

表面微細構造を有するポリイミドフィルムの物性評価

(藤森工業)藤井さなえ・西尾美帆子・後藤信弘 (山形大院) 伊藤浩志

ポリイミド樹脂は耐薬品性、耐熱性等に優れているが、更に別の高い機能性を付与できるかどうか検討するため、表面に微細構造を形成させた。本研究では通常、熱可塑性樹脂で行う熱インプリント法ではなく、溶媒キャスト法によって微細構造を転写させることによって、ポリイミドフィルムの表面特性(光学特性、耐候性など)の検討を行った。

1. 緒言

現在、光学特性の向上や加飾性付与の為、フィルム表面にマイクロ～ナノレベルの構造を形成させるインプリント技術が注目されている。一般に、非晶性の熱可塑性樹脂には熱インプリント技術を用い、UV硬化性樹脂に対してはUVインプリント技術が利用されている。この熱インプリント技術は凹凸のある型をフィルムに押し当てて加熱し、構造を転写させる。しかし、耐熱性の高いポリイミド樹脂を加工する温度が高いため、熱インプリント技術では成形が困難であった。我々はこれまでの研究で、従来の熱インプリント技術と溶媒キャスト技術を組み合わせることで、イミドフィルムにナノ構造を形成することに成功している。

本研究では、耐熱性の高いイミド、アミド系樹脂を用いて表面にナノ構造を持つフィルムを作製し、光学・熱的特性などに及ぼす影響について検討したのでここに報告する。

2. 実験

【サンプル作製】

イミドフィルム表面への構造形成には、高さ 210nm、ピッチ 210nm のモスアイ形状の金型を利用した。

まず、シクロオレフィンコポリマー(COC : Polyplastics 社製 TOPAS6013)のフィルムに、モスアイ形状の金型を熱インプリントして構造を転写させた高分子テンプレートを得た。Fig.1 に高分子テンプレート表面の SEM 観察結果を示す。図より、モスアイ構造がきれいに転写され、逆構造が形成されていることが確認された。

次に、高分子テンプレート上に、Table.1 で示した 3 種類の樹脂溶液をそれぞれ塗布し、サンプルシートを作製した。今回使用した樹脂は、高耐熱性であり且つ溶媒に可溶性の材料を選定した。

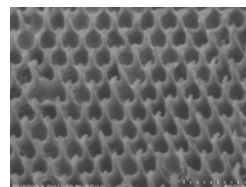


Fig.1 SEM micrographs of surface structure of imprinted COC film.

Table.1 Structure and Tg of polymers

樹脂	構造	溶媒	Tg(°C)
樹脂 A	芳香族ポリイミド	DMAc	285
樹脂 B	脂肪族ポリイミド	NMP	160
樹脂 C	ポリアミド系樹脂	DMAc	350

これにより得られた3種のサンプルの材料特性について、以下のような評価を行った。

【サンプル評価】

(1)構造転写の確認

サンプル表面における構造の転写を確認するため、電界放出形走査電子顕微鏡 FE-SEM(株式会社日立ハイテクノロジーズ製, S-8000)を用いて、観察を行った。

(2)光学測定

光学特性を評価するため、ヘイズメータ NDH4000(日本電色工業株式会社製)にて、全光線透過率の測定をおこなった。(光源:D65、測定サイズ:5mm×5mm)

(3)水接触角測定

モスアイ構造の有無が表面の撥水性に効果があるか検討するため、接触角計 DM700(協和界面科学株式会社製)を用いて、水接触角を測定した。

(4)耐候試験

サンプルを 40°C Dry と 40°C 90% の 2 条件下で 1week 保管し、環境試験前後の光学特性及び構造に影響があるか、全光線透過率測定と SEM 観察を行った。

(5)耐薬品性試験

サンプルを溶媒に 1 時間浸漬した際の表面構造の変化を確認するために、SEM 観察を行った。溶媒は、MEK、Toluene、Xylene、Methanol、acetone の 5 種を用いた。

(6)耐熱性評価

構造への影響を評価するため、各樹脂の Tg 温度付近で 1h 経過したサンプルの SEM 観察を行った。

3.測定結果と考察

(1)構造転写の確認

Fig.2 に構造を転写した PI フィルムの SEM 観察結果を示す。それぞれの材料においてナノ構造が良好に形成されていることが確認された。

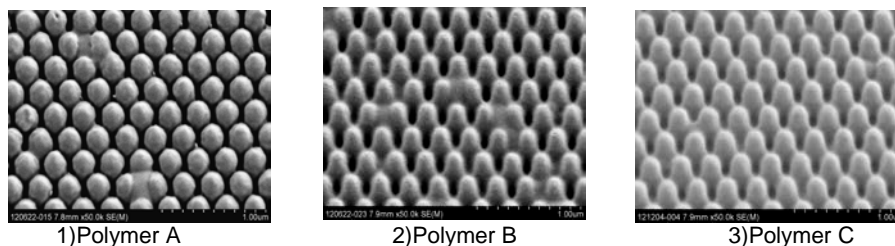


Fig.2 SEM micrographs of surface structure of imprinted PI film.

(2)光学測定

ヘイズメータによる全光線透過率の結果を Table.2 に示す。構造を有するサンプル(以下:構造有)の方が、全光線透過率が高くなった。この原因として、光の波長よりも小さいナノレベルの構造により、反射する光が減少し、透過光が増加したと考えられる。得られた結果より、構造を形成させることによって、フィルムの光取出効率の向上が期待される。

Table.2 Results of total transmitters

樹脂	全光線透過率(%)	
	構造有	構造無
樹脂 A	90.82	86.05
樹脂 B	91.22	87.25
樹脂 C	96.13	87.88

Table.3 Results of water contact angle

樹脂	水接触角(°)	
	構造有	構造無
樹脂 A	102.0	81.6
樹脂 B	82.1	72.4
樹脂 C	73.1	51.7

(3)水接触角測定

Table.3 に水接触角の結果を示した。構造なしのサンプル(以下:構造無)と比較して、構造有のサンプルの方が、水接触角度の増加が見られた。このことから、転写サンプルの表面にあるモスアイ構造が撥水効果を発揮したと考えられる。

(4)耐候試験

Fig.3 に耐候試験後のサンプルの SEM 写真を示した。また全光線透過率の結果を Table.4 にまとめた。

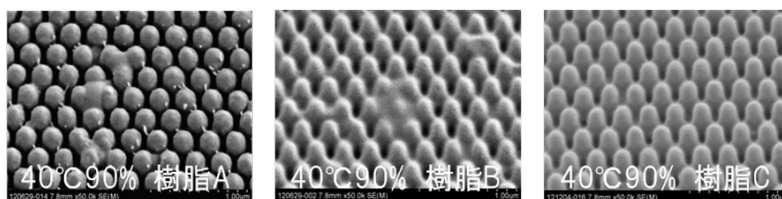


Fig.3 SEM micrographs of surface structure of imprinted PI films after weather resistance

Table.4 Results of Total Transmitters after weather resistance

樹脂	全光線透過率(%)		
	試験前	40°C Dry	40°C 90%
樹脂 A	90.8	82.2	76.3
樹脂 B	91.2	85.2	79.9
樹脂 C	96.1	89.2	91.5

SEM 写真より、どの樹脂でも構造の大きな変化や欠落はみられなかった。

一方、全光線透過率は、すべての樹脂において 40°C の環境下で減少していることがわかった。特に湿度 90% 下における樹脂 A, B の全光線透過率の減少が大きい。このことから、40°C 90% の高温多湿環境下において、僅かに光の屈折に影響を及ぼすような構造の変化(膨潤あるいは収縮)が生じ、全光透過率に影響したと予測される。

(5)耐薬品性試験

それぞれのサンプルを各溶剤に室温で 1h 浸漬後、乾燥させ、SEM により構造を観察した。SEM 写真から構造の残存状態を 3 段階(○△×)で評価した。(Table.5)また、比較サンプルとして、ポリカーボネート(PC)に構造を付与したサンプルを用いた。

Table.5 Results of flux-resistance

溶媒	樹脂 A	樹脂 B	樹脂 C	PC(参考データ)	
MEK	○	△	○	△	〈評価基準〉
Toluene	○	△	○	×	○：凹凸がきれいに保っている
Xylene	○	○	○	×	△：形状がつぶれている箇所がある。
Methanol	△	△	○	△	凹凸が低くなっている。
Acetone	○	△	△	×	×：樹脂が溶解、溶けかかっている

PCはMEKおよびMethanol以外の溶媒で構造が消失してしまっているが、樹脂A、B、Cでは材料の特性から溶解しなかった。また、△で示したサンプルでも、モスアイ構造の70%以上は保たれており、このモスアイ構造の存在により、ある程度機能性は保持できると考えられる。

(6)耐熱性評価

Fig.4に耐熱性試験のSEM観察結果を示す。樹脂Aでは、290°Cでは平滑となってしまっていたが、270°Cまでは構造が存在し、T_g付近まで構造が維持されていることがわかった。

同様に、樹脂Bにおいても、150°Cまで構造が残存し、T_g160°C付近まで耐熱性があることが明らかとなった。さらに、樹脂Cにおいては、T_gである350°Cでもナノ構造を維持していることが確認された。

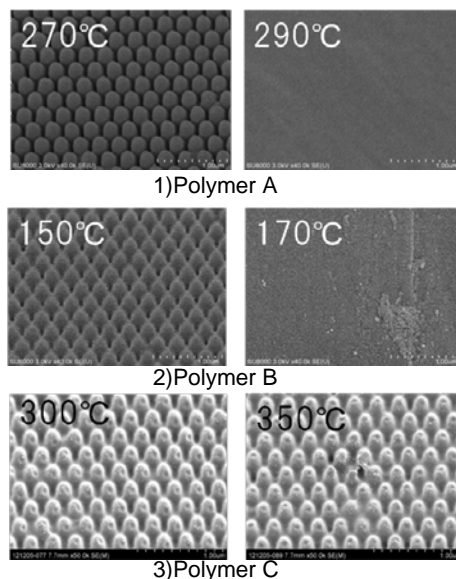


Fig.4 SEM micrographs of surface structure of imprinted PI films after heat resistance

4.まとめ

本研究では材料特性の異なるイミド樹脂に表面に微細構造を形成させ、材料特性評価を行った。その結果、どの樹脂においてもフィルム表面に良好にナノ構造を形成させることができた。また、ナノ構造には耐薬品性やT_g付近までの耐熱性があることが確認された。これにより、表面微細構造をもつイミドフィルムは、高温や溶剤下などの環境下でも高機能性を保持できるフィルムとして期待される。

Properties of polyimide having microstructure on surface

Mihoko NISHIO, Sanae FUJII, Nobuhiro GOTO (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 Fax:045-769-0132 sanae-fujii@zacros.co.jp