

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 19 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550251

研究課題名(和文) プリントブルエレクトロニクス用耐熱性高分子の機能化

研究課題名(英文) Development of functional polyimides for printable electronics

研究代表者

山下 俊 (Yamashita, Takashi)

東京理科大学・理工学部・准教授

研究者番号：70210416

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：ポリイミドに種々の添加剤を加えたフィルムに光照射すると、露光後現像することなく、発泡パターンニング、表面レリーフパターンニングができることを見出し、種々の材料を開発した。また添加剤の種類によってポジ型、ネガ型を制御できた。反応機構は添加剤の光反応に基づく系の硬化温度の変化に基づくことが分かった。さらに、これらのポリイミドの光反応に伴い、表面接触角が大きく変化させられることが分かった。とくにチオ基の導入が効果的であった。

研究成果の概要(英文)：Surface relief patterning of various polyimides containing additives was successfully performed by only photoirradiation, without development process. positive or negative tone can be controlled by the selection of the additives. Mechanism of the pattern formation is based on the Tg change of the polymer affected by the generation of an acid or a base in the photoirradiated area. Surface wettability of the polyimides was also controlled by photoirradiation. Those materials are used as the promising step for printable electronics fabrication.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：高分子機能材料 ポリイミド 表面レリーフ 濡れ性 発泡 光反応 プリントブルエレクトロニクス

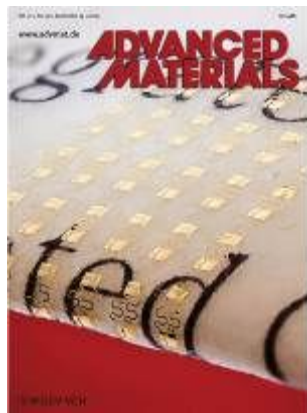
1. 研究開始当初の背景

次世代技術としてのフレキシブル・プリンタブル・エレクトロニクス材料

有機材料を主体とした有機エレクトロニクスは、フィルム基板上や曲面上にデバイスを作ることができるため、「薄型・軽量」、「フレキシブル」、「衝撃に強い」といった特徴を有し、次世代の新しいエレクトロニクスデバイスとして近年注目を集めている。

有機機能材料をインク化し印刷法を利用することで、用いる材料によって自在に機能素子(トランジスタ、メモリ、電極配線、電極回路、アンテナ、抵抗など)をフィルム上に形成できるので、今日の電子デバイスをさらに高性能化しデバイスの多様化を実現すると期待される。

印刷法を用いると、従来のような少品種大量生産を行うだけでなく、オン・デマンドに特徴あるデバイスを多品種少量生産することが可能になる。また、大規模設備や煩雑な工程が不要となり、エネルギー消費量と廃棄物の量を低減できるため、環境的にも優れている。

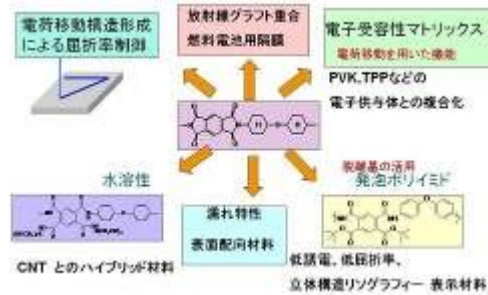


鍵となる印刷技術と現在の技術・材料の限界

プリンタブルエレクトロニクスを実現する印刷法として、種々の印刷技術の中でインクジェット技術が重要である。それはこれまでのリソグラフィーによる製造技術と比べて、材料利用効率が高く、低環境負荷プロセスとして活用できる他、版歪みが無いため、温度や湿度によって伸縮するフィルム基板への適用性が大きいこと、また、非接触であるため被印刷面を汚染しないといった特徴があるためである。

一般的なインクジェット法(ピエゾ方式)では、1pL程度の液滴制御が限界であり、液滴の着弾位置のバラツキが生じること、着弾後の被印刷面での液滴の濡れ広がりバラツキがあるなどの理由から、現在の技術では線幅 50 μm 以下の微細パターンの形成は困難である。また、基板として用いられるポリイミドは濡れ性が悪いためにインクをはじき、パターンの解像度

を上げられないという問題がある。そのため、インクジェットプロセスを利用して高精細パターンを形成するには、何らかの技術革新が必要となる。



その一つのブレイクスルーは光パターンニングによって材料表面の濡れ性を制御する技術である。久留米高専の津田らによってポリイミドの表面自由エネルギー制御の研究が精力的に進められている。

一方、申請者は代表的な耐熱性高分子であるポリイミドの基礎的な光物性を解明し、電荷移動を抑制する分子設計によって透明ポリイミドが得られることを示した。この透明ポリイミドの光反応を用いて材料表面の化学反応を誘起させ、物性を直接制御する技術を精力的に進めてきた。そこで、この材料を用いて非常に大きな物性変換ができる耐熱材料の開発ができるかと期待される。

従来の感光性樹脂の技術を用いて露光、現像、積層などの複雑な行程を繰り返してデバイスを作成していたプロセスからダイレクトに機能を描画するプロセスへと進化することが可能になる。さらにこの概念を発展させれば、材料の機能や物性を空間的に制御することが可能になる。合成的に複雑な構造を構築してゆく技術に対し、材料の機能そのものを外場によって自在に変換する新しいプロセスとして重要である。すなわち外部刺激によって異なる物性をもつ材料へと変化すれば従来のようなプロセスによる加工が必要なくなり、**これは iPS 細胞のような機能をもつ高分子材料の創成を提案するものである。**

2. 研究の目的

次世代のプリンタブルエレクトロニクスを実現する上で、インクジェット法による素子作成技術が鍵となる。ところが、現状のポリイミド等のフレキシブル基板は表面特性に問題があり、精密に微細パターンを印刷することができない。

そこで、従来の「感光性材料」の概念を発展させ、材料の物性（表面自由エネルギーなど）を直接光パターニングできる耐熱性樹脂を作成することにより、高解像度プリンタブルエレクトロニクス材料を実現し、さらに、新しい材料物性変換パターニング技術としての基礎と応用展開を確立することを目的としている。

ポリイミドはその物理的・化学的な安定性、電気絶縁性などの優れた特性を持つことから、液晶配向フィルム・電子材料・光機能材料などとして幅広く用いられている。特に光応答性を付与した感光性ポリイミドは、フォトリソグラフィーの利点である高精度な加工が可能であるという点から、フレキシブル基盤等の回路材料として微細加工を施して利用され、なくてはならない存在となっている。従来、感光性ポリイミドを用いて電子材料を作製する際には、フォトリソグラフィーを用いた化学増幅プロセスを模した手法が用いられてきた。ポリイミド前駆体であるポリアミド酸に感光性物質である光酸発生剤や光塩基発生剤をドーブし、フォトマスクを介して露光することで、露光部に潜像を形成する。その後、露光後加熱を行い露光部と未露光部でポリアミド酸からポリイミドへのイミド化速度の変化を利用した局所的熱イミド化や架橋反応を引き起こし現像液への溶解性の差を生みだし、TMAH 溶液等で現像することによりパターンを形成する手法である。

また、前駆体としてポリイソイミドを用いることで、ポリアミド酸がポリイミドに添

加する際に必要な体積収縮を抑えることが可能になり正確なパターンをポリイミドを転写することができたと報告されている。しかしこれらの手法を用いると、現像時に廃棄物質を大量に放出してしまうことや、加工ステップ数が多くプロセスが複雑になってしまい、結果としてコストが高くなってしまったといった問題があった。

本研究ではパターン形成のために必要であった複雑なプロセスを簡略化し、特に現像のプロセスをスキップしたポリイミドフィルムのパターニング手法の確立及び表面レリーフパターニングポリイミドにおけるパターン形成のメカニズムの解明を行った。

3. 方法。

PAA (PMDA/ODA) の合成

窒素置換された 500mL セパラブルフラスコに ODA (11.5g, 51.4mmol) と NMP (220ml) を加え 10 分間攪拌し ODA 溶液を作製した。10 分間氷冷したのち PMDA (12.53g, 51.4mmol) を加え 30 分間氷浴攪拌を行った。その後室温で 20 時間攪拌を行い 15wt% の PAA (PMDA/ODA) を得た。

PAA (PMDA/ODA) フィルムの作製

合成した PAA (PMDA/ODA) に PAG 及び PBG を任意の量添加し前駆体ワニスを得た。その後バーコーターを用いてガラス基板上に膜厚 10 番 (250 μm) でキャストした。70 °C で 30 分間プリベイクを行い NMP を蒸発させガラス基板上に PAA フィルムを得た。

4. 研究成果

4.1 表面レリーフパターニングポリイミド

10 wt% の PAG (NAI100) を含んだ PAA (PMDA/ODA) フィルムに 30 分間キセノンランプを用いて露光を行い図に示すフォ

トマスクを転写した。その後マッフル炉でステップ加熱を行い熱イミド化したポリミド表面を観察するとレリーフパターンが形成された。



図 表面レリーフパターンの顕微鏡像

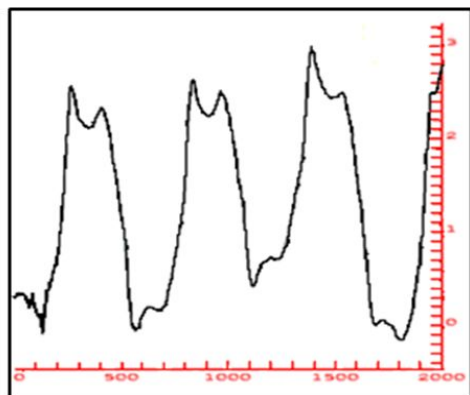


図 10wt % PAG を含んだ PAA(PMDA/ODA)のパターンのプロファイル

触針式膜圧計を用いて表面のパターンプロファイルを観察した。PAG 又は PBG を用いた表面レリーフパターンニングフィルムを触針式膜圧計で測定した表面プロファイルを示す。このプロファイルから PAG を用いると露光部が凹となるネガ型のパターンが形成されるのに対して、PBG を用いると露光部が凸となるポジ型のパターンが得られる事がわかった。

このメカニズムをしらべるために PAA (PMDA/ODA)フィルム、および系中に 10wt%のメタンスルホン酸を含む

PAA(PMDA/ODA)フィルム、系中に 10wt%のイミダゾールを含む PAA (PMDA/ODA)フィルムのポリイミド化率を調べた。通常のポリアミド酸は 175 でイミド化がおこる。これはポリアミド酸のガラス転移温度が 175 で分子運動の解放とともにイミド化反応がおこるためである。一方、塩基を加えた場合には 100 以下からイミド化の進行が観測された。これはポリアミド酸が、ポリアミド酸のアモニウム塩となることにより系の T_gが低下したためである。この系では低温でイミド化がおこるため分子鎖がランダムなままイミド化がおこり低密度イミドができる。一方、塩基の存在しない領域では通常の高温度イミド化がおこるため分子運動の解放と分子パッキングの促進がおこり高密度イミドができる。これが現像することなくレリーフを形成する機構であることを証明した。一方酸を添加した場合には同様に 130 でイミド化がほぼ完了した。これは酸触媒によるイミド化の促進によるものであり、系の T_gはあまり変化していない。これにより酸触媒では酸のある領域のみより高密度になりポジ型パターンとなることが分かった。

4.2 光反応による表面接触角の変化

PAA(BTDA/6FAP/SDA)の合成

6FAD3.296g(0.9mmol)、SDA 0.216 g (0.1mol)と NMP(30ml)を乾燥後窒素置換したセパラブルフラスコに加え 10 分間攪拌しジアミン溶液を得た。その後ジアミン溶液に BTDA3.222g(1mmol)を加え氷冷攪拌を 5 分間行った。その後室温で 20 時間攪拌し mol 比が BTDA:6FAD:SDA=10:9:1 のポリアミド酸コポリマーを得た

PI(BTDA/6FAP/SDA)の合成

PAA コポリマー(BTDA/6FAD/SDA)g を無水酢酸とピリジンとベンゼンがそれぞれ

70ml で構成された 60 の化学イミド化液に加え、5 時間攪拌した。攪拌後ヘキサンで再沈殿を行い黄色の沈殿を得た。得られた沈殿に減圧乾燥を行い可溶性 PI(BTDA/6FAD/SDA) コポリマーを得た。t-BOCPI (BTDA/6FAP) フィルムに光照射すると接触角は 70° から 10° まで大きく変化し親水化した。アリアル塩構造を導入した t-BOC-PI (BTDA/6FAP/SSDA) は感光波長が 254nm にありさらに大きな極性変化を示した。次に反応メカニズムを調べるために各フィルムの表面構造の変化をエックス線光電子分光法で表面構造を測定したところ、SDA ユニットのスルフィドが光酸化を起こし親水性のスルホニル基が生成したことがわかった。

以上のように B o c 基を導入することにより大きな極性変化を誘起することに成功した。また酸発生剤をポリマー中に組み込むことにより反応効率を大きく向上できた。さらにポリイミド中にチオ基を導入することにより従来にない大きな極性変化を誘起できることが分かった。これらの技術はプリンタブルエレクトロニクスデバイスの作成に革新的な進歩をもたらすと期待され、同時にその材料の基礎科学が明快に解明されたことから、様々な材料開発が展開されると期待される。

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 22 件)

1. Phenylboronic Acid- Installed Polymeric Micelles for Targeting Sialylated Epitopes in Solid State Tumors, S. Deshayes, H. Cabral, T. Ishii, Y. Miura, S. Kobayashi, T. Yamashita, A. Matsumoto, Y.

Miyahara, N. Nishiyama, K. Kataoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135 (41), 15501–15507

2. Efficient Persistent Room Temperature Phosphorescence in Organic Amorphous Materials under Ambient Condition S. Hirata, K. Totani, J. Zhang, T. Yamashita, Kaji, S. R. Marder, T. Watanabe, C. Adachi, *Adv. Func. Mater.*, **23**, 1-12 (2013)
3. Polymerization Mechanism for Radiation-Induced Grafting of Polystyrene into Alicyclic Polyimide films for Preparation of Polymer Electrolyte Membrane, J. Park, K. Enomoto, T. Yamashita, Y. Takagi, K. Todaka, Y. Maekawa, *J. Membrane Sci.*, **438**, 1-7 (2013)
4. Metal-Ion Permeation in Congested Nanochannels: The Exposure Effect of Ag⁺ Ions on the Phosphorescent Properties of a Gold(I)–Pyrazolate Complex that is Confined in the Nanoscopic Channels of Mesoporous Silica, H. O. Lintang, K. Kinbara, T. Yamashita, T. Aida, *Chemistry, an Asian Journal*, **7**, 2068-2072 (2012)
5. Electron Donor and Acceptor Spatial Distribution in Structured Bulk Heterojunction Photovoltaic Devices Induced by Periodic Photopolymerization S. Watanabe, Y. Fukuchi, M. Fukazawa, T. Sassa, M. Uchiyama, T. Yamashita, M. Matsumoto, T. Aoyama, *Langmuir*, **28**, 10305-10309 (2012)
6. Efficient Persistent Room Temperature Phosphorescence in Organic Amorphous Materials under Ambient Condition. S. Hirata, K. Totani, J. Zhang, T. Yamashita, Kaji, S. R. Marder, T.

- Watanabe, C. Adachi, *Adv. Func. Mater.*, **23**, 1-12 (2013)
7. Degradation manner of polymer grafts chemically attached on thermally stable polymer films: swelling-induced detachment of hydrophilic grafts from polymer substrates in aqueous media.
K. Enomoto, S. Takahashi, T. Iwase, T. Yamashita, Y. Maekawa, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 9343-9349
 8. Photoresponsive Liquid-Crystalline Polymers Containing a Block Mesogenic Side-Chain: Systematic Studies on Structural Parameters for Nanophase-Separated Structures
K. Okano, Y. Mikami, M. Hidaka, T. Yamashita, *Macromolecules* **2011**, *44*, 5605-5611.
 9. Circularly Polarized Luminescence of Rhodamine B in a Supramolecular Chiral Medium Formed by a Vortex Flow
K. Okano, M. Taguchi, M. Fujiki, T. Yamashita *Angew. Chemie. Int. Ed.*, 2011, **50**, 12474-12477
 10. Mass Migration on a Polymer Surface Caused by Photoinduced Molecular Rotation
K. Okano, S. Ogino, M. Kawamoto, T. Yamashita *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 11891-11893

〔学会発表〕(計 67 件)

1. “耐熱性樹脂-ポリイミド-の特性と機能化”, クレイチームセミナー, 仙台, 2012年08月22日(Invited Lecture)
2. “高耐熱性樹脂の透明化と機能化”耐熱性樹脂講演会(東京)2012年09月27日.
(Invited Lecture)
3. Photoinduced nano or micro sized structure formation, International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of

the Chemical Society of Japan (2013./9/28
仙台)

〔図書〕(計 2 件)

Electrical Phenomena at Interfaces and Biointerfaces: Fundamentals and Applications in Nano-, Bio-, and Environmental Sciences
Photo-induced Manipulation of Self-Organized Nano Structure of Block Copolymer) 2012 年 1 月 31 日 John Wiley & Sons

〔産業財産権〕
出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕
ホームページ等

1. 化学工業日報(平成 23 年 8 月 31 日 朝刊 13 面)「高温でも熱収縮せず 粘度と PI 使いフィルム」
2. 日刊工業新聞(平成 23 年 8 月 31 日 14 面) 350 度で熱収縮 0.04%
3. 茨城新聞(平成 23 年 8 月 31 日 21 面) 太陽電池の耐久性 2 倍に
4. 日刊工業新聞(平成 23 年 10 月 27 日) かき混ぜるだけで作り分け 分子の利き手制御
5. 日経産業新聞(平成 23 年 10 月 27 日) 溶液かき混ぜ転写 分子の向き 製薬コスト削減
6. Light Vortex: Circularly polarized luminescence from a stirred and gelled solution of dye, Press release from Highlight article in *Angewandte Chemie*, 2011, 12

6. 研究組織
(1) 研究代表者

山下 俊 (Yamashita, Takashi)
東京理科大学・理工学部・准教授
研究者番号: 70210416