

## すれすれ入射 X 線回折法によるポリイミド薄膜の基板との相互作用評価 Evaluation of Interaction between Substrate and Polyimide Thin Films by Grazing Incidence X-ray Diffraction

馬路 哲<sup>a</sup>, 小寺 賢<sup>b</sup>, 野田 実希<sup>c</sup>, 和泉 篤士<sup>c</sup>, 妹尾 政宣<sup>c</sup>  
Satoshi Maji<sup>a</sup>, Masaru Kotera<sup>b</sup>, Miki Noda<sup>c</sup>, Atsushi Izumi<sup>c</sup>, Kazunobu Senoo<sup>c</sup>

<sup>a</sup>住ベリサーチ株式会社, <sup>b</sup>神戸大学大学院工学研究科, <sup>c</sup>住友ベークライト株式会社  
<sup>a</sup>S.B.RESEARCH CO., LTD., <sup>b</sup>GRADUATE SCHOOL OF ENGINEERING, KOBE UNIV.,  
<sup>c</sup>SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.

入射 X 線と試料表面とのなす角度が微小角であるすれすれ入射 X 線回折法(GIXD)を用いることにより, ポリイミド薄膜と基板の相互作用について検討を行った. その結果, シリコンウエハへのカップリング剤処理の有無によりポリイミド薄膜の構造が変化することが明らかとなった. このような分子配向が, 薄膜の接着性に大きく影響を及ぼしていると考えられた.

キーワード: ポリイミド薄膜, すれすれ入射 X 線散乱法, 密着性評価

### 背景と研究目的:

フラットパネルディスプレイ(FPD)において液晶ディスプレイ(LCD)は, 多数の高機能素材から構成されている. 中でも高分子フィルムは様々な用途で使用されており, 偏光フィルム, 位相差フィルム, 液晶配向膜, 異方導電フィルムなどとして用いられている. これらはすべて, 異なる複数の素材が接着・密着した状態で用いられており, 複合化することによって単一素材ではなし得ない高機能化につながっている. 特に液晶配向膜は, LCD の基本性能を決定づける最も重要な部材であるため, 現在においても, 高価なポリイミドを中心とした材料が用いられている.

上記 LCD 用ポリイミド系液晶配向膜に求められる主な特性として, (1)膜表面における高い結晶化度およびイミド化反応率, (2)前駆体ポリアミック酸溶液からポリイミドへの低温焼成化, (3)基板との高い接着性・密着性, などが挙げられる. (1)については, プロセス中に発生する不純物による汚染防止の他に, 液晶の配向規制力とも相関性があり, 膜表面において結晶化度が高いほど, 液晶配向規制力は高くなると既に報告されている. (2)については, 高温焼成によるカラーフィルタ顔料の変質防止および生産コスト低減のためである. これら 2 項目については, 2009B 期~2010B 期にかけて検討を行い, 膜厚の減少に伴い膜密度が増加する事を見出した. また(3)について, 配向膜の基板からの剥離は, 即製品の不良となるため高い接着性・密着性は, 製品の信頼性として必須の条件である.

本実験においては, すれすれ入射 X 線回折(GIXD)測定により, ポリイミド薄膜の構造におよぼす基板の化学的 surface 性質の影響について検討を行った.

### 実験:

予めシランカップリング剤処理した 4 インチシリコンウエハと処理をしていないシリコンウエハの上に, スピンコート法にて前駆体溶液を塗布し, その後焼成することでポリイミド系薄膜を製膜した.

GIXD 測定は, X 線エネルギー 10 keV にて行い, BL19B2 に設置されている HUBER 社製多軸回折計を用いて行った. 測定のセットアップの様子を図 1 に示す. 基板上の薄膜の反射率測

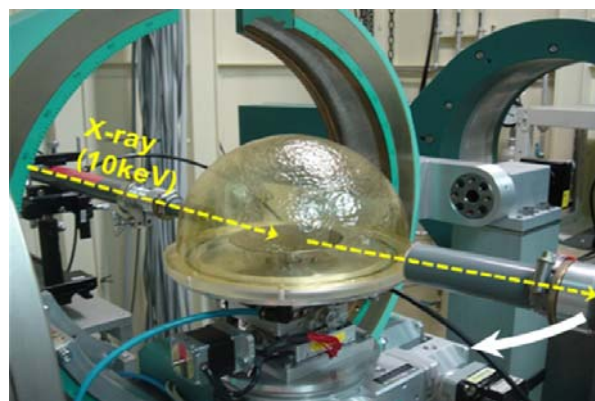


図 1. BL19B2 での測定セットアップ

定(図 2)より試料の全反射臨界角( $\alpha_c$ )を求め、薄膜の $\alpha_c(0.12^\circ)$ 以上且つ Si の $\alpha_c$ 未満である  $0.15^\circ$ に入射角( $\alpha$ )を設定することにより、薄膜全体の構造情報を得た。試料面内の情報を得るために、試料面とほぼ平行な散乱ベクトルを捉えるように検出器(シンチレーションカウンター)を面内方向にスキャンする面内(in-plane)測定を実施した。この際、検出器の出射角は $\alpha$ と等しくなるように設定した。また、同様に入射角( $\alpha$ )を $0.15^\circ$ に固定し、試料面とほぼ垂直な散乱ベクトルと捉えるように検出器をスキャンする面外(out-of-plane)測定を実施し、面内測定の結果と比較する事で薄膜の配向性について検討した。その際、入射 X 線のサイズは幅 4mm、高さ 0.2mm であり、検出器の前には四象限スリットおよび発散角  $0.45^\circ$ のソーラスリットを挿入する事により、寄生散乱の影響を小さくした。

基板とポリイミド薄膜の相互作用の評価は、表面界面切削装置(SAICAS)(ダイプラ・ウィンテス製, DN 型)により測定した。SAICAS 測定には刃幅 1 mm, すくい角  $20^\circ$ , にげ角  $10^\circ$ , 刃角  $60^\circ$ のダイヤモンド切刃を使用し、速度  $1 \mu\text{m}/\text{sec}$ における剥離強度を算出した。

### 結果および考察：

製膜したポリイミド系薄膜の厚みは、およそ  $2 \mu\text{m}$ であった。図 3 には、基板表面に対してカップリング剤処理の有無による面内および面外 X 線回折プロファイルを示した。図 3 の回折プロファイルは面内、面外とも偏光因子の補正に加えて試料表面における入射 X 線の Foot print 及び検出器視野を考慮した補正を施している。回折プロファイルを参照すると、未処理試料については、 $q < 6 \text{ nm}^{-1}$ の領域では面内および面外方向とも大きな差は見られなかった。しかし、カップリング剤処理試料については、 $q < 6 \text{ nm}^{-1}$ の領域において、面内および面外方向の散乱強度と回折プロファイルが異なっていた。用いたポリイミドは  $q = 4 \text{ nm}^{-1}$ 付近に子午線反射が現れることから、基板シリコンウエハ表面をシランカップリング処理した際には、分子鎖方向が基板表面に対して平行であることが明らかとなった。

図 4 には SAICAS にて測定した薄膜の剥離試験の測定結果を示す。カップリング処理が無い場

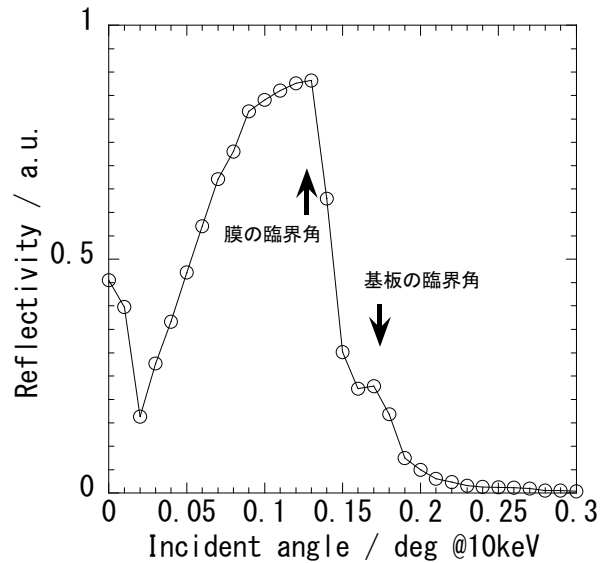


図 2. 基板上的のポリイミド薄膜の反射率測定結果

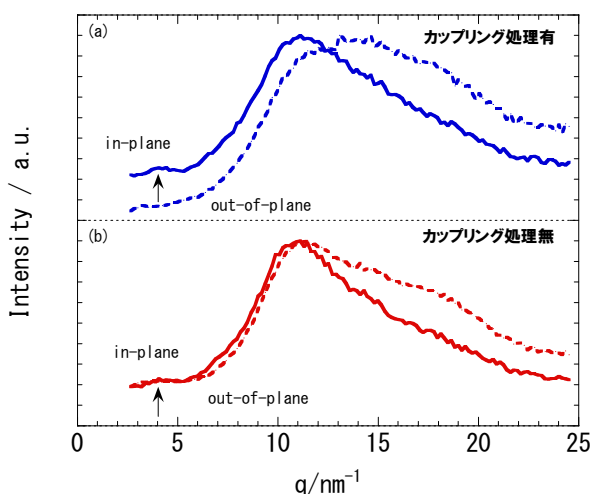


図 3. 基板上的の薄膜の面内および面外 X 線回折プロファイル(a)カップリング処理有, (b)カップリング処理無

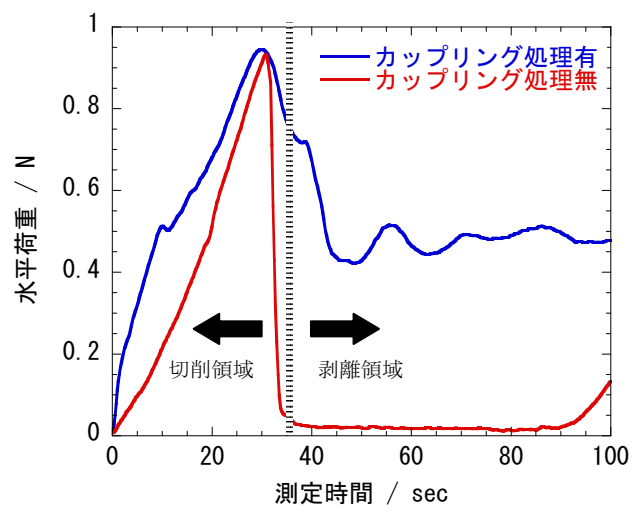


図 4. SAICAS による剥離強度測定

合の剥離強度が 0.05 kN/m 程度であったのに対し、カップリング処理を行うと剥離強度が 0.45 kN/m に向上した。この結果、カップリング剤処理により基板/膜界面での接着性が大きくなったことから、このような分子配向が膜の接着強度と関連している事が示唆された。

また、今回用いた膜厚が 2 $\mu$ m と比較的厚い試料にも関わらず、膜全体の構造を変化させていることから、カップリング剤処理による基板/膜界面の影響は膜厚方向全体に及ぼしていることが考えられた。

#### 今後の課題：

GIXD 法により、ポリイミド薄膜と基板の密着性について、ポリイミドの配向性から評価した。基板との相互作用によりポリイミドの構造に変化が生じ、薄膜の密着性について分子配向が大きく影響を及ぼしている事が考えられた。今後はより基板と相互作用の影響が大きいと考えられる超薄膜を用いることで基板との相互作用が分子配向に与える影響を詳しく評価することが考えられる。