

第6章

有機膜・無機膜間の接合

第6章 有機膜・無機膜間の分子接合

6.1 緒言

有機 EL などの電子ディスプレイは接着剤や粘着剤によってフィルム基材や薄膜材料を接合してきた。緒論で述べたようにフレキシブルディスプレイの実現には各層を極限まで薄くすることが必要であり、そのためには各基材を薄くするだけでなく、各基材間の接合を薄くすることが必要であり、そのためには薄膜層接合、特に分子接合剤による接合技術の確立が重要である。

前章まで分子接合剤である 1,3,5-Triazine 2,4,6-trithiol (Trithiocyanuric acid : TTCA) や, 6-Triethoxysilylpropylamino-1,3,5-triazine-2,4-dithiol monosodium (TES) を電子ディスプレイで使用している金属, ケイ素系薄膜表面への吸着性や吸着機構について検討してきた。

本章では、各基材表面に吸着したトリアジン系分子接合材を使用して接合を行い、薄膜層接合の可能性について検討する。まず、弾性体代替材料としてのスズ・ビスマス合金 (BiSn42) と、TES 吸着ポリマーフィルムとの接合実験を行い、接合確認と剥離個所を特定することで、接合有無を検討する。次に、スパッタリング成膜モリブデン (SPD-Mo) に TTCA および TES を吸着させた試料と TES 吸着 PET フィルム (Polyethylene terephthalate film) との接合検討を行い、剥離強度試験を行う。絶縁膜やガス遮蔽膜として使用されているケイ素系薄膜はフレキシブルディスプレイにとって有用な基材であり、TES を吸着試料と TES 吸着 PET フィルムとの接合検討を行う。最後に、低融点合金である BiSn42 試料表面に TTCA および TES を吸着させた試料同士の接合実験を行う。

6.2 実験

6.2.1 実験材料および実験方法

各基材の接合実験で述べる。

6.2.2 実験機器および測定装置

(1) 低真空プラズマ処理装置

・ Diner Pico (Diener Electronic 社)

(1) 加熱圧着装置

・ エアシリンダー式加熱圧着装置



Fig. 6.1 アシリンダー式加熱圧着層

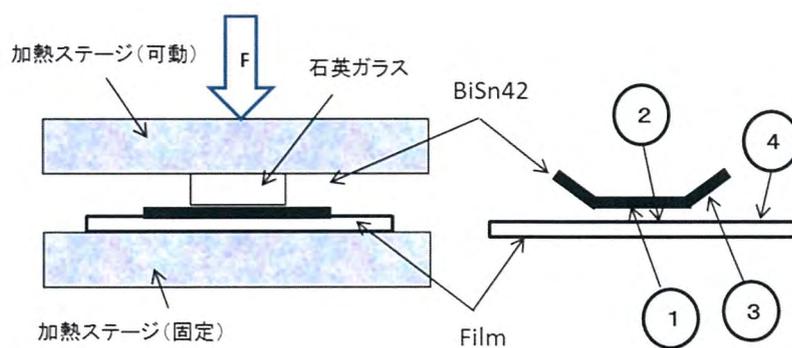


Fig. 6.2 エアシリンダー式加熱圧着の断面図

①～④は XPS 測定個所

・油圧式加熱圧着装置

NPa システム (株) N4050-20



Fig. 6.3 油圧式加熱圧着装置

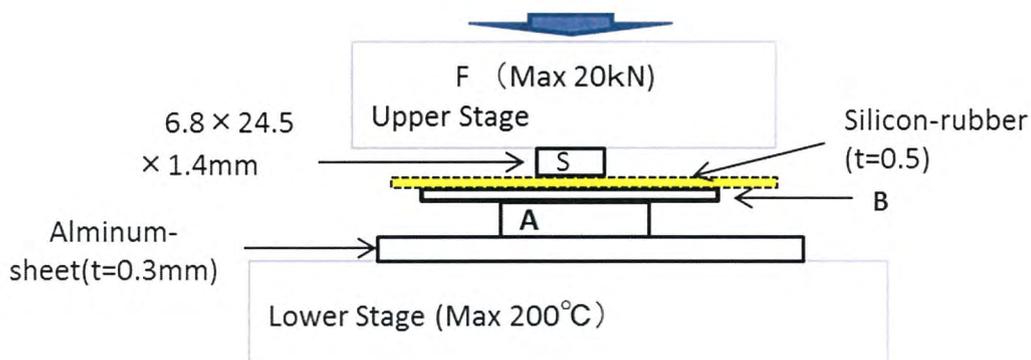


Fig. 6.4 油圧式加熱圧着部の断面図

(2) X線光電子分光分析 (X-ray photoelectron spectroscopy : XPS)

・装置 ULVAC-PHI 社 PHI5000 Versa Probe

・測定条件

X線源 : Monochromated AlK α

分析面積 : $\Phi 100 \mu\text{m}$

光電子取り出し角度 : 45°

Pass energy : 23.5 eV (narrow) 117.4 eV (wide)

・データ解析

Multipak V.8.2C

ケミカルシフト C1s (284.8 eV)

(3) レーザー顕微鏡

・装置 (株) キーエンス VJ-9710

(4) 剥離試験装置

・装置 (株) イマダ 剥離試験装置

6.3 実験および結果と考察

6.3.1 透明フィルムと Sn 系合金との接合

従来から分子接合剤を使用して異種材料間を接合する場合、一方をゴムなどのエントロピー弾性体を使用する例が多く報告され¹⁾、実用化されている。本研究では低融点合金である BiSn42 が接合温度近傍で塑性変形しやすくなることを利用して弾性体代替材料としての可能性を検討する。

透明ポリマーフィルムとして光学仕様 PET, 高耐熱性透明 PI(Poly imide), および COP (Cyclo olefin polymer) を選択して、表面吸着した TES と BiSn42 試料表面に吸着した TTCA との接合性を検討する。

6.3.1.1 試薬および材料

・分子接合剤

TTCA (三協化成 (株) 製) 0.1 wt% EGMBE 溶液を調製

TES (三協化成 (株) 製) 0.2 wt%pH3 水溶液を調製

・接合基材

接合実験基材を Table 6.1 に示す。

Table 6.1 接合実験基材

材料	品番	メーカー	仕様	備考
スズ系合金	BiSn42	Pfarr 社 (ドイツ)	100 μ m	Bi=58, Sn=42
PET*	T60	東レ (株)	100 μ m	ルミラー®
透明 PI**	L-A420-5050	三菱ガス化学 (株)	50 μ m	ネオプリム®
COP***	ZF14	日本ゼオン (株)	100 μ m	ゼオノア®

*Polyethylene terephthalate **Polyimide ***Cyclo olefin polymer

6.3.1.2 実験方法

実験手順を Fig. 6.5 に示す。各基材を作製手順にしたがって TES・TTCA 吸着後、10×20 mm にカットし、Fig. 6.1 および Fig. 6.2 の装置で接合する。

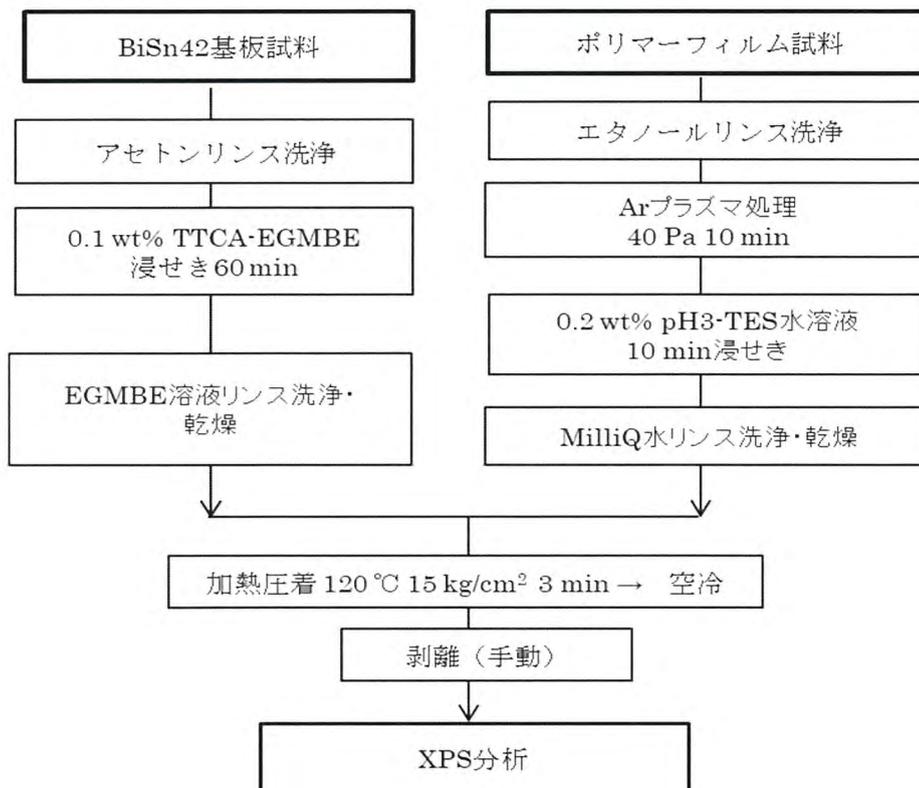


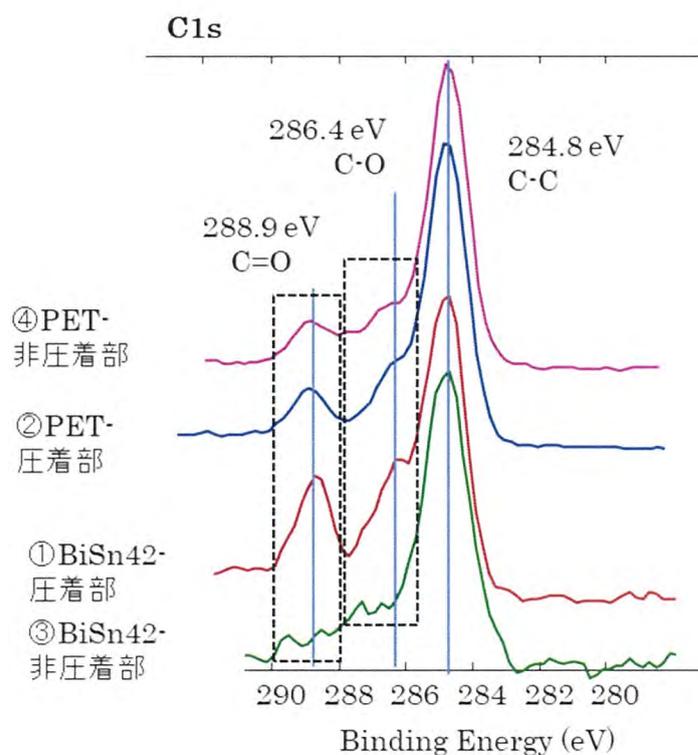
Fig. 6.5 TTCA 吸着 BiSn42 試料と TES 吸着ポリマーの接合実験手順

6.2.1.3 結果および考察

(1) PET-BiSn42 の接合

接合後に剥離した各部分の C1s, Bi4f (S2p), および Sn3d の XPS スペクトルを比較し Fig. 6.6 に示す。BiSn42 の圧着接合部①の C1s には, BiSn42 の非圧着部③にはないエステル結合を示す明瞭なスペクトル (288.9 eV) がある。これは PET 試料から移行したものであり, PET フィルムの凝集破壊によって剥離していることを示している。

Bi4f / S2p スペクトルでは, PET 試料の非圧着部④と圧着部②を比較すると, Bi の移行したスペクトルは見られない。また, Sn3d のスペクトルを比較すると, PET 側に Sn3d(+4)のスペクトルがあるが, 非圧着部④にも見られることから, 微量の Sn 成分が BiSn42 から浮遊したものであると考えられる。



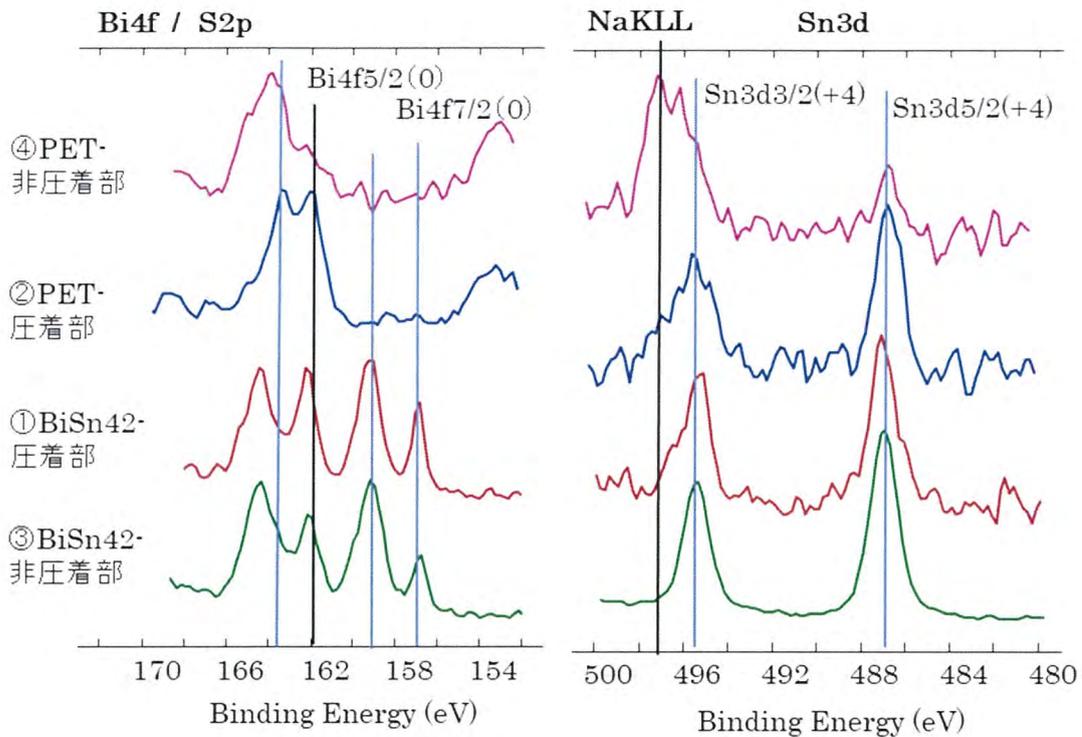


Fig. 6.6 TES 吸着 PET と TTCA 吸着 BiSn42 の
接合部と非接合部の XPS 分析スペクトル

- ① : BiSn42 接合部 ② : PET 接合部
- ③ : BiSn42 非接合部 ④ : PET 非接合部

(2) 透明 PI-BiSn42 の接合

接合後に剥離した各部分の C1s, Bi4f/S2p, および Sn3d の XPS スペクトルを Fig. 6.7 に示す。C1s の比較では, BiSn42 の圧着部分①にはわずかに透明 PI②から移行が見られる。Bi4f / S2p のスペクトルおよび Sn3d スペクトルでは, PI の非圧着部分②は BiSn42 の圧着部分③から酸化物 (+3 価) 成分が移行しているが, 金属 (0 価) のスペクトル見られない。しかし, BiSn42 の圧着部には新たに金属 (0 価) のスペクトルが表れていることから, BiSn42 の酸化物が剥離していることを示している。

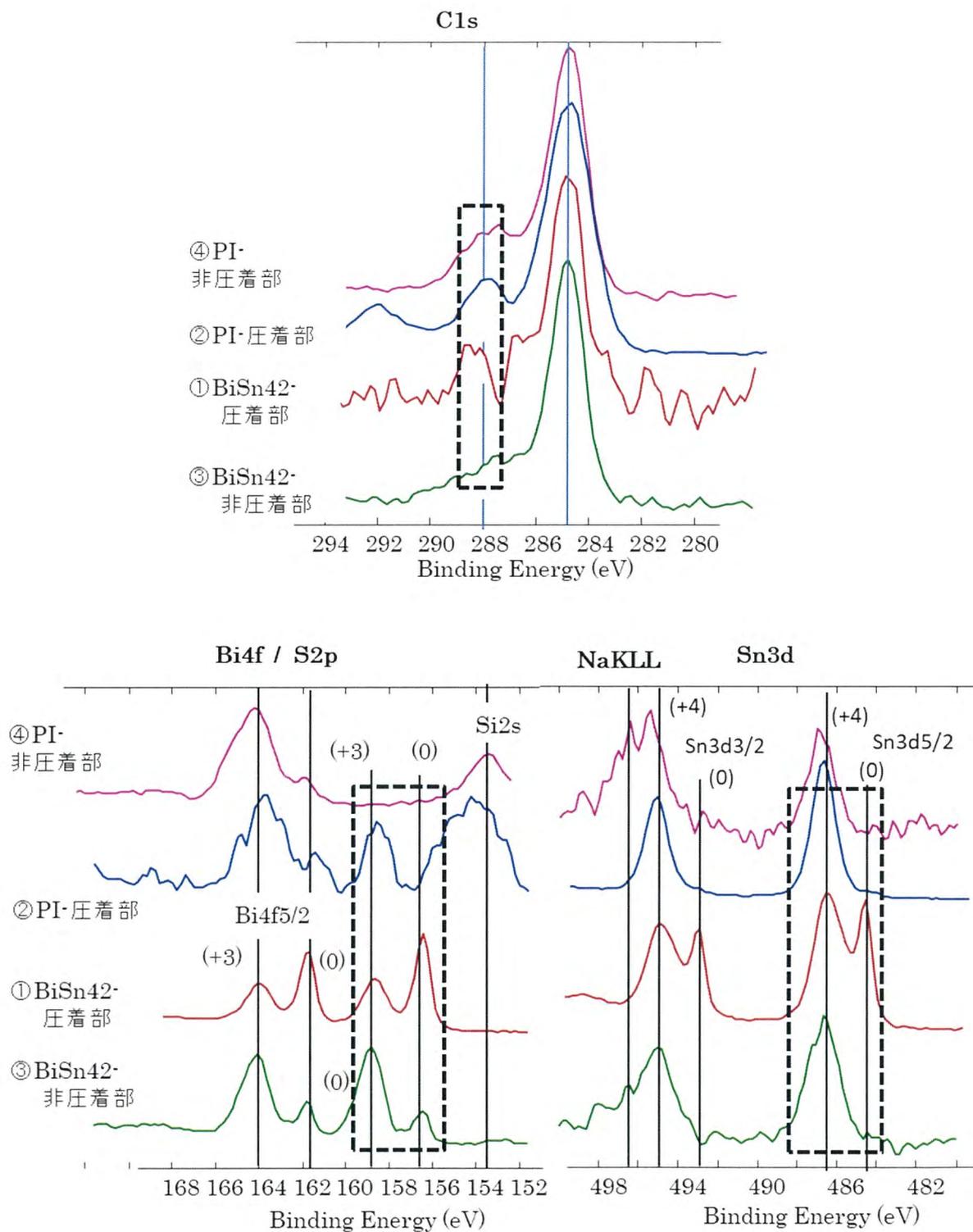


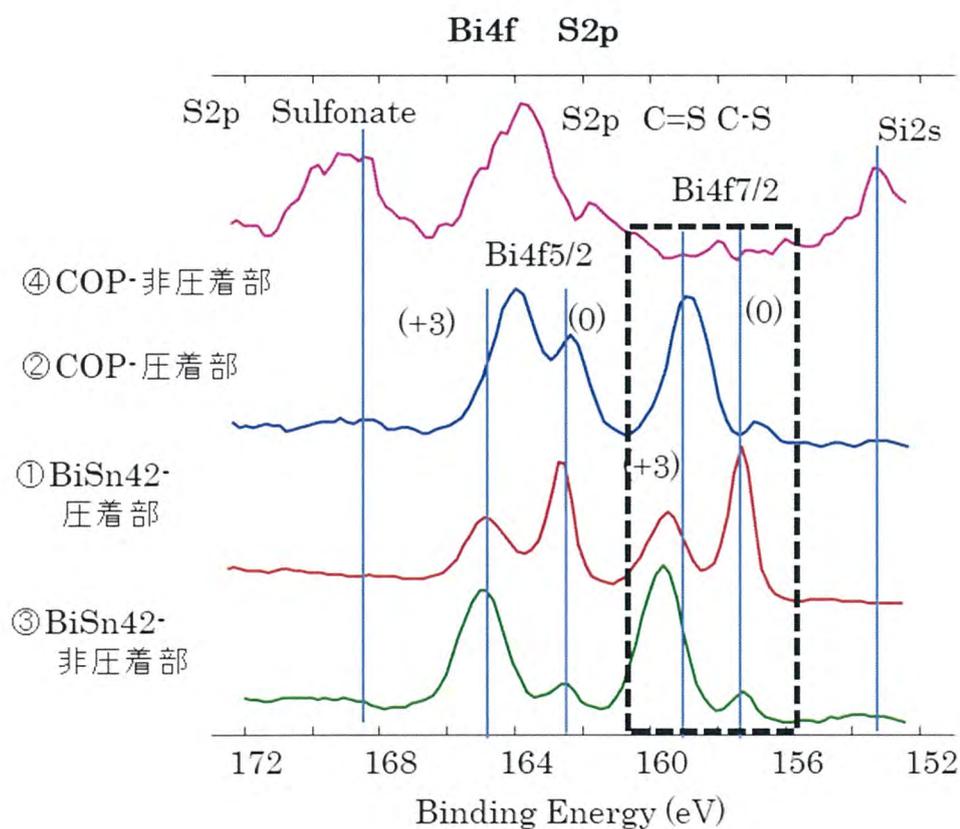
Fig. 6.7 PI-BiSn42 接合部と非接合部の XPS 分析スペクトル

(C1s=284.8 eV 規格化) ① : BiSn42 接合部 ② : PI 接合部

③ : BiSn42 非接合部 ④ : PI 非接合部

(3) COP-BiSn42 の接合

TES 吸着 COP と TTCA 吸着 BiSn42 の接合剥離した試料の XPS 分析結果を Fig. 6.8 に示す。C1s はほとんど有意な変化が認められないので、Bi4f・S2p および Sn3d の測定結果を比較する。Bi4f / S2p および Sn3d において、COP 圧着部に BiSn42 の Bi (+3) および Sn (+4) が移行している。BiSn42 の圧着部の剥離着には 0 価金属原子のスペクトルが表れていることから、剥離は BiSn42 の酸化膜層で剥離していることを示唆している。



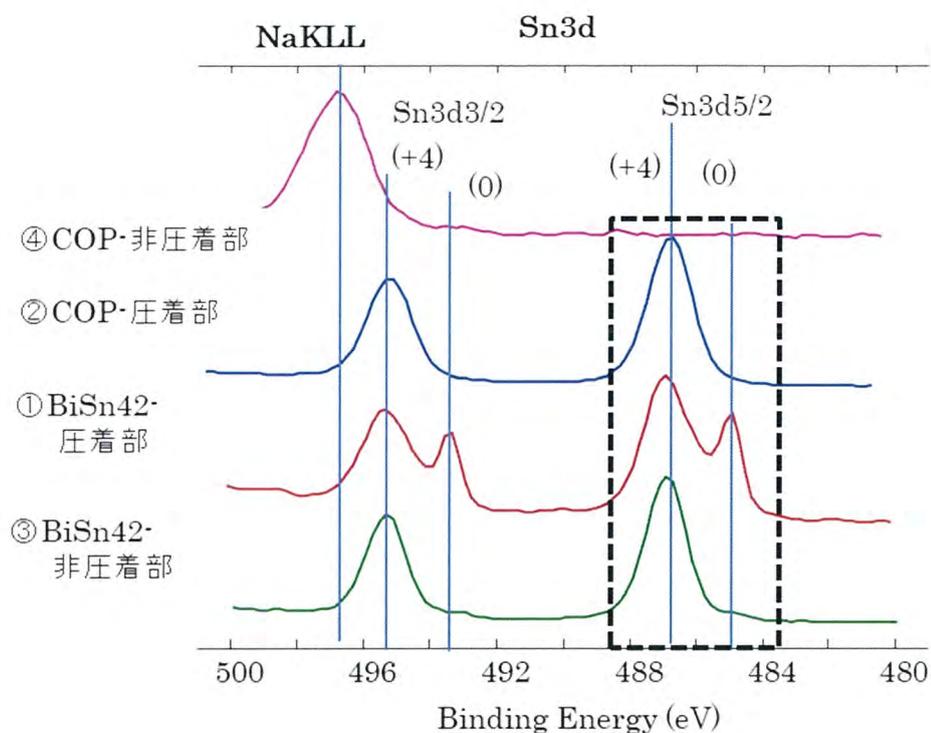


Fig. 6.8 COP-BiSn42 接合部と非接合部の XPS 分析スペクトル

(C1s=284.8eV 規格化) ① : BiSn42 接合部 ② : COP 接合部
③ : BiSn42 非接合部 ④ : COP 非接合部

(4) まとめ

以上の結果を総括すると、融点が 138℃である低融点合金 BiSn42 表面に溶液浸せきによって TTCA を吸着させ、対向側に TES を吸着した PET, PI, COP のフィルム表面と接合する場合、BiSn42 の融点よりも 18℃低い 120℃でも接合できることを、本実験により明らかにすることができた。また、吸着した TES のチオール基が酸化されてできたスルホン酸基は、接合時に分解されていると考えられる。また、COP との接合では、Bi 金属も COP 側に移行しているが、Sn 起因のスペクトルは認められないことから、Bi の酸化膜は Sn の酸化膜よりも薄いと考えられ、これは第 2 章 Fig. 2.7 の深さ分析結果とも合致する。

6.3.2 SPD-Mo 薄膜と PET フィルムの接合

ガラス基板上の SPD-Mo 表面に、TTCA、TES が短時間で吸着処理した試料と TES 吸着 PET フィルムとの接合実験を行う。ダングリングボンドを有する SPD-Mo 膜に TES 吸着した場合、シランによる結合ではなくチオレート結合による吸着であることを第4章で述べたが、これらの構造の接合強度について検討する。

6.3.2.1 試薬および材料

- ・分子接合剤

TTCA (三協化成 (株) 製) 0.1 wt% EGMBE 溶液を調製

TES (三協化成 (株) 製) 0.2 wt%pH3 水溶液を調製

- ・接合基材

 - SPD-Mo 薄膜試料

 - 1.1mm 厚ソーダガラス基板 (300×370 mm) を使用し、スパッタリング装置として ULVAC (株) SDP-s1550VM, MoNb ターゲット, 基板温度 160 °C, Ar-O₂ ガス 0.63 Pa, 膜厚 25 nm で成膜し, 20×30 mm にカットして試料とした。

 - PET フィルム

 - 東レ (株) ・ルミラー® T60

6.3.2.2 実験方法

試料作製手順を Fig. 6.9 に示す。TTCA 吸着 SPD-Mo 薄膜試料および TES 吸着 SPD-Mo 薄膜試料と, TES 吸着 PET フィルム試料を加熱圧着によって接合する。貼合試料 (A, B) はアルミシート (t=0.3 mm) 上にセットしてその上にシリコンゴム (十川ゴム (株), K-1250 (硬度 50), t = 0.5 mm) と加圧面積を決める SUS 板 (6.8×24.5×1.4 mm: 面積 1.67 cm²) を介して加熱圧着する。

圧着機は油圧プレス方式，NPa システム（株）N4050-20 を使用し，外観を Fig. 6.3，加圧断面を Fig. 6.4 に示す。加圧は 1.5 kN (6.8×24.5 mm) で行った。剥離試験は，（株）イマダ製電動計測スタンド（Model-mx2）にデジタルロードセル (ZTA-50N) を使用して，90 度剥離試験を行った。剥離スピードは，25.0 mm/min とした。剥離強度は，装置の示す最大強度値を治具幅 (0.68 cm) で補正して，N/cm とした。剥離後の試料表面を，（株）キーエンス製のレーザー顕微鏡 VK-9710 で測定解析した。

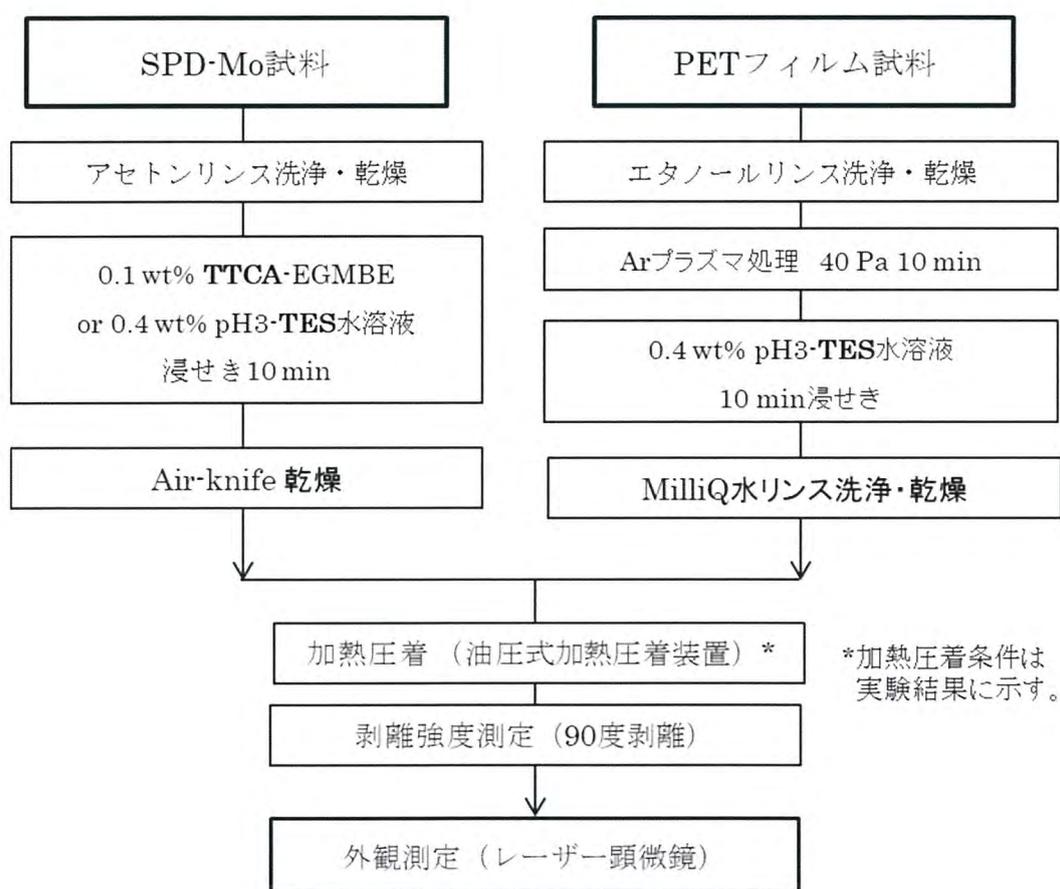


Fig. 6.9 SPD-Mo 試料と TES 吸着 PET フィルムとの接合実験手順

6.3.2.3 結果および考察

強度の測定結果を Fig. 6.10 に、接合外観の例を Fig. 6.11 に示す。Mo 膜表面に TTCA, TES の溶液を滴下して 10 min の浸せきにより作製した試料で、TES 吸着 PET 試料と十分に接合していることを示しており、同時に TES のチオレートによる吸着でも問題なく接合していると考えることができる。TES と TTCA では TES の方が高い強度、120 °C と 130 °C では 130 °C の方が高い強度を示した。ただし、各分子接合剤の吸着密度が不明であり、このデータだけで TES が優位であることを示すものではない。圧着時間は、3 min 近傍が接合強度ピークを示す傾向にある。剥離の状況を確認すると、PET 側で剥離しており、Mo 側との接合強度の方が高い。

剥離箇所は、PET の凝集破壊による剥離であり、Mo 膜上に PET 成分が付着する。剥離観察箇所の模式図を Fig.6.12 に示す。Mo 膜面の接合部は目視によっても PET フィルムが付着していることは確認できるが、Fig. 6.13 に示すようにレーザー顕微鏡による表面粗さや 3D 形状図でも盛り上がっており、PET が付着していることを示している。逆に、Fig. 6.14 に示すように PET 側の接合部は徐々に深さ方向に傾斜していることから PET フィルムが凝集破壊していることがわかる。

TES 吸着 PET 試料と TES 吸着 SPD-Mo 試料を 130°C, 1.5 kN, 1 min で加熱圧着接合した試料の剥離強度-変位曲線を Fig. 6.15 に示す。最大強度は 6.6 N/cm であったが、一部強度低下の部分があり、均一性の改善が必要である。実験で使用したルミラー® T60 は、ベーシック仕様でありオリゴマーストッパーを兼ねたハードコートが無いものである。

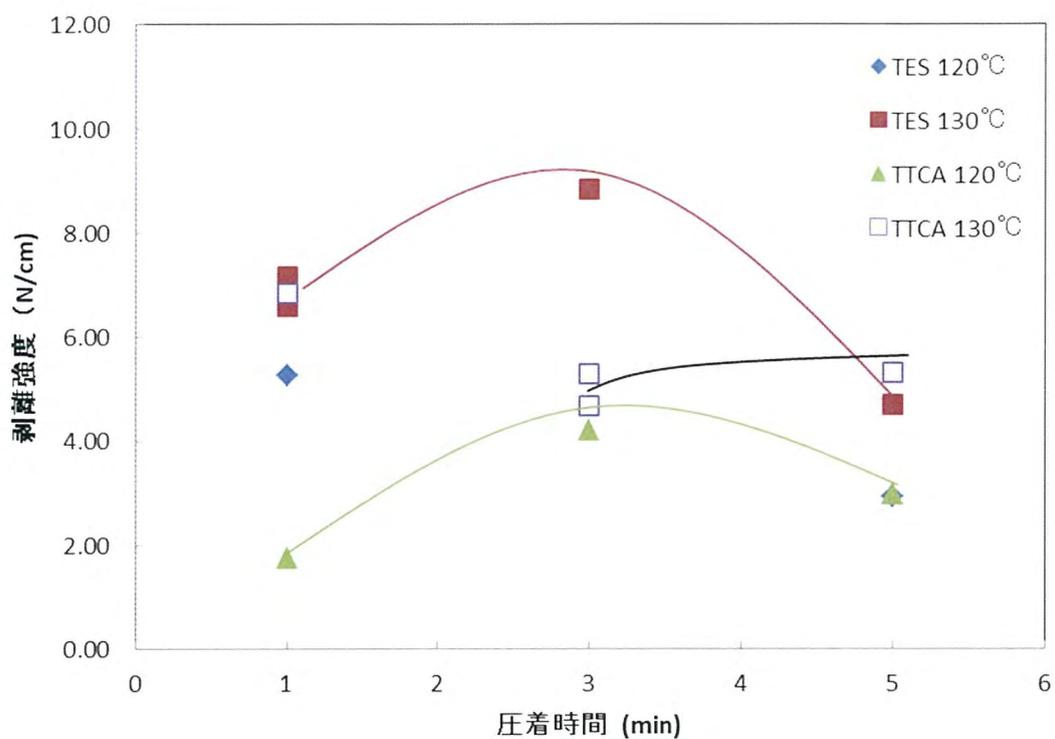


Fig. 6.10 Mo 膜 (TES/TTCA) と PET 吸着 TES の接合強度

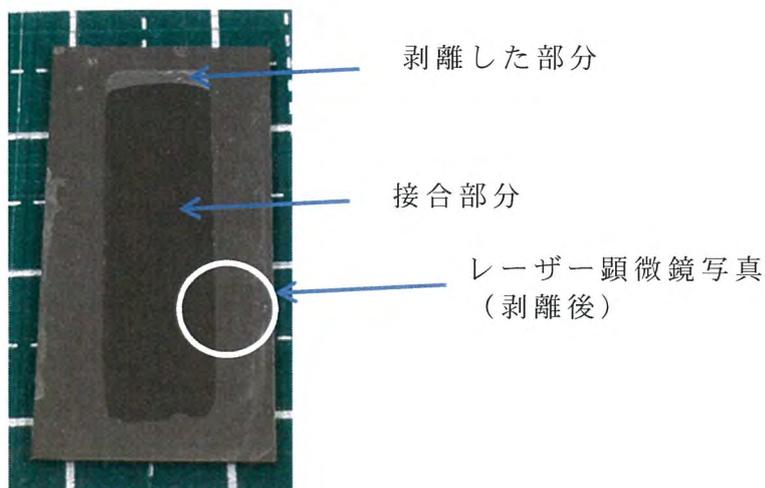


Fig. 6.11 Mo 膜-TES と PET-TES の接合外観

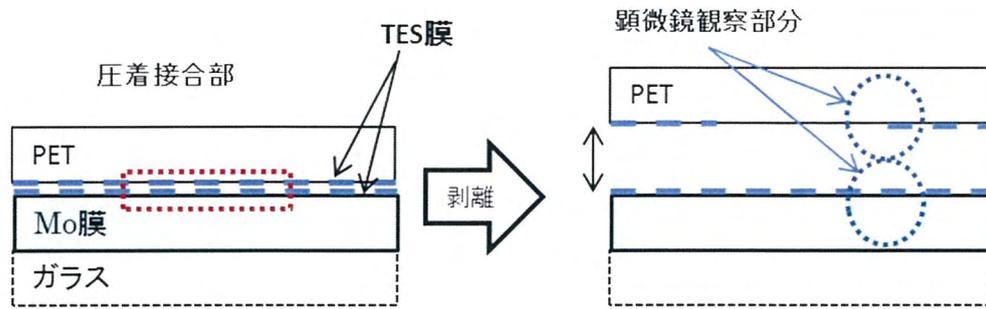


Fig. 6.12 接合剥離部の顕微鏡観察部分

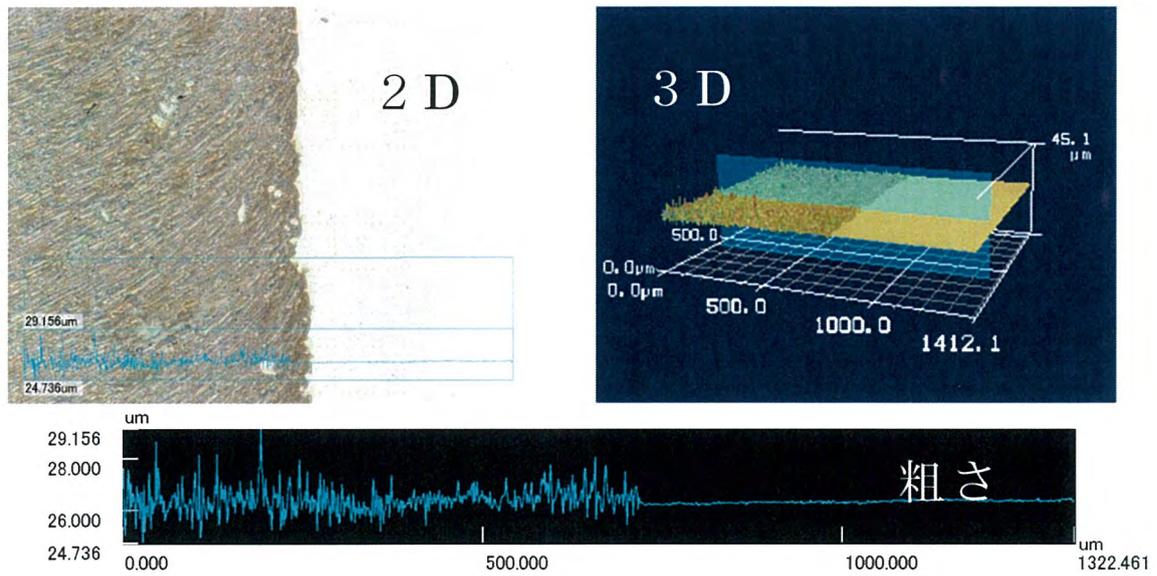


Fig. 6.13 Mo膜側の剥離部表面形状（倍率：×50）

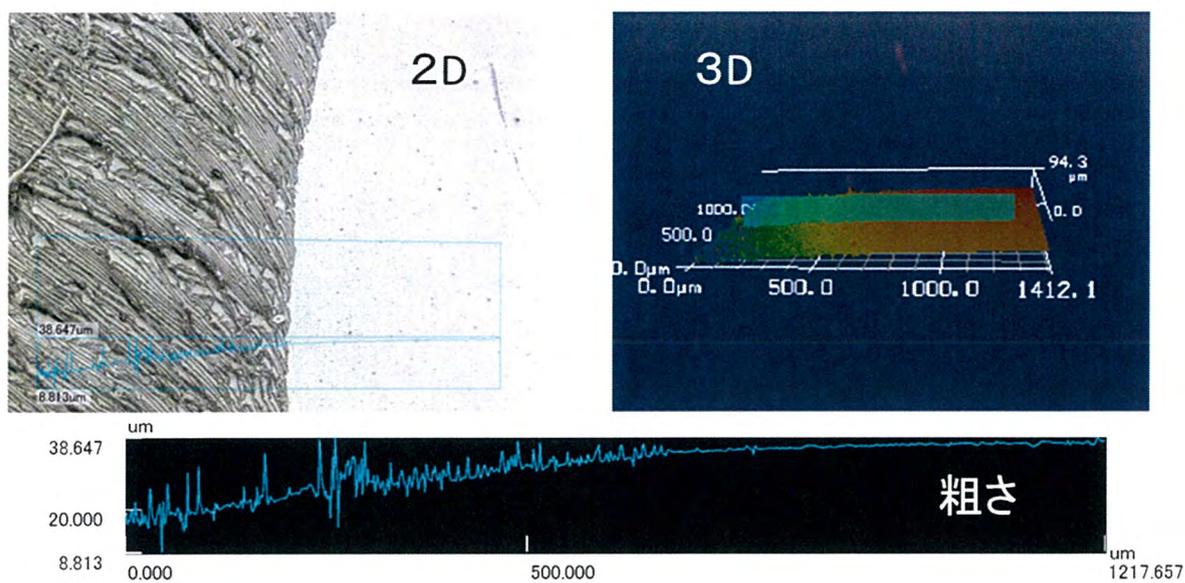


Fig. 6.14 PET側の剥離部表面形状（倍率：×50）

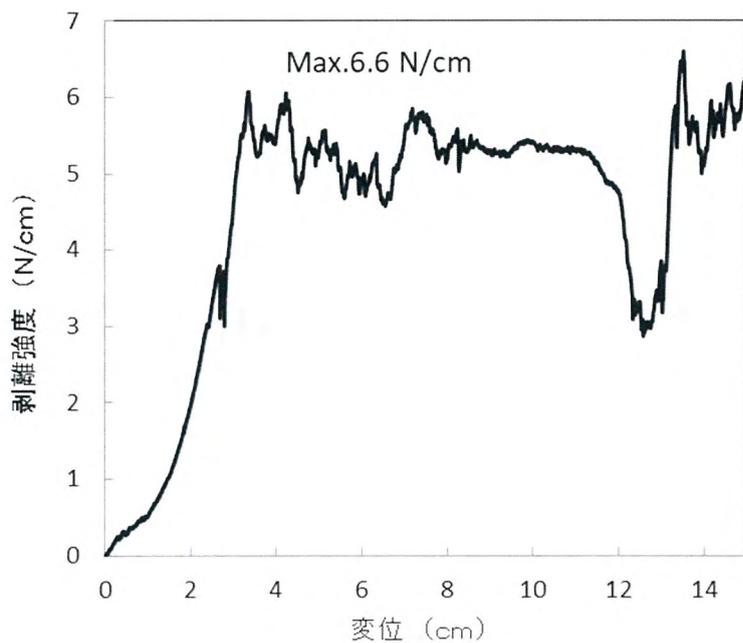


Fig. 6.15 TES吸着PETとTES吸着SPD-Mo接合体の剥離強度-変位特性

6.3.3 ケイ素系膜と PET フィルムの接合

半導体や電子ディスプレイの絶縁膜やガス遮蔽膜として使用されているケイ素系膜の接合を検討する。ここでは、スパッタリング成膜による SPD-SiO₂ 膜と、近年 OLED 用のバリア膜として開発され、実用化されつつある PET フィルム上の SiN_xO_y 膜を使用する。

6.3.3.1 試薬および材料

三協化成(株)製 TES の 0.4 wt% PH₃ 水溶液を使用し、PET フィルムは東レ(株) ルミラー® T60 (100 μm) を使用する。

SiN_xO_y 系試料を含むケイ素系膜試料を Table 6.2 に示す。

Table 6.2 ケイ素系膜試料

Name of sample	Material	Substrate	Process
SPD-SiO ₂	SiO ₂	Glass (1.1mm)	Sputtering
A	SiN _x O _y	PET (120 μm)	unknown
B	SiN _x O _y	PET (100 μm)	unknown
C	SiN _x O _y	PET (100 μm)	unknown

6.3.3.2 実験方法

実験手順を Fig. 6.16 に示す。Table 6.2 に示す SiO₂ 系試料、および PET フィルムを、Ar プラズマ処理 (40 Pa) を 10 min 処理し、0.4 wt% TES-PH₃ 水溶液を滴下、110 °C で水溶液を蒸発させた後、MilliQ 水でリンス洗浄し乾燥して試料とする。

加熱圧着は、Fig. 6.3 および Fig. 6.4 に示すように、NPa システム (株) N4050-20 を使用して行い、加圧は 1.5 kN (6.8×24.5 mm)で行った。

剥離強度の測定も、(株) イマダ製電動計測スタンド (Model-mx2) にデジタルロードセル (ZTA-50N) を使用して、90 度剥離試験を行った。剥離スピードは、25.0 mm/min とした。剥離強度は、装置の示す最大強度値を治具幅 (0.68 cm) で補正して、N/cm とした。

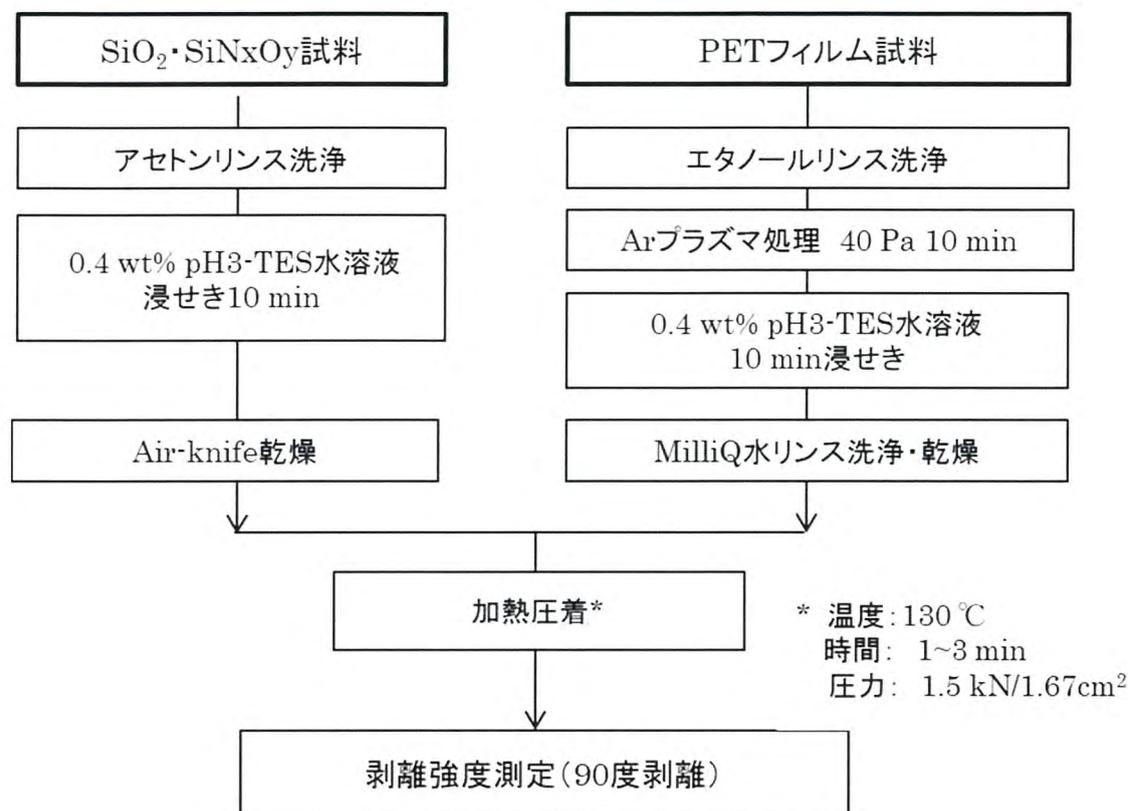


Fig. 6.16 ケイ素系膜とPETフィルムの接合検討試料処理手順

6.3.3.3 結果および考察

各材料の圧着時間と剥離強度の測定結果を Fig. 6.17 に示す。また、各材料の剥離強度の変位と強度の測定データを Fig. 6.18~6.21 に示す。

SPD-SiO₂ は約 5 N/cm の強度があるが、PET フィルム上に形成した SiN_xO_y 系膜の接合強度は低い。SPD-SiO₂ 膜はガラス基板上に真空プラズマ雰囲気中でガラス基板に SiO₂ 分子を堆積することから基板への密着強度は高い。これに対して、SiN_xO_y 膜は PET フィルム基材に大気圧中で成膜するプロセスであり、密着強度としては改善の必要がある。

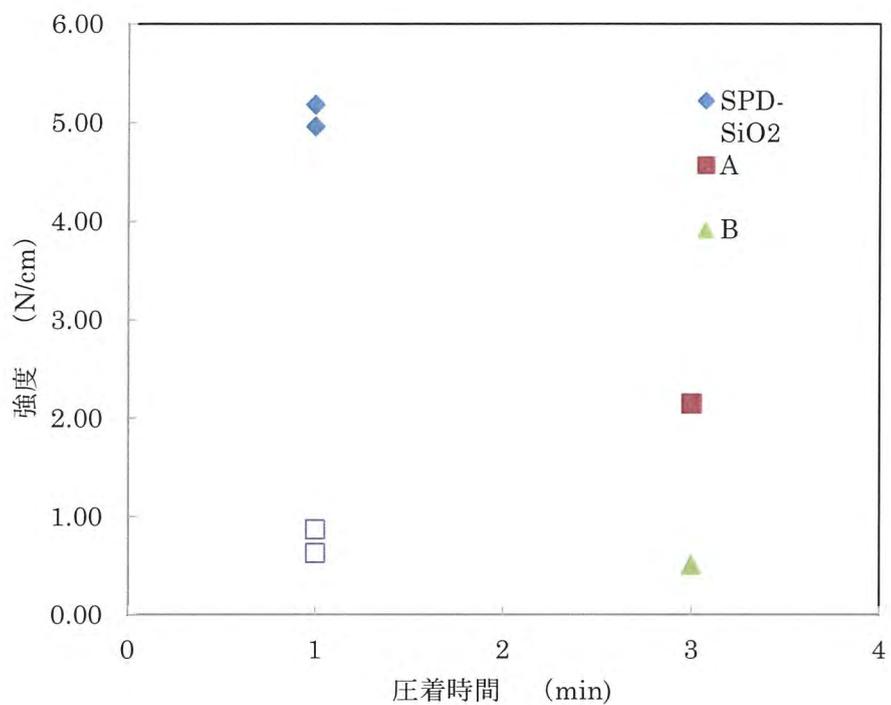


Fig. 6.17 TES 吸着 SiO₂系膜と TES 吸着 PET との接合体の剥離強度

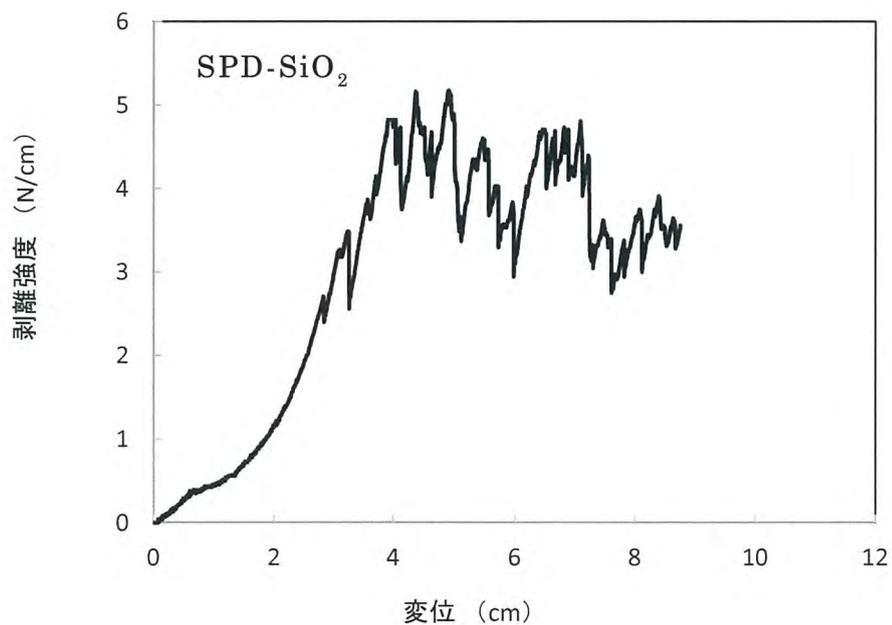


Fig. 6.18 SPD-SiO₂ の剥離強度 (変位—強度)

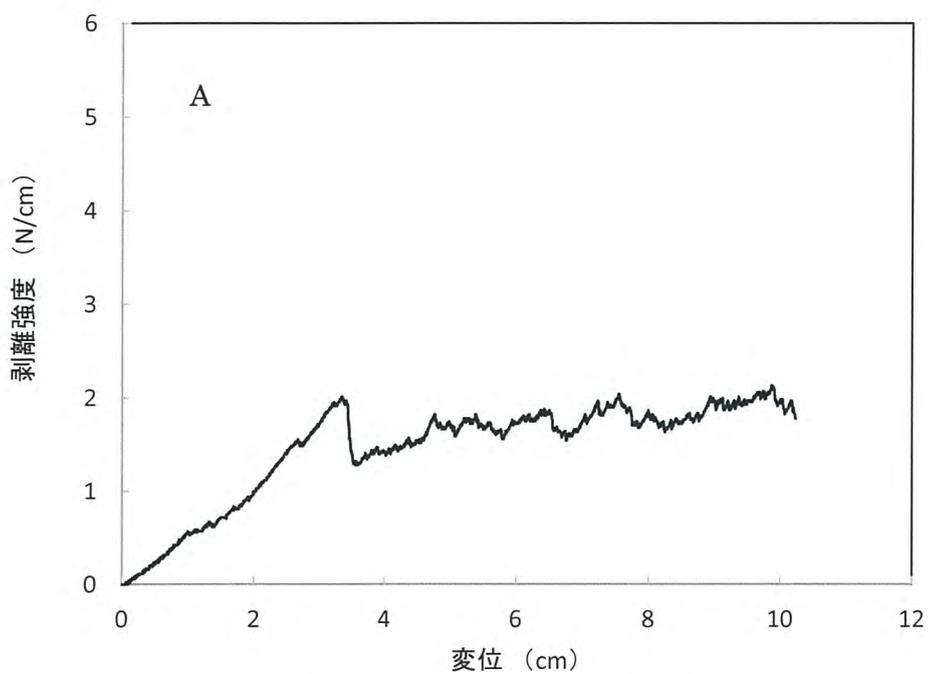


Fig. 6.19 バリアフィルム A の剥離強度（変位—強度）

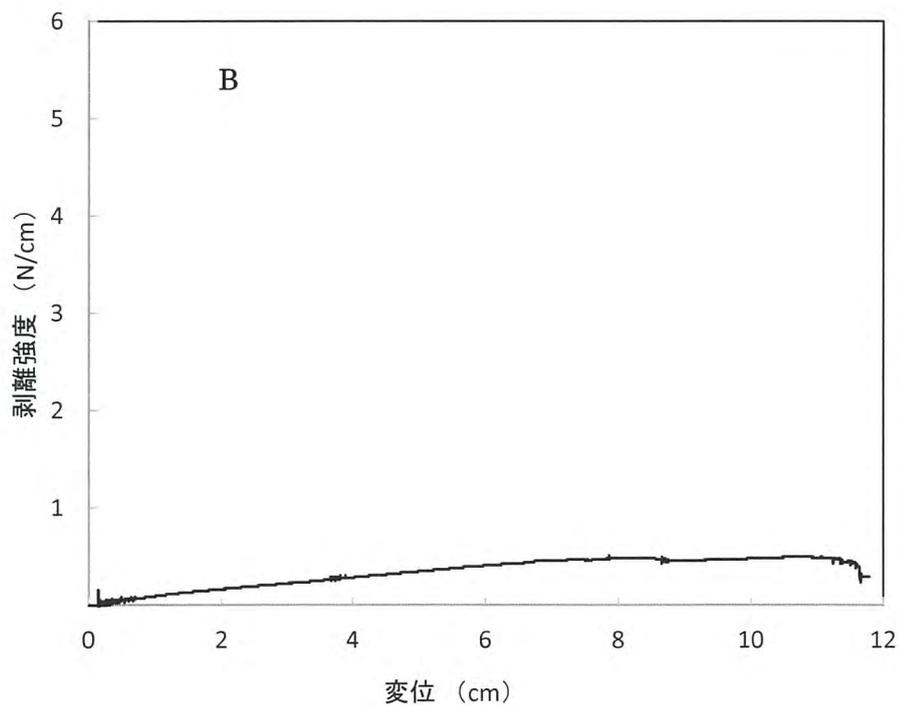


Fig. 6.20 バリアフィルム B の剥離強度（変位—強度）

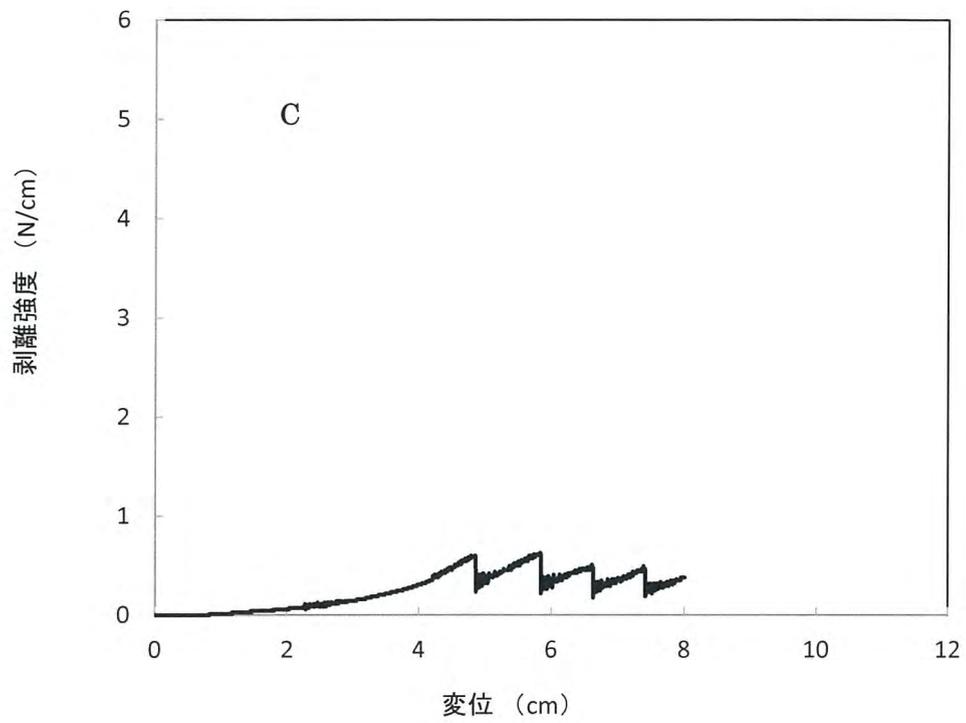


Fig. 6.21 バリアフィルム C の剥離強度（変位—強度）

6.3.4 Sn系合金試料同士の接合

BiSn42 表面に分子接合剤として TTCA および TES を吸着させ、それぞれの吸着実験を行う。BiSn42 は融点が 138℃であり、120℃でも加圧によって塑性変形し表面の凹凸を吸収することが期待できる。一方、金属であることから表面の透湿性が全くなく、表面に吸着したガスなどが高温で膨張することが予測される。こういう環境下での接合の可能性について検討する。

6.3.4.1 試薬および材料

- ・分子接合剤

TTCA (三協化成 (株) 製) 0.1 wt% EGMBE 溶液を調製

TES (三協化成 (株) 製) 0.4 wt% pH3 水溶液を調製

- ・接合基材

BiSn42 Pfarr 社製, 厚さ 100 μ m

6.3.4.2 実験方法

実験手順を Fig. 6.22 に示す。プラズマ未処理試料 (20×30 mm) 表面に、0.1 wt% TTCA-EGMBE 溶液を滴下して 60 min 浸せきし、その後 Air knife によって溶液を除去、乾燥した。同様に、0.4 wt% TES-PH3 水溶液の吸着試料を作製した。

油圧式金圧着装置で接合を行い、同様に 90 度剥離強度測定を行った。剥離後の界面をレーザー顕微鏡により表面観察を行った。試料の処理手順を Fig. 6.20 に示す。

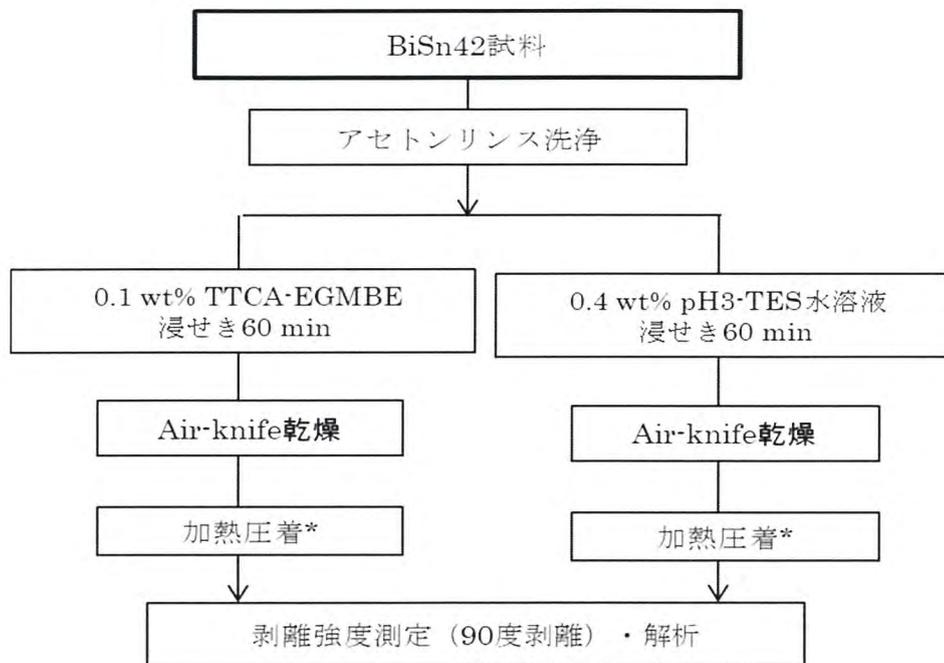


Fig. 6.22 BiSn42 試料同士の接合実験手順

6.3.4.3 結果および考察

接合実験および剥離強度の測定結果を Table 6.3 に示す。圧力 3kN (面積: 1.67 cm²) では接合しなかった。加圧力を大きくして 6 kN (面積: 1.67 cm²), 130 °C, 3 min の接合条件では, 接合が確認された。90 度剥離強度試験の強度-変位の測定結果を Fig. 6.23 に示す。TES や TTCA の未吸着 BiSn42 同士は 130 °C で接合はしないので, 7 N/cm 程度の剥離強度は明らかに分子接合剤の効果である。

Table 6.3 BiSn42 同士の接合強度

A		B		圧力(kN) (面積 1.67cm ²)	T (°C)	時間 (min)	接合強度 (N/cm)
材料	接合剤	接合剤	材料				
BiSn42	TES	TES	BiSn42	3	130	3	接合せず
BiSn42	TES	TES	BiSn42	6	130	3	7.0
BiSn42	TTCA	TTCA	BiSn42	6	130	3	7.9
BiSn42	無	無	BiSn42	6	130	3	接合せず

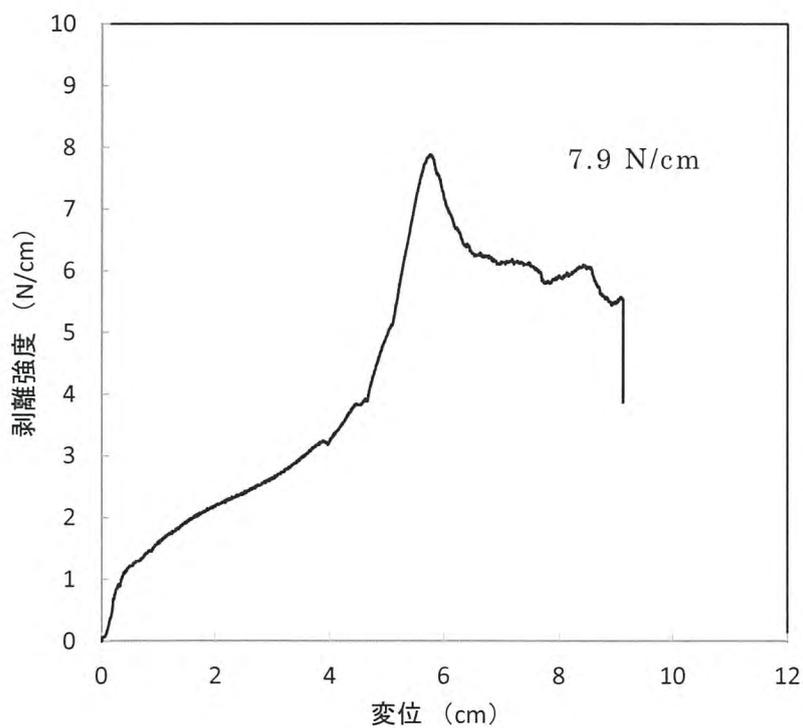


Fig. 6.23 TES 吸着 BiSn42 同士の接合体の剥離強度 (変位—強度)

3 kN で加圧して接合しなかった試料の、圧力印加部分と印加していない部分のレーザー顕微鏡写真を Fig. 6.24 に示す。圧力を印加していない部分と圧力印加部分の粗さ指数を Table 6.4 に示す。

Table 6.4 表面粗さの比較

圧力	Ra	Rz
(A) 非印加部分	0.78 μm	31.7 μm
(B) 印加部分	3.7 μm	114.2 μm

レーザー顕微鏡写真と同様に圧力印加部分の凹凸が増加している。この原因は、接合部表面に吸着している水分や気体が、温度と圧力によって膨張したことによるものと推定される。すなわち、膨張したガスは試料両側が金属であるため、試料内部に吸収されず、また間隙から飛散することもしにくくなる。室温で比較的柔らかい合金である BiSn42 (融点 138 °C) は 130 °C で柔らかくなっており、合金同士の間隙で圧力が高まったガスによって凹凸が形成されたと考えることができる。加圧力を 6 kN とすることで試料間隙からガス等の影響を低減し、接合が可能となる原子間距離となる。

加圧力 6 kN で接合した試料の 90 度剥離試験における状態は、界面剥離で進行し、途中で片側の BiSn42 が破断し、他方に接合したままの状態となった。Fig. 6.25 に TES 吸着 BiSn42 同士を 6 kN (面積: $6.8 \times 24.5 \text{ mm}$), 130 °C, 3 min 加熱圧着し、剥離強度を測定した後の試料表面のレーザー顕微鏡写真 ($\times 20$) を示す。剥離面の表面粗さ (Ra) は、試料表面の 2 倍弱ほどの粗さとなっている。また、破断面も垂直に破断している。

接合試料表面の吸着ガス等の影響について考察する。気体の状態方程式により、 0°C 、 $1\text{ atm}(1.013\times 10^5\text{ Pa})$ 、 1.0 g/cm^3 の水は、 100°C で約1,700倍、 130°C で約1,836倍となる。

$$PV = (w/M) RT \quad \dots \text{気体の状態方程式}$$

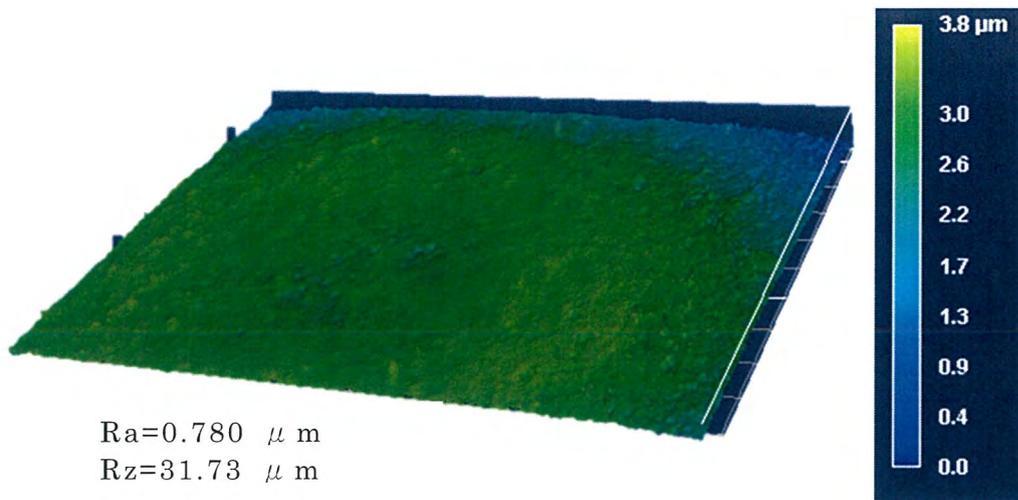
$$P = 1\text{ atm}(1.013\times 10^5\text{ Pa}), \quad V: \text{体積} \quad w: \text{重量}$$

$$M: \text{分子量} \quad R: \text{一般気体定数} \quad T: \text{温度 (K)}$$

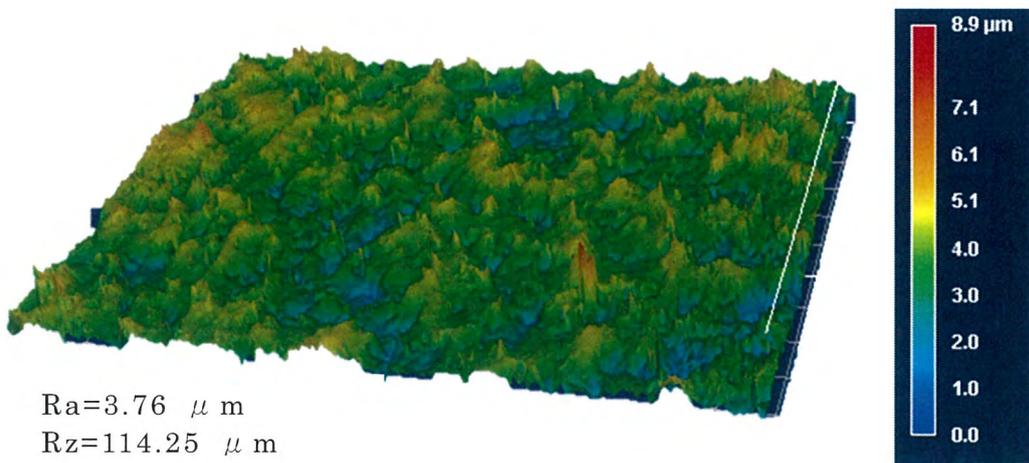
Fig. 6.19 に示した凹凸形状 (B) は、このガスが BiSn42 試料の間隙に閉じ込められて局部的に圧力が上昇することにより、形成されたと考えられる。

標準常態における真空度と気体分子数の計算値を Table 6.5 に示す。薄膜層接合である表面活性化接合 (Surface activated bonding: SAB)²⁾ や原子拡散接合 (Atomic diffusion bonding: ADB)³⁾ における接合環境は真空度が 10^{-8} Pa であり、国際宇宙ステーション (10^{-5} Pa : 高度 400km) の環境よりも高い真空度での接合とされている。この状態での分子数は 10^6 個/cm^3 であり、大気圧の 10^{19} 個/cm^3 と比較すると $1/3$ 以下であり、さらに Ar イオンを試料表面に照射する (活性化) としており、さらに吸着ガスは飛散する。

これに対して、現在の分子接合は大気圧で行うというメリットもあるが、デメリットもある。すなわち、接合基材が透湿性やガス透過性の無い場合、試料表面の吸着ガスおよび大気分子の影響を防ぐことが、接合圧力を低減するために重要である。



(A) 非圧力印加部のレーザー顕微鏡写真 ($281.6 \times 200.0 \mu\text{m}$)



(B) 圧力印加部分のレーザー顕微鏡写真 ($281.6 \times 200.0 \mu\text{m}$)

Fig. 6.24 TES 吸着 BiSn42 同士の圧力印加部分および非印加部分の比較
圧力：3 kN/1.67 cm²，温度 130 °C，時間 3 min・・・接合せず
写真倍率：×50 高さ倍率：×500

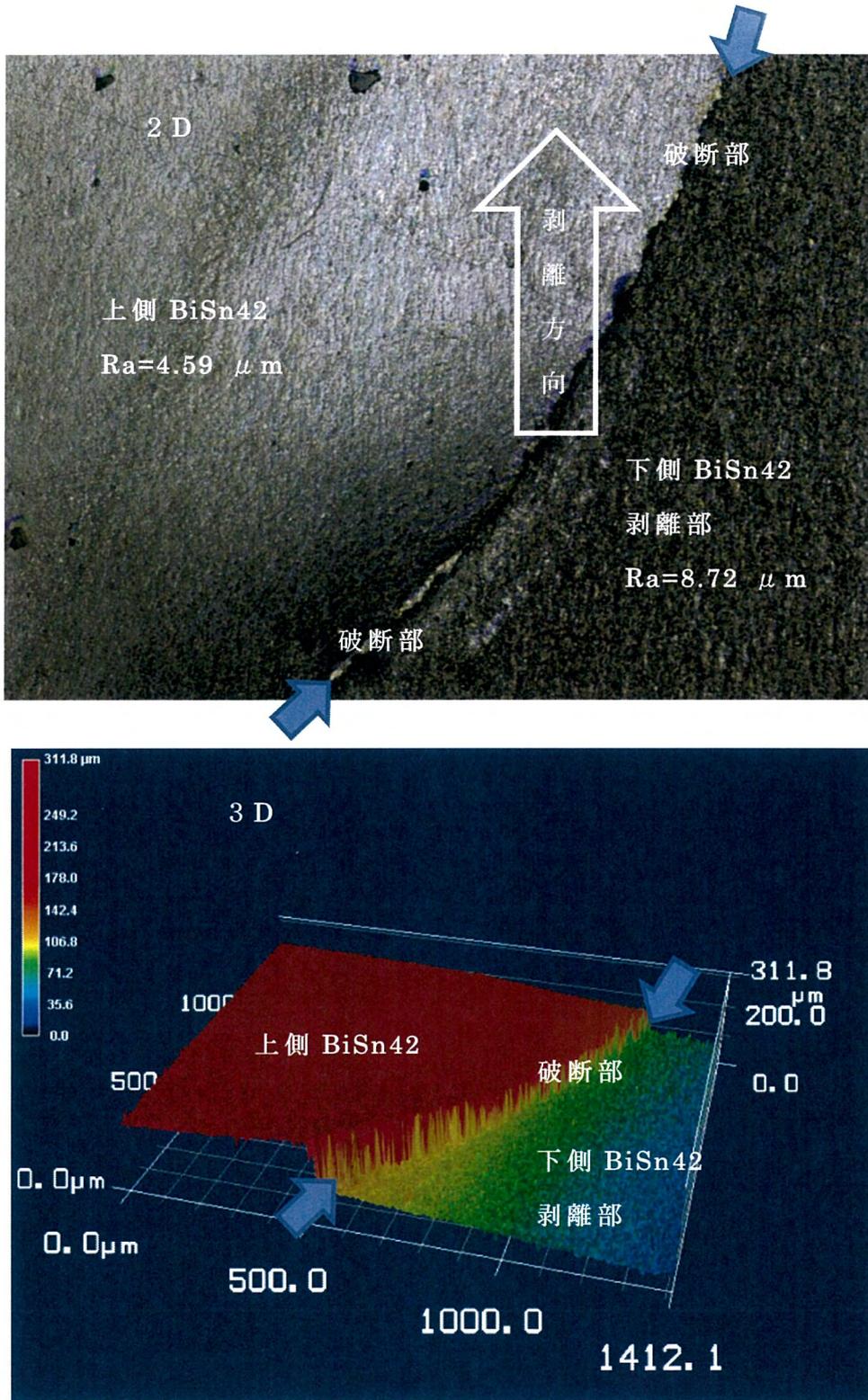


Fig. 6.25 BiSn42 試料接合面の 90 度剥離・破断部分のレーザー顕微鏡写真
BiSn42-TES⇄TES-BiSn42 Max 強度 7.0 N/cm

Tbale 6.5 真空度の分類と接合環境の整理

区分	圧力範囲(真空度)		分子密度 個/cm ³	高度	備考	RT	接合温度 ~150°C ~500°C
	MKS	慣用					
極高真空	10 ⁻¹¹ Pa		2.7 × 10 ³	3.6 × 10 ⁴ km 静止衛星(10 ⁻¹¹ Pa)			
超高真空	10 ⁻⁹ Pa	10 ⁻¹¹ Torr	2.7 × 10 ⁵	1500km <			
	10 ⁻⁸ Pa		2.7 × 10 ⁶		表面分析 国際宇宙ステーション(ISS)	SAB ADB	
	10 ⁻⁵ Pa	10 ⁻⁷ Torr	2.7 × 10 ⁹	400km ブラウン管, 真空管			
高真空	10 ⁻⁴ Pa		2.7 × 10 ¹⁰		真空樹着		
中真空	10 ⁻¹ Pa	10 ⁻³ Torr	2.7 × 10 ¹³	90km ローターポンプ			
	10 ⁰ Pa		2.7 × 10 ¹⁴	スパッタリング			
低真空	10 ² Pa	1Torr	2.7 × 10 ¹⁶	45km			
	10 ³ Pa		2.7 × 10 ¹⁷	10km ジェット機(2.6 × 10 ⁴ Pa) 真空パック(≒4 × 10 ⁴ Pa)			
	10 ⁴ Pa			3776m 富士山頂(6.36 × 10 ⁴ Pa) 電気掃除機			
大気圧	1.013 × 10 ⁵ P	760Torr	2.7 × 10 ¹⁹	地表(1atm)			

熱融着	液相拡散(局所)
脱水縮合	低軟化ガラス
分子接合	陽極酸化
接着剤接合	熱圧着(局所)
Hot-Melt	超音波(局所)
粘着剤	
接着剤接合	
Optical Contact	

6.4 結言

低融点金属 BiSn42 の表面に溶液浸せきによって吸着させた TTCA と PET, 透明 PI, COP 表面吸着した TES を加熱圧着によって反応接合させた。剥離面は PET が PET 脆性破壊と BiSn42 の酸化膜面からの剥離であることを XPS 測定により明らかにした。透明 PI と COP の剥離面は, BiSn42 の酸化膜層からの剥離であった。

TTCA-EGMBE 溶液や, TES 水溶液が短時間で Mo 薄膜表面に吸着することはすでに述べたが, この膜が TES 吸着 PET と 120-130 °C で加熱圧着により接合することを明らかにした。接合強度は, 130 °C, 圧着時間 3 min が高い強度を示した。Mo 薄膜表面には, 15 sec でも TTCA/TES が吸着し, さらに剥離強度も 5 N/cm 以上であり工業的実用化の可能性を開くものである。

半導体や電子ディスプレイのパ絶縁膜やガス遮蔽膜として多用されているケイ素系膜の TES 吸着面と TES 吸着 PET との接合について検討した。スパッタリング SiO₂ 膜との剥離強度は, 約 5 N/cm を実現できたが, バリア膜として PET フィルム上に形成した SiN_xO_y 膜の場合は, 十分な剥離強度がない。これは, 多層膜として形成されている SiN_xO_y 膜間の密着強度が十分でないと思われることが, 90 度剥離試験の“変位-強度”曲線から推定される。

低融点合金 BiSn42 同士の接合は, 表面吸着した TTCA および TES により, BiSn42 の融点である 138°C よりも低い 130 °C で接合することを確認した。しかし, 金属同士の接合界面に吸着しているガスや水分が接合温度では約 1836 倍 (130 °C) となり, 基材間隙で接合面を圧着しない方向に働くため, 3 kN では接合せず 6 kN では接合することが明らかになった。

この膨張した吸着ガスは, 少なくとも片面がガス透過性のある PET フィルムなどではフィルムを透過するために接合に影響しない。しかし, 両面がガス透過性の低いことを特長とした SiN_xO_y 系, SiO_x 系バリア膜や金属などの場合は, 接合面の吸着水や接合の真空度, あるいは加圧力および接合温度の最適化が重

要である。

大気圧における気体分子密度は 2.7×10^{19} 個/cm³ であるが、薄膜層接合である SAB²⁾ や ADB³⁾ では 10^{-8} Pa の真空度で接合処理されるが、この環境での気体分子密度は 2.7×10^6 個/cm³ であり、大気圧の 1/3 以下である。さらに Ar イオンで試料表面を活性化するとしており、これによって表面吸着ガスが大きく低減されると考えられる。

これに対して、同じ薄膜層接合である分子接合は、大気圧で行うというメリットもある。しかし、接合基材が金属やバリア膜などの透湿性やガス透過性の無いもの同士を接合する場合、試料表面の吸着ガスおよび大気分子の影響を防ぐことが重要である。

6.4 参考文献

- 1) 高木和久, 平原英俊, 森 和仁, 成田榮一, 大石好行, 森 邦夫: 日本ゴム協会誌, 1, 18 (2008)
- 2) T. Suga, K. Miyazawa and Y. Yamagata: *Proc. of MRS International Meeting on Advanced Materials*, Pittsburgh, USA, 8, 257 (1989)
- 3) T. Shimatsu and M. Uomoto: *J. Vac. Sci. Technol. B*, 28, 706 (2010)