

## 接合・印刷・転写技術の最前線

～ ナノ界面制御から印刷・転写による社会実装まで ～

当専門委員会では、4部会で年1回ずつ研究会を開催しています。第2回研究会は、先端生産技術部会の企画研究会です。当部会は第一線でご活躍の技術者、優れた実績をもつ高名な研究者の皆様をお招きし、最先端の生産技術/研究をご披露頂きます。その後は、新技術/研究の神髄に迫るべく、深く議論を交わして参りたく存じます。また、講演の後は見学会も予定しております。今回のテーマは接合・印刷・転写技術の最前線です。まず、接合技術について、物質・材料研究機構の重藤 暁津先生にご講演をお願いしました。次に、印刷技術による社会実装について、産業技術総合研究所の野村健一先生にご講演をお願いしました。最後に、転写技術とDX化について産業技術総合研究所の栗原一真先生にご講演をお願いしました。活発なご討論をよろしくお願い申し上げます。

主催：公益社団法人精密工学会 生産原論専門委員会

日時：2025年8月22日(金) 13:00～17:00

会場：産総研つくばセンター東地区 本館1階

第2会議室(場所：東-1B1106-2)

アクセス：つくばエクスプレス つくば駅からバス等

※講演のみのオンライン参加も可能です。



13:00～13:05 開会挨拶 企画担当 谷口 淳 氏 (東京理科大学)

13:05～13:55 講演1 界面ナノ構造の制御による接合と分離の両立にむけて

物質・材料研究機構 重藤 暁津 氏

14:00～14:50 講演2 特殊な印刷技術が生み出す"さりげなく"使える電子デバイスとその社会実装

産業技術総合研究所 野村 健一 氏

14:50～15:20 休憩

15:20～16:10 講演3 微細構造体が創る高機能部材とDX活用

産業技術総合研究所 栗原 一真 氏

16:10～16:20 閉会挨拶・事務連絡 委員長 池野 順一 氏 (埼玉大学)

16:20～17:00 見学会

### 参加費

- ・研究会：当専門委員会会員：無料  
そのほか非会員：5,000円

(注)「会員」とは専門委員会会員を指します。学会員ではございませんのでご注意ください。

申込締切日：2025年8月16日(金)17:00

(注) 非会員の皆様へ 当日のキャンセルはご遠慮下さい。既に費用が発生しておりますので参加費は請求致させていただきます。ご了承下さいますようお願いいたします。

### 問合せ/申込先：

- ・生産原論専門委員会委員は生産原論事務局 永野 善己 宛  
FAX 0285-31-1788 e-mail nagano.yoshiki@oyama-pc.ac.jp



## 界面ナノ構造の制御による接合と分離の両立にむけて

重藤 暁津

主幹研究員, チームリーダー  
スマートインターフェイスチーム  
マテリアルナノアーキテククス研究センター (MANA),  
国立研究開発法人物質・材料研究機構 (NIMS)

精密工学会 先端精算技術部会研究会  
2025/08/22

0

## 目次



※配布資料は当日のプレゼン内容と一部異なります。ご了承下さい。


### 本講演のポイント:

- 積極的な表/界面のナノ化学・物理構造の制御がシステム全体の機能を左右
- 「接合」と「機能（分離を含む）」を両立するための表界面改設計
- 実例紹介 - BEOLから構造材まで

1. 背景 :
  - 次世代IoTモジュールに必要な表界面の性質
  - 表界面の何を制御するか
2. エレクトロニクスにおける界面の種類 :
  - 2.1. Type A (直接接合)
  - 2.2. Type B-2 (中間層や架橋を活用した接合)
3. 固相分離性へのチャレンジ : Type B-2の発展
  - 簡易な固相分離に必要な物性
  - 手法と接合事例
4. まとめ

1

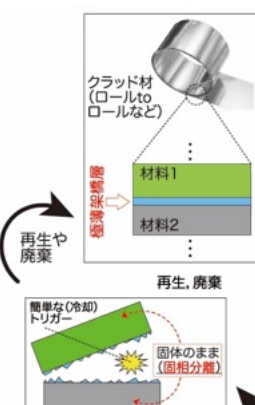
## 0. 少しだけチーム紹介



**表面・界面の制御により機能性材料を創製**するためのチーム：「材料のゆりかごから墓場まで」

- 重藤 暁津 (TL, 主幹研究員)：半導体微細加工や光学的手法による構造制御
- 研究業務員 4名
- ポストク 1名 (24/09/02～), 連携大学院生 (国立台湾大学 博士課程) 1名

※現在深刻な人材不足中, ポストクやインターン, 客員 (共同研究) 大歓迎です!



クラッド材 (ロールtoロールなど)

材料1  
材料2  
...

再生, 廃棄

再生, 廃棄

簡単な(冷却)トリガー

固体のまま (固相分離)

全く異なる学理でアプローチ

製造

耐水性を有する可換性クラッド材 → 移動体IoT用の電子基板や構造部品に

テラヘルツ波デバイスなど 様々な異材質基板

個別に製造した薄膜基板の接合・積層で形成されたセンサモジュール


低温大気圧接合 + 耐真空中間性

クラッド材の成形加工などで形成された接点・端子・放熱部品


分離

材料寿命に応じた簡単な固相分離: リサイクル中間処理過程の効率化に貢献

再接合など




国研随一の多国籍環境



アウトドア充実。試飲のできる和洋酒醸造所が車30分以内に4箇所もあります

2

## 1. 背景：次世代IoTモジュールに必要な表界面の性質



- 材料の加工スケールにSeamless
- 材料の種類や物性にSeamless

→ エレクトロニクス分野の知見を工業分野横断的に利用可能な手法に昇華：**「シンプルで安い (eco-nomy)」**

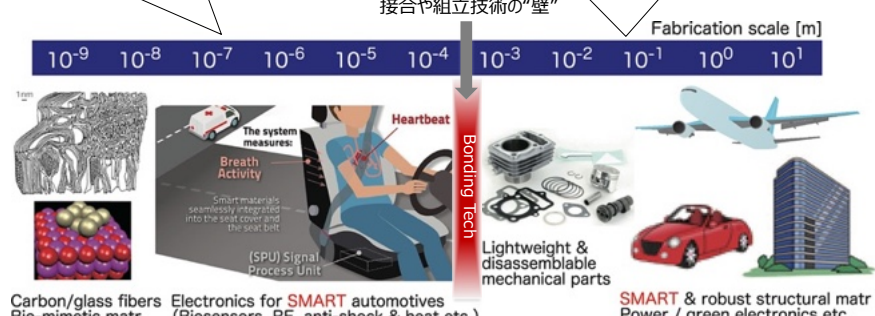
半導体微細加工や電子実装分野：

- ・ 微小スケールの物性知見が蓄積されている
- ・ 部品単価が比較的高いため高真空などの特殊な加工雰囲気許容される

構造材料分野：

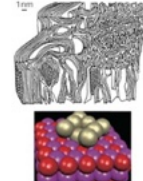
- ・ マクロスケールの信頼性知見が蓄積されている
- ・ 部品単価が比較的低く、メートル級材料生産を前提とする

接合や組立技術の“壁”

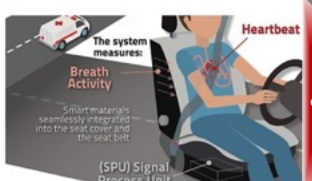


Fabrication scale [m]


10<sup>-9</sup> 10<sup>-8</sup> 10<sup>-7</sup> 10<sup>-6</sup> 10<sup>-5</sup> 10<sup>-4</sup> 10<sup>-3</sup> 10<sup>-2</sup> 10<sup>-1</sup> 10<sup>0</sup> 10<sup>1</sup>



Carbon/glass fibers  
Bio-mimetic matr



The system measures:  
Breath Activity  
Heartbeat  
Smart materials seamlessly integrated into the seat cover and the seat belt.  
(SPU) Signal Process Unit  
Electronics for SMART automotives (Biosensors, RF, anti-shock & heat etc.)



Lightweight & disassemblable mechanical parts  
SMART & robust structural matr  
Power / green electronics etc.

3

1. 背景：次世代IoTモジュールに必要な表界面の性質

□ 材料の加工スケールにSeamless
□ 材料の種類や物性にSeamless
→
 異種材料汎用性 + 環境・社会情勢への対応性：  
「シンプルで安全 (eco-logy)」

Thermoplasticity		Thermoset/Infusible	Metals
Crystalline	Noncrystalline		
PEEK	PEI	Polyimide (PI)	Hastelloy
PAEK	PPSU	Cyanate ester	Inconel/Stellite
PPS	PES	Bismaleimide	Ti, Ti alloys
LCP	PSU	Epoxy group	Al, Al alloys
PA	PC	Phenol group	Fe, Fe alloys
PBT	ABS	Unsaturated polyester	Stainless group
POM			Co, Cr, Cu
PP(S)			Noble metals

自動車・航空機メーカーで公式に採用されている構造材料の一例。赤字で記述されているものは電子実装分野でも広範に用いられている。

- 高耐熱・耐電圧など対harsh環境材料の共通化
- 有機材料も含めた多様な組み合わせで**共有/配位結合を形成**する必要性
- 難成形加工性の有機材料とのハイブリッド化は高機能構造部品開発につながり市場性が高い

4

1. 背景：表界面の何を制御するか

表面・界面の物理/化学的構造の設計・制御 = システム全体の性能を左右

Semi direct-bonded interfaces of (Left) PDMS and (Right) multi-layered graphene: Shigetou et al., IEEE NANO 2012 etc.

Transparency, conductivity, carrier/electron mobility...

(Up) Quantum well IR photodetectors and (down) semi direct-bonded GaN / SiC interface: Shigetou et al., ECTC 2015 and Miyazaki et al., 4<sup>th</sup> A3 MetaMtr. Forum 2019, respectively.

Adhesion, responsivity, bandgap, diffusivity, reliability...

Direct-bonded Be-V for neutron excitation target

Atomic scale

Crystallinity

Chemical binding structure and layer thickness

Bond mechanism

Nano/micro scale

Contact mechanics

Large scale

Fracture mechanics

5

### 1. 背景：表界面の何を制御するか

- 非真空・ガラス転移温度以下（150℃程度）で結合力を発揮
- 配線幅に比して十分に薄い架橋層：微細化による表皮効果や散乱などへの対応
- 実働中の信頼性：移動体IoTでは耐食性が重要

境界がなくなりつつある

異なる材料・加工ステップによる層間の物理的・機械的接合による層間

Si  
insulation layer  
electrode  
Cu wiring  
10µm

insulation layer  
Cu wiring  
adhesive metal  
electrode  
gap  
1µm

• Shigetou et al., Proc. 51<sup>st</sup> ECTC (2001)  
• Shigetou et al., Trans. Adv. Pckg. (2007) etc.

HYBRID BONDING  
HYDROPHILIC DIELECTRIC DIELECTRIC BONDING + DIRECT CU-CU BONDING

TECHNOLOGY/DESIGN CO-OPTIMIZED IN DEEP PARTNERSHIP WITH TSMC  
AMD Hotchips 2021 Sr., Fellow R: Swaminathan

6

### 2. エレクトロニクスにおける界面の種類

界面近傍で組成や機能の傾斜構造を形成するためにビーム照射が必要

Type A ← 経時的にType Aと同様に変化

Type B-1

Type B-2

初期接触界面  
母材 1 母材 2  
2から1 1から2

組成や構造の連続的変化層：異材の場合厚さ ~µm

初期接触界面  
母材 1 母材 2  
母材原子・イオンの架橋層内への拡散

母材の簡素な化合物による架橋層：厚さ ~100nm

異材架橋層の積極的導入

母材 1 母材 2  
架橋層から母材に若干の拡散

接合 + 機能性架橋：厚さ ~数十 nm

機能性極薄架橋

高  
密度 / 濃度  
低

初期接触界面（同材料の場合変化層のほぼ中央）

架橋物質 初期接触界面

架橋物質 初期接触界面

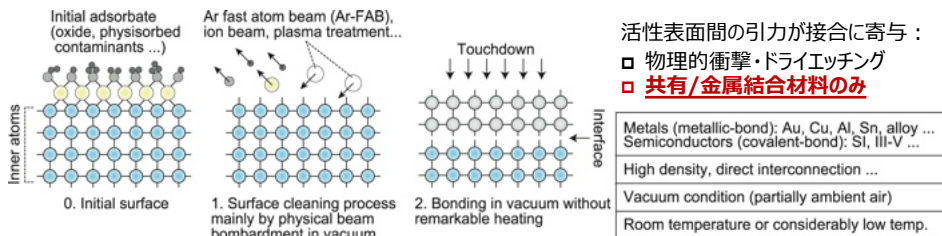
傾斜機能材料ハンドブック (株)エヌ・ティー・エス 第2章 第8節より

7

## 2.1. Type A : 事例



表面活性化常温接合 (Surface Activated Bonding, SAB) : バルク内の結合に近い構造を再生

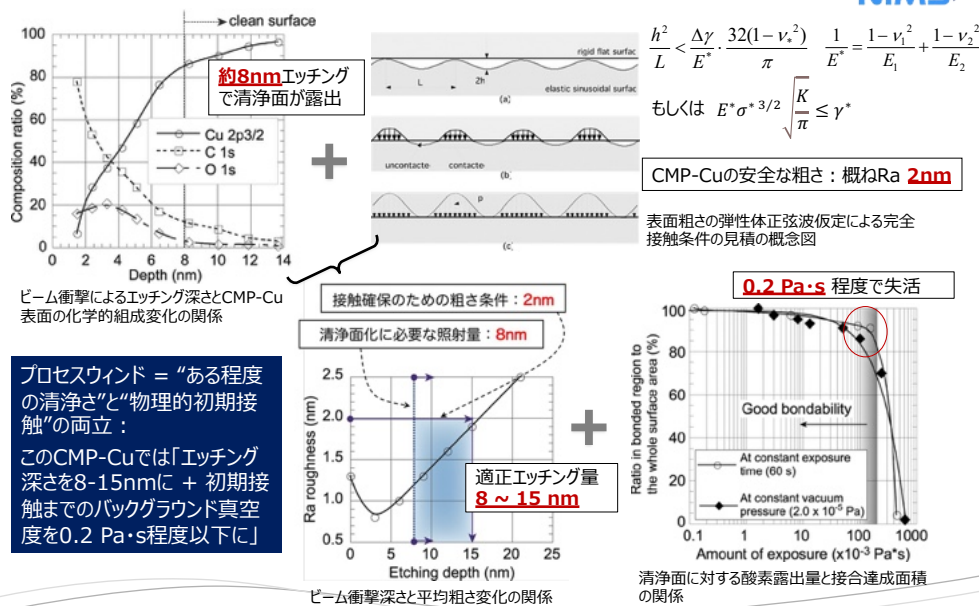


ビーム照射により運動して変化する表面状態の最適化が必要

- 初期表面に最低限必要な改質条件の把握 (化学的要素1)
  - ← 初期化学結合状態を統一する
- 表面改質にともなう機械的形質の変化の把握 (物理的要素)
  - ← 低温域で全面的接触を確保するための安全条件の見積
- 創製した結合力を維持できる限界条件の把握 (化学的要素2)
  - ← 試料表面がタッチダウンするまでに晒される露出雰囲気での皮膜形成の限界量

8

## 2.1. Type A : プロセス最適化事例 (CMP-Cu)



9

### 2.1. Type A : 接合事例 (1990年代)

**世界初のCu-Cu常温直接接合**

A. Shigetou et al., J. Surface Sci. 2001 など

SiO<sub>2</sub>としてはSAB (このケースはArイオンビーム) では接合できないはずでは・・・?

イオンガンからのメタルコンタミが接着剤代わりに!

**極薄架橋層の概念に発展**

10

### 2.2. Type B-1 : 事例

**Cu低温拡散接合 (Modified diffusion bonding supported by SAB) :**  
酸化物層厚の制御により150°CでCu-Cu拡散接合を達成した事例

- 高真空雰囲気はコスト高 → チップモジュール実働温度上昇 → 常温でも良くない? → RTから100°C上げれば拡散係数2桁up
- 熱可塑性有機材のT<sub>g</sub>以下ならOK → 150°C程度
- 自然酸化被膜の厚さ制御で相互拡散できないか?

初期接触界面  
母材1 ↓ 母材2  
母材原子・イオンの架橋層内への拡散  
母材の簡素な化合物による架橋層: 厚さ ~100nm

At  $2 \times 10^{-3}$  Pa (background)  
initial adsorbate layer  
CMP-Cu Cu/TaN SiO<sub>2</sub>  
0) Initial Cu surface covered with thick adsorbate layer  
Ar atoms  
1) Ar-FAB bombardment for surface cleaning

At  $8 \times 10^{-4}$  Pa  
thin and uniform adsorbate O<sub>2</sub> with controlled humidity  
2) Exposure to ambient pressure condition  
diffusion of Cu atoms  
3) Heating at 150°C

Shigetou et al., Appl. Phys. Exp. 2009.

**大気圧雰囲気中で形成される皮膜の構造を制御し、架橋能を発現させる方向に発展**

11

## 2.2. Type B-2 : 架橋層の考え方

**1. 非真空雰囲気** = 何らかの分子層の形成が不可避

**2. 熱可塑性有機材のTg以下のプロセス温度** = 変形能・化学反応能が低い

**3. 有機材のマトリックスダメージの低減**

例えばUV光を使ったら？

**接合性の鍵は主に無機材料側の初期表面の化学結合状態制御にある**

Physisorbed/organic contaminant

Native oxide/chemisorbed layer

Ex. Metal surface

共有 or イオン結合性物質が多く、化学的に安定な層：UV光だけでは分解が難しい場合がある

Functional group	Binding energy		Wavelength (nm)
	kcal/mol	kJ/mol	
C=C	188.8	791.1	151
C=N	222.2	931.0	129
C=O	190.0	796.1	151
C=C	140.5	588.7	204
H-F	134.9	565.2	212
O=O	117.5	492.3	243
C-F	115.2	482.7	248
O-H	109.3	458.0	262
H-Cl	101.9	427.0	281
C-H	97.6	408.9	293
N-H	91.9	385.1	311
C-C	84.3	353.2	339
C-Cl	76.9	322.2	372
C-O	76.4	320.1	374
C-N	63.6	266.5	450

大気圧雰囲気での分子層の形成が不可避なら、**架橋能**を発現させてしまえばいい

Material 1

Surface layer 1

Surface layer 2

Material 2

Ultrathin bridge layer

- Tunable chemical structure
- Tunable thickness
- Materials compatibility
- High bond strength
- High interfacial reliability

12

## 2.2. Type B-2 : 事例 Ver. 1. (水和物を架橋に)

**Vapor-assisted ultraviolet (V-VUV) 表面改質手法 : Modifyされた親水性接合**

- **窒素雰囲気** (除害の都合) ・ <math><u>150^{\circ}\text{C}</u></math>
- ~10nm程度の厚さの架橋層
- 架橋層厚は「**露出量 (S・kg/m<sup>3</sup>)**」で制御可能
- 常温で接触させた後に加熱
- 原理的には加圧必要なし
- 導入溶液を変更することで架橋層の化学構造を変更できる

Nitrogen atmosphere (at around  $9.0 \times 10^4$  Pa)


Outline of V-VUV method in case of **WATER** vapor

• T. H. W. Yang, C. R. Kao, A. Shigetou, Langmuir Vol. 33 No. 34, 2017 etc.

• 日本 特許第6251935号 など

13

## 2.2. Type B-2 : 事例 Ver. 1. (水和物を架橋に)

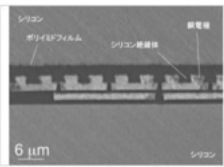


**科学技術・大学 日刊工業新聞**

電子実装分野

**物材機構、異なる材料を水で接合する技術開発**

2012/10/25 05:00

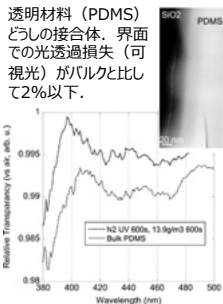


物質・材料研究機構環境・エネルギー材料部門ハイブリッド材料ユニットの重藤暁津主任研究員は、水を接着剤代わりにして、金属や樹脂などの異なる材料を接合する技術を開発した。さまざまな材料を同じ方法で接合できる。処理温度が低くほぼ全ての工程を大気圧で行うため、製造コストの削減と装置の小...

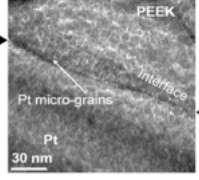
**Cuハンプレス電極**の接合事例。絶縁体はSiO<sub>2</sub>とポリイミド。すなわち、Cu-Cu, Cu-SiO<sub>2</sub>, Cu-PIが大気圧150℃で一括接合され、導通も確認。

**バイオ・医療・光学分野**

透明材料 (PDMS) どのような接合体。界面での光透過損失 (可視光) がバルクと比して2%以下。

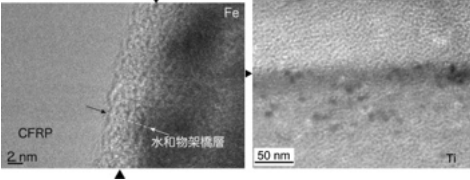


PEEK - Ptの有毒な接着剤を用いない接合例。人工骨用途。




**構造材料分野**

炭素繊維強化ポリマー (CFRP) に用いられるマトリックス材と炭素鋼、ならびに航空機材料に用いられるPEEKとTi (Ti64も)の明確な熱変性層のない**全面的接合**を達成。



J. Electr. Mtr. (2012), IEEE NANO (2012), Microelctr. Rel. (2016), Mtr. Sci. Eng. C. (2017) etc.

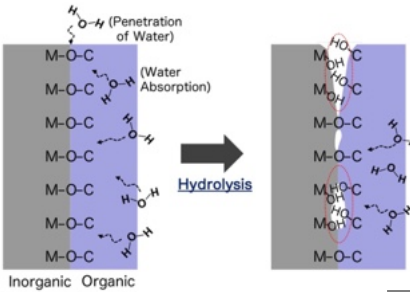
## 2.2. Type B-2 : 事例 Ver. 2. 新たな課題



V-VUV手法で様々な低温大気圧ハイブリッド接合ができるようになったからこそ浮上した問題：

- 界面 (特に無機 - 有機材) の**加水分解劣化**：V-VUV手法 (親水化接合) に特徴的な弱点
- 異種材料間の寿命の違い (後述)

- 移動体IoTの典型的材料例: **Cu, Al, Ti (Ti-6Al-4V), PEEK, PI, Si, SiC, GaN** など
- 特に有機材と組み合わせた時に実働環境で水分子が界面に到着するのを完全に防ぐのは困難




Inorganic Organic


**無機材料 - 架橋層界面の分解が問題：**

Irreversible M-O-C (single oxygen bridge) hydrolysis at V-VUV bonding interfaces:

- Water penetration to interface
- Broken M-O- quickly forms chemically stable oxide
- Crack initiation due to stress concentration on unbonded oxide sites

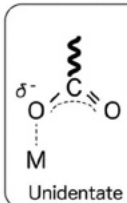
水の侵入が不可避なら、加水分解反応を**平衡状態**に保ってしまえばいい 

## 2.2. Type B-2 : 事例 Ver. 2. 新たな課題

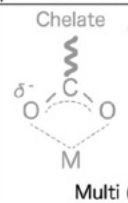


末端に対向材料との接合性を担うOH基を持ち、無機材側基部に**多座配位カルボン酸塩**を持つ架橋

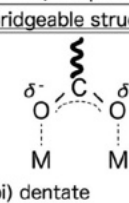
Examples of Carboxylate (except for hydrogen bond)



Unidentate



Chelate

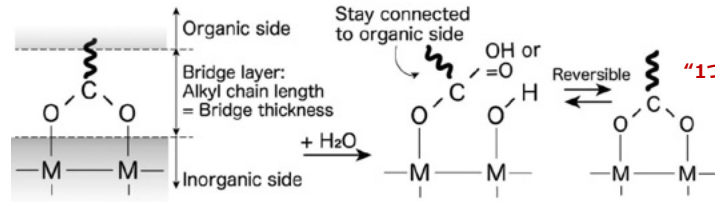


Bridgeable structure

M : Cation on inorganic  
O, C : Oxygen, Carbon  
~ : Alkyl chain

Strong bonding = Alkyl chains staying connected to the organic side

- アルキル鎖の長さ=架橋層厚
- 鎖長で親疎水性制御可能
- **アルキル鎖が対向材料と繋がりが続けることを「接合が持続」とする**



Stay connected to organic side

Bridge layer: Alkyl chain length = Bridge thickness

Organic side / Inorganic side

+ H<sub>2</sub>O


Reversible

“1つが切れている間に他が再生”

Schematics of anti-hydrolysis bridge layer

16

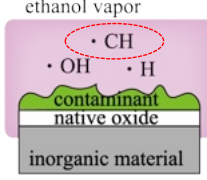
## 2.2. Type B-2 : 事例 Ver. 2. (Alとポリイミドの接合)



Alcohol - assisted VUV (**E**や**IPA-VUV**) 手法 : **CHラジカル**の供給源として低級アルコール蒸気を導入 (分解生成物の生体毒性の低さの観点から)

- **アトマイズされたエタノールやIPA蒸気を用いる以外はV-VUV手法と同じ**
- 露出量(**s·kg/m<sup>3</sup>**)で架橋層成長速度制御
- 光源は接合する材料の酸化物などの表皮層物質の分解に必要なエネルギーで決めれば良い
- 平坦表面を全体的に接触させるための機械的加圧: 0.04MPa (試料全体面積で除した値)

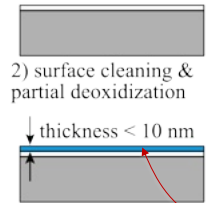
N<sub>2</sub> atmosphere with ethanol vapor



contaminant native oxide  
inorganic material

1) VUV irradiation with parameter of s·kg/m<sup>3</sup>

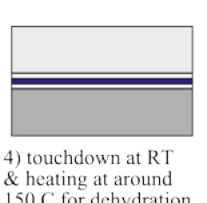
2) surface cleaning & partial deoxidization



thickness < 10 nm

3) hydroxyl-carrying acyclic alkyl formation

4) touchdown at RT & heating at around 150 C for dehydration condensation & hydrolysis in equilibrium



- Nature Scientific Reports 9 (2019)
- Materials & Design 195 (2020)
- 特許第7018223号「積層体の製造方法、積層体、及び、暖房便座装置」
- 中国特許IIC202391「层压生产方法、层压加热马桶盖装置」
- 特願2022- 90266「表面に重合体を含む基材の接合方法、接合装置、および積層体」
- Pat No. JP 7018223 etc.

Outline of **Ethanol-VUV** surface modification / bonding method.

- 擬疎水性表面 : コンタミを受けにくい
- Si系ウエハに対し**Q-time 24hrs**以上を確保

17

## 2.2. Type B-2 : 事例 Ver. 2. 測定方法 (Alとポリイミド)



架橋層の化学的構造分析は複数の手法で得たデータを比較するべき

- 高エネルギービーム衝撃で生じる粒子のエネルギー測定 : **XPS, AES, SIMS** など
- 固体との相互作用の大きい電子を検出する手法 = ある程度の情報深さを有する (10nm程度)
  - ・実用的な検出感度の目安は1at%程度 (主成分を主な分析対象とする)
- AES : 電子ビームを使用 = 微細化が容易 = 数十nmφ程度の微細領域の元素分析可能.
- XPS : X線を使用 = 領域は数百μmφ程度以上の広い領域. 電子線に比べると試料ダメージ小. また, 有機物・セラミックス等AESでは困難な物質に対応. 電子状態を知ることができる. AESで微小領域分析, **XPSで表面平均組成や酸化状態などの使い分け**

長所 : 汎用的手法でデータベースが充実, 膜厚計算理論が成熟

短所 : データ解析が恣意的になりがち, 有機化合物中の炭素の結合状態同定が難しい



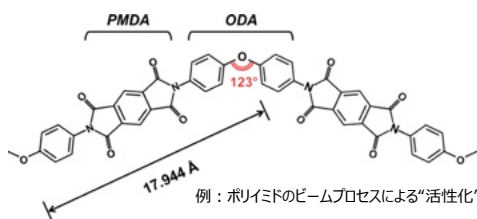
- 吸収スペクトルを利用する測定 : **(ATR) FT-IR** など
- 分子構造に応じた吸収スペクトルの取得 = 有機物中の炭素の結合状態の識別などに優れている
- 連続光使用により短時間で高感度測定可能
- 様々な形状の試料に対応可能

18

## 2.2. Type B-2 : 事例 Ver. 2. 測定事例 (Alとポリイミド)

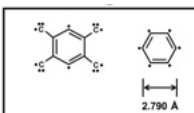


有機材料のマトリックスダメージが少ない : 微細化時に**微小領域の物性維持は重要**



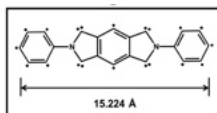
「接合」自体はどちらもできる

高真空中のビームプロセス (高運動エネルギー粒子)

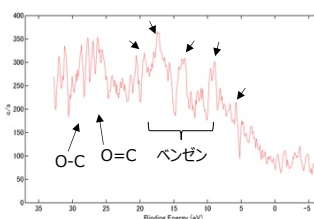


- 開裂部位 : C-O-C, C=O, C-N
- C凝縮が発生 : ひび割れ, 絶縁不良などの原因

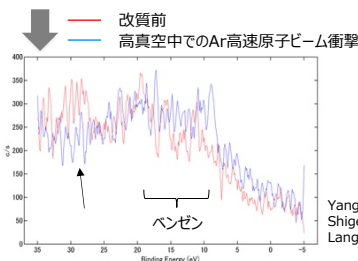
UV光などによる改質



- 低マトリックスダメージ, 最表面で物性を比較的維持→**微細化時に重要**



表面改質前のポリイミド表面で取得したXPS valenceスペクトル



Yang, Kao, Shigetou, Langmuir 2017

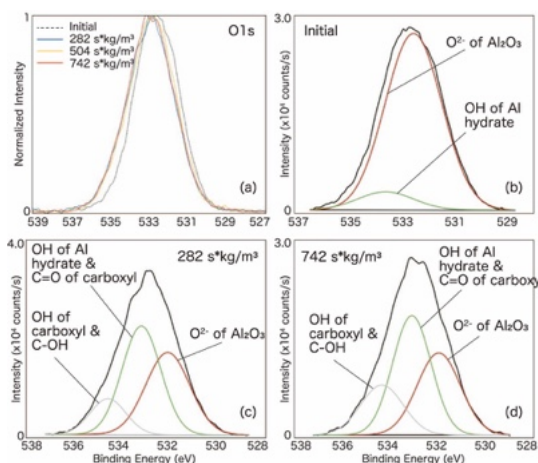
19

## 2.2. Type B-2 : 事例 Ver. 2. 測定事例 (Alとポリイミド)



XPSなどの分光法による化学種の同定：想定した架橋層に含まれる化学種の確認

- E-VUV処理を施したAlのO1sスペクトル：**アルキル鎖・架橋末端**に由来する-OH, C-OOHを確認
- Alカルボン酸塩の形成をAl2p, C1sスペクトルのみから確認することは難しい



異なる露出量でE-VUV処理を施したAlのO1sスペクトル。黒線が元スペクトル、色線が結合構造ごとに波形分離したもの。

(a) 取得したスペクトルをピーク形状の違いを強調するために最大強度で正規化したもの。架橋末端の親水性官能基形成に伴うFWHMの増加が見られる。

(b)-(d) 各化学構造に対応するピークごとに波形分離した結果。黒線が元のスペクトル、色線が各構造に対応。E-VUV処理後に-OHならびにC-OOHに対応するピーク強度が増強。

各化学構造を含む層の厚さ  $x$  は角度分解で得たピーク面積強度比から計算できる：

$$I_m = I_u \cdot e^{-x/\lambda_m \sin \Delta\theta}$$

$I_m$  : ターゲットとなる化学構造を含む厚さ  $x$  の層で覆われた表面で、検出角 =  $\theta_1$  で測定したピーク面積強度

$I_u$  : 異なる  $\theta$  で取得したピーク面積強度

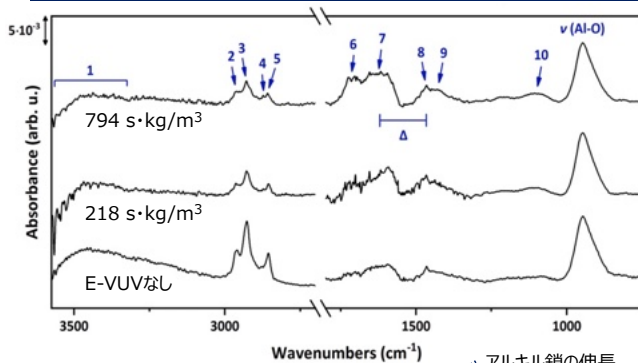
$\lambda_m$  : 薄膜物質の非弾性散乱平均自由行程

20

## 2.2. Type B-2 : 事例 Ver. 2. 測定事例 (Alとポリイミド)



E-VUV処理を施したAl表面と架橋層の間に**2座配位のカルボン酸塩**形成を確認

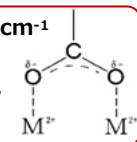


ATR-FTIR法によるAl上の炭素の結合状態変化の追跡事例。XPSでは**明確なピーク分離が困難**。露出量の増加に伴い炭素の結合状態変化を示すピーク群が出現。特に、架橋のアルキル鎖伸長ならびに基部のカルボン酸塩形成に特徴的な構造が確認された。

$$\Delta = \nu_{as} - \delta = 151 \text{ cm}^{-1}$$

→ **2座配位**

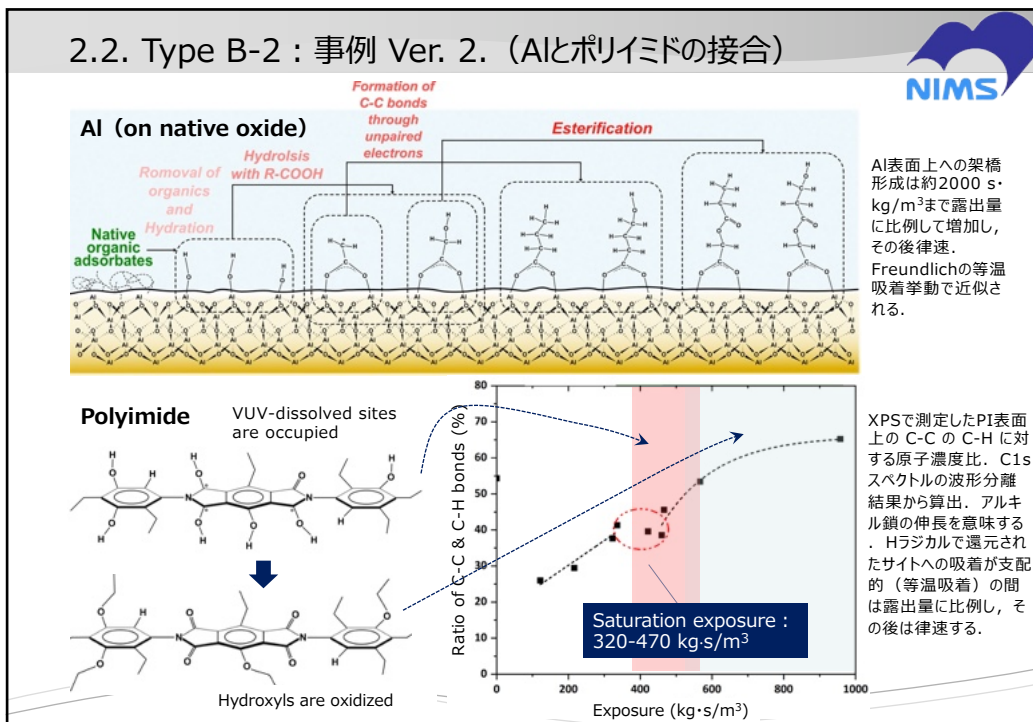
C. Ohe, J. Phys. Chem. B 103, 1999.



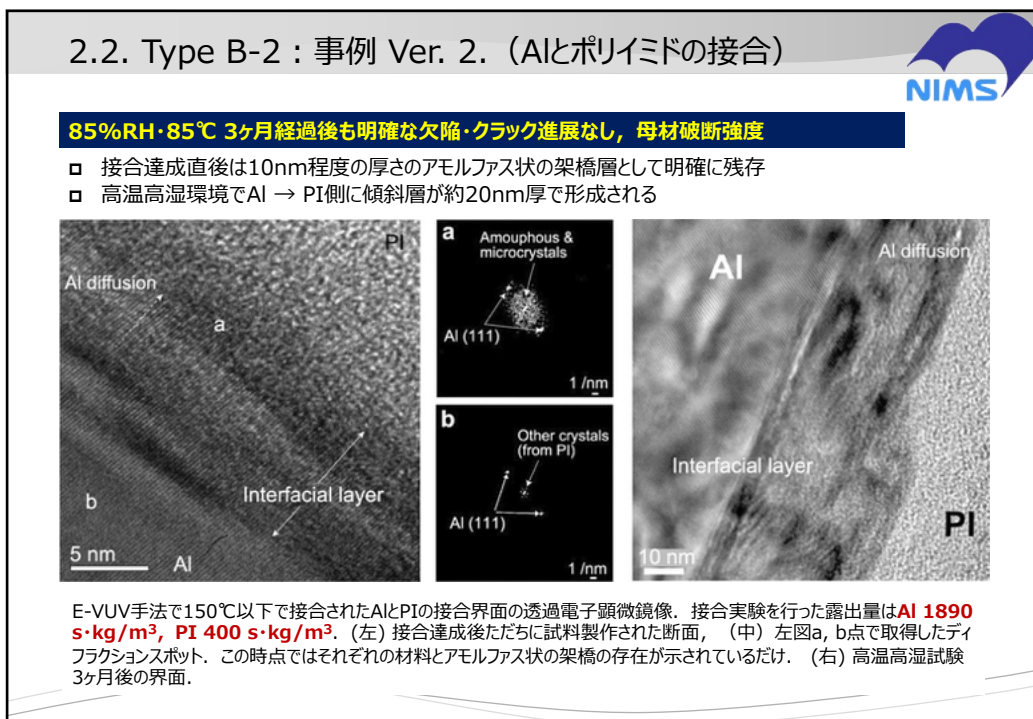
No.	Wavelength (cm <sup>-1</sup> )	Assignment	No.	Wavelength (cm <sup>-1</sup> )	Assignment
1	3338-3504	$\nu(\text{OH})$	6	1703	$\nu(\text{C}=\text{O})$ of COOH
2	2954	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	7	1616	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$
3	2929	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	8	1465	$\delta(\text{CH}_2)$
4	2870	$\nu_s(\text{CH}_3)$	9	1430	$\nu_s(\text{COO}^-)$
5	2856	$\nu_s(\text{CH}_2)$	10	1108	$\nu(\text{C}-\text{C}-\text{O})$ of -CO <sub>2</sub> R ester

アルキル鎖の伸長

21




22

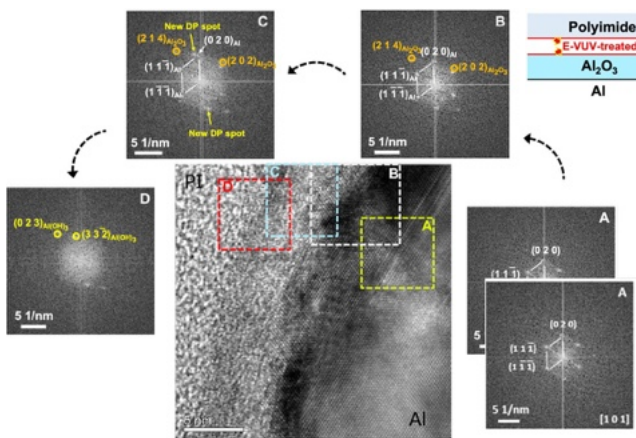


23

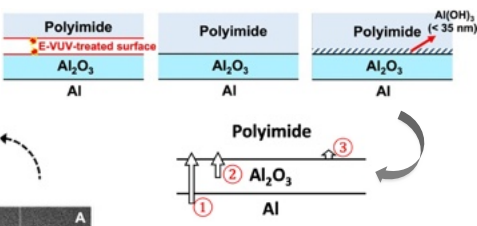
### 3. 固相分離の両立へ：Type B-2の発展アイデア



□ E-, IPA- VUV手法で形成された架橋層は経時的に傾斜層を作って安定化  
 □ 無尽蔵に厚くならない：別の機能を発現する「層」として使えないか？




E-VUV手法で接合したAl - PI試料を85°C・85%RHで6ヶ月保持した後の界面の電子顕微鏡像および架橋層近傍でのデフラクションスポット。



Al(OH)<sub>3</sub>の形成源として可能な界面：  
 ✗ 自然酸化皮膜を貫通してAl母材から供給されたAlイオン  
 ✗ PIの電荷移動遷移による自然酸化皮膜の分解  
 ③ 自然酸化膜の最表面がE-VUV手法で発生するプロトンに還元された時のAlイオン余剰分が、架橋末端の脱水縮合で発生する水分子と反応

24

### 3. 固相分離の両立へ：どのような物性が必要か



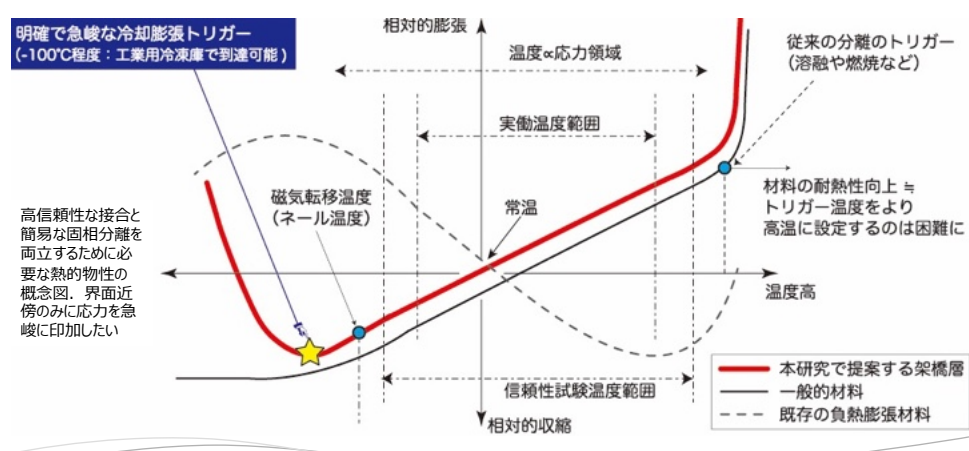
以降 ICEP2024で発表内容

A clear "trigger" for solid-state debonding at low temperature that does not overlap with actual operating or reliability test conditions.

□ Trigger condition must be reached with existing industrial equipment.

明確で急峻な冷却膨張トリガー  
(-100°C程度：工業用冷凍庫で到達可能)

高信頼性な接合と簡易な固相分離を両立するために必要な熱的物性の概念図。界面近傍のみに応力を急峻に印加したい



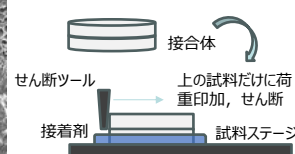
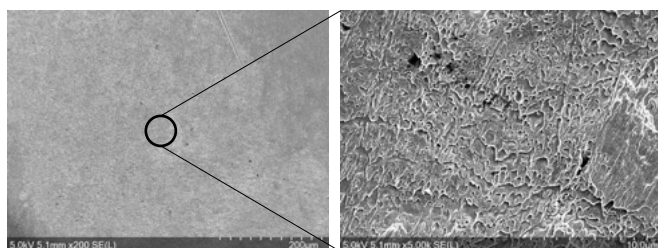
相対的膨張 ↑  
 温度∝応力領域  
 従来分離のトリガー (溶融や燃焼など)  
 材料の耐熱性向上 ⇨ トリガー温度をより高温に設定するのは困難に  
 常温  
 温度高  
 相対的収縮 ↓  
 信頼性試験温度範囲  
 実働温度範囲  
 磁気転移温度 (ネール温度)  
 本研究で提案する架橋層 (赤線)  
 一般的材料 (黒線)  
 既存の負熱膨張材料 (点線)

25

### 3. 固相分離の両立へ：接合結果



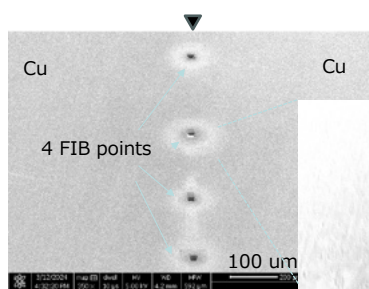
- 露出量 $2.4 \text{ s} \cdot \text{kg}/\text{m}^3$  近辺の条件で接合した無酸素銅試料のせん断破断強度：**すべて20MPa以上（設定目標達成）**、**凝集破断を呈した**
- 全体強度は破断強度を見かけの接合面積で除して求めたものなので、真実接合強度は上記より大きい。真実接合面積の考察が今後必要。
- 試料によっては耐荷重500Nの試験機で複数回試験を実施する必要もあった。研磨表面の傾きやダレに起因する初期接触のばらつきによるもの。Cu自体への架橋形成挙動は明確になったので、今後は平坦化試料の利用も検討する。



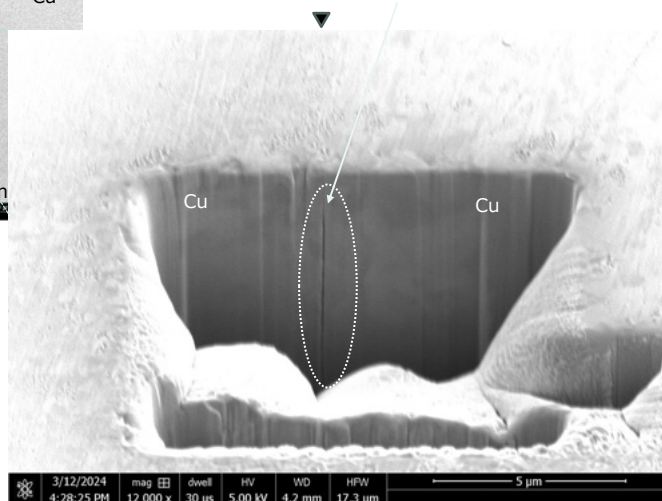
本研究で用いるせん断試験装置の概略図。最大印加荷重500N。界面の接合強度が大きく破断に至らなかった場合は荷重を繰り返し印加。

28

### 3. 固相分離の両立へ：固相分離トリガーの確認



均等に界面が開放されている。表面形状などが原因の接触不良であればこのように均等かつ薄く開放されることは難しい。



-95℃で24時間保持したCu接合試料を、FIBで試料内部に向かい掘り下げて界面を露出させ、SEM観察した結果。左上が界面斜め上からの低倍率俯瞰像。4点で深掘りを行った。右下が拡大像。

29

## まとめ



複数の機能を包含した界面形成手法としてのビーム照射技術の応用例として、次世代移動体IoTデバイスのための「接合と分離の両立」を挙げ、界面の種類と要素技術について説明した：

1. BEOLとAdv. Pckg.がSeamlessに：大事なのはスケールと材料にSeamlessな接続ができること
2. 大事なのはスケールと材料にSeamlessな接続ができること
3. 低温（RTでなくて良い）・非真空プロセスが必要
4. 界面は“傾斜層”：今後は傾斜層 = 架橋層と考えたプロセス設計が必要
5. 事例としてVUV-assisted手法を挙げ、架橋形成概念・方法・接合事例を紹介
6. E-, IPA - VUV手法では高い耐水信頼性や親疎水性制御性が実証された
7. 本手法固有の酸化物ナノ結晶生成機構を固相分離のトリガーとして使うアイデア、現在進行中

ご清聴誠にありがとうございました