

相分離ポリイミドにおける選択的銀ナノ粒子析出による異方性光散乱の増大

東京工業大学大学院 理工学研究科 松田 祥一・安藤 慎治

Tel: 03-5734-2137, Fax: 03-5734-2889, e-mail: sando@polymer.titech.ac.jp

剛直な含フッ素ジアミンTFDB (連続相)と、柔軟でかつ銀との親和性の高いジスルフィド結合を有するジアミンDTDA (分散相)を用いて合成されたマイクロメートルスケールの相分離構造を有するポリイミド薄膜に一軸延伸を施すことで異方性光散乱が発現することを明らかにした。さらに、この薄膜中で銀イオンを熱還元することにより、分散相に選択的に銀ナノ粒子(粒径 < 10 nm)が析出して分散相の屈折率のみが上昇し、結果として光散乱の異方性が増大することを示した。

1. 緒言

マイクロメートルスケールの相分離構造を有するポリマーブレンドあるいは共重合体では一般に光散乱が生じる。この光散乱は散乱体となる物質の大きさ・形状および二種の物質間における屈折率の違いに起因している。したがって、図1に示されるような二種の高分子で構成されるブレンドまたは共重合体において、二種の高分子の屈折率および複屈折性が大きく異なる場合、一軸延伸処理を施すことにより二種の高分子それぞれで延伸方向とその垂直方向で屈折率の変化量が大きく異なり、ある特定の配向状態まで延伸すると延伸方向あるいは垂直方向のどちらか一方で屈折率が等しくなり、その方向に電場ベクトルを有する偏光を入射した場合のみ光散乱が生じなくなる(図2)。つまりこの状態では、特定の方向に電場ベクトルを有する偏光は透過するが、それ以外の偏光が散乱される“異方性散乱”が生じる^[1]。この異方性光散乱は物質間の屈折率差が大きいほど強くなるため、二色性の高い薄膜を得る組み合わせは、例えばポリエチレンナフタレートとポリ(スチレン/メチルメタクリレート)などに限られる。しかし、どちらか一方の高分子相の屈折率を選択的に変化させることができれば、耐熱性、耐環境性に優れる様々な機能性高分子が適用できると考えられる。我々はこれまで、ポリイミド中に銀ナノ粒子を析出させることで屈折率や光透過性などの光学特性が制御可能であることを報告してきた^[2,3]。本研究では、高分子ブレンドの島相のみに銀ナノ粒子を析出させることで屈折率を選択的に変化させ、光散乱の異方性を制御することを試みた。

2. 実験

ポリイミド共重合体には図3に示す PMDA-TFDB/DTDA と BPDA-TFDB/DTDA を用いた。PMDA/TFDB は $\Delta n^0=0.33$ (1307 nm)と高複屈折性ポリイミドである^[4]。ま

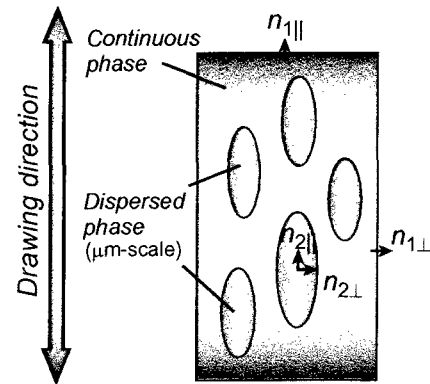


Fig.1 Schematic representation of phase-separated polymer blend.

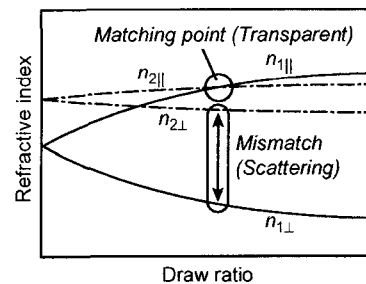


Fig.2 Principle of anisotropic light scattering observed for dual-phase polymer blend systems.

た、BPDA/TFDBはPMDA/TFDBに類似した分子構造を有しており、分子軌道法による計算結果から $\Delta n^0(cal)=0.400$ (1320 nm)^[5]と高複屈折性であることが予測されている。PMDA/DTDAおよびBPDA/DTDAはともにジアミン部のジスルフィド結合により柔軟な主鎖構造であり、低複屈折性であると予測される。したがって、PMDA-TFDB/DTDAおよびBPDA-TFDB/DTDAはともに高複屈折性ポリイミドと低複屈折性ポリイミドの組み合わせとなっており、一軸延伸により異方性光散乱が生じると考えられる。さらにフッ素と硫黄では極性(親水性)が大きく異なっており、特にジスルフィド結合(S-S結合)は金属表面に金属-硫黄結合を形成して吸着するほど金属との親和性が高いことから^[6]、DTDAリッチな相に銀が取り込まれやすいと予想される。これら2種のジアミンを用い酸二無水物を固定してポリアミド酸シリルエステル(PASE)共重合体のDMAc溶液(前駆体)を合成した。TFDBとDTDAの割合は70:30である。これに硝酸銀をPMDA-TFDB/DTDAではモル比100:6 (PASE:AgNO₃)、BPDA-TFDB/DTDAでは100:3で溶解させて製膜後、熱機械分析装置(TMA)を用いて一軸延伸と加熱イミド化を同時に行い試料を作製した。最終イミド化温度はPMDA系では硝酸銀含有、非含有試料ともに400°C、BPDA系では硝酸銀非含有試料は285°C、硝酸銀含有試料は265°Cである。得られたフィルムに対して偏光透過スペクトル、面内複屈折($\Delta n @ 1307$ nm)、共焦点レーザー顕微鏡像、透過電子顕微鏡(TEM)像を測定した。

3. 結果と考察

3.1. 相分離構造を有するポリイミド共重合体の光散乱異方性

延伸に対する各ポリイミド単体フィルムの延伸方向(∥)とその垂直方向(⊥)の屈折率(n)変化を図4に示す。なお、(a)はPMDA系、(b)はBPDA系である。PMDA/TFDBとBPDA/TFDBは平均屈折率が低く、延伸により大きな複屈折が生じる一方、PMDA/DTDA、BPDA/DTDAは平均屈折率が高いものの、延伸によってほとんど複屈折は生じないことが示された。各ポリイミドについて共重合時にも同様な複屈折変化が生じると仮定すれば、PMDA-TFDB/DTDA、BPDA-TFDB/DTDAどちらも延伸比(R)1.5前後で延伸方向の屈折率が両高分子間でほぼ等しくなり、異方性光散乱が生じると予測される。

図5に硝酸銀含有、非含有PMDA-TFDB/DTDA

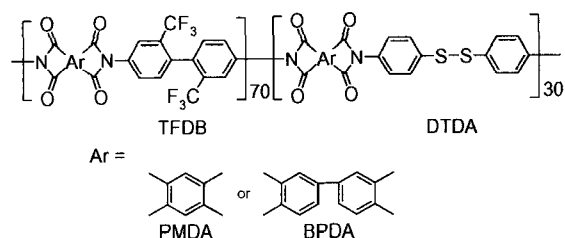


Fig.3 Chemical structures of sequenced copolyimides.

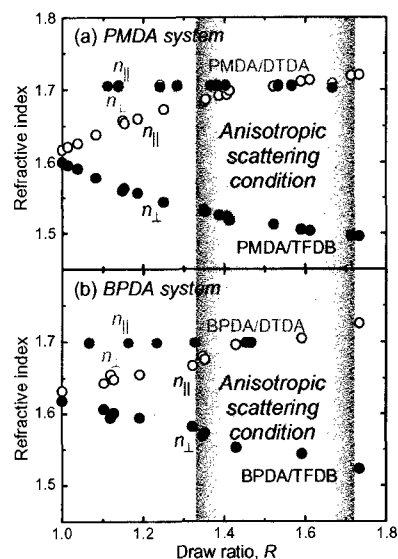


Fig.4 Refractive indices (n) of uniaxially drawn neat polyimides as a function of the draw ratio (R). Open and filled symbols represent n_{\parallel} and n_{\perp} , respectively.

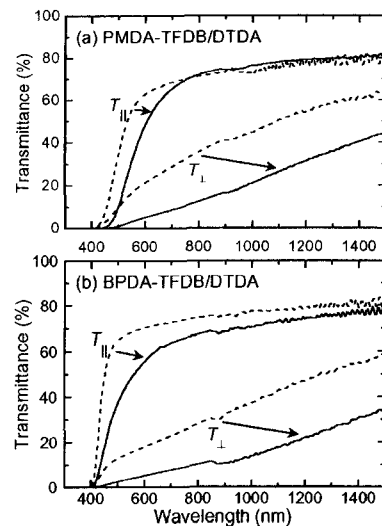


Fig.5 Polarized optical transmission spectra of uniaxially drawn (a) PMDA-TFDB/DTDA and (b) BPDA-TFDB/DTDA films without (---) and containing (—) silver nanoparticles.

延伸フィルム($R \approx 1.50$)とBPDA-TFDB/DTDA 延伸フィルム($R \approx 1.65$)の偏光透過スペクトルを示す。PMDA系、BPDA系どちらについても硝酸銀非含有試料で広い波長域(400-1500 nm)で光透過性に顕著な異方性(偏光特性)が見られた。最大の異方性が得られる延伸比は、PMDA系の $R \approx 1.5$ に対し、BPDA系で $R \approx 1.65$ であり、後者では共重合化によりBPDA/TFDB分子鎖がわずかに配向しにくくなったと考えられる。硝酸銀含有試料において、 T_{\parallel} のスペクトルは吸収端が銀のプラズモン吸収の影響により裾を広げながら長波長シフトしている以外は硝酸銀非含有系とほぼ同様であるが、 T_{\parallel} のスペクトルでは光散乱強度が増加し、光散乱の異方性が增大することが示された。図6に延伸比に対する偏光透過二色比の変化を示す。PMDA系、BPDA系ともに硝酸銀の含有により光散乱異方性の増大が見られ、PMDA系では $R \approx 1.50$ のとき $D=1.85$ が4.93に、BPDA系では $R \approx 1.65$ のとき $D=2.48$ が6.01に硝酸銀非含有の場合に比べて二倍以上に増大することが示された。

3.2. 光散乱異方性増大の要因

PMDA系硝酸銀含有・非含有試料の延伸による面内複屈折変化を図7に示す。硝酸銀の含有・非含有にかかわらず、面内複屈折には大きな変化は見られなかった。したがって、連続相の複屈折が大きく変化することで光散乱異方性が増大したわけではないと考えられる。また、光散乱は散乱体の大きさによっても散乱強度が変化するため、共焦点レーザー顕微鏡にてPMDA系硝酸銀含有・非含有試料の高延伸試料($R \approx 1.50$)の相分離構造を観察した。その結果を図8に示す。硝酸銀含有・非含有試料とも、ほぼ同様の相分離構造が観察された。したがって相分離構造が大きく変化することで光散乱の異方性が増大したわけでもないと考えられる。面内複屈折、相分離構造はBPDA系においてもほとんど変化が見られなかった。

図9にPMDA系硝酸銀含有試料のTEM像を示す。フィルム内に明確な相分離構造が見られ、分散相にのみ直径10 nm以下の黒点が多数観察された。そこで、この黒点(□)と分散相で黒い点のない部分(□)、連続相の部分(□)でのフッ素(F)、硫黄(S)、銀(Ag)の組成比をX線エネルギー分析(EDS)で求めた結果を表1にまとめる。分散相(□)はSの含有率が高いことからDTDAリッチな相であり、同様に連続相(□)はFの割合が多いことからTFDBリッチな相である。また、黒点(□)はAgの割合が高いことから、銀ナノ粒子が分散相に選択的に析出して

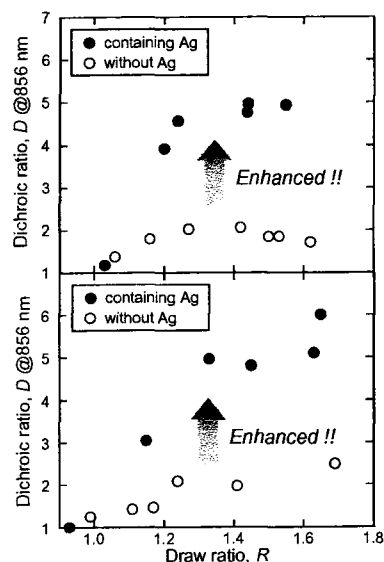


Fig.6 Relationship between draw ratio (R) and dichroic ratio (D).

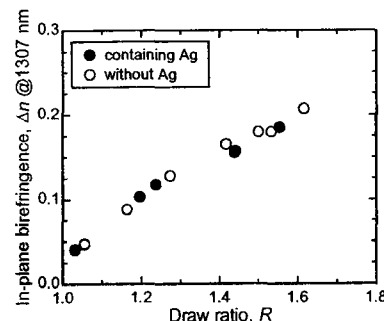


Fig.7 Relationship between draw ratio (R) and in-plane birefringence (Δn) in PMDA-TFDB/DTDA films.

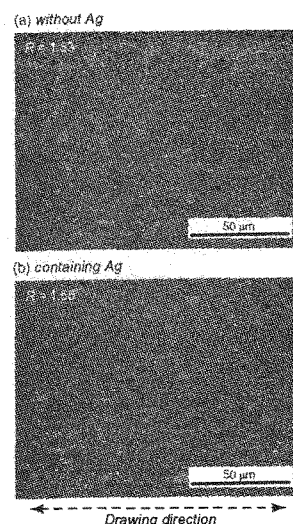


Fig.8 Confocal laser scanning micrographs of uniaxially drawn PMDA-TFDB/DTDA films (a) without and (b) containing Ag.

いることが明らかとなった。BPDA系では明確な銀ナノ粒子は観察されなかったが、硝酸銀含有試料においてのみ偏光透過スペクトル[図5(b)]の T_{\parallel} 中 $\lambda=400-600$ nmに銀ナノ粒子のプラズモン吸収による影響と考えられる吸収の裾が現れていることから、最高イミド化温度が低いため($T_f=260^{\circ}\text{C}$)に非常に小さな銀ナノ粒子(直径数nm以下)が析出しているものと考えられる。また、EDS測定結果からは同様に分散相がDTDAリッチ、連続相がTFDBリッチであり、分散相の方が銀の濃度が高いことが確認された。

以上より、硝酸銀含有試料における光散乱異方性の増大は、図10に示すメカニズムによると考えられる。硝酸銀を前駆体に溶解させた際、TFDBとDTDAの銀イオンに対する親和性に違いにより、銀イオンが分散相であるDTDAリッチ相に選択的に取り込まれる。これを加熱延伸することで銀ナノ粒子がDTDAリッチ相に選択的に析出し、光が透過する波長域全域($\lambda>500$ nm)においてDTDAリッチ相の屈折率(n_2)が上昇する。結果として、延伸方向に垂直な方向における両物質間の屈折率差が、硝酸銀非含有試料に比べてより大きくなったために散乱強度が強くなったと考えられる。以上より、銀ナノ粒子の選択的な析出により光散乱の異方性を大きく増大させることが可能であることが明らかとなった。

4. 結論

ジアミン部に含フッ素ジアミンTFDBと含硫黄ジアミンDTDAを用いた相分離構造を有する一軸延伸ポリイミドフィルムの光散乱異方性および銀を析出させることによる異方性の変化について解析した。ジスルフィド結合を有するジアミンDTDAを用いて合成されたポリイミドは平均の屈折率が高く、また柔軟構造を有するため延伸しても複屈折がほとんど生じないことが明らかとなり、ジアミン部にTFDBおよびDTDAを用いて合成された相分離構造を有するポリイミドフィルムは、一軸延伸を施すことで異方性光散乱が発現することが示された。また、このポリイミドフィルムに硝酸銀を含有させることで、DTDAリッチ相に選択的に銀イオンが取り込まれ、加熱延伸時に一部が銀ナノ粒子として析出することが明らかとなった。この選択的な銀ナノ粒子析出によって光が透過する波長域全域($\lambda>500$ nm)においてDTDAリッチ相の屈折率が上昇し、結果として光散乱異方性が増大することが示された。

以上、銀ドーピングによって特定の相の選択的な屈折率制御が可能であり、この手法は光散乱型偏光子の偏光特性増大に有効であることが示された。

参考文献

- [1] H. Jagt, Y. Dirix, R. Hikmet, and C. Bastiaansen, *Adv. Mater.*, **10**, 934 (1998).
- [2] T. Sawada and S. Ando, *Chem. Mater.*, **10**, 3368 (1998).
- [3] S. Matsuda and S. Ando, *Polym. Adv. Technol.*, **14**, 458 (2003).
- [4] S. Matsuda and S. Ando, *J. Polym. Sci., Part B. Polym. Phys.*, **41**, 418 (2003).
- [5] Y. Terui and S. Ando, *J. Polym. Sci., Part B. Polym. Phys.*, **42**, 2354 (2004).
- [6] H. Tsutsumi, K. Takeoka, and T. Oishi, *J. Col. Inter. Sci.*, **185**, 432 (1997).

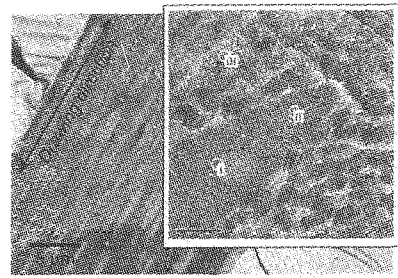


Fig.9 Cross-sectional TEM images of PMDA-DTDA/TFDB sequenced copolyimide film containing Ag.

Table 1 Elemental compositions calculated from EDS at each spot.

EDS analysis			
Spot	F	S	Ag
I (Black dot)	3.0	71.6	25.4
II (Dispersed)	4.3	85.2	10.5
III (Continuous)	68.3	29.1	2.5

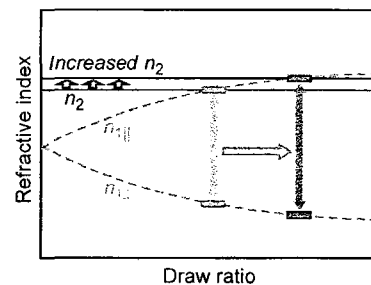


Fig.10 Schematic representation of the enhancement of anisotropic light scattering in phase-separated sequenced copolyimides.