

## フォルダブルフィルムの分子鎖凝集構造解析 Molecular Aggregation Structure Analyses of Foldable Films

大原 明宏<sup>a</sup>, 沈 君偉<sup>a</sup>, 小椎尾 謙<sup>b</sup>  
Akihiro Ohara<sup>a</sup>, Junwei Shen<sup>a</sup>, Ken Kojio<sup>b</sup>

<sup>a</sup> 三菱ケミカル株式会社, <sup>b</sup> 九州大学  
<sup>a</sup>Mitsubishi Chemical Corporation, <sup>b</sup>Kyushu University

高分子フィルムの折れ跡形成メカニズム解析のため、ポリエチレンテレフタレートフィルム (PET フィルム) の屈曲部における高次構造変化を解析した。50  $\mu\text{m}$  厚の PET フィルムを、所定幅のスリットに挟み込んだ状態で、BL19B2 にて超小角 X 線散乱 (USAXS) 測定を行った。スリット幅 2 mm の時に明確な構造変化は観察されなかったが、1 mm 幅の時には折り畳み方向 (長さが半分になる方向) にストリークを生じており、折り畳み方向と垂直方向にクラックを生じていることが示唆された。

**キーワード:** ポリエチレンテレフタレート、超小角 X 線散乱、折り曲げ、屈曲

### 背景と研究目的:

折り曲げ可能なフォルダブルディスプレイを備えたスマートフォンが新たなモバイル電子機器として注目されている。大画面をコンパクトに折り畳んで持ち運ぶことが期待されている一方、現在発売されているものはヒンジ部の屈曲半径が大きく、結果として折り畳んだ時に分厚いデバイスとなっている。その原因の一つに、小さな屈曲半径でディスプレイを繰り返し折り曲げると、ディスプレイを構成するフィルムに折れ跡が形成され、表示画像が歪む、ディスプレイの美しさが損なわれる、といった課題が挙げられる。引張および圧縮変形下における高分子材料の疲労特性については、球晶の破壊やナノボイドの形成がそのメカニズムであると提案されている[1][2]。しかし、折り曲げ変形は一軸引張/圧縮と応力状態が異なること、高分子フィルムは延伸により結晶ラメラが球晶を形成していないことなどから、上記のメカニズムだけでは高分子フィルムの折れ跡形成の過程を説明することはできない。本研究では、屈曲部における高分子の高次構造変化を解析することで、折れ跡形成メカニズムを解明することを試みた。

### 実験:

逐次二軸延伸により製膜した 50  $\mu\text{m}$  厚のポリエチレンテレフタレートフィルム (PET フィルム) を、所定の折り曲げ幅 (1 mm, 2 mm) で折り曲げ保持した状態で、BL19B2 にて超小角 X 線散乱 (USAXS) 測定を行った (図 1(a))。折り畳み方向 (長さが半分になる方向) はフィルム製膜時の材料が流れる方向 (MD 方向) と、MD に対して垂直の方向 (TD 方向) とした。なお、上記 PET フィルムの高分子鎖は TD 方向に配向していることが分かっている。USAXS の検出器にはピクセル検出器 (PILATUS 2M) を用い、merge 測定により欠損値のない散乱像を得た。X 線エネルギー 18 keV (波長 0.0689 nm)、カメラ長 40.744 m (コラーゲン校正) で、X 線はフィルム面に対して垂直方向から露光時間 240 秒で照射した。折れ幅に対する透過 X 線強度プロファイルを求めることにより、折れ目の中心部を測定することを試みた。

### 結果および考察:

二次元 X 線散乱像を図 2 に示す。折り曲げ幅 1 mm で折り曲げた時、MD 方向 TD 方向いずれの方向に折り畳んだ場合も、折り畳み方向にストリークを生じ、折り曲げ幅 2 mm の時は明確な散乱は生じていなかった。ストリークに由来する散乱をより詳細に分析するため、ストリークに対して水平方向 (折り畳み方向に平行方向) と、垂直方向 (折り畳み方向に垂直方向) について積分を行った (図 1(b))。散乱ベクトル  $q$  に対する X 線散乱強度の一次元プロファイルを図 3 に示す。折り曲げ幅 2 mm の測定についても同様の積分を行いグラフを重ねた。なお、散乱強度は露

光時間と透過率をもとにバックグラウンド補正を行っている。図 3(a)が示すように、ストリークと垂直方向には明確な構造に由来するような散乱は得られなかった。一方、図 3(b)が示すように、ストリークと水平方向には、ストリークに由来する散乱に加えて、 $q < 0.01 \text{ nm}^{-1}$  ( $d > 600 \text{ nm}$ ) で散乱強度の増加が折り畳み方向によらず観測され、MD 方向を折り畳んだ時には  $q: 0.05 \text{ nm}^{-1}$  ( $d \sim 120 \text{ nm}$ ) 付近で散乱が増加する様子が見られた。以上から、折り曲げ幅 1 mm の時には、折り畳み方向と垂直の方向に 600 nm 以上の幅をもったクラックが生じており、さらに MD 方向を折り畳んだ時には 120 nm 程度の構造体を形成していること、折り曲げ幅 2 mm の時には USAXS で観測されるような高次構造変化は生じていないことが示唆された。

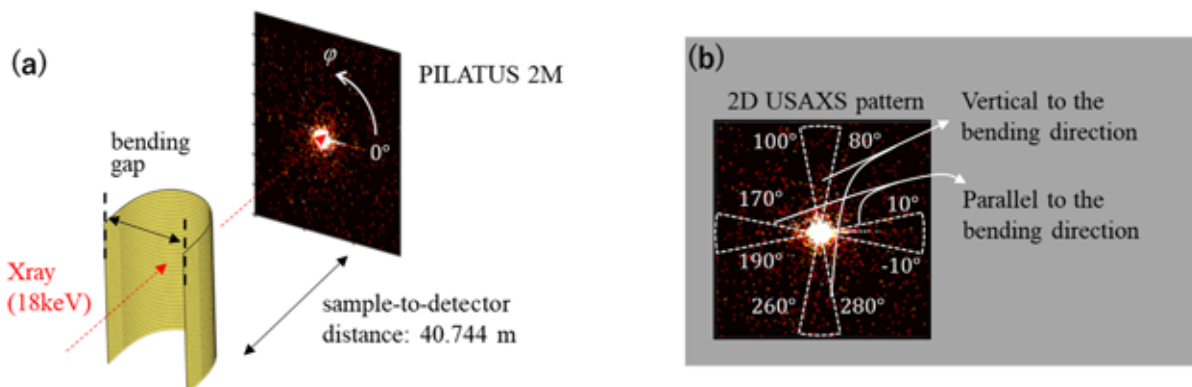


図 1. (a) USAXS 測定の概略図、(b) 散乱強度プロファイル作成時の積分範囲。折り畳み方向に平行方向 ( $-10^{\circ}$ - $10^{\circ}$  と  $170^{\circ}$ - $190^{\circ}$  の平均) と垂直方向 ( $80^{\circ}$ - $100^{\circ}$  と  $260^{\circ}$ - $280^{\circ}$  の平均)。

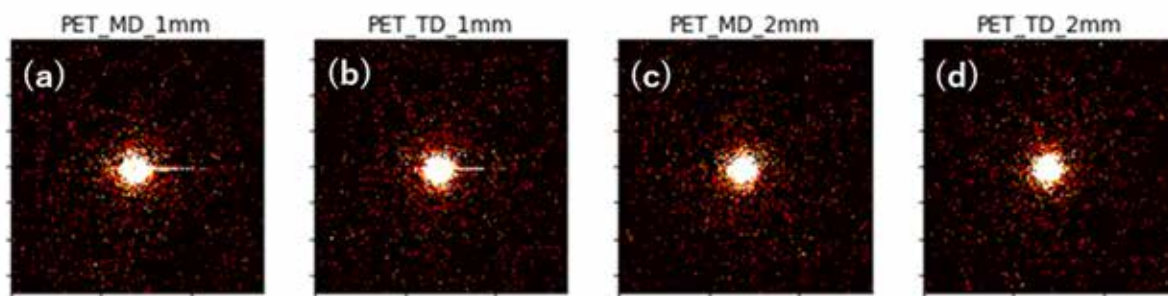


図 2. 種々の折り曲げ状態に保持した PET フィルムの二次元 USAXS 像。(a) PET\_MD 方向折り畳み (幅 1 mm)、(b) PET\_TD 方向折り畳み (幅 1 mm)、(c) PET\_MD 方向折り畳み (幅 2 mm)、(d) PET\_TD 方向折り畳み (幅 2 mm)

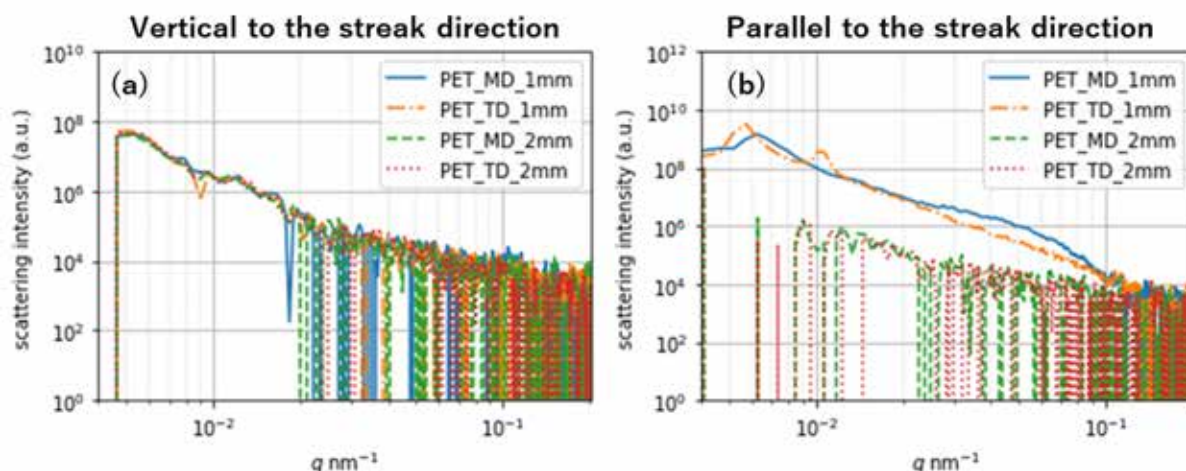


図 3. 散乱ベクトル  $q$  に対する散乱強度。(a)ストリークに垂直方向、(b)ストリークに水平方向の一次元プロファイル

**今後の課題：**

走査型電子顕微鏡等の手法を用いて、折り曲げ変形下における屈曲部先端の破壊様相を観察する。

**参考文献：**

- [1] H. Rolland, *et al.*, *Composites Part B*, **143**, 217 (2018).
- [2] 七条 司朗, *高分子*, **35**, 1094 (1986).