

微小角入射 X 線散乱によるラビング処理した
ポリオレフィンフィルムの表面構造解析(2)
Study on surface structures of polyolefin 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したポリオレフィン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オレフィンフィルムの結晶性は低下すると同時に、ポリエチレン(PE)結晶の b 軸はサンプル表面に対して垂直に配向していることが分かった。

キーワード： 微小角入射 X 線散乱, ポリオレフィンフィルム, 表面構造解析, 結晶配向

背景と研究目的：

地球温暖化や環境汚染など、環境問題は拡大、複雑化しつつある。弊社においても製造・開発による環境負荷低減へ向け、製品外観不良防止のために必要最低限の包装として利用する表面保護フィルムの開発を手掛けている。保護製品と十分に接着し外観不良を抑制する表面保護は勿論、糊残りなく綺麗且つ、容易に剥がせる事が要求される。一方、市販表面保護フィルムの多くは、溶剤型の長鎖アルキル樹脂やシリコーン樹脂で離型処理し、フィルム原反から簡単に保護フィルムを繰り出せる機能を発現させているが、環境負荷低減や安全性の側面から無溶剤化が望まれる。

弊社は基材背面を単にラビング処理することで、離型機能を発現させたオレフィン系高分子のみから成る表面保護フィルムを上市しているが、ラビング処理によりフィルム表面がどのように変化しているのか解明されていない。

われわれは重点産業課題 2008A1764 (BL19B2)にて、シリコンウエハを用いた熱プレス法にて作製したオレフィンサンプルの GIXS 測定を行った。しかしながら、ポリエチレンを含むサンプルの結晶生長が著しく、サンプル表面の平滑性が良好でなかったため、結晶配向性などといった情報を得るのが困難であった[1]。

本研究課題はスピコート条件の最適化を検討し、サンプル表面が十分平坦なフィルムを用いることで、ラビング処理したサンプルの深さ分布も含めた表面配向状態を観察することを主たる目的とした。

試料：

オレフィンサンプルを約 200℃のドデカンに溶解させ(濃度 1.0wt%), 約 200℃に加熱したシリコンウエハ上にスピコートすることで、厚みがおよそ 50 nm の薄膜を作製した。スピコート後、90℃で 10 分間熱処理したサンプル(ラビング処理前)と、これをポリエステル布でラビング処理したサンプルを作製した。

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, 試料面とほぼ平行な散乱ベクトルを捉えるように面内方向をスキャンした。オレフィンサンプルの全反射臨界角 α_c は約 0.11° であることから, X 線入射角(α)を 0.15° , 0.10° とした際に得られた測定結果を, それぞれバルク, 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 および図 2 には, ラビング処理前後における(a)バルク($\alpha=0.15^\circ$)と(b)表面層($\alpha=0.10^\circ$)の GIXS チャートを示した。ただし, 図 2 において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 線を入射した際に得られたものである。

ラビング処理後のサンプルからは 17° よりも低角度側のポリプロピレン(PP)由来のピークが消失しており, ラビング処理することで, PP 結晶がアモルファス化したか, バルク内部に潜った可能性が示唆された。また, 各ピークは全体的にブロード化しており, 微結晶のサイズが減少(結晶性低下)しているように考えられた。特に, ポリエチレン(PE)由来の 110 反射($2\theta=17^\circ$ 付近)は顕著である。同様な理由で, バルクよりも表面層の結晶性は幾分か低下しているものと思われる。

両図を比較すると, ポリエチレン(PE)由来の 200 反射($2\theta=19^\circ$ 付近)と 020 反射($2\theta=29^\circ$ 付近)の強度比が大きく変化しており, ラビング処理することで, バルク, 表面層ともに PE 結晶の b 軸がサンプル表面と垂直な関係となるように配向していることが明らかとなった。

今回の実験からオレフィンフィルムをラビング処理することで, サンプルの結晶性は低下すると同時に, PE 結晶の b 軸はサンプル表面に対して垂直に配向することが明らかとなった。スピンキャスト条件の最適化ができたことで結晶生長が著しいオレフィンサンプルから結晶の配向性に関する知見が得られたのは大きな成果であると考えている。

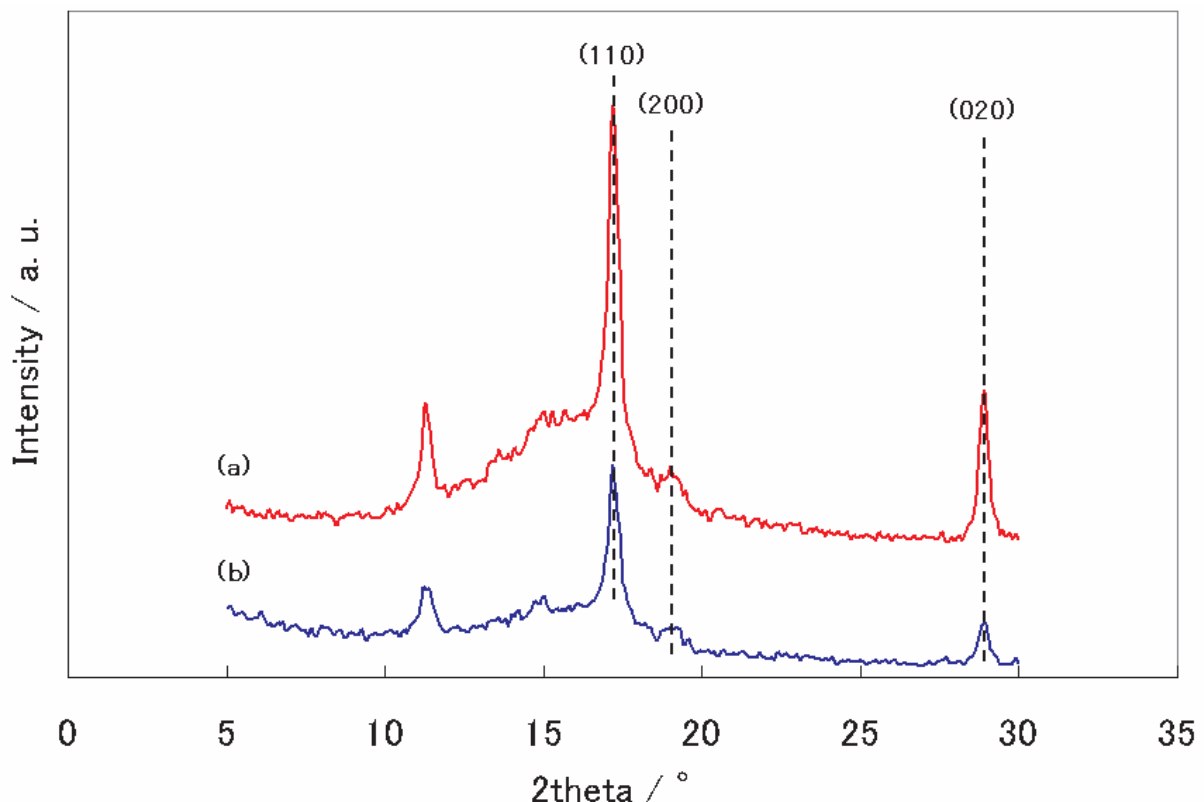


図 1. ラビング処理前サンプルからの GIXS チャート (a)バルク, (b)表面層

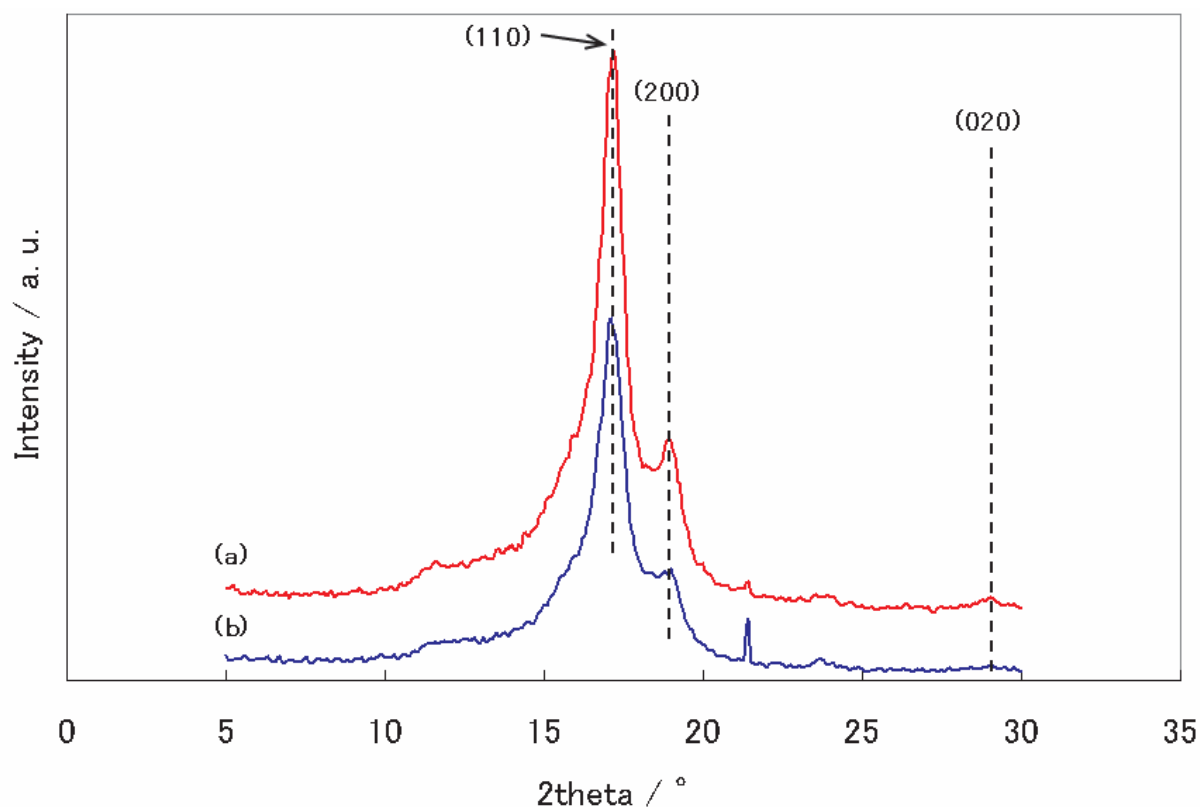


図 2. ラビング処理後サンプルからの GIXS チャート (a)バルク, (b)表面層

今後の課題：

ラビング処理により PP 結晶がどのように構造変化したのかを確認する実験手段を探索する予定である。具体的には、原子間力顕微鏡などで表面の局所構造を観察することを視野に入れていきたい。

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，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, 川村 真教, 鳥田 一哉, 西野 祥太郎, 重点産業利用課題報告書, 2008A1764 (2008).