

微小角入射 X 線散乱によるポリエステルフィルムの表面構造解析
Study on surface structures of polyester films
by grazing incidence X-ray scattering.

吉谷 博司^a, 小寺 賢^b, 下浦 由雄^a,
鳥田 一哉^b, 西野 祥太郎^c
Hiroshi Yoshitani^a, Masaru Kotera^b, Yoshio Shimoura^a,
Kazuya Torita^b, Shotaro Nishino^c

^a積水化学工業(株), ^b神戸大学大学院工学研究科, ^c金沢大学大学院自然科学研究科
^aSEKISUI CHEMICAL CO., LTD.,
^bGRADUATE SCHOOL OF ENGINEERING, KOBE UNIVERSITY,
^cGRADUATE SCHOOL OF NATURAL SCIENCE AND TECHNOLOGY,
KANAZAWA UNIVERSITY

微小角入射 X 線散乱(GIXS)法によりラビング処理を行ったポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムの表面構造解析を行った。その結果、ラビング処理により表面層の結晶化度が低下し、結晶が配向していることが示された。

キーワード： 微小角入射 X 線散乱, ポリエチレンテレフタレート, ラビング処理

背景と研究目的：

液晶ディスプレイ(LCD)は、薄型テレビに代表されるように付加価値の高い表示素子ばかりでなく、計測機器や工業用製造装置の表示部などにも広く用いられている。これら付加価値が低い計測機器用および製造装置用のLCDは販売価格を上げられないため、利益率を高めるためには部材の低価格化が必須の課題である。PETはポリイミドに比較して安価であり、再利用技術の開発も進んでいることから、弊社においては計測機器や製造装置用のLCD用の安価な配向膜としての開発を行い、環境負荷低減の一環として広く社会に貢献できるよう努力を怠っていない。

弊社は高いフィルム押出し技術を有しており、所定の形状をフィルム表面に賦形させたり、押出し直後に一般的に知られているラビング処理をかけながらフィルムを得ることで高付加価値製品を製造してきた。押出し成形可能な PET でポリイミド代替の液晶配向膜が製造可能となれば、大量生産可能という観点からも有益である。

弊社はこれまでに BL46XU(2007B1926)および BL19B2(2008A1764)の課題実施を通じて、試料作製条件に関するノウハウを身に付け、測定技術を確立してきた。本研究課題はこれまでの経験を活かし、HUBER 社製回折計(試料水平置き)を用いた GIXS 測定を実施することで、所定の処理(延伸、熱処理、ラビング処理などを想定)をかけたポリエステル樹脂表面層の構造解析を実施し、結晶化度の変化、結晶配向性に関する知見を得ることを主たる目的とした。

試料：

PET サンプルをヘキサフルオロ-2-プロパノールに溶解させ(濃度 0.5wt%)、シリコンウェハ上にスピコートすることで、厚みがおおよそ 100nm の薄膜を作製した。スピコート後、150℃で 48

時間熱処理をした試料(PET_A), また熱処理後ラビング処理した試料(PET_AR), PET_AR を 150°C で 1 時間熱処理した試料(PET_ARA)を作製し測定用試料とした。

実験：

GIXS 測定は BL19B2 で行った。X線エネルギー10keV, 回折計は HUBER 社製多軸回折計, 検出器としてシンチレーションカウンターを用いて面内測定を行い, GIXS チャートを得た。PET_A サンプルの全反射臨界角 α_c は約 0.14° であった(反射率測定で確認)ことから, バルク, 表面層の入射角(α)をそれぞれ 0.15° , 0.10° とした。また, PET_AR サンプルは入射角を $\alpha = 0.10^\circ$ とし, 散乱ベクトルが試料面内と平行になるように検出器をスキャンし, 散乱ベクトルがラビング方向に対して平行および垂直に向くよう試料の向きを変えて測定を行った。さらにラビング処理による結晶の配向を確認するため, 特定の散乱角を固定し面内方位角を連続的に変えて測定を行った。

結果および考察：

図 1 に, PET_A の(a)バルク($\alpha = 0.15^\circ$)と(b)表面層($\alpha = 0.10^\circ$)の GIXS チャートを示す。図より, 表面層はバルクに比べて高い結晶性を示すことが分かった。

図 2 には, ラビング方向に対して散乱ベクトルが垂直となるように X 線を入射した際の, PET_AR 試料の GIXS チャートを示す。図 1 と比較すると, (a)バルク, (b)表面層ともに明瞭なピークが見られなくなったことから, ラビング処理により結晶性が低下していることが確認された。また, ラビング方向に対して散乱ベクトルが平行の場合も, 同様に結晶性が低下する結果が得られた。

図 3 には PET_AR 試料において, 散乱角 $2\theta = 13.8^\circ$ で固定した回折強度の面内方位角依存性を示す。 $\phi = 20^\circ$ 付近にピークが見られラビング処理による結晶配向が確認された。

図 4 には, ラビング方向と散乱ベクトルが垂直となる際の, PET_ARA 試料の GIXS チャートを示す。ラビング後さらに熱処理を行うことで, (a)バルク, (b)表面層ともに結晶性が回復した。

今回の実験から PET フィルムにおいて, 1)表面層はバルクに比べ結晶性が高いこと, 2)ラビング処理により結晶化が低下し, 結晶が配向することが分かった。

今後の課題：

ラビング処理を行った PET フィルムの表面構造解析が GIXS 法で可能である事が分かったので, ラビング処理の影響を詳細に検討するため, 結晶配向と結晶化度の深さ依存性について調査を行う。

謝辞：

今回の GIXS 測定およびデータの解析にあたっては財団法人高輝度光科学研究センター 産業利用推進室の堀江 一之氏, 廣沢 一郎氏, 行木 啓記氏, 小金澤 智之氏のご指導とご協力をいただきました。この場をお借りしてお礼申し上げます。

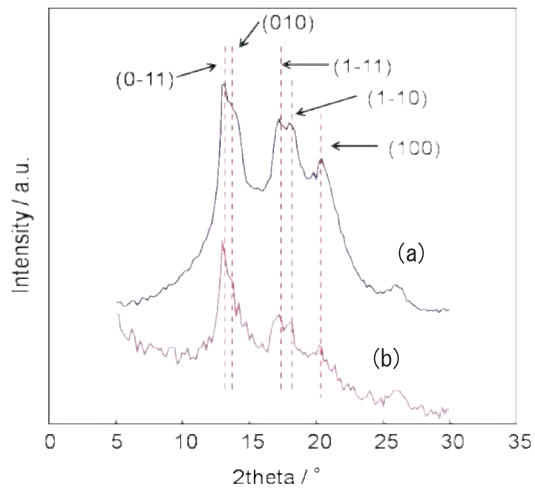


図 1. PET_A サンプルの GIXS チャート.
(a)バルク, (b)表面層

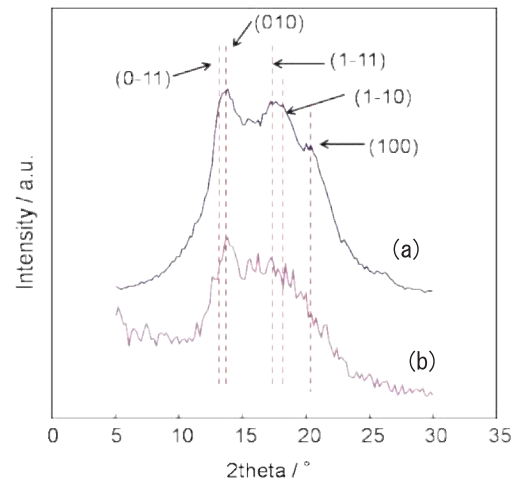


図 2. PET_AR サンプルの GIXS チャート
(a)バルク, (b)表面層

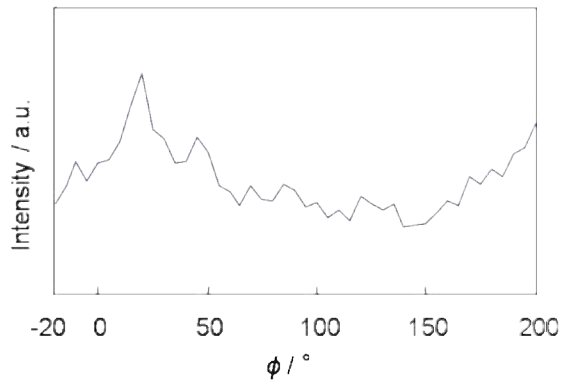


図 3. PET_AR サンプルの散乱角 $2\theta = 13.8^\circ$ における回折強度の面内方位角 ϕ 依存性

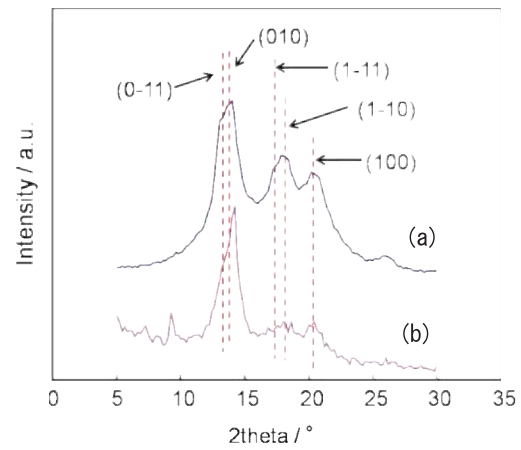


図 4. PET_ARA サンプルの GIXS チャート
(a)バルク, (b)表面層