

ポリイミドフィルムの表面微細構造の違いによる物性への影響

(藤森工業)○西尾美帆子、藤井さなえ、鹿島甲介、鈴木豊明、(山形大院) 伊藤浩志

要旨

本研究は表面微細構造を有するポリイミドフィルムにおいて、構造の違いが光学特性や表面特性などのフィルム特性に及ぼす影響について検討した。その結果、構造がナノ～ミクロンでのサイズの違いよりも構造形状の違いが及ぼす影響の方が大きいことが考察された。また方向性がある構造では、機能性にも異方性が発現することがわかった。

1. 緒言・目的

近年光学、電子・情報、医療など様々な分野において、フィルムに機能性を付与させるナノインプリント技術が利用されている。この技術は熱やUVを用いてフィルム表面にサブミクロンレベルの構造を形成させることによって、光の屈折率や表面積を制御することが可能となる。その一方で、耐熱性や耐薬品性のあるポリイミドなどエンブラ系の樹脂ではこれまでその技術では成形が困難であった。しかし我々は従来のインプリント技術と溶媒キャスト技術を組み合わせた複合インプリント技術を用いることで、イミドフィルムに表面に微細構造を付与する手法を確立してきた。この手法を用いイミドフィルム表面に微細構造を形成させ、構造体の形状やサイズの違いが材料特性に及ぼす影響について検討を行ったのでここに報告する。

2. 実験

Fig. 1に複合インプリント技術によるサンプル作成方法を示した。初めに金型を用いて高分子シート上に微細構造を転写させ、高分子テンプレートを作成した。次に作成した高分子テンプレート上に高分子溶液を均一に塗布し、オープンにて乾燥させた後テンプレートから離型することによって、微細構造を有するフィルムサンプルを得た。この手法を用いることによって、本金型の汚れ防止や保護、またサンプルの複製化による微細構造の大面积化が可能になる。

今回高分子テンプレートはシクロオレフィンコポリマー(ポリプラスチック(株)社製、 $T_g: 150^\circ\text{C}$)で作成したシート(厚み $140\mu\text{m}$)を利用し、高分子溶液は溶媒に可溶性ポリイミド樹脂($T_g: 285^\circ\text{C}$, 粘度: 4.2Pas 、塗布後厚み $5\sim 10\mu\text{m}$)を用いた。インプリントで用いた金型形状はモスアイ形状、四角錘形状、ライン&スペース形状(L/S形状)の3種類である。またL/S形状はアスペクト比が同一で、構造サイズがそれぞれ $1, 2, 4, 8\mu\text{m}$ の金型4種類を使用した。

以上のような手法で作成したサンプルの表面構造観察や表面接触角測定、全光透過率測定をそれぞれ行った。



Fig.1 Fabrication process of Polymer film

3. 結果および考察

(1) 表面構造観察

Fig. 2 にインプリントで使用した金型概略図、及び高分子テンプレートとPIサンプルのSEM観察写真を示す。このSEM写真よりL/S形状では金型から高分子テンプレート、高分子テンプレートからサンプルへとどれも構造が良好に転写されているのがわかる。一方モスアイ形状や台形形状では高分子テンプレートの表面構造が良好に転写されていないため、そのままの状態でのPIサンプルへ構造が写されているのが確認された。

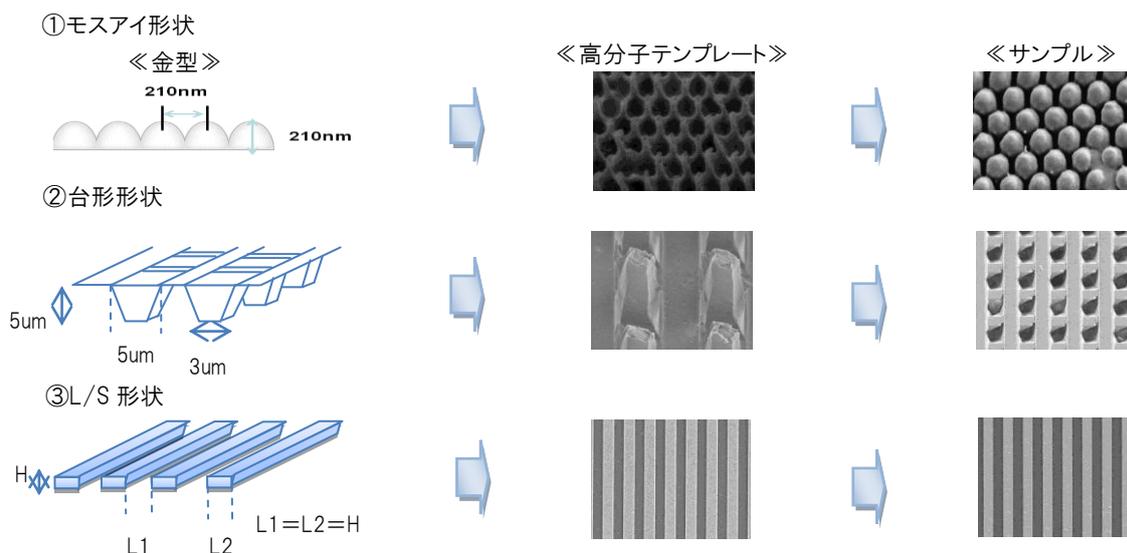


Fig.2 SEM picture of Surface on COC film and PI2 resin ① with surface of the Moth eye structure, ②with surface of the Quadrangular pyramid structure, ③with surface of Line & Space structure

次に各サンプルの金型サイズとサンプル表面の構造寸法を走査型プローブ顕微鏡 (SPM, 日本電子(株)製, JSPM-5200) を用いて測定した。また、測定値より計算した金型からサンプルへの転写率も Table. 1 にまとめて記載した。この表より金型とサンプルの構造寸法を比較すると、どのサンプルも幅に対して高さが小さくなっており、高さ方向へは転写しにくいことがわかる。さらにL/S形状に比べてモスアイ形状や台形形状は転写率が低く、金型サイズの80%以下しかないことが明らかとなった。

Table 1 Size and transcription rate of each surface structure

		①モスアイ	②台形		③L/S (1um)
高さ	金型 (nm)	210	5000		1000
	PI サンプル (nm)	90	2000		880
	転写率 (%)	43	40		88
幅	金型 (nm)	210	3000	5000	1000
	PI サンプル (nm)	170	2000	4000	1000
	転写率 (%)	80	67	80	100

(2) 表面接触角測定

各サンプルの表面における撥水性や撥油性を検討するため、接触角試験を行った。使用した装置は自動接触角計(協和界面科学(株), DM-500)で、試薬は水とエチレングリコールの2種類を用いた。Fig. 3は、表面がFlatなPIフィルムとそれぞれ構造をもつPIフィルムでの水による接触角の違いを示した。この写真より、Flatなサンプルに比べモスアイや台形の構造を持つサンプルは接触角が高くなることが観察された。一方L/Sの場合0°方向の接触角は非常に高くなっているが90°方向は低下し、着面した水滴が楕円状になることがわかった。

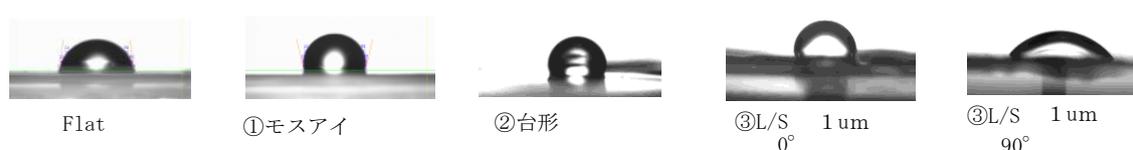


Fig.3 Water contact angles droplet, ① with surface of the Moth eye structure, ② with surface of the Quadrangular pyramid structure, ③ with surface of Line & Space structure(0° and 90°)

Fig. 4に接触角試験から得られた水およびエチレングリコールの接触角を示した。台形形状では2つの試薬ともFlatのサンプルより接触角は高くなっていることがわかる。またL/S形状の場合、試薬の種類に関わらず0°方向では高くなり90°方向は低下していたが、サイズと接触角の相関性はあまりみられなかった。さらにモスアイ形状では水の接触

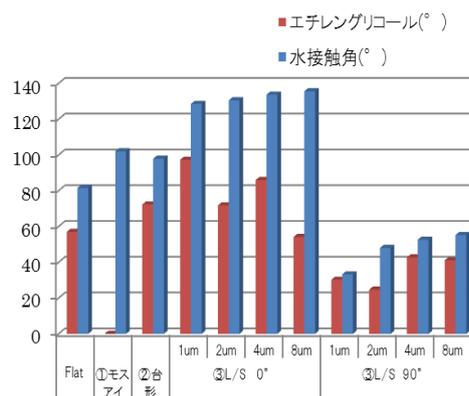


Fig.4 Contact angles of water and ethylene glycol

角は高くなったがエチレングリコールでは低下し、濡れ性が向上した。

このように試薬が水の場合、構造転写が良好で規則性やアスペクト比が高いサンプルでは接触角が高くなる傾向を示したが、エチレングリコールの場合では構造の形状の違いにより撥液性が変化することがわかった。つまり、最初の金型形状だけではなくサンプルへの構造転写率も影響されると考察される。

(3) 全光透過率測定

表面構造の違いが光学特性へ及ぼす影響について検討するため Haze meter (日本電色工業(株)製 NDH4000)を用いて全光線透過率を測定し、Fig. 5に結果を示した。図より Flat サンプルより全光透過率が向上していたのはモスアイ構造だけであることがわか

った。またL/S形状における方向性は影響していなかった。

一方、構造サイズによる比較をすると、3～5 μmの台形サンプルはL/S構造の4 μmのものとほぼ同等の値を示しており、L/S形状の1～8 μmの結果を比べても透過率はほとんど変わらなかった。これにより構造のサイズが大きい場合、光の拡散が表面構造により増加し全光透過率が減少したと考えられる。モスアイ構造は1 μm以下であったため光の波長より小さかったため透過率が大きくなったのではないかと考えられる。これにより光学特性を制御するためには、構造体が1 μm以下の必要があると予想される。

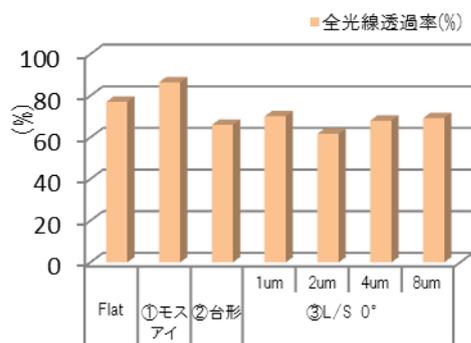


Fig.5 Total light transmittance of each sample

4. まとめ

本研究では複合インプリント法を用いて、表面構造の異なるPI耐熱性高分子フィルムを作製させた。この手法では金型の構造（形状やサイズ、アスペクト比）や熱インプリントによる高分子テンプレートへの転写も影響するが、高分子テンプレートからの転写や剥離が容易であり、10 μm以下の厚みのフィルムへも構造転写が簡便であることが確認された。

また表面微細構造をもつPIフィルムの表面特性は、試薬が水の場合構造の規則性やアスペクト比が接触角に影響するが、エチレングリコールでは表面構造の形状が撥液性（濡れ性）に効果があることがわかった。

さらに、光学特性では表面構造の違いより構造サイズのほうが全光透過率と相関性があると考察された。

以上の結果より複合インプリント法を用い表面に微細構造を形成させることにより、PI耐熱性高分子フィルムにも機能性を付与させ、制御させることが可能であることがわかった。

Effect of the macro/nano-structure surface on properties of polyimide film
Mihoko NISHIO, Sanae FUJII, Kousuke KASHIMA, Toyooki SUZUKI (FUJIMORI KOGYO Co., LTD. R&D Laboratory 1-10-1 Sachiura, Kanazawa-ku, Yokohama, 236-0003 Japan), Hiroshi ITO (Department of Polymer Science and Engineering, Yamagata University)
[Tel:045-941-0126](tel:045-941-0126) Fax:045-7649-0131 mihoko-nishio@zacros.co.jp