

(様式第4号)

視斜角入射 X 線回折法によるラビング処理を施した
ポリエステル薄膜の構造解析

Microstructures of Rubbed Polyester Thin Films
using Grazing Incidence X-ray Diffraction

小寺 賢¹, 吉谷博司²

Masaru KOTERA¹, Hiroshi YOSHITANI²

¹神戸大学大学院工学研究科, ²積水化学工業(株)

¹Graduate School of Engineering, Kobe Univ., ²Sekisui Chemical Co., Ltd.

1. 概要

汎用高分子であるポリエステル(PET)表面に対してラビング処理を施し, X線の入射角が臨界角未満である視斜角入射 X線回折法により, 材料表面の微結晶の配向性を確認することを目的とした。

In this study, the crystallite orientation at poly(ethylene terephthalate) surface with rubbing treatment was investigated by grazing incidence X-ray diffraction.

2. 背景と研究目的:

接着性や撥水・撥油性, 防汚性, 摩擦・摩耗特性などの現象に関わる高分子表面では, その構造・物性ともにバルクとは大きく異なることが知られている。表面物性をコントロールする技術としてラビング処理が挙げられるが, 既にポリイミドなどの液晶配向膜作製プロセスとして利用されている。これは布などを用いて単に材料表面を軽く擦るという簡便なプロセスにも関わらず, ラビング処理による高分子鎖の配向メカニズムについては未だ解明されていない。

本研究では, 安価かつ再利用技術の開発も進んでいる汎用樹脂ポリエチレンテレフタレート(PET)について, ラビング処理前後における分子配向, 結晶化度, 結晶サイズなどの構造情報を得ることにより, 最終的にはラビング処理メカニズムを解明することを目的とする。

3. 実験内容:

PETペレット($[\eta]=0.61$)をヘキサフルオロイソ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(1000rpm, 5sec + 1500rpm, 30sec)することで, 厚みおよそ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。

ラビング処理により, 分子配向などの高分子モルフォロジーが大きく変化する領域は表面数nm以内のフィルム表層のみと考えられる。これまで, SPring-8 BL19B2で行った実験より, ラビング処理に伴い,

- ・ラビング方向に分子鎖軸が配向する
- ・カルボニル基の結合方向である結晶 *b*軸が, 試料表面とほぼ平行に配向する
- ・結晶性が低下するが, ラビング後の再熱処理で結晶性が回復する

ことを明らかにしてきた[1]。今回の実験では, SPring-8およびSAGA LSでの装置間の差異を確認するため, 同一サンプル(PET_ARA)にて比較実験を行った。

BL15設置の多軸回折計にて, X線入射角を臨界角以下とする視斜角入射X線回折を行った(X線エネルギー: 10keV)。その際, 散乱ベクトルが試料面内と平行となる面内回折を行った。

4. 結果、および、考察：

図 1 には、PET_ARA 試料についてラビング方向に対して X 線を平行 (赤色)、垂直 (青色) に入射した際の反射率曲線を示した。また、SPring-8 BL19B2 多軸回折計 (X 線エネルギー：10keV) にて測定した反射率曲線 (黒色) も併せて示した。PET およびシリコンウェハの全反射臨界角がそれぞれ 0.14deg., 0.178deg. であることから、原因は不明であるが今回の測定結果では約 0.07deg. 高角度側へシフトしていた。

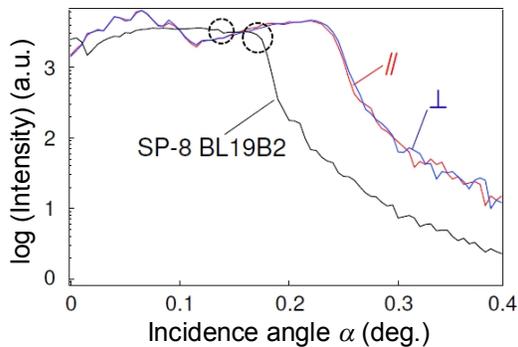


Fig.1 X-ray reflectivity profiles of PET_ARA sample.

図 2 には、PET_ARA 試料についてラビング方向に対して平行に X 線を入射した際の、表面 ($\alpha=0.10\text{deg.}$) およびバルク ($\alpha=0.25\text{deg.}$) における面内 X 線回折プロファイルを示した。バルクについては、 $2\theta=14\text{deg.}$ 付近に 0-11/010 反射に帰属される回折ピークが確認できたが、表面では確認できなかった。これについては、図 1 で示した反射率測定の結果からも明らかのように、試料表面に対して適正な角度で X 線を入射出来ているかどうか不明であること、さらに試料周りが大気中であるため、バックグラウンドの原因となる空気散乱が大きかったため、微弱な試料からの回折シグナルを得られなかったと考えられた。

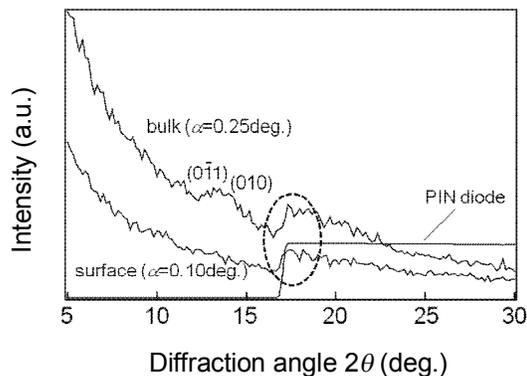


Fig.2 X-ray diffraction profiles of the surface and the bulk of PET_ARA sample.

さらに、表面およびバルクとも $2\theta=17\text{deg.}$ 付近で強度が跳ね上がっている。また、装置下流側に設置した PIN ダイオードにて検出されたダイレクト光強度も同時に図示したが、これも同様に $2\theta=17\text{deg.}$ 付近で強度が跳ね上がっている。図 3 には、下流方向より見た回折計周りの写真を示したが、 2θ が低角 ($2\theta=17\text{deg.}$ 以下) では 2θ アームに設置しているシンチレーション検出器およびスリット類のケーブルにダイレクト光が遮られていた。しかし、 2θ が高角 ($2\theta=17\text{deg.}$ 以上) では 2θ アームが上がり、ダイレクト光が途中遮られることなく下流の PIN ダイオードへ入るとともに、さらには散乱光がシンチレーション検出器へ入ったため、実測データに影響を及ぼしたものと考えられる。

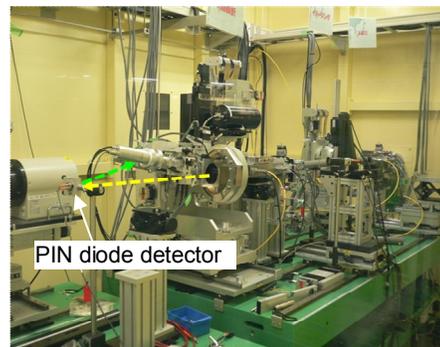


Fig.3 Photograph of the X-ray diffractometer in BL15.

5. 今後の課題：

今回の結果より、試料側および装置側の両面から図 1 に示した角度ずれの原因を追及する。また、装置側に対しては、図 2,3 に示したように不要な散乱を抑制することを要望する。

6. 論文発表状況・特許状況

なし

7. 参考文献

[1]吉谷, 小寺ら, SPring-8 重点産業利用課題 2008B1898.

8. キーワード

・ラビング処理

主に綿などの柔らかい布を用いて、高分子材料表面を軽く擦る。これにより、表面近傍の高分子鎖が配向する。この現象は古くから知られており、既に工業的に確立された技術ではあるが、その配向メカニズム等については未だ明らかにされていない。

