

**微小角入射 X 線回折測定による  
ポリイミドフィルム表面構造と接着性の相関の解析  
Relation between adhesiveness and surface structure of polyimide film  
analyzed by using grazing incidence X-ray diffraction**

川岸 健<sup>a</sup>, 幸田 政文<sup>a</sup>, 久野 信治<sup>a</sup>, 岡 卓也<sup>a</sup>, 山口 裕章<sup>a</sup>,  
増永 啓康<sup>b</sup>, 小川 紘樹<sup>b</sup>, 佐々木 園<sup>b</sup>  
Ken Kawagishi<sup>a</sup>, Masafumi Kohda<sup>a</sup>, Nobuharu Hisano<sup>a</sup>, Takuya Oka<sup>a</sup>, Hiroaki Yamaguchi<sup>a</sup>,  
Hiroyasu Masunaga<sup>b</sup>, Hiroki Ogawa<sup>b</sup>, Sono Sasaki<sup>b</sup>

<sup>a</sup>宇部興産株式会社, <sup>b</sup>(財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>UBE INDUSTRIES. LTD., <sup>b</sup>JASRI

放射光を利用した微小角入射 X 線回折測定(GIXD)により接着性低下の原因となるフィルム表面近傍及びバルクの秩序構造や配向性を評価した。X 線の入射角度を変化させたスピコート薄膜の In-plane 及び Out-of-plane 方向の散乱強度プロファイルの比較から、膜の表面近傍はバルクと比較して分子鎖間の規則性が高く、より高度に面配向した構造であることが示唆された。一方、自己支持ポリイミドフィルムでは分子鎖の配向度の膜厚依存性は見られたものの、入射角度依存性は殆ど確認出来ず、今回の実験では自己支持ポリイミドフィルム自体の表面近傍の構造についての正確な解析は困難であった。

キーワード： ポリイミド、フレキシブル回路基板、GIXD、面配向、接着性

### 【背景と研究目的】

芳香族ポリイミドフィルムはその耐熱性、電気的特性、寸法安定性からフレキシブル回路基板用フィルムとして広く利用されており、電気・電子デバイス産業に不可欠な材料である。宇部興産(株)が開発した『ユープレックス<sup>®</sup>』は、フレキシブル回路基板をはじめ様々な用途に利用されている。フィルム基板上に回路を作成する上で、金属や接着剤の剥離を防止する為にフィルム基板の接着性は非常に重要であるが、ポリイミドフィルム表面には、接着性に悪影響を及ぼす脆弱層(WBL: weak boundary layer)が存在することが示唆されている<sup>[1]</sup>。更なる接着性改良や工程における安定性を図るには、この表面極近傍の高次構造の詳細な理解が必須である。

本研究では放射光を利用した微小角入射 X 線回折測定(GIXD)によりフィルム表面近傍及びバルクの秩序構造や配向性を評価することで、フィルム表面の高次構造とフィルムの接着性の相関を比較検討した。

### 【実験方法】

BL40B2 において、0.7 Å の単色 X 線を試料表面に対して全反射臨界角(約 0.08°)の前後(0° ~ 0.2°)で入射し、散乱した X 線を 2 次元ディテクター(FP: Flat Panel)で検出した。得られた 2 次元回折像から、In-plane 方向及び Out-of-plane 方向の散乱強度プロファイルを作成し、比較検討した。試料はシリコンウエハ上にスピコートにより薄膜を形成したスピコート薄膜及び 7.5 ~ 125 μm の自己支持ポリイミドフィルムを用いた(商品名: ユープレックス S をシリコンウエハ上に乗せて測定)。試料は真空チャンバー内で減圧して、試料へのダメージ及びバックグラウンドの低減を行った。

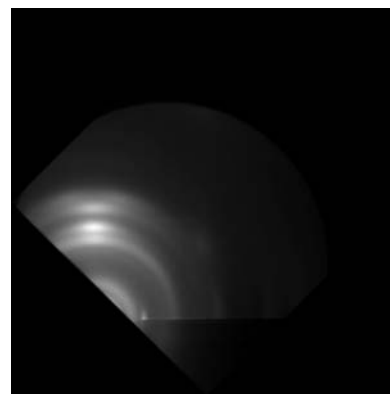


Fig.1. 典型的な 2 次元回折像

### 【結果および考察】

Fig.1 に測定で得られた典型的な2次元回折像を示す。スピコート薄膜、自己支持ポリイミドフィルム両者において In-plane 方向（水平方向）に(00*l*)面を示す散乱がスポットで現れており、類似の傾向が確認された。このことから、測定したスピコート薄膜及び自己支持ポリイミドフィルムは分子鎖方向の規則性が高く、分子鎖が比較的面配向した構造である事が示唆される。図 2 にスピコート薄膜の In-plane 及び Out-of-plane 方向の散乱強度プロファイルの入射角度(視斜角)依存性を示す。X 線の侵入深さが入射角によって制御出来ていると仮定すると、全反射臨界角より小さい  $0.04^\circ$  での結果は Surface-sensitive な情報であり、入射角が大きくなるほど Bulk-sensitive な情報を含んでいると考えられる。Surface-sensitive の情報を含む  $0.04^\circ$  で In-plane 方向の(00*l*)を示すピークが最大であることから、表面近傍は内部よりも高度に面配向した構造である事が示唆される。また Out-of-plane 方向にも(*hk*0)面を示すピークが比較的シャープに現れており、 $0.04^\circ$  で最大であることから、表面近傍は内部と比較して分子鎖間の繰返し規則性も高い事が推察される。

一方、自己支持ポリイミドフィルムの測定では、入射角度による明確なピーク強度の差は観察されなかった。自己支持ポリイミドフィルムはスピコート膜と比べて表面ラフネスや反りが大きく、X 線の侵入深さを入射角によって制御できていない可能性がある。Fig.3 にフィルムサンプルで測定した In-plane 散乱強度プロファイルの膜厚依存性を示す(入射角= $0.04^\circ$ )。膜厚が薄くなるに従って面配向を示す(00*l*)面のピークが相対的に大きくなっていることがわかる。X 線侵入深さを制御できていない可能性がある為、表面近傍の構造についての正確な議論は出来ないが、膜厚が薄くなるに従ってフィルム全体の面配向の度合いが増加している事は確かである。

一般にポリイミドフィルムは膜厚が薄くなるほど金属や接着剤との接着性が低下する傾向にある。フィルムが薄くなるほど分子鎖は高度に面内配向し、またその表面近傍はスピコート薄膜と同様に高度に面配向した秩序構造を形成していると推察すると、この表面近傍の高度に面配向した秩序構造が接着性に悪影響を及ぼす脆弱層(WBL)の一因となっている可能性がある。

### 【まとめ及び今後の課題】

本実験では、放射光を利用した微小角入射 X 線回折測定(GIXD)により接着性低下の原因となるフィルム表面近傍及びバルクの秩序構造や配向性を評価した。スピコート薄膜の散乱強度プロファイルより、表面近傍は内部と比較して分子鎖間の規則性が高く、より高度に面配向した秩序構造を形成している事が示唆された。フィルムの膜厚が薄くなるほど接着性が低下する傾向にある事を考えると、この高度に配向した秩序構造が接着性に悪影響を及ぼす脆弱層の一因である可能性が示唆される。一方、自己支持ポリイミドフィルムでは入射角度依存性は殆ど確認出来ず、表面近傍の構造についての正確な議論は出来なかった。本実験で用いた 2 次元ディテクターは、

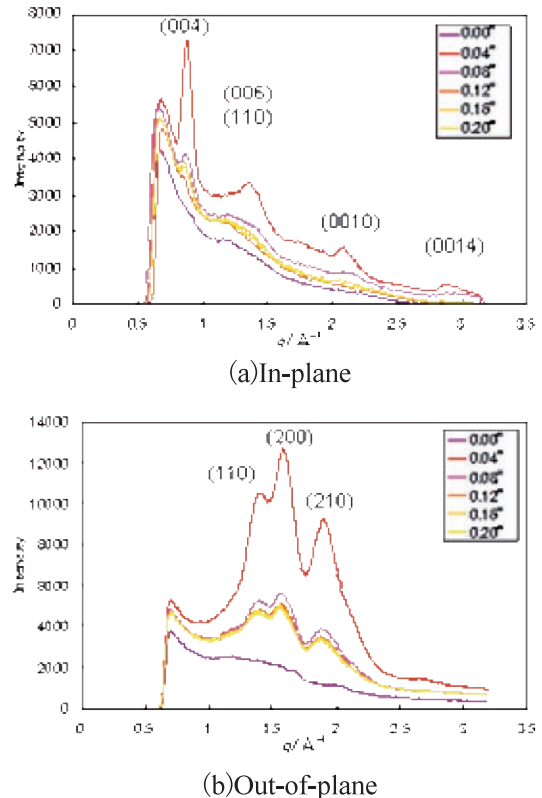


Fig.2. スピコート膜(500nm)の散乱強度プロファイル

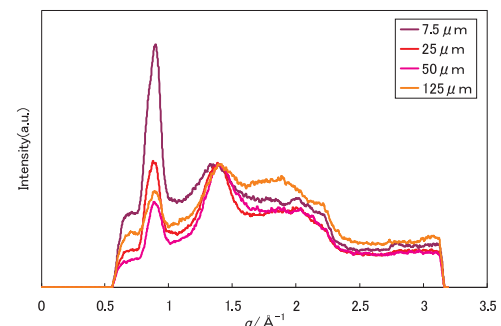


Fig.3. フィルムサンプルの散乱強度プロファイル(In-plane)

ダイレクト X 線の Footprint の影響等を拾ってしまい、S/N 比の高い定量的な測定には不向きであるが、その一方で今回の測定法は多くのサンプルの定性的評価に向いている。今回の実験では In-plane 方向のみならず Out-of-plane 方向の情報を解析する事で、分子鎖間の規則性に関する知見を得る事ができた。今後、ソーラスリットを備えた多軸回折計を駆使する事で、表面近傍の構造についてより詳細に検討したい。

**【謝辞】**

本実験の測定及び解析において、多大なご協力を頂きましたコーディネーターの堀江一之先生、九州大学の高原淳先生、解析にご協力頂いた(株)UBE 科学分析センターの國重氏にこの場を借りて深く感謝いたします。

**【参考文献】**

- [1] Polyimides: fundamentals and applications, Malay K. Ghosh, K. L. Mittal, (1996)
- [2] B. J. Factor, et al., Macromolecules, **26**, 2847, (1993)