

有機材料の微小分析

大阪事業所 西山 千晶
未広 省吾



西山 千晶
1985年 京都薬科大学生物薬学科卒業
同 年 (株)住化分析センター入社
医薬品および工業化学品の分析担当、
現在に至る



未広 省吾
1992年 姫路工業大学大学院
工学研究科応用化学専攻終了
同 年 (株)住化分析センター入社
工業製品の表面分析関係等を担当、
現在に至る

1 はじめに

ラミネートフィルムや光学フィルムなど、複数の有機フィルムを積層し利用した製品が数多く存在する。このような機能性材料は、微小レベルの化学組成、界面組成、ミクロ形状などの特徴を応用していることから、微小領域の分析技術、とりわけ、有機化合物組成や化学構造の解析手法が注目されている。

今回、このような有機材料の微小領域を解析した事例として、EPMA、顕微赤外ならびにレーザラマン分光法による「カラープリンタ用紙塗工層の分析」ならびに「フィルム基板液晶ディスプレイ多層構造の分析」について報告する。

2 カラープリンタ用紙の解析

代表的なカラープリンタとして「インクジェット方式」ならびに「熱転写方式」が挙げられる。インクジェット

方式は、直径数十～百数十 μm のインク粒子を媒体に直接吹き付けて、熱転写方式は、インクシート上のインクをサーマルヘッドで加熱溶融し、媒体に密着して記録しており、それぞれの方式に合わせ、紙表面を加工した専用紙（塗工紙）が作られている。これらの用紙について分析を実施した例を以下に挙げる。

2.1 インクジェットカラープリンタ紙

普通紙および各種専用紙を用いてインクジェットプリンタで印字した結果を図1に示す。

カラー印刷の場合、シアン、マゼンダ、イエロー、ブラックの4色のドットが重複した場合にも対応できるための十分なインク受理性が必要であるが、普通紙ではこの様なパルプ繊維に沿って発生するインクののにじみ、いわゆるフェザリングが発生するため、通常は専用紙が使用されている¹⁾。

しかしながら、専用紙でもグレードにより印刷状態は若干異なるため、これら、各専用紙の構造の相違を解析した。

まず、各用紙表面をSEM観察したところ、専用紙AおよびBでは表面にパルプは認められず、無機系顔料粒子で覆われたコート紙であることが判明した（図2、3）。しかしながら、顔料粒子の形状が若干異なる

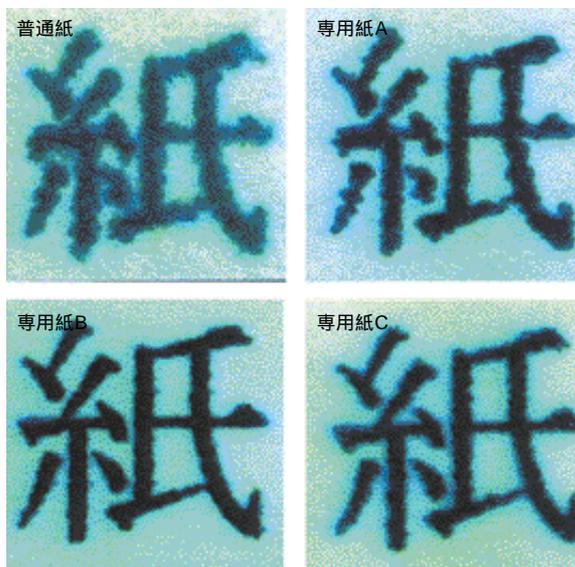


図1 インクジェットカラープリンタによる印字例
(光学顕微鏡観察結果)

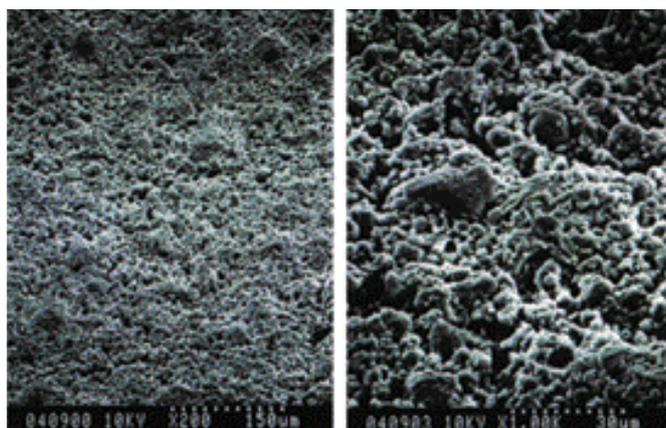


図2 インクジェットカラープリンタ専用紙A
表面のFE - SEM観察結果

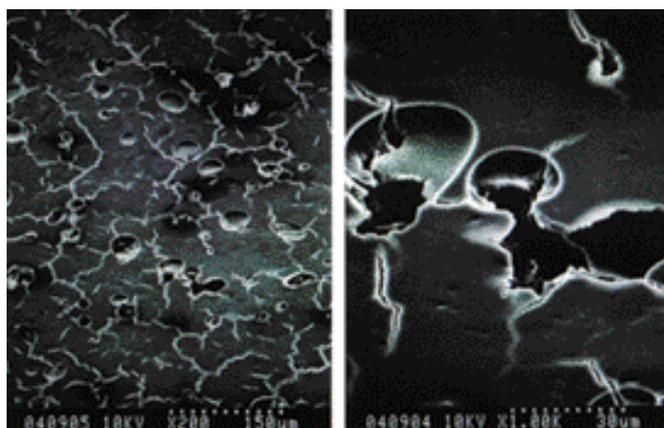


図4 インクジェットカラープリンタ専用紙C
表面のFE - SEM観察結果

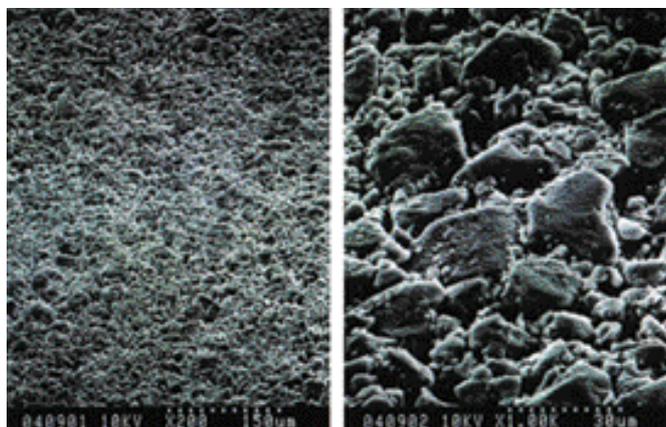


図3 インクジェットカラープリンタ専用紙B
表面のFE - SEM観察結果

り、それが表面の白色度および平滑性に影響を及ぼしている。

一方、専用紙Cでは専用紙AおよびBとは異なり、表面に無数の数十 μm の穴が観察された(図4)。

これは、顔料ならびに充填剤等を用いて、均一の微細な穴が並んだ多孔質層を表面塗工する樹脂加工技術を用いたもので、この技術を用いるとインクが微細孔以上に広がらず、にじみや色の混ざりが起こらないという特徴がある。

次に、各用紙断面のEPMA元素カラーマッピングを行ったところ、いずれも表面のコート層にケイ素の凝集が認められた(図5~7)。また、コート層からはアルミニウムが検出されず、塗工されている無機顔料は、通常の印刷用塗工紙に使用されているカオリンクレーではなくシリカであること

が判明した。

また、塗工層のバインダー成分は、オスmium酸で染色し可視化されるが、インクジェットカラープリンタ用インクは水溶性であるため、通常の印刷用塗工紙にバインダーとして

含有されている疎水性のSBラテックスは使用できず、一般的に親水性のPVAが用いられている。したがって、オスmiumはPVAの分布状態を示しているものと推定される。

なお、ヨウ素溶液とホウ酸を用いて

スポットテストで紙表面の分析を行ったところ、染色されたPVA由来の呈色反応が確認された。

上記分析結果から、用紙のグレードによる塗工層の厚さ・ムラ、内添顔料の添加量に有意差が認められ、印字結果との相関性が明らかとなった。

2.2 熱転写カラープリンタ紙

この方式の場合、用紙にはインクシートと密着し均一にインクを受理する表面の平滑性と、インク受理後のシートからの良好な剥離性が要求されるため、特殊な専用紙が使用されている。

そこで、EPMA法により専用紙を分析したところ、炭酸カルシウムとカオリンクレーを両面塗工した厚さ約90

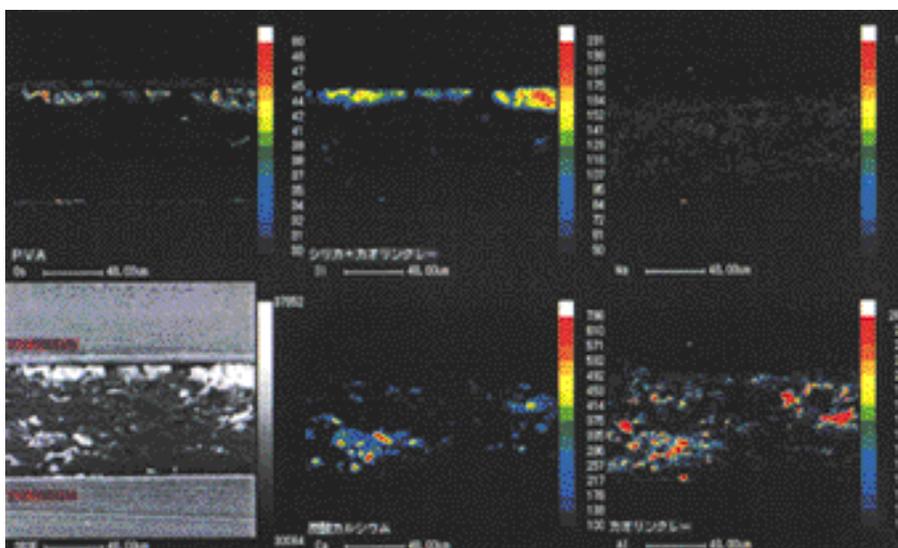


図5 インクジェットカラープリンタ専用紙A断面のEPMA元素カラーマップ

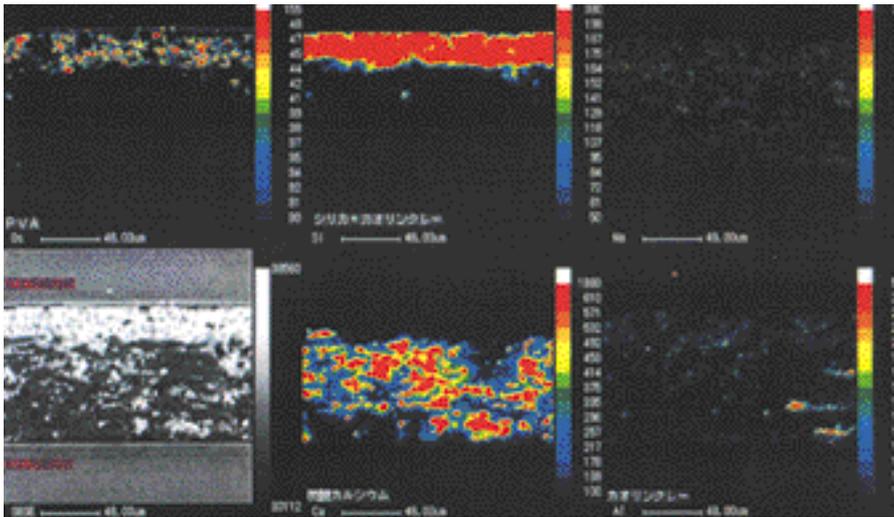


図6 インクジェットカラープリンタ専用紙B断面のEPMA元素カラーマップ

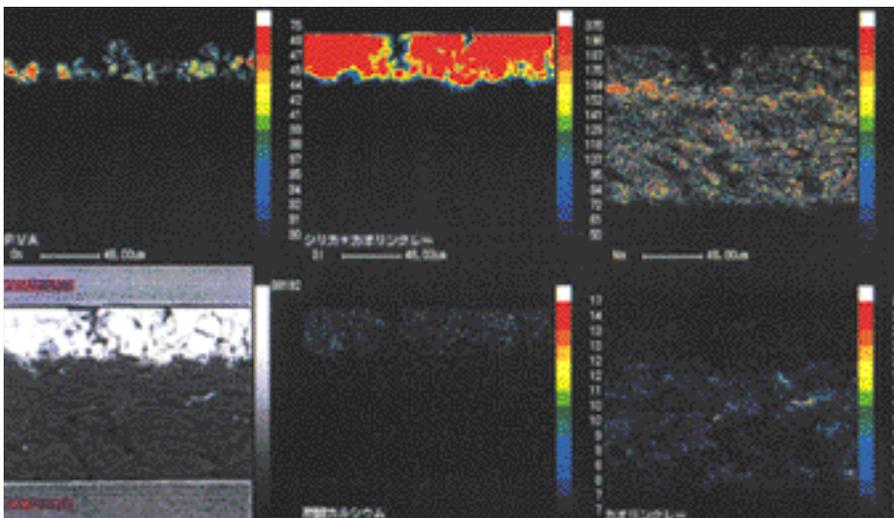


図7 インクジェットカラープリンタ専用紙C断面のEPMA元素カラーマップ

μmの原紙層の両面に、厚さ約30 μmの炭酸カルシウムを内添したポリプロピレン系フィルム（合成紙）をラミネートし、印字面である最表面層は白色度を高めるために酸化チタンがコートされた多層構造であることが判明した(図8)。

の特徴がある。基板以外には、ガラスLCDとの違いはなく、透明電極を施した2枚の基板で液晶組成物を挟み、位相差板、偏光板、反射板などの光学

3 フィルム基板型液晶

ディスプレイ層構造の分析

フィルム基板型液晶ディスプレイ（フィルムLCD）は携帯電話・PHS・ポケベルなどの携帯通信端末を中心に普及している。パネル基板に高分子ポリマーフィルムを使用しているため、従来のガラス基板型LCDと比べて、薄型・軽量、曲げに強いなど

補償フィルムや保護フィルムを積層させている。しかし、フィルム基板の場合、水蒸気や空気の透過性が高く、表示不良の原因となることから、一般的には両面をコートするなどの処理が施されている²⁾。

フィルムLCDは、ガラス基板と異なり、容易に断面を作成することが可能であるので、各フィルム層を剥離せず、製品状態で断面作成した後、各層の分析を行った。

3.1 断面の形態観察

フィルムLCDの断面を光学顕微鏡にて観察したところ、約100~200 μm厚のフィルムが張り合わされた構造となっており、視野側から、保護フィルム（上） 偏光フィルム（上） 位相差フィルム フィルム基板（上） 液晶層 フィルム基板（下） 偏光フィルム（下） 反射板 保護フィルム（下）の9層を確認した。また、偏光フィルムは偏光子の両側を支持体にて保持した3層構造で、偏光フィルムおよび位相差フィルムには数十μm幅で接着層の存在も認められた(図9)。

さらに、FE-SEMにて微小領域の観察を行ったところ、フィルム基板の両側に約5~10 μm幅で2層の塗工層が、反射板の上部に約10 μm幅の塗工層が確認された(図10)。

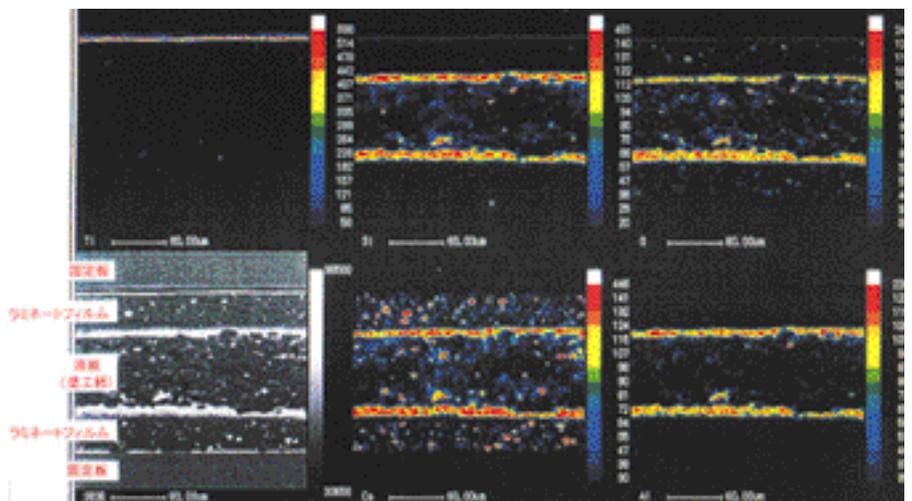


図8 熱転写カラープリンタ専用紙断面のEPMA元素カラーマップ

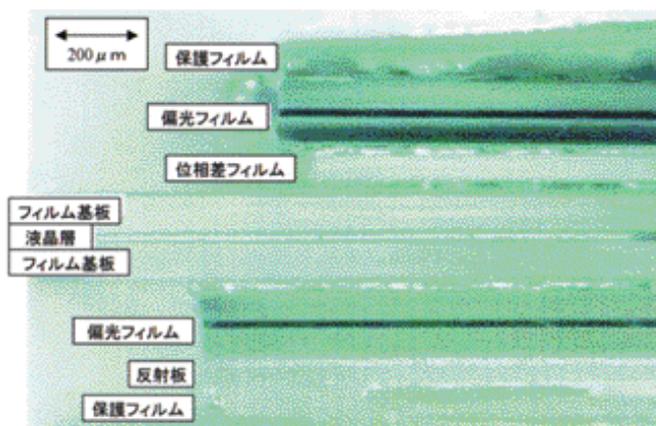


図9 フィルム基板型LCDの断面構造

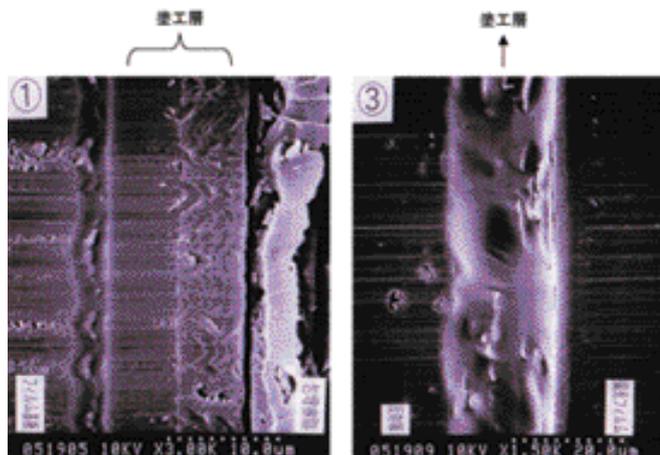


図10 塗工層のFE-SEM像：フィルム基板型(左)および反射板(右)

3.2 走査型顕微赤外顕微鏡 (IR μs / SIRM) による赤外 (IR) スペクトルマッピング分析

フィルムLCD断面より、切片を切り出した後、透過法にてIRスペクトルマッピングを測定し、各フィルム層材料を解析した(図11)。その結果、保護フィルムは上下ともにポリエチレン系、フィルム基板および位相差フィルムはポリカーボネート系、反射板はポリエチレンテレフタレート系であることが判明した。また、偏光フィルムは、トリアセチルセルロース系支持体により、ポリビニルアルコール系偏光子を挟んだ構造であった。

さらに、保護フィルムの接着面をATR(全反射)法にて分析したところ、EVAなどのエステル系接着剤であると推定された。

3.3 EMPA法による元素マッピング

フィルムLCD断面の元素マッピングを行った(図12)。その結果、偏光子層にKおよびIが、偏光フィルム支持体層にPが、フィルム基板の液晶層側にInが、反射板上部の塗工層にTiが分布している様子が観察された。これらの元素マッピングより、偏光子の着色成分であるヨウ化カリウム、偏光フィルム支持体中のリン系添加剤成分、ITO透明電極、反射板の無機蒸着層の分布状態を確認することができる。

3.4 顕微レーザー

ラマン分光法による微小層の解析

微小層の成分解析を顕微レーザーラマン分光法にて行った。ラマン分光法は、赤外分光法と同じく分子の振動回転運動に基づき、散乱スペクトルを検出す

る。ラマン分光法と赤外分光法の特徴を表1に示す。ラマン分光法は、レーザー光源による熱損傷や蛍光による妨害など、試料の適用範囲が限定されるという短所はあるものの、赤外分光法

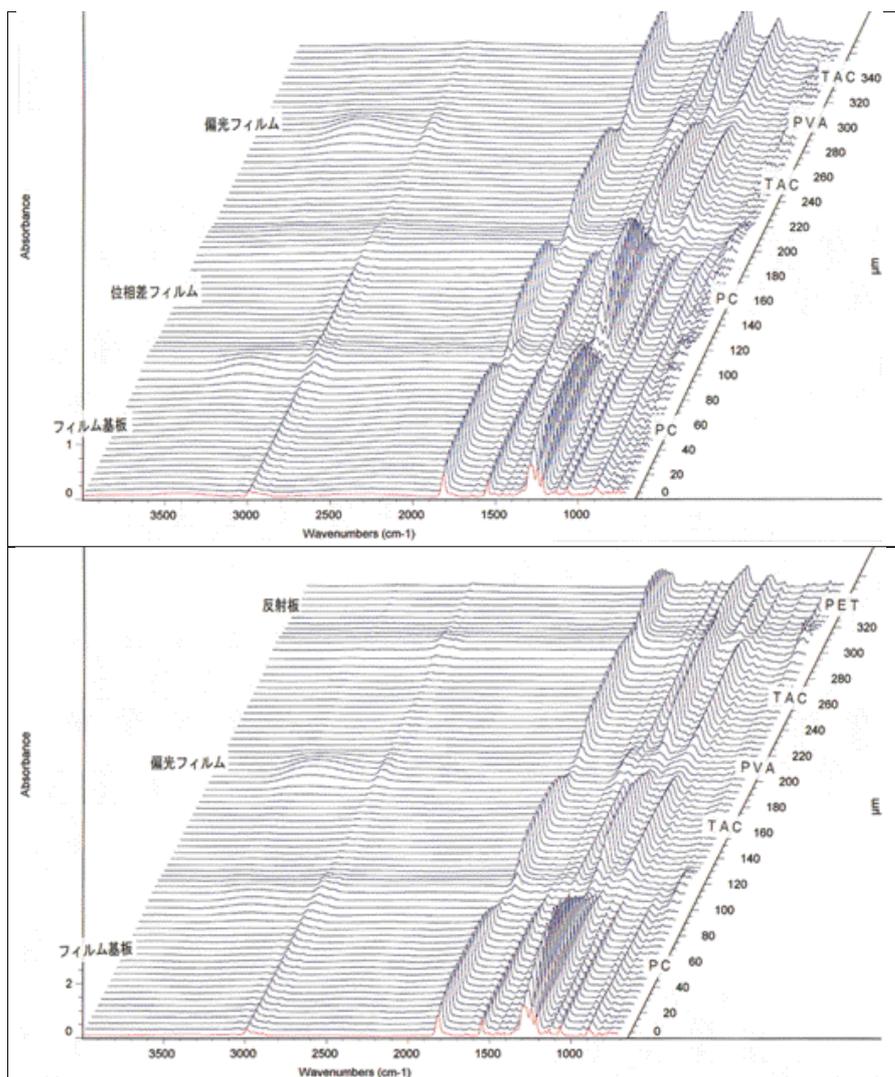


図11 フィルム基板型LCD断面の顕微赤外スペクトルマッピング

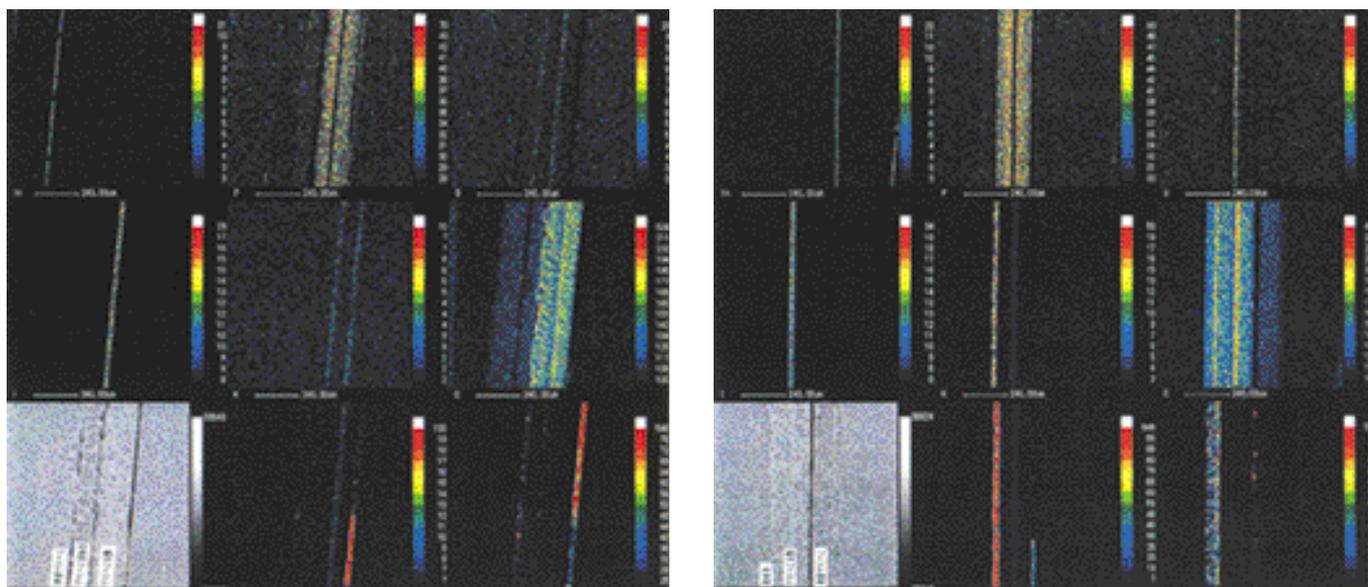


図12 フィルム基板型LCD断面の元素マッピング (写真左/上側, 右/下側)

表1 顕微赤外分光法と顕微レーザーラマン分光法の比較

項目	顕微赤外分光法	顕微レーザーラマン分光法
検出器	MCT	CCD
蛍光光害	双光子モードの変化(増強・変動)	分極率(層性検出)
測定とする情報	極性情報差(C=O, OH)	極性結合(C-O, C=O)
空間分解能	~10 μ m	~1 μ m
ガラスセル	妨害あり, 測定不可	妨害なし, 測定可能
熱影響	なし	あり
測定困難な材料	水分含有率の高い材料	蛍光を発する材料

では測定不可能である微小領域(10 ~ 1 μ m)を分析することができる。また、赤外分光法が苦手とする無機成分の検出も、比較的容易であることから、触媒ならびに半導体分野での評価にも応用されている。

フィルム基板および位相差フィルムの接着層、フィルム基板の塗工層を顕微レーザーラマン法にて分析した。その結果、接着層はアクリル系であり、塗工層はエポキシ系(図13(a))ならびにポリビニルアルコール系(図13(b))であることが明らかとなった。このことから、ポリビニルアルコール系塗工層はガス透過を防ぐためのバリア層であり、エポキシ系塗工層は溶媒洗浄などに対する保護層であると考えられた。

また、反射板上部塗工層のラマンスペクトルを解析したところ、610 cm^{-1} および440 cm^{-1} にピーク

が検出され、TiO₂蒸着層由来であると推察された(図13(c))。

4 まとめ

以上、カラーブ

リント用紙ならびにフィルム基板LCD断面の解析事例を報告した。複数の表面・微小領域分析装置を駆使することにより、これら材料組成の解析を行うことが可能であった。今後、より複雑かつ新規な材料を含む製品が開発さ

れ、微小有機構造解析技術への期待は高まるものと考えられる。これらの製品開発に取り組まれている研究者の方々より、ご指導いただくとともに、評価技術開発を進めていきたい。

文献

- 1) 吉村茂他「インクジェット記録の高画質、高速化技術と関連材料の開発」、技術情報協会(1997)
- 2) 日本債券信用銀行・産業調査部編、「液晶部品・材料ビジネス最前線」、工業調査会(1995)

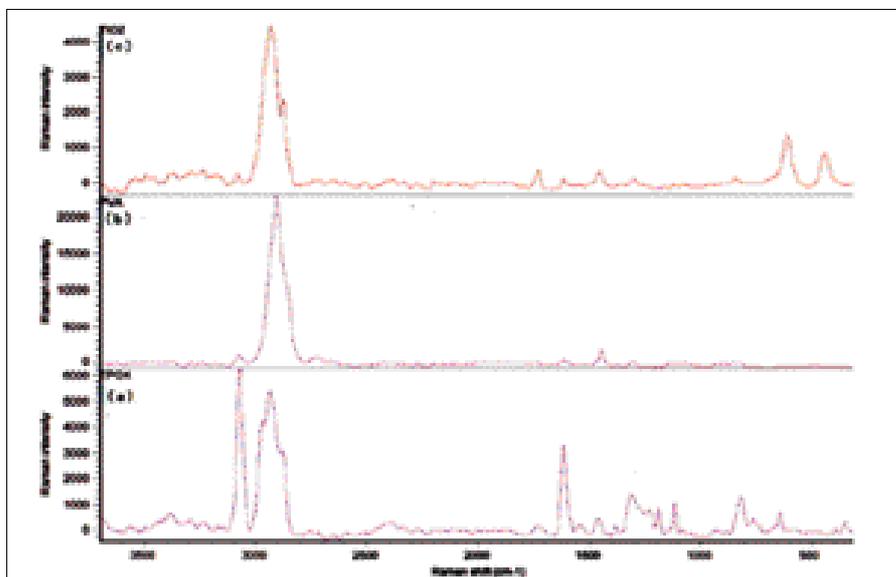


図13 フィルム基板型LCDの顕微ラマンスペクトル