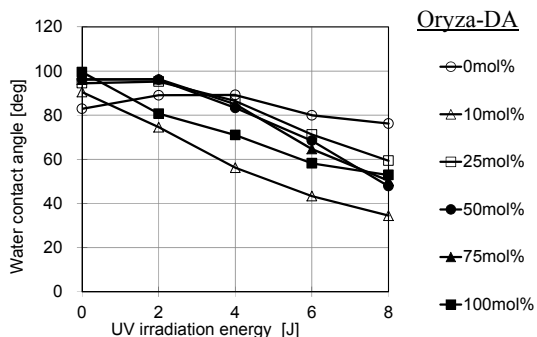
**Table 1.** Properties of polyimides based on 3, 4'-ODPA/Oryza-DA/DDE

Monomer			Polyimide					
Anhydride	Diamine		Molecular Weight <sup>a</sup>			Td <sub>10</sub> <sup>b</sup>		Tg <sup>c</sup>
mol%	mol%	mol%	Mn	Mw	Mw/Mn	°C (in Air)	°C (under N <sub>2</sub> )	°C (under N <sub>2</sub> )
3,4'-ODPA	Oryza-Diamine	DDE						
100	0	100	39100	75400	1.9	597	596	ND <sup>d</sup>
100	10	90	33900	78900	2.3	538	546	263
100	25	75	22700	51400	2.3	400	394	230
100	50	50	15900	46800	2.9	375	383	196
100	75	25	47600	186600	3.9	338	371	ND <sup>d</sup>
100	100	0	10100	33200	3.3	349	363	189

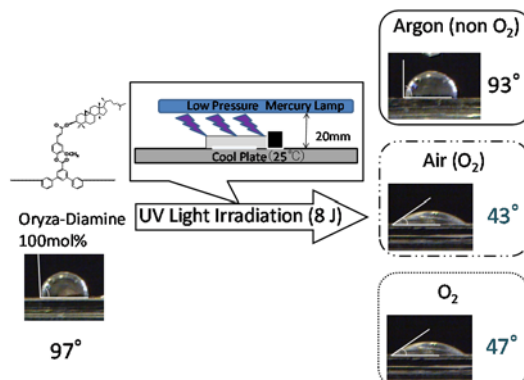
a) Determined by SEC in NMP containing 10mM LiBr calibrated with a series of polystyrenes as a standard at 40°C. b) 10% weight loss temperature measured by TGA at a heating rate of 10°C/min. c) Measured by DSC at a heating rate of 20°C/min. d) ND = Not Detectable

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. Oryza-DA 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嵩高い疎水基に起因するものと考えられる. ポリイミド薄膜表面に紫外線 ( $\lambda_{\max}$ ; 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, Oryza-DA の含有率が少ないほど大きくなる傾向にあり, 特に, 10mol% の Oryza-DA 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. この現象は, 本研究室では「密度効果」と呼んでおり, フィルム表面に存在する疎水基の密度が原因であると考えている<sup>3)</sup>. 即ち, 表面の疎水基密度が高いと紫外線照射後に親水基は生成するが, それでも多くの疎水基が存在し撥水性は保たれる. 一方で密度が小さいと存在する疎水基がほぼ切断され親水化が進行する. これらの結果から, 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。また、Figure 4 に示すように酸素非存在下で紫外線照射を行うと、酸素存在下では見られない接触角低下の抑制が認められた。つまり、紫外線照射時に存在する酸素が表面親水化機構に寄与している可能性が高いと考えられる。

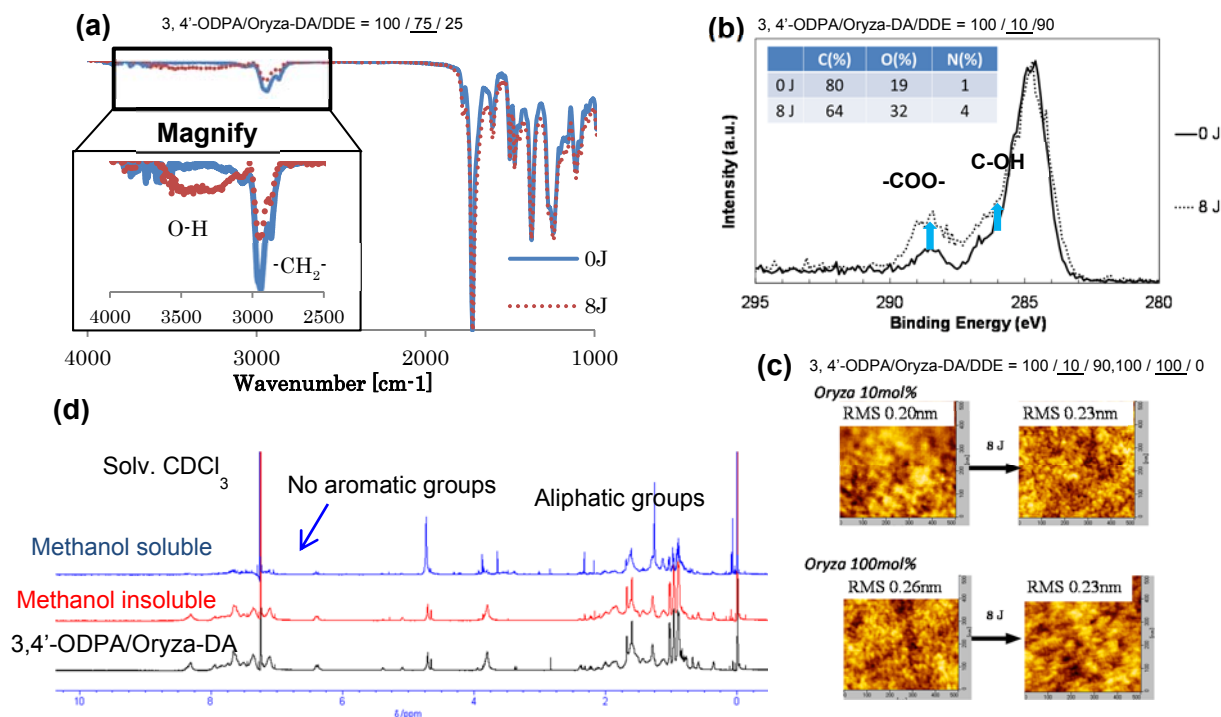


**Figure 3.** UV irradiation energy dependence of water contact angles of polyimides based on 3,4'-ODPA/Oryza-DA/DDE



**Figure 4.** Change of water contact angles by UV light irradiation under various atmospheres

紫外線照射前後のポリイミド薄膜の表面分析 (ATR, XPS, AFM) を Figure 5(a), (b) にまとめた。Figure 5(a)の ATR スペクトルにおいて、紫外線照射により、 $2950, 2850 \text{ cm}^{-1}$  の  $-\text{CH}_2-$  の伸縮振動の吸収が減少し、 $3300 \text{ cm}^{-1}$  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いる。また、XPS の wide scan (取出し角  $45 \text{ deg}$ ) における表面の元素分析結果を Figure 5(b)中に示した。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。加えて Figure 5(b)の narrow scan (Carbon 1s)のスペクトルから紫外線照射後に、カルボン酸 ( $\text{C}=\text{O}$ ;  $289 \text{ eV}$ )とアルコール( $\text{C}-\text{O}$ ;  $286 \text{ eV}$ )のピークが増加している。以上より、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たと言う推測が支持される。



**Figure 5.** Surface analysis (a) ATR spectra, (b) Narrow scan ( $\text{C}_{1s}$ ) of XPS, (c) Images of AFM. And (d) NMR spectra of decomposition experiments

Figure 5(c)の AFM (SFM) では、嵩高い疎水基を導入した場合、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た。しかし、表面粗さの指標となる RMS 値は紫外線照射後にほとんど変化せず、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。また、ポリイミドの光分解実験に於いては分解物の分析をメタノール可溶分とメタノール不溶分に分離した後、NMR を用いて解析を行なった。Figure 5(d)の NMR 測定結果から、ポリイミド中に導入した脂肪族の疎水基部分が紫外線照射後に分解残渣として存在することが判明した。しかし、構造が複雑すぎる上、分解物が少量であるためその分解物同定には至らなかった。今後、GC-MS などを用いて分解物の同定を検討する必要がある。以上の結果から、ポリイミド薄膜表面では疎水基部分の切断などの光反応が起こり、生成した不安定中間体（ラジカルなど）が空気中の酸素と結合することで表面に水酸基（OH 基）やカルボキシル基（COOH 基）が生成したことが推測される。

#### 4. 結論

Oryza-DA は天然物を利用しわずか 2 段階で合成することに成功した。これを導入した(共)重合ポリイミドの基礎物性は電子材料として問題なく使用できる範囲であることを確認した。Oryza-DA 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し、特に 10mol%Oryza-DA 共重合体において大きく接触角が減少した。ATR や XPS 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で脂肪族疎水基が減少し、水酸基などの親水基が生成している。また AFM より表面の微細な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。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、プリンテッドエレクトロニクスの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；九州大学先導物質化学研究所・高原研究室）。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). 3) Y. Tsuda and Y. Kawashima, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **Vol. 27**, pp. 161-166 (2014).