

## アルキルペンダント型高分子薄膜における配列構造の精密評価 Precise Evaluation of Arrangement Structures of Alkyl-Side-Chain Copolymers in Their Thin Films

飯村 兼一<sup>a</sup>, 森 文哉<sup>b</sup>, 梶島 真一郎<sup>b</sup>  
Ken-ichi Iimura<sup>a</sup>, Fumiya Mori<sup>b</sup>, Shin-ichiro Kabashima<sup>b</sup>

<sup>a</sup>宇都宮大学大学院工学研究科, <sup>b</sup>ライオン(株)

<sup>a</sup> Graduate School of Engineering, Utsunomiya University, <sup>b</sup> Lion Corporation

アルキル側鎖を有する3種の高分子(図1)に対して、分子構造に依存した結晶構造とその温度依存性を小角 X 線散乱(SAXS)測定により評価した。エチレン/ビニルオクタデシルカルバメート共重合体(PEVODC)では熱処理前の状態で主鎖が配列した結晶構造が形成されているが、熱処理によってその均一性が向上した。酢酸ビニル/ビニルオクタデシルカルバメート共重合体(PVAcVODC)では、熱処理前からかなり規則性の高い結晶構造が形成されており、その構造は熱処理前後でほとんど変化しなかった。PVODC ユニットのみからなる高分子(PVODC)では熱処理によって主鎖の配列が達成された。

**キーワード：** アルキルペンダント型高分子、熱アニーリング、小角散乱

### 背景と研究目的：

ロール状粘着テープの接着面と反対側の面(背面)には、内側テープ背面から外側テープの接着面を容易に剥離させるための剥離剤が塗布されている。エチレン/ビニルオクタデシルカルバメート共重合体(PEVODC、図1(a))は、アルキル側鎖を持つ高分子であり、粘着テープの背面剥離剤として用いられている。実際の製造過程では、PEVODCを揮発性有機溶媒を用いた溶液から樹脂テープ上に塗布後、100°Cまでの熱処理が行われている。この熱処理によってテープを引きはがすために必要な剥離力(粘着層と剥離層の接着力)が劇的に減少することが知られているが、その分子レベルでのメカニズムについてはよく分かっていない。筆者らはこれまで、熱処理による剥離力減少のメカニズムを明らかにすべく、研究室のX線回折(XRD)装置をはじめ、表面エネルギー測定や表面観察、赤外分光法や和周波発生分光法、示差走査熱量測定などの手法により多面的に検討を進めてきた。これまでの研究からは、熱処理によって剥離膜における高分子主鎖の配列化と側鎖の配向性の向上、および表面ラフネスの減少が起こり、それらの結果として、表面エネルギーが減少することが示唆されている。しかしながら、これまでのX線回折測定では低角側まで明瞭には測定することができず、熱処理による薄膜構造・表面物性変化を理解する上で重要な因子である主鎖の配列構造については不確定な要素が多く残されたままであった。また、PEVODCの類似構造体である幾つかの高分子化合物に対しても検討を進めているが、それらの分子構造と結晶構造、剥離力の相関を明らかにすることは、剥離膜の高機能化や新規剥離剤の分子設計のための重要な知見を与えるものと期待される。そこで本研究では、SPring-8の高輝度、高

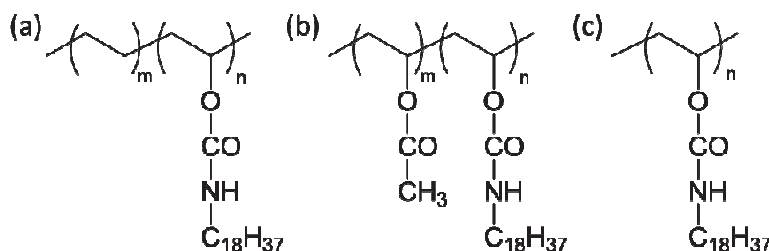


図1 測定に用いたアルキルペンダント型高分子：(a) PEVODC、(b) PVAcVODC、(c) PVODC。

エネルギーで平行性の高い X 線ビームを用いて、PEVODC を含む 3 種のアルキルペンダント型高分子 (図 1) に対して小角 X 線散乱 (SAXS) を測定し、分子構造に依存した結晶構造およびその温度依存性を明らかにすることを目的とした。

#### 実験：

測定は、BL19B2 の小角散乱測定システムを用いて実施した。X 線のエネルギーは 24 keV とし、ビーム径は 300  $\mu\text{m}$  とした。検出器としてはオンライン 2 次元検出器 PILATUS-2M を用いた。あらかじめ 40–100°C の異なる温度 (10°C 間隔) で熱処理を施したシリコンウエハおよび PET フィルム上の薄膜試料に対する測定と、未熱処理の粉末試料に対する温度制御装置を用いた熱処理過程 (25°C→100°C→25°C) における *in situ* 測定 (5°C 間隔) を行った。なお後者の実験では、厚さ約 1.9 mm のパーフロ O リングを 2 枚のカバーガラスで挟み込んだ空間に高分子粉末試料を充填し、O リングのほぼ中心に X 線ビームが照射されるようにホルダーにセットして測定を行った。また、目的温度に到達してから 3 分後に SAXS 測定を開始した。

#### 結果および考察：

熱処理済み薄膜試料に対する測定においては、いずれの高分子試料に対しても期待した回折ピークを観測することができなかった。持ち帰った測定済み試料のうち、各高分子の非熱処理試料と 100°C 熱処理済み試料について研究室の XRD 装置で測定したところ、側鎖の充填に由来する回折ピーク ( $q \approx 15 \text{ nm}^{-1}$ ) が観測され、高分子膜が積層されていることが確認された。したがって SAXS ピークが観測できなかった理由としては、高分子主鎖間隔に由来する回折の強度が予想以上に弱かったためであろうと考えている。一方、粉末試料に対する測定では、研究室の X 線回折装置を用いたこれまでの測定では得ることができなかった低角度領域までの情報を、しかも 100°C までの 5°C ごとの温度条件で *in situ* で明瞭に捉えることができた。図 2 には、測定された SAXS プロファイルの幾つかを示す。PEVODC に対しては (図 2(a))、熱処理前の 25°C でピーク ① ( $q \approx 1.43 \text{ nm}^{-1}$ ,  $d \approx 4.39 \text{ nm}$ ) が強く表れているが、その低  $q$  値側にショルダーピーク ②が存在することが明らかになった。①の回折ピークは、側鎖を向い合わせて並んだ主鎖同士の間隔 (長面間隔) に由来するものと考えられる。また、ピーク ②の出現は試料中に異なる長面間隔を有する結晶相が共存することによるものと推察している。同試料を加熱してゆくと、ピーク ①は 80°C まではピーク位置が温度上昇に伴ってわずかに高  $q$  側にシフトする程度であったが、85°C ではかなりブロードになり、100°C ではピーク ③ ( $q \approx 2.05 \text{ nm}^{-1}$ ,  $d \approx 3.06 \text{ nm}$ ) が確認できるようになった。なお、ピーク ②は 45°C 以上ではピークとしては認識できなくなったものの、85°C のピーク ①は非対称であることから、ピーク ②に由来する構造も高温まで存在しているものと考えられる。また一旦 100°C まで加熱した後の冷却過程では、温度低下とともにピーク位置が低  $q$  側にシフトし、55°C 以下では加熱前とほぼ同じ  $q$  値にピーク ①が観測されている。ここでも、ピーク ①は低  $q$  側に尾を引いた形状となっているが、加熱処理前と比べれば、ピーク ①の回折を生じさせる相の割合が増加している。一方、PVAcVODC に対しては、熱処理前はかなり規則性の高い分子結晶相が形成されていることがわかった (ピーク ④、 $q \sim 1.28 \text{ nm}^{-1}$ ,  $d \sim 4.92 \text{ nm}$ )。PVAc/PVODC 試料を加熱してゆくと、65°C 付近から急激にピーク位置のシフトが始まり、100°C ではピーク ⑤ ( $q \approx 2.12 \text{ nm}^{-1}$ ,  $d \approx 2.96 \text{ nm}$ ) を出現させる相のみになり、冷却過程ではやはり 65°C から④に相当するピークが見られるようになった。上記 2 つの高分子とは対照的に、エチレン、酢酸ビニルユニットを持たない PVODC では、熱処理前試料では回折ピークが見られなかったが、昇温過程で分子の配列化が進み、100°C ではピーク ⑦ ( $q \approx 2.10 \text{ nm}^{-1}$ ,  $d \approx 2.99 \text{ nm}$ ) が、冷却後の 25°C ではピーク ⑥ ( $q \approx 1.29 \text{ nm}^{-1}$ ,  $d \approx 4.89 \text{ nm}$ ) が観測された。加熱前の PVODC 試料が非結晶相であった理由としては、PVODC ではアルキル側鎖間の引力的相互作用が強く働き、精製時の溶媒蒸発過程で主鎖の配列化が起こらないまま構造が凍結されてしまったことによるものと考えられる。そうであるとすれば、PEVODC や PVAcVODC では、PE 部位や PVAc 部位が存在することによって適度な易動性が付与されたため、精製時の溶媒蒸発過程で主鎖の配列が起こったということになる。

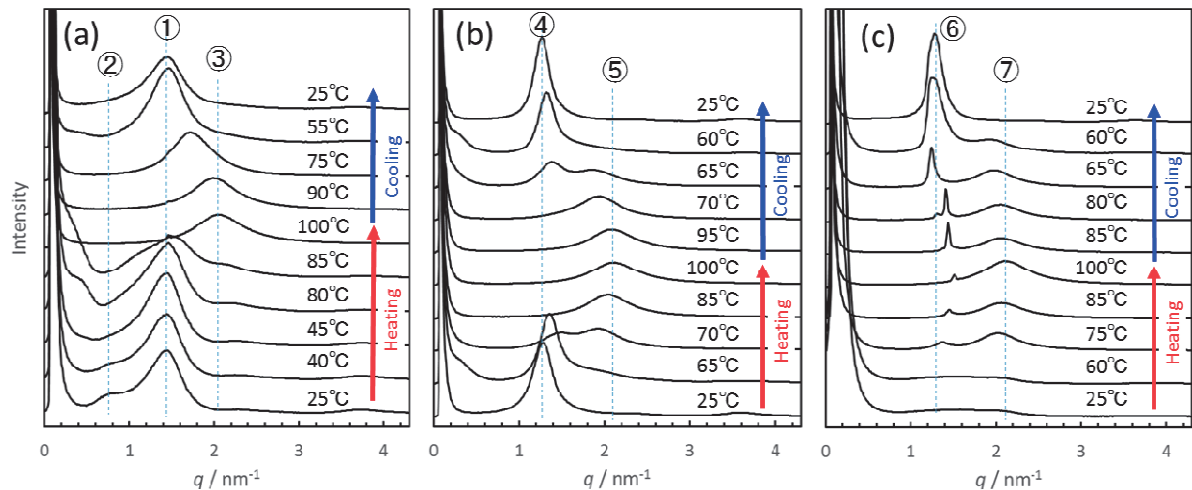


図2 高分子試料の熱処理に伴う *in situ* SAXS 測定結果 : (a) PEVODC、(b) PVAcVODC、(c) PVODC. SAXS 測定は 25–100°C の昇温・降温過程において 5°C 間隔で行ったが、ここでは幾つかのデータのみを示した.

#### 今後の課題 :

今回の測定からは、アルキルペンダント型高分子の分子構造に依存した結晶構造とその温度変化を明瞭に捉えることができた。特に、低角側ピークまでの測定ができたこと、および高温での分子結晶構造も明らかにできたことは大きな収穫である。また、PVODC と共重合させるモノマー部位の結晶化および結晶構造における役割についても知見を得ることができた。今後は、PEVODC 試料に対するカーブフィット解析など、測定結果のより詳細な解析を進めつつ、熱測定や分光測定などによる結果なども踏まえながら、分子構造と結晶構造、剥離力との相関について理解を深め、剥離膜の性能向上や剥離剤分子の設計に関する知見を蓄積してゆきたい。