

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(2) Study on surface structures of polyester films by grazing incidence X-ray scattering (2)

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等を行ったポリエチレンテレフタレート (PET)フィルム表面構造の経時変化を観察した。ラビング処理等により形成された結晶構造は長期間にわたって維持していたことから、製品の安定供給が可能であることが分かった。

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, 経時変化

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 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し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、押し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。押し出し成形可能な 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 BL19B2(2008B1898)の課題にて、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(熱処理, ラビング処理などを想定)によるポリエステル樹脂表面層の構造変化に関する知見を得た[1]。本研究課題では前課題の再現性を意識すると同時に、産業的な見地から製品化した後に重要な品質管理因子となりうる経時変化を確認することに注力した。

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 100 nm の薄膜を作製した。スピコート後、150°Cで 48 時間熱処理をし、ラビング処理をした試料(PET_AR), PET_AR を 150°Cで 1 時間熱処理した試料(PET_ARA), PET_ARA を約半年間室温にて放置した試料(PET_ARAL)を測定用試料とした。

実験:

GIXS 測定は BL19B2 で行った。X 線エネルギー 10 keV, 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。反射率測定の結果から、いずれの試料においても全反射臨界角 α_c は約 0.14° であったことから, X 線の入射角(α)を 0.10° とした際に得られた測定結果を, 試料表面層の構造を反映するデータであるものとして取り扱った。

結果および考察：

図1に、各種所定の処理をかけた PET 試料表面層($\alpha=0.10^\circ$)からの GIXS チャートを示した。ラビング処理後の試料(PET_AR)と比較して、ラビング処理後の試料に熱処理をかけると結晶性が向上していることが分かった(PET_ARA)。さらに約半年間室温にて自然放置した試料に関して同様な測定を実施したところ結晶性の変化は見られなかった(PET_ARAL)。

ところで、一般的に高分子表面のガラス転移温度(T_g)はバルクのそれよりも低くなることが知られており、PET(バルクの $T_g=69^\circ\text{C}$)表面の T_g は室温以下となることで、表面の結晶性が変化することが危惧されたが、上の結果からは結晶性の変化は確認されなかった。

今回の実験から PET フィルム表面の T_g は室温以下まで低下している可能性は低く、製品デリバリ中(室温)における表面物性の変化はなく、安定供給できることが分かった。

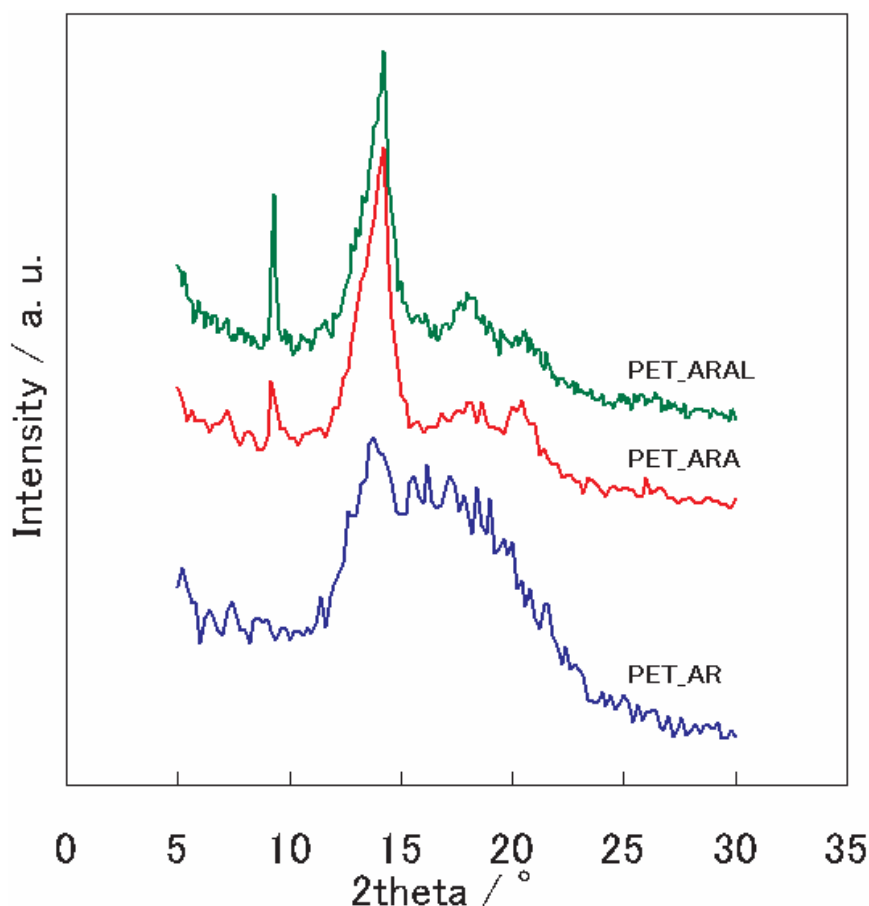


図1. 文中に示す各表面処理をした PET 試料表面層($\alpha=0.10^\circ$)からの GIXS チャート

今後の課題：

高分子結晶は多結晶体であり、三斜晶系に属する PET 結晶は構造が複雑であるので、面外測定をも実施して、結晶の配向方向等の詳細な知見を得ることが望ましいと考えている。今回予定していた面外測定は装置セッティングの都合で実施しなかった。

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、加藤 一徳氏、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。

参考文献：

- [1] 吉谷 博司, 小寺 賢, 下浦 由雄, 鳥田 一哉, 西野 祥太郎, 重点産業利用課題報告書, 2008B1898 (2008).