

異形状を有する銀微粒子を析出させた一軸延伸ポリアミド薄膜の 三次元分子配向状態と偏光特性の評価

東京工業大学・大学院理工学研究科 松田祥一・照井貴陽・安藤慎治
Tel 03-5734-2137, Fax 03-5734-2889, E-mail smatuda@polymer.titech.ac.jp

剛直性含フッ素ポリアミド(PMDA/TFDB)の一軸延伸フィルム、および前駆体であるポリアミド酸溶液に硝酸銀を溶解させ、加熱イミド化時に超微粒子を析出させた一軸延伸フィルムの三次元的な配向状態を偏光 ATR FT-IR 法を用いて解析した。得られた配向状態と面内複屈折との関係を考察し、PMDA/TFDB の固有複屈折は 0.331 であると見積もられた。また、銀含有ポリアミドでは超微粒子により高分子鎖の配向およびイミド環平面の回転配向が制限されることが示された。超微粒子により賦与される光透過異方性はポリアミド分子鎖の延伸方向への配向状態に強く依存しており、高分子鎖の配向状態を制御することによって制御可能であることが示された。

1. 緒言

硝酸銀含有ポリアミド酸(PAA)溶液をフィルム成型後、一軸延伸しながら同時に加熱イミド化を行うとポリアミドフィルム内に異形状を有する超微粒子が分散・析出し、光透過異方性を示す¹⁾(図1)。一軸延伸・加熱イミド化時における反応系の雰囲気、最高イミド化温度での保持時間を最適化した時、フィルムの光透過異方性はポリアミド分子鎖の配向状態の影響を受け²⁾、波長 $\lambda=850\text{ nm}$ で光透過二色比 $D=320 (=25\text{ dB})$ 以上を有する厚さ $14.8\text{ }\mu\text{m}$ の薄膜偏光子の作製に成功した³⁾。この時、ポリアミド分子鎖の配向状態評価は面内複屈折測定によって行ったが、この方法では厚さ方向の配向に関する情報は得られない。実際の高分子鎖は厚さ方向にも配向している可能性があり、分子鎖の配向状態を詳細に解析するためには三次元的に評価する必要がある。そこで、一軸延伸を施した銀を含まないポリアミド及び、銀含有ポリアミドの分子鎖配向状態、さらに分子面の回転状態を偏光 ATR FT-IR 法⁴⁾を用いて三次元的に評価し、超微粒子の析出による高分子の配向状態への影響および高分子の配向状態と光透過異方性との関係を解析した。

2. 理論

図2のように Y, X, Z 軸をそれぞれ延伸方向、その垂直方向、厚さ方向とし、y 軸を分子の主鎖方向としてオイラー角を定義すると、高分子鎖の配向状態は球面調和関数で表され、その係数 P_{lmn} が様々な次元の配向状態を示す。 $l=2$ のときに得られる P_{lmn} は次のとおりである⁵⁾。

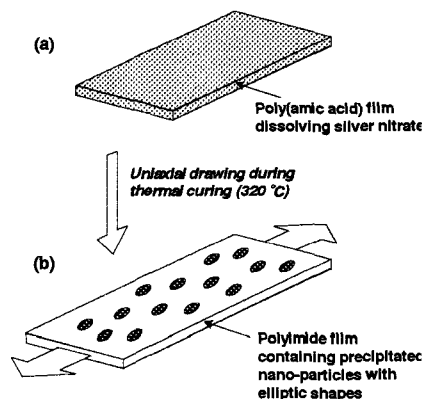


Fig.1 Method of preparing polyimide films having optical anisotropy.

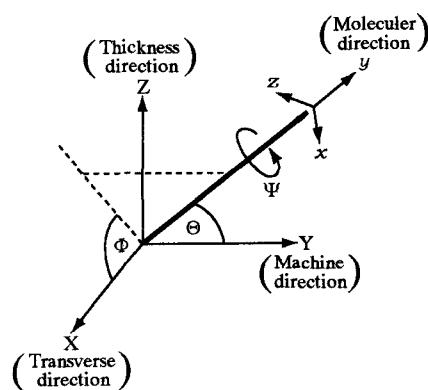


Fig.2 Euler angles used to define the chain orientation in the macroscopic sample coordinate system.

$$P_{200} = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2 \Theta \rangle - 1) \quad (= f) \quad (1)$$

$$P_{220} = \frac{1}{4} \langle (1 - \cos^2 \Theta) \cos 2\Phi \rangle \quad (2)$$

$$P_{202} = \frac{1}{4} \langle (1 - \cos^2 \Theta) \cos 2\Psi \rangle \quad (3)$$

$$P_{222} = \frac{1}{4} \langle (1 + \cos^2 \Theta) \cos 2\Phi \cos 2\Psi - 2 \cos \Theta \sin 2\Phi \sin 2\Psi \rangle \quad (4)$$

ここで、 Θ は Y 軸と y 軸のなす角、 Φ は方位角、 Ψ は分子面の回転角である。また $\langle \dots \rangle$ は平均を示す。 P_{200} は Hermans 配向関数(f)と呼ばれることもある。

分子鎖の配向状態のみを考える場合、各 X, Y, Z 軸に対する主鎖配向軸(y 軸)の傾きを考え、方向余弦の二乗平均(以後"方向余弦"と記す)で表す方が直感的に理解しやすい。それらを次に示す⁵⁾。

$$\langle \cos^2(yY) \rangle = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} P_{200} \quad (5)$$

$$\langle \cos^2(yX) \rangle = \frac{1}{3} - \frac{1}{3} P_{200} + 2P_{220} \quad (6)$$

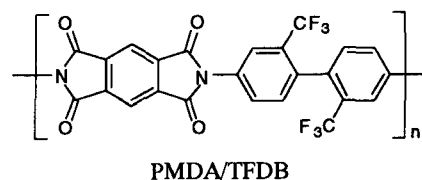
$$\langle \cos^2(yZ) \rangle = \frac{1}{3} - \frac{1}{3} P_{200} - 2P_{220} \quad (7)$$

ここで、 (yX) , (yY) , (yZ) はそれぞれ各 X, Y, Z 軸と y 軸のなす角であり、各方向余弦の間には $\langle \cos^2(yY) \rangle + \langle \cos^2(yX) \rangle + \langle \cos^2(yZ) \rangle = 1$ の関係がある。

偏光 ATR FT-IR スペクトルを測定することにより、 y 軸方向に遷移モーメントを持つバンド(平行バンド)と垂直方向に遷移モーメントを持つバンド(垂直バンド)の強度に変化が現れ、式(1)~(7)で定義される分子鎖の配向係数および方向余弦を算出することができる。

3. 実験

ポリアミド(PMDA/TFDB)の前駆体である PAA 溶液と、それに 6 mol%の硝酸銀を溶解させた PAA 溶液を製膜・乾燥後 5×15 mm



に切り出し、延伸熱処理条件(最高温度(T_f), T_f での保持時間、雰囲気、延伸荷重(L)等)を変化させて加熱イミド化を行い、様々な延伸比(R)の試料を作製した。得られたフィルムの偏光 ATR FT-IR スペクトル、面内複屈折(Δn ; $\lambda=1307, 1543$ nm)、偏光透過スペクトル、偏光透過二色比(D ; $\lambda=670$ nm)を測定した。作成条件は、銀非含有試料では窒素中で T_f は $320-470^\circ\text{C}$ 、 L は $0-80$ g、保持時間は 1 時間である。銀含有試料では、顕著な偏光特性の得られる条件で作製する必要があるのであるため²⁾、大気中で T_f は $320-325^\circ\text{C}$ 、 L は $0.3-20$ g、保持時間は 28 分で行った。

PMDA/TFDB は剛直構造を有しているため、IR 吸収の平行バンドと垂直バンドの遷移モーメントと y 軸方向とのなす角はほぼ $0^\circ, 90^\circ$ であると考えられるが、吸収強度はベースラインの問題等によって誤差が大きくなってしまふことがある。誤差が小さくなるピークを選定した結果、平行バンドは 1491 cm^{-1} のピーク($\nu(\text{C}-\text{C}); 1,2,4-\text{C}_6\text{H}_3$)、垂直バンドは 1724 cm^{-1} のピーク($\nu(\text{C}=\text{O});$ イミド環非対称伸縮振動)を用いた。

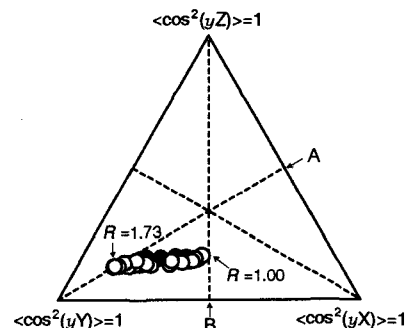


Fig.3 Triangular plot of the direction cosines. Open circles: without Ag-particles. Filled circles: with Ag-particles.

4. 結果と考察

図3に一軸延伸による銀非含有、銀含有 PMDA/TFDB 分子鎖の各軸に対する方向余弦の変化を示す。本研究では Y 軸を基準軸(延伸方向)としているので、この三角プロットは、頂点 $\langle \cos^2(yY) \rangle = 1$ で完全配向を示し、中央では無配向状態を示す。さらに A 線上は一軸配向を、B 線上は面配向を示す。また、○は銀非含有、●は銀含有試料である(以下同様)。銀非含有、銀含有試料共に $R \approx 1.0$ での配向状態はほぼ面配向($\langle \cos^2(yY) \rangle \approx \langle \cos^2(yX) \rangle$)に近く、延伸によって二軸配向を経由してほぼ一軸配向状態($\langle \cos^2(yX) \rangle \approx \langle \cos^2(yZ) \rangle$)に変化していくことが示された。これは、ポリアミド酸フィルムをスピコート法によって製膜、乾燥した際、ポリアミド酸分子鎖が面配向し、イミド化時もその面配向状態が維持されたためであると考えられる。また、銀非含有試料において $R=1.73$ での Y 軸への配向状態は $\langle \cos^2(yY) \rangle = 0.77$ ($P_{200}=0.66$)であり、これはほぼ同様の R を示す PMDA/ODA フィルムが $P_{200}=0.43$ であることを考えると、非常に強く一軸配向している。PMDA/ODA はジアミン部分にエーテル結合を有した半剛直な構造であるのに対し、PMDA/TFDB は完全に剛直な構造を有し、かつ側鎖のトリフルオロメチル基が分子間の凝集力を弱めたことで、より容易に配向したものと考えられる。

ここで、銀非含有 PMDA/TFDB の高分子鎖の配向状態が示されたので、複屈折測定の結果と合わせて固有複屈折(Δn^0)を算出することが可能であると考えられる。一軸配向試料であれば、

$$\Delta n = \Delta n^0 \cdot P_{200} (= \Delta n^0 \cdot f) \quad (8)$$

で示される関係があるが、二軸配向試料ではこの関係は成り立たない。各軸方向の屈折率と各軸に対する Hermans 配向関数には次に示す関係がある⁹⁾。

$$f_w = \frac{n_w - n_{av}^0}{\frac{2}{3} \Delta n^0} \quad (9)$$

ここで、 n_{av}^0 は固有平均屈折率であり、W には X, Y, Z が入る。これを Δn の定義式に代入し、式変形すると、

$$\Delta n = \Delta n^0 \cdot (\langle \cos^2(yY) \rangle - \langle \cos^2(yX) \rangle) \quad (10)$$

が得られる。図4に $\langle \cos^2(yY) \rangle - \langle \cos^2(yX) \rangle$ に対する Δn のプロットを示す。

原点を通る直線でフィッティングしたときの傾きより $\Delta n^0 = 0.331$ が得られた。この値は PMDA/ODA の $\Delta n^0 (=0.34)$ よりもやや小さいが、これは測定波長の違い(PMDA/ODA は 633 nm)および PMDA/TFDB のジアミン部分についたトリフルオロメチル基により分極率が低下したことの影響であると考えられる。

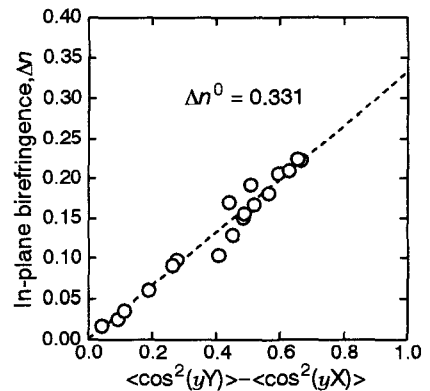


Fig.4 Relationship between the in-plane birefringence, Δn and the difference between the direction cosines to the axes Y and X.

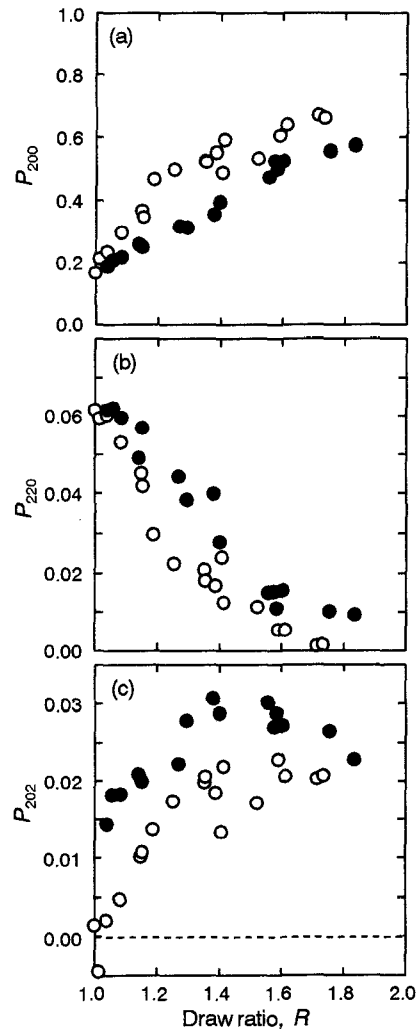


Fig.5 Plots of coefficient P_{lmn} as a function of draw ratio, R . (a) P_{200} , (b) P_{220} , (c) P_{202} .

延伸比に対する P_{200} , P_{220} , P_{202} の変化を図 5 に示す。(a) P_{200} の変化より、銀含有試料の PMDA/TFDB 分子鎖では同じ R において銀非含有試料よりも Y 軸方向の配向度が低いことが示された。また、(b) P_{220} の変化より、銀非含有試料では $R=1.7$ で厚さ方向の配向状態が等方的となるのに対して、銀含有試料では $R=1.8$ でも等方的にならないことが示された。このことから、ポリイミド中に超微粒子を析出させたことで、分子鎖の配向が制限されたものと考えられる。また、(c) P_{202} から銀非含有試料のイミド環平面の回転配向状態は延伸に伴い等方的な状態からわずかではあるがフィルム厚さ方向に配向していくことが示された。これは一軸延伸によりフィルム中心部で X 軸方向に収縮応力がかかったためと考えられる。銀含有試料では全体として銀非含有試料よりも大きな値をとっており、収縮応力以外に超微粒子の影響でイミド環平面の回転が制限されたものと考えられる。

銀含有試料の偏光透過スペクトルを図 6 に示す。超微粒子によって発現した光透過異方性は延伸によって大きく変化していく。 $\lambda=670\text{ nm}$ での光透過二色比 D を光透過異方性の指標として、 P_{200} との関係を図 7 に示す。光透過異方性は Y 軸方向への配向状態に強く依存しており、このことから、高分子鎖の配向状態を制御することによって、フィルムの光透過異方性を制御することが可能であると考えられる。

5. 結論

一軸延伸を施した銀非含有ポリイミド及び、銀含有ポリイミドフィルムの高分子鎖の配向状態、さらにイミド環平面の回転状態を偏光 ATR FT-IR 法を用いて三次元的に解析し、光透過異方性との関係性を評価した。銀非含有ポリイミドの分子鎖は、延伸によって面配向から二軸配向を経由して一軸配向に変化していった。また二軸配向試料の配向状態と面内複屈折の関係性を提案し、この式から固有複屈折を算出したところ 0.331 であった。銀含有ポリイミドでは、同延伸比では銀非含有試料よりも延伸方向への配向度が小さく、また高延伸フィルムにおいても厚さ方向の配向状態が等方的とはならなかった。イミド環平面の回転配向状態は銀非含有試料では延伸にともない等方的な状態からわずかではあるがフィルム厚さ方向に配向していき、銀含有試料では低延伸フィルムでもフィルム厚さ方向に配向していることが示された。光透過異方性は延伸方向への配向状態に強く依存しており、高分子鎖の配向状態を制御することにより、光透過異方性を制御することが可能となることが示された。

参考文献

- 1) T. Sawada, S. Ando, and S. Sasaki; *Appl. Phys. Lett.*, **74** (7), 938, (1999).
- 2) 松田祥一, 安藤慎治; *ポリイミド最近の進歩* 2001, 91, (2001).
- 3) S. Matsuda, S. Ando, and T. Sawada; *Electron. Lett.*, **37** (11), 706, (2001).
- 4) N. J. Everall, and A. Bibby; *Appl. Spec.*, **51** (8), 1083, (1997).
- 5) D. A. Jarvis, I. J. Hutchinson, D. I. Bower, and I. M. Ward; *Polymer*, **21**, 41, (1980).
- 6) S. S. Hardaker and R. J. Samuels; *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **35**, 777, (1997).

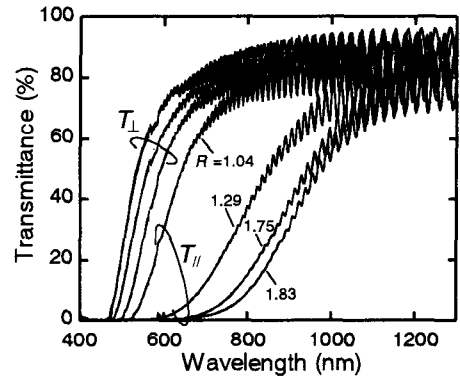


Fig.6 Absorption spectra of Ag-dispersed polyimide films with different draw ratio, R .

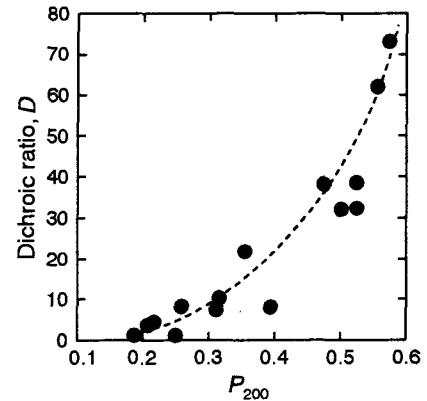


Fig.7 Relationship between P_{200} and optical dichroic ratio, D .