トリアジン系分子接合剤の金属表面への吸着と 有機膜・無機膜の接合に関する研究

2017年9月

岩手大学大学院 工学研究科

フロンティア物質機能工学専攻

平井 彰

1.1	接合技術	•••1
1.	1.1 "つなぐ・つながる"はすべての根源	
1.	1.2 ディスプレイは接合技術のかたまり	
1.	1.3 薄膜接合技術	
1.2	分子接合剤接合技術	••• 6
1.	2.1 分子接合剤接合の優位性	
1.	2.2 トリアジン系分子接合剤	
1.3	本研究の目的	•••10
1.4	本論文の構成	•••12
1.5	参考文献	•••14

第2章 スズ(Sn)系合金表面へのトリアジントリチオール(TTCA)の吸着

2.1	緒言	
2.2	実験	•••16
2.	2.1 試薬および材料	

- 2.2.2 プラズマ処理と発光スペクトルの測定
- 2.2.3 試料表面への TTCA 吸着処理
- 2.2.4 表面分析

第1章 緒論

- 2.3 結果および考察
 - 2.3.1 プラズマ処理条件による発生エネルギーの測定結果
 - 2.3.2 還元性プラズマのスペクトル測定とエネルギー強度
 - 2.3.3 還元性プラズマ処理による Sn 系合金試料の表面変化
 - 2.3.4 TTCA 吸着におよぼす溶媒のプロトン供与性の影響
 - 2.3.5 プラズマ処理時間の影響と吸着機構
 - 2.3.6 浸せき時間による吸着状態の変化
- 2.4 結言
 ・・・38

 2.5 参考文献
 ・・・39

第3章 金属表面へのトリアジントリチオール (TTCA) の吸着

3.1 緒言

••• 40

· · · 20

i

- 3.2 実験
 - 3.2.1 試薬および材料
 - 3.2.2 試料の処理
 - 3.2.3 表面分析
- 3.3 結果および考察

 $\cdot \cdot \cdot 45$

•••41

- 3.3.1 金(Au) 試料表面におよぼす還元性プラズマ処理の影響
- 3.3.2 Au 表面への TTCA 吸着におよぼす溶媒の影響
- 3.3.3 その他金属表面の TTCA の吸着と XPS 分析
- 3.3.4 新規処理方法によるスパッタリング(SPD) モリブデン(Mo) 試料 表面への TTCA 吸着
- 3.3.5 新規処理方法による SPD-銅(Cu) 試料表面への TTCA 吸着
- 3.3.6 SPD-アルミニウム (Al) 試料表面への TTCA 吸着
- 3.4 結言
 ・・・72

 3.5 参考文献
 ・・・73
- 第4章 金属表面へのトリアジン・ジチオール系分子接合剤(TES)の吸着
 - 4.1 緒言
 ・・・74

 4.2 実験
 ・・・74
 - 4.2.1 試薬および材料
 - 4.2.2 試料の表面処理
 - 4.2.3 表面分析
 - 4.3 結果および考察

4.5 参考文献

· · · 77

- 4.3.1 Au 試料表面におよぼす酸化性プラズマの影響
- 4.3.2 Au 試料表面への TES 吸着におよぼすプラズマ処理と pH の影響
- 4.3.3 SPD-Mo 試料表面への TES 吸着におよぼす加熱処理と pH の影響
- 4.3.4 新規処理方法による SPD-Mo 試料表面への TES 吸着
- 4.3.5 新規処理方法による SPD-Cu 試料表面への TES 吸着
- 4.3.6 新規処理方法による SPD-Al 試料表面への TES 吸着
- 4.4 結言
 ・・・102
 - · · · 104

5.1 緒言 · · · 105 5.2 実験 $\cdot \cdot \cdot 106$ 5.2.1 試薬および材料 5.2.2 試料の表面処理 5.2.3 表面分析 5.3 結果と考察 \cdot \cdot \cdot 110 5.3.1 化学気相成長(CVD)窒化ケイ素(SiN) 膜表面への TES 吸着 5.3.2 CVD 二酸化ケイ素 (SiO₂) 膜表面への TES 吸着 5.3.3 SPD-SiO2 膜表面への TES 吸着 5.3.4 SiNxOv 系バリアフィルム表面への TES 吸着 5.4 結言 ...1365.5 参考文献 $\cdot \cdot \cdot 137$ 第6章 有機膜・無機膜間の接合 6.1 緒言 · · · 138 6.2 実験 •••139 6.2.1 実験材料および実験方法 6.2.2 実験機器および測定装置 6.3 実験および結果と考察 · · · 141 6.3.1 透明フィルムと Sn 系合金との接合 6.3.1.1 試薬および材料

第5章 ケイ素系無機膜へのトリアジン・ジチオール系分子接合剤(TES)の吸着

- 6.3.1.2 実験方法
- 6.3.1.3 結果および考察
- 6.3.2 SPD-Mo 薄膜と PET フィルムの接合
 - 6.3.2.1 試薬および材料
 - 6.3.2.2 実験方法
 - 6.3.2.3 結果および考察
- 6.3.3 ケイ素系膜と PET フィルムの接合

6.3.3.1 試薬および材料

6.3.3.2 実験方法

6.3.3.3 結果および考察

6.3.4 Sn 系合金試料同士の接合

- 6.3.4.1 試薬および材料
- 6.3.4.2 実験方法
- 6.3.4.3 結果および考察

6.4 結言

6.5 参考文献・・・169

第7章 結論

7.1 本研究のまとめ ・・・170

•••167

•••174

研究業績

謝辞

第1章

緒論

第1章 緒論

1.1 接合技術

1.1.1 "つなぐ・つながる"はすべての根源

科学技術は、ある機能を有する素材と別の機能を有する素材をつないで新たな機 能を創造したり、あるいは同じ機能を有する素材同士をつないで機能を強化したり 大型化したりすることで新たな可能性を見いだし、機能をつなぐことで目的を達成 してきた。科学技術の発展で素材自身も進化を遂げ、必要とする"つなぐ"技術を 進化させ、社会を発展させてきた。"素材"という言葉を、原子や分子に置き換える と合成化学になり、組織という言葉に置き換えると組織論になる。人と人のつなが りで人間社会を作り、命と命のつながりで時間を超えてきた。世界はすべてが"つ なぐ・つながる"で成り立っている。

古代では木材をひもでつないで住まいを作っていたが,加工することで木材同士 を勘合させて強度を高め,さらには鉄釘の発明で容易に木材同士をつなぎ,現代で は性質の異なる木材を複数枚貼合することで,木材自身よりも強度も精度も高い材 料を作り,だれでも使用できる時代となっている。鉄やアルミニウムなども単独の 材料ではなく合金にすることで,耐食性や軽量化,強度向上を達成し,これらを溶 接などでつなぐことで車や船舶,航空機などを可能にしている。そういった観点か ら科学技術を見てみると,20世紀後半から素材は劇的な進歩を遂げてきたが,素材 単独でなし得たことだけでなく,他の素材と"つなぐ技術"との相乗効果で発展し てきたと言える。

第二次世界大戦が終わってから既に 70 年が経過した。この間に多くの技術革新 が実現し、さらに進化を続けている。例えば、電気回路は真空管からトランジスタ、 集積回路、メモリー、マイクロコンピュータへと発展して、その加工精細度はナノ メートルオーダーに達している。自動車,飛行機,電化機器,通信技術などすべて の分野が,材料,プロセス,光学,設計,装置やプログラミングに至るまで多くの 分野でコア技術などの革新とそれらをつなぐことで,わずか 50 年前は技術者の夢 物語であったもののほとんどが実現されてきた。

"半導体は産業の米である!"とはよく言われてきた言葉であるが、半導体です ら"つなぐ技術", すなわち"接合技術"なくしては実用化ができなかったし、これ からもできないと考えている。半導体内部の配線ルールを細かくしてシリコンチッ プサイズを縮小することで、コスト低減、高速化、低消費電力化などの改善と機能 の拡大を行ってきたが、外部との"つながり(電気的接合)"ができなければ小さく した意味がない。チップ縮小化に見合った接合技術の進化によって、半導体技術の 進化が活かされる。

1.1.2 ディスプレイは接合技術のかたまり

この 30 年ほどで革新的な進化発展を遂げた液晶ディスプレイ(Liquid crystal display:LCD),有機 EL ディスプレイ(Organic light emission display:OLED) も多くの接合技術で構成されている。いわば"接合技術のかたまり"と言える。例 えば、約 1mm×20mm のシリコン半導体チップに設けた 1000 個前後の微小電極と 回路基板を電気的に接合する超微細な電気的接合や、100 インチの大型ディスプレイを構成する光学フィルム同士を、異物、気泡や光学的な歪が発生しないような均 一な接合をするなど、点と点のミクロレベルの電気的接合から 1 m を超える大面積 の光学的接合に至るまで、接合技術の革新を実現してきた。

電子機器や光学機器において使用されている接合・接着技術について Table 1.1 に分類する。材料 A と材料 B を"直接接合"する構造は,固相(固体)同士を何も介 せずに接合する。あるいは,加熱溶融によって A と B を接合する。従来のように A とBの接合に接着剤のような材料Cを使用して接合する構造を"間接層接合"とし て分類する。そして、ナノレベルの間接層を介して材料間を接合する技術は直接接 合とする分類もあるが、本研究では"薄膜層接合"として分類する。

分類	構造	接合機構	実施例
	diskin.	拡散融合	Wire bonding
直接接合	材料B 材料A(B)	加熱等により相互の	Tape carrier package
		原子・分子が拡散	Au-Sn 共晶など
	材料A	材料 C (μm~mm)	はんだ付け
間接層接合	С	で, A と B を 接合	低軟化点ガラス封止
	材料B(A)		接着剤・粘着剤
		薄膜 (nm) で A と B	SAB(表面活性化接合)
薄膜層接合	材料A 材料B(A)	を接合する	ADB (原子拡散接合)
			分子接合剤接合

Table 1.1 接合構造の分類

直接接合は, "熱圧着接合"や "超音波接合"は金属間に瞬間的に高エネルギー を印加して金属を瞬間溶融して原子拡散を起こして接合する固相直接接合である。 金(Au),スズ(Sn)アルミニウム(Al)などを接触加熱して共晶を形成させて接 合する技術である。半導体実装には欠くことのできない接合技術であり,パソコン はじめ,すべての電子回路の根幹技術となっている。

間接層接合は、材料 C を使用して A と B を接合するもので、固相-液相接合に分類される。材料 C が無機材料の場合、低融点合金によるはんだ付け、低軟化点ガラス接合によるプラズマディスプレイ(Plasma Display Panel: PDP)や OLEDの 封止などにおいて使用されている。有機材料の場合は、接着剤や粘着剤による接合 である。このように,電子ディスプレイや電子回路は,直接接合と間接層接合を使い分けながらその目的を達成してきた。

ディスプレイ技術者の夢は、大画面、高解像度、そしてフレキシブルである。大 画面においては、100 インチを超える画面サイズもすでに実現された。高解像度も フォトリソプロセスを採用していることもあり、スマートホンなどのモバイル向け では 600 dpi (dot per inch)を超え、大型 TV は解像度 4k2k がすでに市場に溢れ ており、解像度 8k4kは伝送系の技術開発を待つだけとなっている。

そして,現在はフレキシブルディスプレイの開発が行われている。フレキシブル ディスプレイには,折り曲げできる形状 (Foldable) や巻き取れる形状 (Rollable) などが可能であり,ディスプレイとそれを利用した機器に大きな可能性を実現する ことができる。

しかし、折り曲げ構造で解決しなければならない技術課題がある。それは、ディ スプレイを折り曲げた時に材料に加わる歪であり、厚さtの基材を直径 D(半径 R ×2)で折り曲げるとすると、外側(引張歪)と内側(圧縮歪)に

厚さ(t)/折り曲げ直径(D) ×100(%)

の歪が加わる。永久歪として残ると,折り曲げから平坦な状態しても平坦にならな い。また,複数の材料を接合した構造であるため,接合部が剥離することになる。

この課題を解決するには、構成材料が可撓性であるだけでなく、全体を薄くする 必要がある。そのためには、各層を接合する接合剤も薄くする必要がある。このた めに、薄膜層接合が必要となる。Table 1.1 にまとめたように、薄膜層接合には現在 3つの方法がある。 1.1.3 薄膜接合技術

薄膜層接合は, Table 1.2 に示すように表面活性化接合 (Surface Activated Bonding: SAB)³⁾, 原子拡散接合 (Atomic Diffusion Bonding: ADB)⁴⁾, そして 分子接合の3種類に分類される。

SAB は接着体にシリコン (Silicon: Si) 薄膜を形成し,高真空中 (10-8 Pa) で この Si にアルゴン (Ar) イオンビームを照射して活性化し,同様に活性化された Si 薄膜基板と常温接合する技術である。Si 薄膜の厚さは 10 nm 程度であり透明で あるが着色しているため,ディスプレイの表示エリアには使用できない。このため, 接合用 Si 膜を封止幅 1 mm程度のパターンを形成しなければならず,量産的には大き な課題である。

ADBは、Si・金(Gold:Au)・アルミニウム(Aluminum:Al)・銅(Copper: Cu)などの金属膜を1nm以下,最小0.2nmの薄膜を形成し,イオン照射による 活性化なしで,薄膜同士を高真空中で常温接合する技術である。金属膜が非常に薄 いために透明性は確保されるとされている。しかし、1nm以下の薄膜であるため、 フレキシブル基板の平坦度が課題となる。

SAB も ADB も高真空下で、常温で加圧無しで接合できるとされている。高真空の環境では、接合体同士間に存在する気体の原子数が大幅に低減することと、表面に付着したガスや水分も飛散し、接合体の原子間距離を近づけやすい。

	表面活性化接合	原子拡散接合	分子接合剤接合
	SAB (Surface activated bonding)	ADB (Atomic diffusion bonding)	Molecule adhesive bonding
研究機関(大学)	東京大学 須賀研究室	東北大学 島津研究室	岩手大学 平原研究室
薄膜接合剤	Si (Fe)	各種金属 (Ti, Al, Pt, etc.)	トリアジン系化合物
膜厚	10 nm 前後	1 nm >	10 nm 前後
成膜プロセス	スパッタリング (Dry process)	スパッタリング (Dry process)	表面吸着 (Wet process)
接合環境	10 ⁻⁶ ~10 ⁻⁸ Pa, Ar-ion照射 室温	10 ⁻⁶ ~10 ⁻⁸ Pa 室温	大気圧 130 ℃前後
研究の主用途	シリコンウエファーの 接合	シリコンウエファーの 接合	異種材料接合
透明性	半透明	透明	透明
ディスプレイ適用 時	着色半透明 のため、 表示エリアからは除	膜厚1nm以下のため, 表面の高平坦度が必	吸着の高速化(例:1 min)
の課題	外して成膜が必要	要→大面積は不向き	安定した吸着量

Table 1.2 薄膜層接合の分類

1.2 分子接合剤接合技術

1.2.1 分子接合剤接合の優位性

分子接合剤は被接合体表面に分子接合剤を吸着させ、これらを加熱圧着すること で接合剤同士を反応接合する技術である。分子接合剤の厚さは 10~20 nm 前後の薄 膜であるが、有機化合物であるため透明である。したがって、封止部分や表示エリ ア部分のどちらでも全体に形成して使用でき、OLEDの工程に対して高い適応性が 期待できる。基材全体に分子接合剤を吸着し、Fig. 1.1 に示すように接合個所を加 熱圧着することで、選択的接合ができる。 また, Table 1.2 に示したように, SAB, ADB は高真空環境下で Dry プロセスに より行われるが, 分子接合剤接合は大気圧環境でも可能であり, 特に分子接合剤の 吸着工程は Wet プロセスによって行われる。成膜工程が Dry プロセスでも, Fig. 1.2 に示すように基材表面の洗浄は通常 Wet プロセスで行われる。したがって, Wet プ ロセスである洗浄工程の最終に分子接合剤の吸着工程を付与することで簡単に構築 できる。Dry プロセスは真空プロセスであり, 大気圧中から基板を投入するために 非常に大掛かりな設備であり, 高価な設備となりがちである。その点でも分子接合 剤接合は優位性をもっている。



Fig. 1.1 分子接合剤接合の選択的接合



Fig. 1.2 Dry プロセスと Wet プロセスのフロー比較

1.2.2 トリアジン系分子接合剤

分子接合剤の研究と実用化は、トリアジン環をコアとしてチオール基を付加した Fig. 1.3 に示す構造の 1,3,5-Trizine-2,4,6- trithiol(別名: Trithiocyanuric acid: TTCA)から始まった。この化合物の歴史は古く、1885年にA. Hoffman によって 合成され⁶⁾,1970年代に加硫促進剤⁷⁾や重金属イオンの除去目的などで公害排除⁸⁾ を目的として使用が開始された。その後は、ゴムの架橋剤としての研究と実用化が 進み、多くの報告がなされている。

接合剤としての研究は、金属板とゴムの加硫接着 9^{1,10⁾},異種ポリマーの接合 11⁾ などで行われ実用化されてきた。異種ポリマーの接合は、TTCA をゴムや塩化ビニ ルに練り込んで、これらを熱圧着し剥離強度が向上することで確認された。

しかし、TTCA は水に不溶であり有機溶媒との溶解性もあまりないため、TTCA の材料表面への吸着を利用した接合研究は多くなかった。TTCA やその誘導体を金 属基板表面に吸着させるために、真空蒸着による成膜の研究が行われ、吸着構造な どが明らかにされた¹²⁾⁻¹⁶⁾。TTCA 溶液に浸せきして、Au 膜表面に過塩素酸水中で 吸着させて自己組織化単分子膜(Self aligned monolayer: SAM 膜)を形成する方 法¹⁷⁾、銀(Silver: Ag)膜表面をTTCA メタノール溶液に浸せきする方法で SAM 膜が形成されることが報告されている¹⁸⁾。また、Al 表面にトリアジン誘導体ナト リウム塩を電気化学的に吸着させる方法も報告されている¹⁹⁾。

一方,水や有機溶剤への可溶化を図って工業的に使いやすくするために、トリア ジン環をコアとした誘導体(Fig. 1.3)の研究が多く行われ¹⁵⁾,TTCAの分子構造 にシラノール基と2個のチオール基の一つにナトリウム(Sodium: Na)を付加し た 6-Triethoxysilylpropylamino-1,3,5-triazine-2,4-dithiol monosodium(TES)が 開発された(Fig. 1.4)。TESは、トリアジン環をコアとして、基材のヒドロキシル 基と化学結合を形成するシランカップリング機能と、水に可溶な物性を付与すると 同時に対向する基材や原子との反応性を有する機能を"つないだ"構造と考えるこ とができる。



Fig. 1.3 TTCA (1,3,5-triazin-2,4,6-trithiol / trithiocyanuric acid)



Fig. 1.4 TES

(6-Triethoxysilylpropylamino-1,3,5-triazine-2,4-dithiol monosodium)

TESの開発によって、樹脂や金属とゴムとの直接接着 20⁾ や、金属とエポキシ樹 脂の接着 17⁾ などの異種材料の接合など多くの研究開発が行われている。基材表面 に TES を吸着させ、チオール基の先端原子を無電解メッキの核になるパラジウム (Palladium: Pd) やスズ (Tin: Sn) で置換し、銅 (Copper: Cu) パターンをめ っきで形成して、従来のエッチングによる Subtractive 型から、必要な個所に強固 な密着強度の Cu パターンを形成した Additive 型の回路基板などが可能となった。

第1章 緒論

TES を分子接合剤として利用する多くの場合, TES との反応性を高めるためのヒ ドロキシル基を形成するために,前処理としてプラズマ処理やコロナ放電処理など が行われる。これによって,基材表面が粗化されて接合面積が増加し,接合強度の 点からも有利とされている。

しかしながら、OLED 基板(バックプレーン)には発光材料やそれを駆動するた めの機能素子が形成されており、これにダメージを与える場合はプラズマ処理を使 用することはできない。また、接合面の粗化についても、封止部分の接合部は接合 強度だけではなく、水蒸気透過率(WVTR)を悪化させないような接合品質が必要 である。

1.3 本研究の目的

本研究の最終的な応用は、トリアジン系分子接合剤による薄膜層接合のフレキシ ブル OLED の封止部や表示エリアへの適用である。そのためには、ディスプレイ用 基材表面に分子接合剤を吸着させることが必要である。

本研究の目的は、ディスプレイ基材として使用されている各種金属表面およびケ イ素系薄膜表面への、TTCA および TES の Wet プロセスによる吸着機構を解明す ることと、吸着した分子接合剤によって基材間が接合することを明らかにすること である。

フレキシブル OLED は,有機ポリマー基板材料の上に薄膜トランジスタや発光材 料だけでなく,窒化ケイ素 (Silicon nitride: SiN),酸化ケイ素 (silicon dioxide: SiO₂)および酸窒化ケイ素 (Silicon oxynitride: SiNxOy)などの薄膜や金属配線 薄膜などで形成されている。本研究では,これらの薄膜表面に Wet プロセスで分子 接合剤を吸着させて透明有機薄膜を形成し,この薄膜同士を共有結合で接合する。 接合の模式図を Fig. 1.5 に示す。本研究で使用するディスプレイ用基材を Table 1.3 に示す。

第1章 緒論



Fig. 1.5 TTCA および TES を使用した基材間の接合模式図

八米石	++ *1 々	ディスプレイでの	吸着性	の検討	+# ^ +& =1
カ 規	材料名 使用箇所	TTCA	TES	按管使討	
低融点合金	低融点はんだ ふ合金 (Sn, BiSn42) → 弾性体代替の	低融点はんだ → 弾性体代替の	— 第2章	第6章	
		可能性 を検討			第6章
	SPD-Mo	Mo		陈《苹	第6章
金属・合金	Au	回路配線	第3章	 第4 早	-
	Cu, Al, 他				-
	CVD-SiN		_		 第6章
ケイ表系	CVD·SiO ₂	電気絶縁膜	NA STATE		
無機膜	${\bf SPD}{\boldsymbol{\cdot}}{\bf SiO}_2$	バリア膜		第5章	
	SiNxOy	いス週間腹	<u> </u>		第6章

Table 1.3 接合検討基材と検討内容

1.4 本論文の構成

第1章では、次世代ディスプレイであるフレキシブルディスプレイにおける薄膜 層接合技術の必要性、その中の分子接合技術の優位性について説明した。また、本 研究における目的と、検討で使用する材料について述べた。

第2章では、TTCAがチオールとチオールの互変異性構造を取ることから、 Sn 系低融点合金表面へのTTCA吸着において、溶媒のプロトン性および非プロトン性 が吸着にあたえる影響について検討し、吸着機構の解明を行った。

プロトン供与性溶媒としてメチルアルコール (Methyl alcohol: MeA), エチレ ングリコールモノブチルエーテル (Ethylene glycol monobutyl ether: EGMBE), 非プロトン性溶媒としてジメチルフォルムアミド (N,N-dimethyl formamide: DMF), N-メチルピロリドン (N-methyl pyrrolidone: NMP) を用いて, Snおよ び低融点合金であるBiSn42表面へのTTCAの金属試料表面への吸着性について検 討した。

第3章では、金(Au) 箔試料表面へのプロトン性溶媒および非プロトン性溶媒 の影響と、低真空プラズマ処理による効果について検討した。

また、スッパタ成膜(Sputtering deposition: SPD)によるモリブデン合金薄膜 試料(SPD-Mo)、銅薄膜(SPD-Cu)、アルミニウム合金薄膜(SPD-Al)、その他 金属表面への吸着実験を行い、TTCAの吸着機構について検討した。

第4章では、Au箔試料表面へのTES吸着について、低真空プラズマ処理効果、 TES水溶液のpH3およびpH7による影響について検討した。また、SPD-Mo試料、 SPD-Cu試料、SPD-Al試料表面へのTES吸着について検討し、TES吸着機構につい て解明を試みた。

第5章では、SiN, SiO₂およびSiNxOy系薄膜表面へのTES吸着について検討した。試料としては,化学気相成長(Chemical vapor deposition: CVD)SiN, CVD-SiO₂, そしてフィルム上に形成した SiNxOyからなるバリア膜試料を3種類選定した。また,TESの水溶液のpHの与える影響についても検討を行い、ケイ素系無機膜への TES吸着機構について検討を行った。

第6章では,表面にTTCAおよびTESを吸着させた試料同士の接合実験を行った。 透明フィルムであるポリエチレンテレフタレート(Polyethylene terephthalate: PET),透明ポリイミド(Poly imide: PI)およびシクロオレフィンポリマー(Cyclo olefin polymer: COP)の表面にTESを吸着させ,TTCAを表面に吸着させたSn系 合金試料との接合実験を行い,試料剥離後の剥離個所をX線光電子分光分析(X-ray photoelectron spectroscopy: XPS)によって分析して,接合の確認と剥離個所を 特定した。

また、Mo薄膜試料表面にTTCAおよびTESを吸着させ、TESを吸着したPETフィ ルム試料と接合実験を行う。接合強度を90度剥離試験によって接合強度を測定し、 測定面をレーザー顕微鏡で観測した。

SiO₂系薄膜試料として、スパッタ成膜したSiO₂試料(SPD-SiO₂),SiNxOy系バ リアフィルム3種類の表面にTESを吸着させ、TES吸着PETフィルム試料と接合処 理を行い、90度剥離試験を行って接合強度を測定した。

BiSn合金同士の接合は, 試料表面にTTCAおよびTESを吸着させて, 融点(138℃) 以下の120℃~130℃で圧着処理を行う。90度剥離試験を行って接合強度を測定し, 剥離後の表面状態をレーザー顕微鏡で観測した。

第7章では、結論を述べ、本研究の総括を行った。

1.5 参考文献

- 1) 才田一幸:精密工学会誌: 77, 273 (2011)
- 2) 須賀唯知:溶接学会誌:64, 282 (1995)
- 3) T. Suga, K. Miyazawa and Y. Yamagata: *Proc. of MRS International Meeting* on Advanced Materials, Pittsburgh, USA, 8, 257 (1989)
- 4) T. Shimatsu and M. Uomoto: J. Vac. Sci. Technol. B, 28, 706 (2010)
- 5) A. Chwang: Appl. Phys. Lett. 83, 413 (2003)
- 6) A. Hofmann: Ber., 18, 2196 (1885)
- 7) H. Westlining: Rubber Chem. Technol., 43, 1194 (1970)
- 8) 森 邦夫, 中村儀郎: 化学工業, 2, 81 (1975)
- 9) 中村儀郎:塩ビとポリマー,20, [10],29 (1980)
- 10) 中村儀郎, 森 邦夫: 高分子論文集, 3, 85 (1980)
- 11) 中村儀郎:日本ゴム協会誌, 4,43 (1980)
- 12) K. Suzuki and S. Kawamura: Iwate Industrial Research Inst. Report, 7, 67 (2000)
- K. Suzuki, K. Mori, K. Suzuki and N.Yoshimoto: Japanese J. Polymer Sci. and Tech., 58, 22 (2001)
- 14) K. Suzuki and S. Kawamura: *Iwate Industrial Research Inst. Report*, 8, 45 (2001)
- K. Suzuki, K. Mori, H. Hirahara and N. Yoshimoto: Japanese J. Polymer Sci. and Tech., 58, 435 (2001)
- K. Suzuki, K. Mori, R. Ye and H. Hirahara: Japanese J. Polymer Sci. and Tech., 60, 108 (2003)
- 17) T. Chen, P. Dai, J. Wu, D. Wang and L. Wan: J. Phys. Chem. C, 115, 16583 (2011)

- 18) N. Osaka, M. Ishitsuka and T. Hiaki: J. Mol. Struc., 921, 144 (2009)
- 19) F. Wang, Y. Wang and Y. Li: Int. J. Electrochem. Sci., 6, 793 (2011)
- 20) 森邦夫: 実務表面技術, 5, 210 (1988)
- 21) 高木和久,平原英俊,森 克仁,成田榮一,大石好行,森 邦夫:日本ゴム協会誌,1,18(2008)
- 22) 行田和起,森克仁,工藤孝廣,高木和久,森邦夫: J. Jpn. Soc. Colour Mater.,
 86 [2], 39 (2013)