

報 文

原子間力顕微鏡によるポリオレフィンフィルム
表面粗さの測定菊田芳和^{®*}, 宮坂佳彦^{*}, 足助哲也^{**}, 山梨展明^{**}, 鷹 敏雄^{**}Measurements of surface roughness of polyolefin films
by atomic force microscopyYoshikazu KIKUTA, Yoshihiko MIYASAKA^{*}, Tetsuya ASUKE,
Hiroaki YAMANASHI and Toshio TAKA^{**}^{*} Analysis and Physical Properties Center, 1-1-1 Ohno-dai, Midori-ku, Chiba-shi, Chiba 267^{**} Kawasaki Polymer Laboratory, 3-2 Chidori-cho, Kawasaki-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 210

(Received 27 December 1994, Accepted 31 January 1996)

Contact mode Atomic Force Microscopy (AFM) was applied to observe surface morphology and to measure surface roughness of several polyolefin films, namely a blend of Linear Low Density Polyethylene and Low Density Polyethylene (LLDPE/LDPE), a blend of High Density Polyethylene and Low Density Polyethylene (HDPE/LDPE), and Cast Polypropylene (CPP). AFM pictures showed no damage on the surface of these films and morphology could be well observed. Roughness parameters were obtained from cross-section profiles of AFM pictures. R_z (mean roughness of ten points) was adopted as the roughness parameter. R_z values of LLDPE/LDPE, HDPE/LDPE and CPP are below 100 nm, 140 nm, and 800 nm, respectively. R_z is compared with surface haze, which is one measure of optical transparency of polymer films. It was found that the R_z values are correlated to the surface haze and that this relation is consistent within these three kinds of polyolefin resins.

Keywords : atomic force microscopy; surface roughness; haze.

1 緒 言

高分子フィルムの透明性を高めることは、特にはん用フィルムにおいて付加価値を高める重要なファクターの一つである。高分子フィルムの透明性には、内部の結晶性と表面の凹凸が関与していると言われている^{1)~3)}。高分子フィルムの透明性を表すのに幾つかの指標がある

が、ヘイズ（曇り度）という尺度がよく用いられる⁴⁾。これは試験片を通る間に散乱によって入射光軸から 2.5 度以上外れて透過した光の百分率を言う。ヘイズは外部ヘイズと内部ヘイズに分けられる。内部の結晶性は X 線回折法などで求めることができ、内部ヘイズと相関を取ることができる。

表面の凹凸に関しては、走査電子顕微鏡 (scanning electron microscope, SEM) で観察し外部ヘイズとの相関を調べた例や¹⁾、表面粗さ計で測定し光の透過度との相関を調べた例などがある²⁾³⁾。しかし SEM の場合、試料上部から観察して大まかな形状の違いを判断する程

^{*} 昭和電工(株)総合研究所分析物性センター: 267 千葉県千葉市緑区大野台 1-1-1

^{**} 昭和電工(株)川崎樹脂研究所: 210 神奈川県川崎市川崎区千鳥町 3-2

度であり、定量的なデータとするには難しい。しかも照射電子線による損傷や、チャージアップを防ぐために用いる蒸着成分の付着により、必ずしも正しい形状を示しているとは限らない。又、表面粗さ計で求めた凹凸は高分子フィルムの透明性と相関があると報告されているが、測定には曲率半径の大きいダイヤモンド先端を用い、しかも大きい力を加えていることなどの問題が残ると考えられる。又、得られた凹凸の数値が可視光の波長範囲よりもかなり小さい、という疑問が残る。

光の散乱は内部の結晶性よりも表面凹凸に大きく影響されると言われている²⁾³⁾。従って表面の凹凸の大きさをより正確に、かつ定量的に把握することが高分子フィルムの光学的特性を向上させることにつながると考えられる。

原子間力顕微鏡 (atomic force microscope, AFM) は絶縁物の表面形状観察に有力な情報を与えるので、最近広く用いられている方法である。高分子材料にも適用が試みられ、表面モルフォロジーを観察した例が幾つか報告されている⁵⁾⁶⁾。AFM ならば曲率の小さい探針でしかも非常に微弱な力で表面を走査しているので、表面状態をより正しく反映していると考えられる。しかも凹凸の様子を画像で観察でき、その大きさをコンピュータ処理で数値化して求めることができる。そこで今回著者らは、AFM を用いて各種高分子フィルムの表面の凹凸を測定し、凹凸の大きさの程度を定量的に表し、外部ヘイズとの相関を求めることを試みた。その結果、フィルムの凹凸の大きさはフィルムの表面の透明性 (外部ヘイズ) に相関があること、更にこの相関は飽和炭化水素系の高分子の種類には依存しないことが分かった。

2 実 験

2・1 試 料

①直鎖低密度ポリエチレン (linear low density polyethylene) と低密度ポリエチレン (low density polyethylene) のブレンドフィルム (以下 LLDPE/LDPE と表示)

②高密度ポリエチレンフィルム (high density polyethylene) と低密度ポリエチレンのブレンドフィルム (以下 HDPE/LDPE と表示)

③キャストポリプロピレンフィルム (cast polypropylene, 以下 CPP と表示)

いずれも昭和電工製で、条件を変えて成形した幾つかのサンプルを用意した。それぞれの試料について外部ヘイズを測定している。

2・2 装置と測定条件

AFM 観察には Digital Instruments 製 Nano Scope II (コンタクト型) を用いた。探針は先端径が小さいシリコン単結晶探針 (曲率半径約 10 nm) を用いた。測定時の荷重は 1×10^{-9} N 以下である。試料は 5 mm 角程度の大きさに切り出し、試料台とは接着剤を用いて固定した。測定範囲は 50 μ m 角である。

高さ方向の値の確認には、VLSI スタンダード製の Si スタンダードを用いた。

2・3 ヘイズ測定

ヘイズ測定には村上色彩技術研究所製の反射透過率計 HR-100 (ASTM D-1003) を用いた。

まず全ヘイズを求め、次にフィルム表面を屈折率が同じ流動パラフィンで満たして内部ヘイズを測定する。両者の差が外部ヘイズとなる。

2・4 AFM からの平均粗さの求め方

AFM 画像は 1 画面 400 本の走査線からなる。その 1 本 1 本をプロフィールと言い、その部分での断面の様子を調べることができる。この 1 プロフィールから 10 点平均粗さ R_z (プロフィール中に平均線を求め、そこより最も高い山頂 5 点の平均値と最も低い谷 5 点の平均値の和で表したもの⁷⁾) をコンピュータより求めることができる。ここではフィルムの平均粗さを、任意に選んだ 3 本のプロフィールから求めた 3 個の R_z 値の平均値として表している。

表面粗さを表すパラメーターとしてよく使われるものに、算術平均粗さ R_a がある⁷⁾。しかしここでは以下に述べる理由から R_z で粗さを表現している。

3 結果と考察

高分子材料をコンタクト型 AFM で観察する場合、探針による損傷が見られる場合があるが⁵⁾、今回の試料では損傷と思われるようなものは観察されていない。

Fig. 1 には LLDPE/LDPE の三次元画像及びプロフィールの例を示す。Figs. 2, 3 には同様に HDPE/LDPE, CPP の例をそれぞれ示す。LLDPE/LDPE では凹凸が小さく、CPP では大きいことが見て取れる。各試料につき断面プロフィールを 3 本任意に抽出し、それぞれの R_z 値の平均値とその偏差を求めている。

Fig. 4 には AFM で求めた LLDPE/LDPE, 及び HDPE/LDPE の表面凹凸値と外部ヘイズとの関連を示す。外部ヘイズと凹凸の間には相関が見られることが分かる。この LLDPE/LDPE 試料は樹脂のグレードやブ

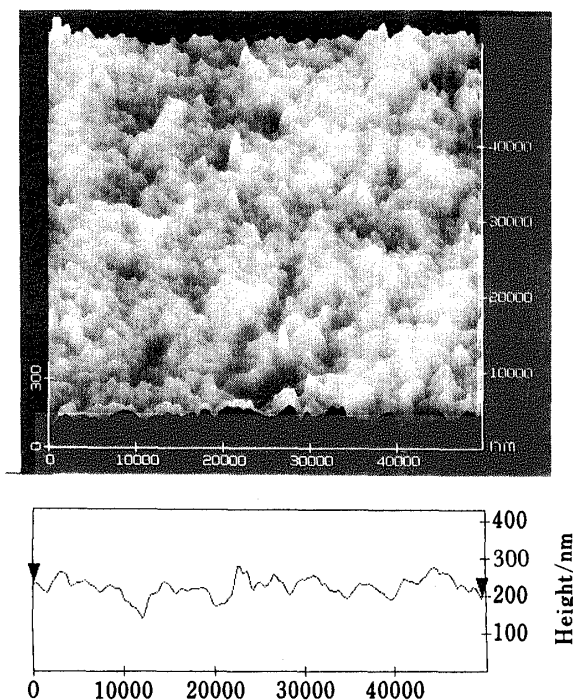


Fig. 1 A typical 3-dimensional AFM picture and cross-section profile of LLDPE/LDPE

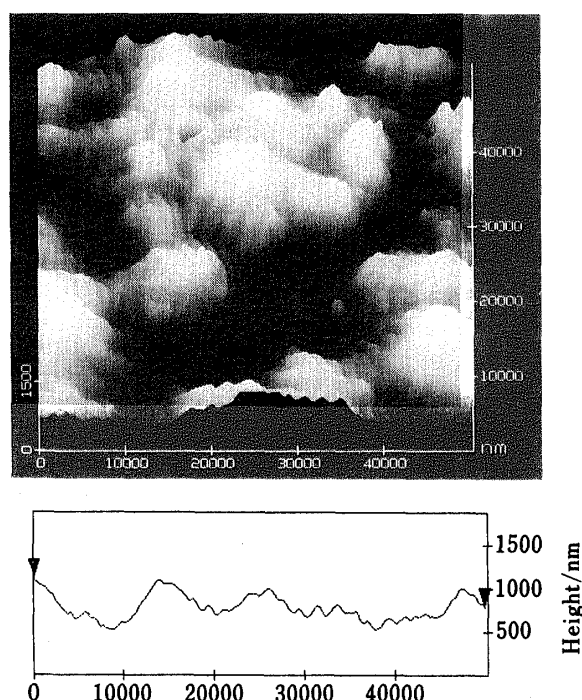


Fig. 3 A typical 3-dimensional AFM picture and cross-section profile of CPP

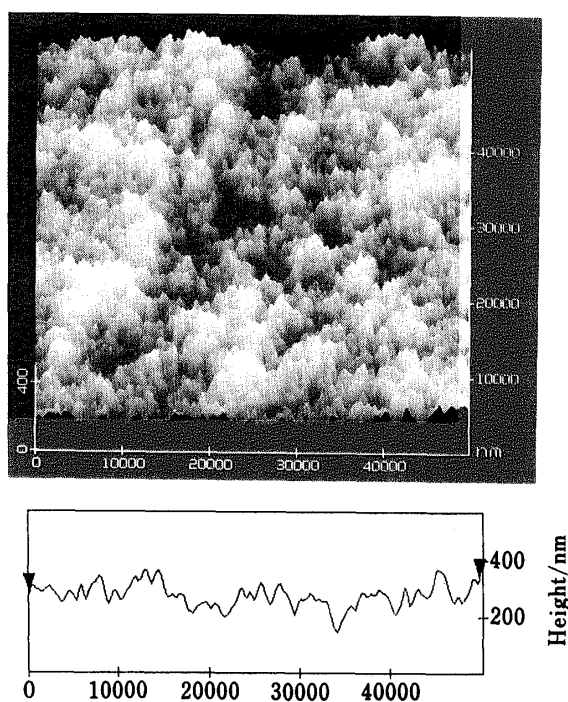


Fig. 2 A typical 3-dimensional AFM picture and cross-section profile of HDPE/LDPE

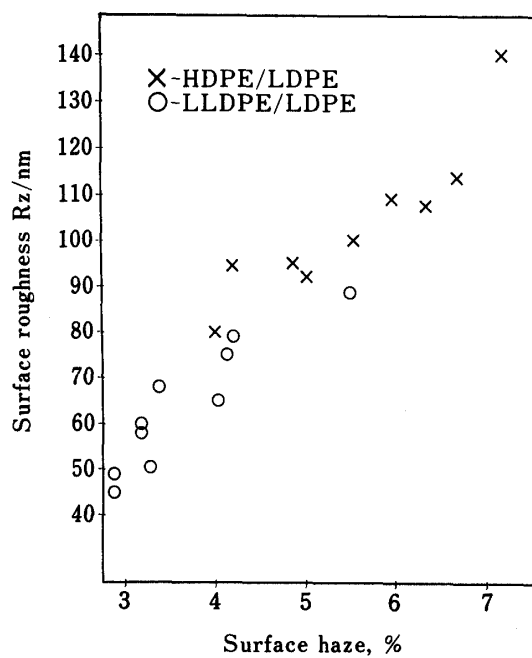


Fig. 4 Relation between surface roughness and surface haze of LLDPE/LDPE and HDPE/LDPE

レンド比, 成形温度など異なっているが, そのような条件の違いにかかわらず曲線に載っている. 更にこの LLDPE/LDPE の曲線の延長上に HDPE/LDPE が載っている.

Fig. 5 には同様に CPP の表面凹凸と外部ヘイズとの相関を示す. 誤差は大きくなるが, やはり凹凸と外部ヘイズには相関があることが見て取れる. この Fig. 5 には, Fig. 4 での LLDPE/LDPE や HDPE/LDPE の幾つかの値を同様に示している. CPP は LLDPE/LDPE や HDPE/LDPE よりはるかに凹凸が大きいが, やはり同じ曲線の延長上にあることが分かる.

凹凸を表す数値としては, ここで示した 10 点平均値の R_z のほかに幾つかあり, その中でも算術平均粗さ R_a {(プロファイル中に長さ L の平均線を抜き出し, 粗さ曲線を $f(x)$ で表したときに, 次式で定義される値)},

$$R_a = 1/L \int_0^L |f(x)| dx$$

が最もよく使われる⁷⁾⁸⁾. 外部ヘイズと R_a でも Fig. 4 に示したような相関は得られる. しかし, 同一試料で比較すると, R_a 値は R_z 値のほぼ 1/4~1/5 程度の値になっている. R_a と R_z は定義が異なるので数値が一致する必要はない. しかし系統的に R_a 値が R_z 値小さい点については以下のような理由を考えている. つまり R_a は平均線を始めに定義し, それからの変位の大きいものも小さいものもすべて込みでとらえ, その平均を出す形になる. これに対して R_z は山と谷の大きいほうを 5 点ずつ選び, しかもそれぞれの平均値の和として表すので, R_a よりも大きい値になるのであろう. 高分子フィルムのように小さな凹凸と大きな凹凸が複雑に混じったものでは, 小さい凹凸が多くあるために R_a は小さい値になるのではないかと考えられる.

表面の凹凸が表面の透明性に関連があると言うことは, 表面での光の乱反射が関与しているためと考えられる. Fig. 5 で CPP の場合は凹凸の程度が 200~800 nm であり, 可視光の領域に重なる. 従って表面の凹凸が透明性に起因していると考えて良いだろう. ところが LLDPE/LDPE や HDPE/LDPE では凹凸の大きさは可視光の波長範囲よりも短い. Fig. 4 で見たように R_z 値で表された LLDPE/LDPE あるいは HDPE/LDPE の凹凸の程度は 50 nm から 200 nm である. この R_z 値が可視光の波長領域より小さくても凹凸と相関がある理由についてははっきりとした理由は分からないが, AFM の探針が深い凹凸に追従しきれなくて, R_z が小さく見積もられていることなどが考えられる. この点は今後の検討課題である.

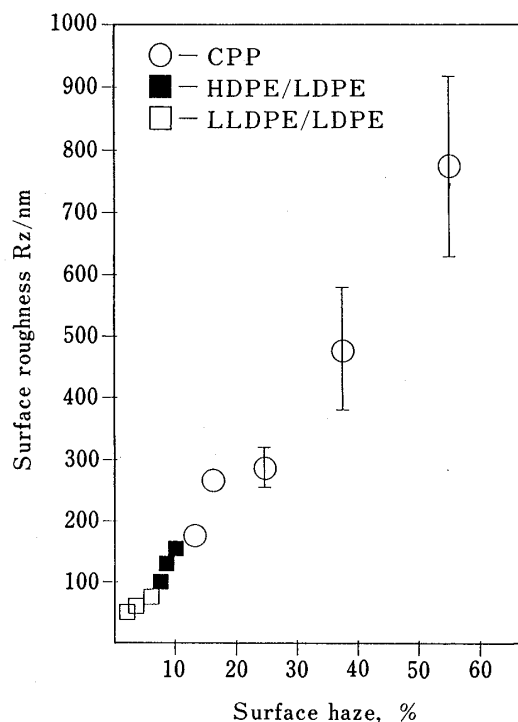


Fig. 5 Relation between surface roughness and surface haze of CPP

White らもフィルムの透明性と R_a に相関があることを述べているが²⁾, その R_a 値はやはり LDPE で数十 nm でしかなく, 可視光の波長範囲からは大きく外れている (但しこの値は著者らの結果を R_a で表した値とはほぼ同じである).

試料形状が単純でない今回のフィルムのような場合には, R_a 値による凹凸の表示よりも, R_z 値のほうが種々の物性値と対応させていく上でより適切なのではないかと考えられる.

AFM の結果より, 外部ヘイズ値は LDPE や HDPE というポリエチレンの種類にはあまり関係なく, 凹凸の大きさに依存し, 更にはポリプロピレンのように全く異なる樹脂にも延長できることが分かった. おそらく樹脂による光の表面反射率の違いなどが厳密には効いてくるのであろうが, 外部ヘイズには表面凹凸の大きさのほうが大きく影響を与えていることを今回の結果は示している. この結果は White らの報告²⁾に一致する.

今回はポリエチレンとポリプロピレンという, C と H だけからなる樹脂を用いたが, O, N を含んだ高分子フィルムではどうなるのかは, 今後検討を要する.

これまで外部ヘイズとフィルム表面の凹凸との相関は触針式の表面粗さ計で行われている程度である. しかし

AFM を用いることにより全体の様子を画像としてとらえることができるので, 損傷の有無などの状況が判断でき, 更に凹凸の大きさの程度を数値化して定量的に示すことができる利点がある。

AMF を用いて高分子フィルムの表面モルフォロジーを観察していくことは始まったばかりであるが, これまでにない有益な情報を与える手法である。特に表面粗さ計とは異なり, 全体の様子が画像化でき凹凸の様子を判断できるというメリットがある。このような特徴を生かして, 凹凸の程度と光の波長との関係がこれから議論できてゆくものと期待できる。

文 献

- 1) H. Ashizawa, J. E. Spruiel, J. L. White: *Poly. Eng. Sci.*, **24**, 1035 (1984).
- 2) J. L. White, Y. Matukura, H. J. Kang, H. Yamane: *Intern. Polymer Processing*, **1**, 83 (1987).
- 3) A. Larena, G. Pinto: *Poly. Eng. Sci.*, **33**, 742 (1993).
- 4) 高分子学会編: “高分子材料の試験法と評価”, (1980), (培風館).
- 5) B. K. Anis, D. W. Schwark, J. R. Reffner, E. L. Thomas, B. Wunderlich: *Makromol. Chem.*, **193**, 2589 (1992).
- 6) R. M. Overney, R. Luthi, H. Haefke, E. Meyer, H. Guntherodt: *Appl. Surf. Sci.*, **64**, 197 (1993).
- 7) JIS B0601, 表面粗さ一定義及び表示 (1994).
- 8) 奈良治郎: 表面, **571**, 57 (1989).

要 旨

コンタクト型原子間力顕微鏡 (AFM) を用いてポリオレフィンフィルムの表面粗さを測定した。試料は直鎖低密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンのブレンド, 高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンのブレンド, キャストポリプロピレンである。表面粗さは AFM 像を構成する断面プロファイルから, 10 点平均粗さ R_z として求めた。高分子フィルムの透明性を表す尺度の一つのヘイズ (曇り度) と比較したところ, 表面粗さは外部ヘイズと相関があり, 表面粗さが増すと外部ヘイズが増加すること, 又この相関はポリオレフィンの樹脂の種類によらずに成り立つことが分かった。