

(様式第4号)

## 接着改質処理表面のナノ構造解析 Nano-Structure Analysis of Modified Surface for Adhesion

川野晋司、岡本泰志  
Shinji KAWANO, Yasushi OKAMOTO

(株) デンソー  
DENSO Corp.

※長期利用課題は、実施課題名の末尾に期を表す (I)、(II)、(III) を追記すること。

### 1. 概要

微小角入射 X 線回折(GIXD)法を用いて Si ウエハ上に成膜した PBT 樹脂材料の構造解析を行なった。接着改質処理前後の試料を用いて測定を行なったが、薄膜試料では樹脂材料の回折情報を得ることができず、今回の測定条件は評価に不適であった。

The structure of the PBT thin films formed on Si wafers was investigated by using grazing-incident X-ray diffraction method. The samples which were changed processing conditions for surface modification were measured, but specific diffraction derived from PBT thin films was not confirmed. It was suggested that brightness was not enough for organic thin films investigation in SAGA-LS condition.

### 2. 背景と研究目的：

近年の自動車業界では省エネのための軽量化が進み、材料に樹脂が多用されるようになってきた。それに伴い接合方法も接着接合が増えてきたが、一方で自動車用途では高度かつ長期の信頼性が必要となる。今回の実験は、樹脂間の密着性向上に関するもので、GIXD 法を用いて改質処理前後の樹脂表面構造解析(パッキングおよび配向性)を目的とする。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

#### 3. 1. 試料

1.0wt%PBT樹脂/HFIP溶液を大気中、室温、3000r/min、60秒間の条件にてSiウエハ上にスピンキャスト法により薄膜化した。添加剤フリーのPBT樹脂 (Mw=29k, Mw/Mn=1.81) を用いた。改質無しのPBT薄膜、条件1、2にて改質したものの3点の評価を実施した。

(PBT: polybutyleneterephthalate) (HFIP: 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol)

#### 3. 2. GIXD測定

SAGA-LSのBL15にてX線波長1.5418Å、入射角0.08° でin-planeおよびout-of-plane測定を行なった。薄膜の測定は $5^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$  の範囲で0.2° ステップで1秒積算の条件で行なった。

### 4. 実験結果と考察：

図1に改質処理無のPBT薄膜のGIXD in-plane測定結果を示す。測定範囲内でPBT薄膜由来と思われる回折ピークは認められなかった。out-of-plane測定、対称反射法測定も行なったが結果は同様であった。改質処理後の試料においても結果は変わらなかった。SAGA-LS BL15では輝度が弱い為、PBT薄膜では十分な回折情報を得ることができなかつたと考える。参考に図2に実験室汎用装置(RINT-2000)にて測定したPBTバルク樹脂のXRDスペクトルを示す。PBTの結晶構造に由来する(010), (100)等の特徴的な回折ピークが確認できている。

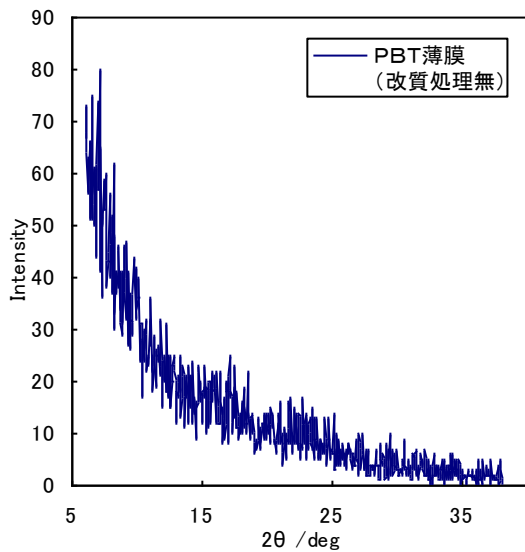


図1 GIXD out-of-plane 測定結果 (SAGA-LS BL15)

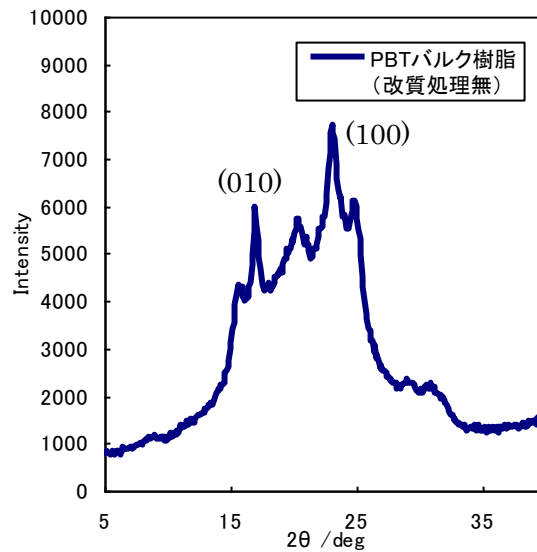


図2 PBT バルク樹脂 XRD 測定結果 (実験室)

### 5. 今後の課題：

本実験においては SAGA-LS BL15 の輝度では不十分で目的を達成できない為、より高輝度の設備 (SPring-8 等) を用いた測定にて改質処理前後の構造解析を実施する。

### 6. 論文発表状況・特許状況

なし

### 7. 参考文献

1) 高原淳、佐々木園、SPring-8 利用者情報、12、329-336(2007)

### 8. キーワード

・ 微小角入射 X 線回折(GIXD)法<sup>1)</sup>

X線を試料の全反射臨界角 ( $\alpha_c$ ) 近傍の角度 ( $\alpha_i$ ) で試料表面に入射して、表面あるいは薄膜からのブラッグ反射を検出する手法。図4は、平滑な表面を有するPE膜における表面からのX線のしみ込み深さに対する $\alpha_i$ 依存性である。 $\alpha_i < \alpha_c$ の時には、エバネッセントX線を利用して膜表面近傍からの回折・散乱データを得ることができる。検出器を面内方向に走査するin-plane測定と法線方向に走査するout-of-plane測定があり、in-plane測定では試料表面に垂直な結晶面からの情報が、またout-of-plane測定では水平な結晶面からの情報が得られる。

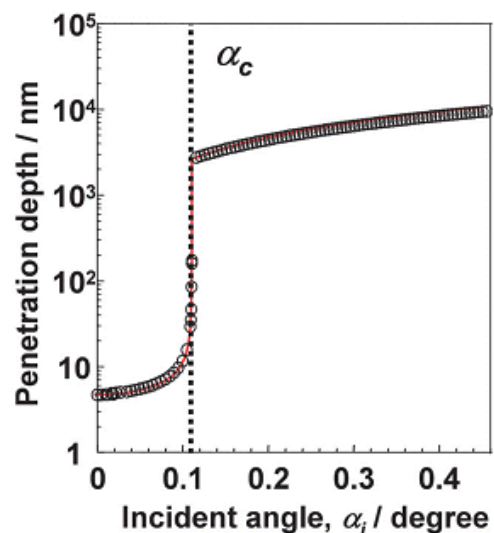


図3 ポリエチレン固体膜表面からの X 線侵入深さの入射角依存性