

反強磁性体ナノ結晶の低温膨張を活用した金属材料の固相分離

国立研究開発法人物質・材料研究機構 主幹研究員 重藤 暁津

1. 緒言

Fe, Mn, Ni, Cu の合金は、自動車の構造部品や移動体 IoT (internet of things) デバイスの基板材料、精密計測器抵抗線などに広く用いられている。今後、移動体や電子デバイスの薄型軽量化かつ人体の生活環境に密着した用途の傾向が加速することを鑑みると、これらの金属材料どうし、もしくは有機材料と高度に複合化することは必須といえる。異種材料間で強固な接合強度を得ることについては、熔融や拡散接合から接着剤、高真空中でのビームプロセスまで、様々な所要温度・雰囲気を用いた先駆的手法が開発されているが、移動体においては、電子基板から構造体までの、加工寸法が $\mu\text{m}\sim\text{m}$ に広がり工業分野が異なる材料間で、電気信号や熱などが高効率で伝送されなければならないことから、異材界面にはなるべく接着層や変成層を含まず、かつ工業分野横断的に利用可能な接合手法が必要である。そのためには、熱可塑性有機材料のガラス転移温度以下 (150°C 程度) かつ大気圧で、材料表面に接合性を創製することが望ましい。さらに、そのような異種材料接合が実現された場合、次は材料間の寿命の違いが問題になる。昨今の世界情勢を受けて価格が向上している金属材だけではなく、環境負荷の課題があるエンジニアリングプラスチックについてもリサイクルは必須であるが、その分離回収プロセスコストの高さがボトルネックの一つになっている。例えば現在の電子部品のリサイクルプロセスは、材料の燃焼や溶解と、その後の分離分別 (中間処理) プロセスのコストが全体の 6 割を占める [1]。高温環境や有害な化学物質を使用せず、工業的に簡易な方法で異種材料を界面から固相のまま分離できるようになれば、材料製造コスト全体の削減に直結する。つまり、異種材料を低温大気圧雰囲気ではば直接接合するだけではなく、界面からの固相分離性を発現させる構造を自発的に生成させ得る手法が必要である。

界面近傍でのみ破断のための応力を発生させるトリガーとして、反強磁性体のナノ結晶が有する性質を利用した。本研究では Cu を含む材料の組み合わせを用いていることと、後述するように Cu 酸化物が固相分離にもたらす影響が十分に大きかったため、最終的に CuO を主要な界面の離層成分として用いた。CuO のように 3 角形のスピン配置を有する反強磁性体のナノ結晶は、ネール温度程度の温度領域で、スピン配列の幾何学的フラストレーションの軽減のためにスピン-格子結合効果が発現し、結晶格子がひずむ (膨張する) ことが知られている。特に CuO はその効果が大きく、 -100°C 程度をトリガー温度として 0.3% 程度の膨張 (単純に体積弾性率で換算すると 50MPa 以上) が確認されている [2]。この温度は液体窒素等を用いず一般的な工業用冷凍庫で到達可能な温度であり、移動体 IoT デバイスなどの材料の実働温度や信頼性試験温度範囲外であることから、酸化物ナノ結晶を接合界面近傍にのみ自発的に発生させる機構を接合プロセスに内包すれば、接合と分離

を両立した手法としての確立が期待される．離層の形成には，図 1 に示す「溶液蒸気を含有した大気圧窒素雰囲気での真空紫外光照射による低温大気圧接合手法」を用いた．溶剤をアトマイズした蒸気を含有する窒素雰囲気中で VUV を照射することで溶剤蒸気分子が分解されてラジカル種が生じ，ラジカル種の作用と VUV 光の活性効果を併用することで，1) 吸着コンタミ層の除去，2) H ラジカルによる自然酸化皮膜の一部還元，3) その他ラジカル種による数 nm 厚の架橋層の形成，4) 架橋層を形成した表面間を常温で接触させた後，150℃程度以下の低温加熱を施し，架橋末端間での脱水縮合により接合を達成，が一連のプロセスとして発現する．当初計画では溶剤として人体に対する毒性の低いメチルグリシン（MG）を用いるとしていたが，将来的に構造材や電子基板材の洗浄プロセスと接合プロセスをバッチ化する可能性も見据え，イソプロパノールなどのアルコール蒸気を用いた手法（Ethanol もしくは IPA, E- もしくは IPA-VUV 手法と表記）も試みた．いずれの手法においても，架橋層は疎水性のアルキル鎖の末端に親水基を有する構造を形成すると予想され，親水基間の脱水縮合により接合が達成される^[3]．この接合達成のメカニズム上必然的に，自然酸化皮膜が還元されて生じた金属イオンの余剰分と，脱水縮合で生じた水分子が反応し，架橋層内に一定量の金属酸化物ナノ結晶が形成されることを，界面での離層形成に活用した^[4]．

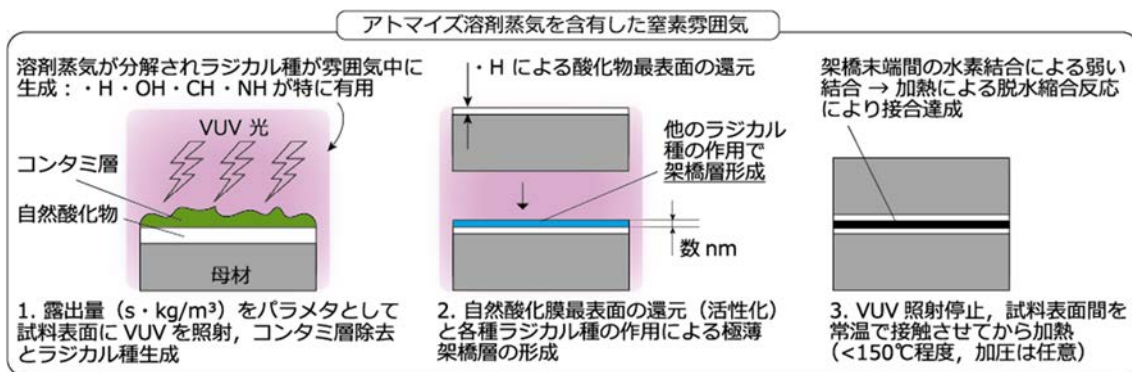


図 1 溶剤蒸気を含有した窒素雰囲気での真空紫外光照射を活用した
低温大気圧異種材料接合手法の概略

（図は無機材料に対する IPA もしくは MG-VUV の場合．

また，本研究では波長 172nm の光源を用いているが，
所要の化学構造を形成するために必要なエネルギーを
有するものであれば種類は問わない．）

本研究では、構造部材や電子基板材料への実用性を鑑みて FeCu₅、マンガニン (Mn-Ni-Cu 合金)、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK)、Ti を最終的な研究対象とし、極薄架橋層の形成挙動を定量化して最大架橋形成条件を明らかにし、85℃85%RH 高温高湿保持試験を実施して、Cu を含む接合体について十分な耐食信頼性が得られることを確認した。また、CuO ナノ結晶を含有した界面の自発的形成と冷却による膨張・疎化、固相分離性発現を実証し、冷却のみで接合強度を初期値の 1/50 程度まで低下させ得た。

2. 実験方法

2.1. 極薄架橋層形成挙動の定量化と化学的構造の明確化

FeCu₅、マンガニン (Mn-Ni-Cu 合金)、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK)、Ti の平板試料について、X 線光電子分光測定 (XPS) により架橋形成速度を定量化し、架橋の化学的構造と架橋形成最大条件を明らかにした。接合時の表面間の物理的接触を確保するために、試料表面は事前に機械研磨で平均表面粗さ 10nm 程度に平坦化し、有機材以外はアセトン・エタノール・純水でそれぞれ 1min ずつ超音波洗浄された。VUV 照射時間と溶剤蒸気密度の積を露出量 ($s \cdot kg/m^3$) と定義し、角度分解法で算出した架橋層厚を、等温吸着理論式にフィッティングして成長機構を議論した。図 2 (a)に MG-, E-, IPA-VUV 表面改質, XPS, ならびに接合実験を実施するための装置の上面概略図を示す。各チャンバは独立した真空排気/ガス置換系を有し、表面改質を施した試料を外気に暴露することなく表面分析や接合実験に搬送できる。各材料への架橋形成速度を厳密に観察するために、不随意的な表面吸着物皮膜を除去し、均一な初期化学状態を得るための Ar 高速原子ビーム衝撃ユニットも付設している。この装置で、プロセスは以下のように進行する。1) 試料を VUV チャンバに導入し、内部を一旦 $2 \times 10^{-3}Pa$ まで排気した後、高純度窒素とアトマイズした溶剤蒸気を混合した気体を導入し、内部圧力を 0.9atm にする。この時、窒素と蒸気の流量を変化させることで、チャンバ内部湿度を調節する。その後、波長 172nm、試料表面で約 $5mW/cm^2$ の光量の VUV を異なる露出量で照射する。2) XPS チャンバに試料を搬送し、Mg-K α 線源, 400W, 角度分解法 (15, 30°) で化学結合状態の分析を実施する。角度分解法では、図 2 (b)に示すように、ある元素の光電子ピークを、結合構造に応じたピークギャップ⁵⁾で分離し、その面積強度を下記の式に代入することで、当該の化学結合構造が含まれる層厚が算出される。

$$I_1 = I_2 \cdot e^{-x/\lambda_1 \sin \Delta \theta}$$

ここで、 I_1 ：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を検出角 θ_1 で測定したピーク面積強度、 I_2 ：異なる検出角 θ_2 で取得したピーク面積強度、 λ_1 ：ターゲットとなる化学構造の非弾性散乱平均自由行程(IMFP)である。本研究では、計算の簡便化のため、IMFP はそれぞれ母材酸化物の値を用いた。算出された膜厚を露出量に対しプロットし、複数の等温吸着理論式をフィッティングし、最も相関係数の高い理論式と、架橋形成最大条件を求めた。

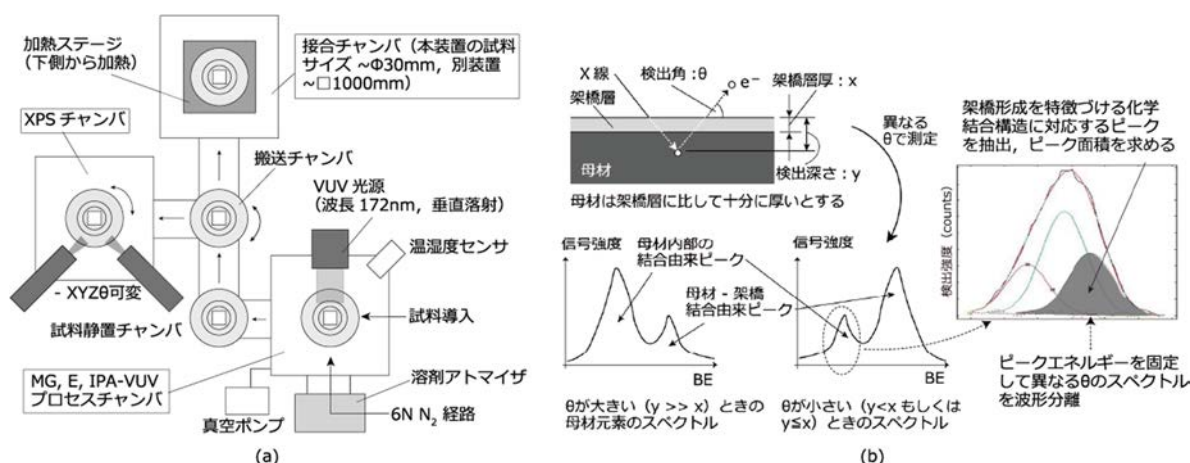


図 2 (a)表面改質・接合・および XPS が一体化された実験装置上面概略図,
(b) XPS 角度分解法による架橋層厚計算方法の概略

2.2. 接合実験および実働環境を想定した信頼性評価

2.1. で明らかにした架橋形成最大条件で架橋を形成した試料について接合体を作成し、まず実働環境での接続信頼性を JEITA ED4701/103A (温度 85℃, 湿度 85%) 規格で評価した。接合プロセスにおいて、常温で表面間を接触させる時の加圧は理論上では不要であるが、平坦面間の平行を維持して低温で全面接触を確保するのは機械的に難しいので、図 2(a)に示した接合装置内では、試料間の傾きを吸収する揺動方試料固定ジグが用いられ、その接触荷重として 5MPa (荷重を試料全体の面積で除した値) が印加された。接合強度については、図 3 に示すようにせん断試験で得られた破断面を光学顕微鏡で観察し、凝集破断などの接合痕が確認される領域を見かけの接合面積とみなし、破断強度を除した値を接合強度とした。高温高湿試験は、前述した通り接合界面に欠陥が生じて水分が侵入し、応力腐食割れが促進された状況を想定した耐食信頼性試験で、試験前に接合体が母材の凝集破断と同等 (理論的な接合強度の上限) の接合強度を有することと、試験後の接合強度低下が 10%以内であることを合格とみなした。また、保持試験中の温度による拡散接合効果との混同を避けるため、表面改質を施さず、表面に接合性を有さない Si チップを対向材料に用い、試料間の接触から加熱、ならびに冷却までの熱履歴を通過させた表面について XPS 分析を実施し、一連の接合プロセス中に極薄架橋層が消失しないことを確認した。

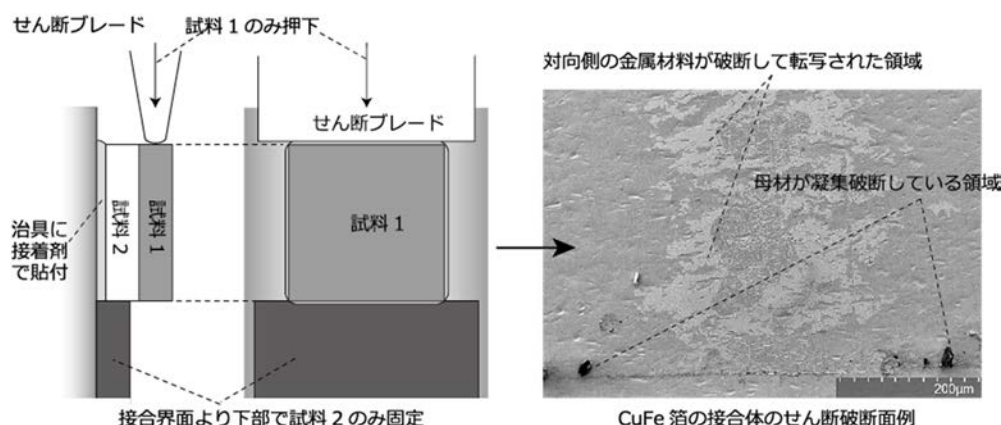


図3 接合強度測定方法の概要

(図中に示した破断面の事例のように、100~200 倍程度の倍率で観察した破断面で、材料の凝集破断に起因する接合痕が明確に確認できる領域の面積を見かけの接合面積とみなし、せん断強度を除いた値を接合強度とした。)

2.3. 固相分離性の実証および応用可能性の検証

CuO ナノ結晶の膨張による固相分離性と応用可能性を並行して証明するため、マンガニンのバルク材と Cu 平坦板材の接合体について、 -100°C で 24 時間冷却する前後の接合強度の変化、および界面の架橋層の構造変化をせん断試験機および透過電子顕微鏡 (TEM) で観察し、CuO ナノ結晶の膨張に起因する破断の進展を実証した。この組み合わせは、過酷環境下の配線接続を想定している。VUV 手法で形成された界面固有の固相分離性であることの実証と、異種材料間の熱膨張の違いによる界面への応力印加の影響の混同を避けるために、高真空中の Ar 中性原子ビーム衝撃による表面活性化常温接合法で同じ組み合わせの材料を接合し、架橋形成の無い界面を同様の冷却過程に暴露したものと比較した。TEM 観察は、図 4 に示すように、エポキシ系冷間樹脂 (24 時間硬化) に接合体を封入したものを機械的に切断・鏡面研磨して界面近傍を露出させ、高速イオンビーム (FIB) で薄片化した試料に対し、明視野・暗視野で実施した。冷却前後での界面の密着性の変化を観察し、ナノ結晶の生成が認められる箇所では、電子回折像を撮影し、格子面間距離を算出してデータベースと照合し、CuO ナノ結晶の有無を確認した。さらに、冷却前後でのせん断強度を比較するとともに、固相分離後の材料の重量回収率が 90% 以上であることを実証した。なお、第 3 項で詳述するように、本研究では CuO ナノ結晶の低温膨張に起因する固相分離性の実証されたため、当初研究計画に含まれていた“酸化物ナノ粒子を IPA などの溶剤に分散して接合界面に供給する”次善策は執り行わなかった。

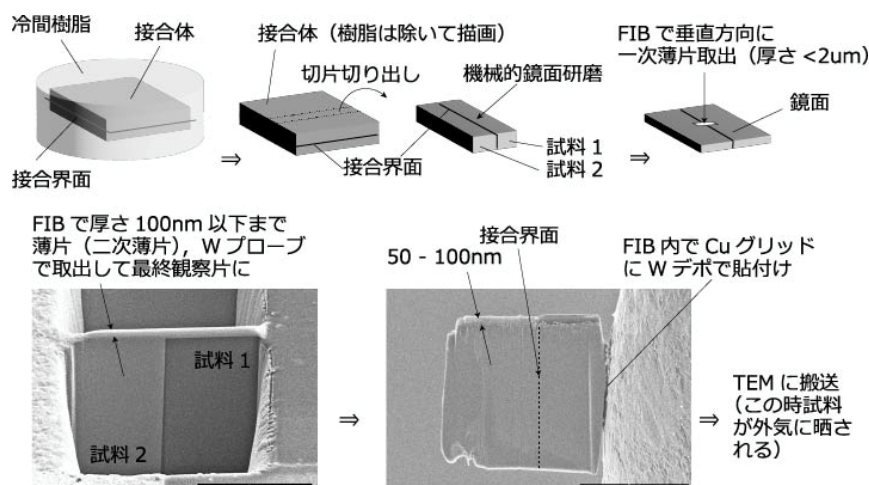


図 4 TEM 観察試料作成方法の概略

3. 結果と考察

3.1. 極薄架橋層形成挙動の定量化と化学的構造の明確化

図 5 に、各材料表面で架橋形成を決定づける元素の XPS 角度分解スペクトルとそのピーク分離エネルギー位置，ならびに結合状態の違いを強調するために最大強度で正規化したものを示す．金属材料では MG, E, IPA-VUV いずれの手法でも架橋層と金属母材の間にカルボン酸塩が形成され，アルキル鎖の基部をなしていることが確認された．アルキル鎖の末端は主に-CH (MG-VUV の場合は-NH も含まれる) と-CH がエステル化した-COOH が形成されており，これらの親水性官能基が脱水縮合による接合達成に寄与する．これらはそれぞれの金属のメインピークおよび C1s スペクトルをピーク分離して，それぞれ金属-O-と，-COH，-COOH に対応する波形が現れることで確認できる．O1s 中に発現する-OH も架橋形成の指標ではあるが，金属の場合は VUV 手法で自然酸化皮膜を完全に除去することはないので，酸化物が水和したことに由来する-OH と明確な識別が難しく，本研究の膜厚計算には用いなかった．PEEK については，ケトン部分のカルボニル基および主鎖中のエーテル結合が VUV により開裂して-COOH が形成されるが，有機物の C1s スペクトル形状は多数の結合状態のピークが合成されていて複雑なので，簡易かつ明確に架橋形成を識別するために O1s の-OH に対応するピークを指標とした．いずれの材料においても，架橋形成を特徴づける官能基の発現を示すピークが，母材最表面にのみ形成されている様子が観察された．

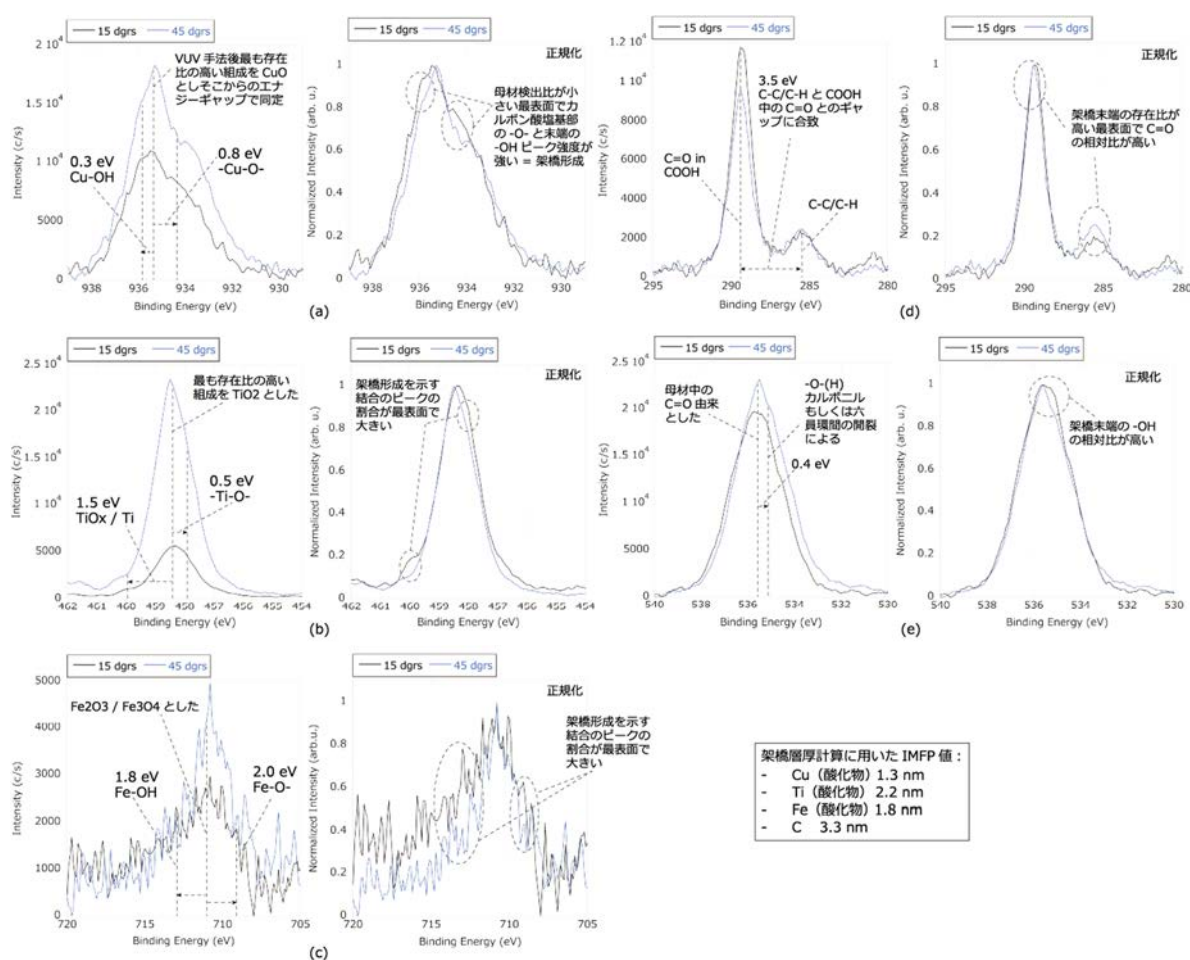


図5 各材料表面で架橋形成を決定付ける元素のXPS角度分解スペクトルと、
最大ピーク強度で正規化し結合状態の違いを強調したもの

(図6に示す最大架橋形成時の露出量条件のスペクトル. (a) Cu2p3, (b) Ti2p3, (c) Fe2p3, (d) C1s, (e) O1s. (a)-(c)のCu, Ti, Feスペクトルについては、金属メインピークの変化を示すために表示している。例えば(c)はFeCu₅試料で取得したスペクトルで、Fe-Oに由来するピークが最表面に増強していることから架橋形成は示されているが、マイナー元素であるFeはCu格子間に置換される形で配位しているためFe-O-Cuピークとの明確な差別化が難しく、主要なカルボン酸塩形成はCuに依る様子が見られた。マンガニンについても同様である。架橋生成厚の計算にはどの金属もC1sを用いた。(c)のC1sはマンガニンのものを例として挙げた。他の金属でも同様の挙動が観察されている。O1sはPEEKの事例。)

図6は、2.1.で示した式に、架橋末端に形成される親水性官能基を示すピークの面積強度をあてはめて算出した架橋層厚と、VUV手法の露出量の関係を示したものである。後の固相分離のトリガーであるCuOの生成に不可欠なCuに対する架橋を事例に挙げた(IPA-VUV手法で処理されたマンガニンの分析結果を用いて計算されたもの)。なお、XPS分析は高真空中で実施されるため、大気中で生成する架橋層表面に静電結合した非構造水層

やその他揮発性物質の吸着層の分の厚さがなく、算出された値は実際のものより薄い可能性のあることを付記する。図から、架橋層の成長挙動には律速点があり、近似曲線で示されているように、下記のプロイントリッヒの等温吸着式に非常によく合致することが明らかになった。

$$y = a \cdot x^b \cdot x^{-c}$$

ここで、 a, b, c は定数、 x は露出量 ($\text{s} \cdot \text{kg}/\text{m}^3$)、 y は架橋層厚である。フロイントリッヒの等温吸着式は、その他の等温吸着理論式が表す現象、すなわち、活性サイトへの粒子の一定確率での入射と吸着により、安定な分子層が一層形成されて反応が終端する挙動や、形成された分子層内での化学反応により層が成長する（酵素反応など）挙動とは異なり、1) 分子流が確保された気相（ある程度低い蒸気密度の状態）と固体表面間で、 H ラジカルが表面に入射して還元（活性化）したサイトに対する吸着により一分子層が形成された後も、2) アルキル鎖の末端（つまり架橋最表面）への吸着・反応が継続して層が成長し、3) アルキル鎖末端の親水基の可逆的なエステル化反応が平衡状態に達した時に架橋形成最大点に至り、4) それ以降は物理的な吸着、もしくは蒸気過多により本来の VUV のエネルギーが光源近傍で全吸収されて架橋形成反応が十分に発揮されない領域となる、という形成機構を示唆している。この傾向は他の材料でも同様に観察され、それぞれの材料の架橋形成最大露出量とその時の層厚は図 6 中に併記した通りである。この後の接合実験にはこれらの条件を用いた。

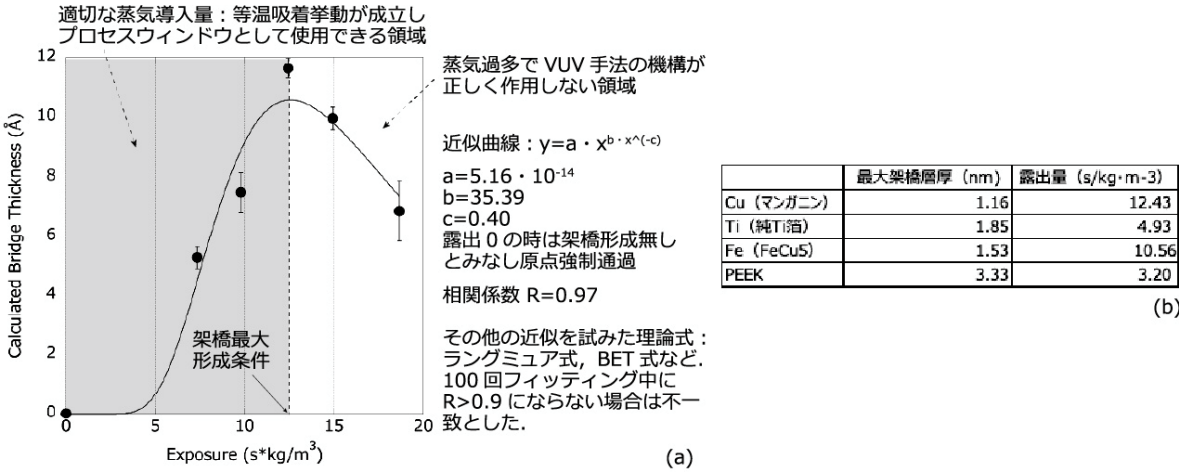


図 6 (a) XPS 角度分解法で $\text{C}1\text{s}$ の $-\text{COOH}$ ピーク面積を用いて算出した架橋層厚と露出量条件の関係（マンガニンの事例。架橋形成は最大量を持ち、この挙動は他の材料も同様であった。） (b) a と同様の方法で求めたマンガニン、FeCu5、Ti、PEEK に対する架橋形成最大条件（金属材料は IPA もしくは E-VUV 手法で処理された表面で $\text{C}1\text{s}$ スペクトルを波形分離して膜厚を計算した。PEEK は MG-VUV で処理された表面の $\text{O}1\text{s}$ を用いた。）

3.2. 接合実験および実働環境を想定した信頼性評価

図 7 (a)に、前項で求めた架橋最大形成条件を用いて作成した接合体の、せん断試験後の破断面の拡大像を挙げる。実用にも用いられる材料の組み合わせとしての評価も兼ねるため、特にマンガニン板材 – Cu 薄膜 (過酷環境下で動作する電子部品内外の配線接続想定)、FeCu – Cu 箔 (センサパッケージなどの硬質ガラス封止想定)、Ti 箔 – バルク PEEK (軽量構造材料想定) の例を示した。Ti – PEEK の組み合わせは MG-VUV 手法で、その他は IPA-VUV 手法で接合されたものである。平均接合強度 (試料数>3) が付記されているが、先述の通り、この接合強度はせん断破断時の実測強度値を、低倍率の光学顕微鏡で視認できる接合接合痕の外周面積 (見かけ) で除したものである。真の接合強度より小さく、類似した値が算出されがちである。明確な基準はないが、電子実装分野では 10MPa 程度の全体強度と、界面で剥離せず破断面に母材の凝集破断が確認されることが実用上十分な条件とみなされることが多いので、本研究もそれに倣った。真実接触面積の検出および強度の算出は今後の課題である。図 7 (b) は、高温高湿保持試験前後のマンガニン – Cu 接合体の破断面の SEM 像の事例である。85°C85%RH 高温高湿保持試験前後で全体強度の劣化はほぼなく、母材の凝集破断が確認された。この傾向は他の材料の組み合わせでも同様で、10%以上の有意な平均接合強度の低下は観察されなかった。また、E-VUV 処理を施した無酸素銅の板材表面を、表面処理を施さず接合性を持たない Si ウエハで圧下して接合プロセスの熱履歴を通過させた表面に対して XPS 観察を実施した結果、図 5 と同様の金属カルボン酸塩を基部に有する架橋の成分が検出されたことから、高温高湿保持試験中でも架橋が拡散により消失することなく、表面に維持されていることが傍証された。以上のことから、VUV を用いた低温大気圧接合体の接合強度および実働環境における界面の耐食 (耐水) 信頼性は十分高いと言える¹⁾。さらに、当初計画にはなかったが、金属表面に E もしくは IPA-VUV 手法で形成された架橋層は、アルキル鎖の疎水性に起因して全体的に擬疎水性を示し、VUV 処理後の試料を大気中に暴露した時に親水性のコンタミ付着防止や、酸化抑制皮膜として機能することも見出した。これは VUV 処理後に試料を別工程に搬送する状況などに有利で、鉛フリー低融点ハンダ材料を配線金属上に成膜するプロセスで、ハンダ材の付着強度を上昇させた実例が得られている²⁾。

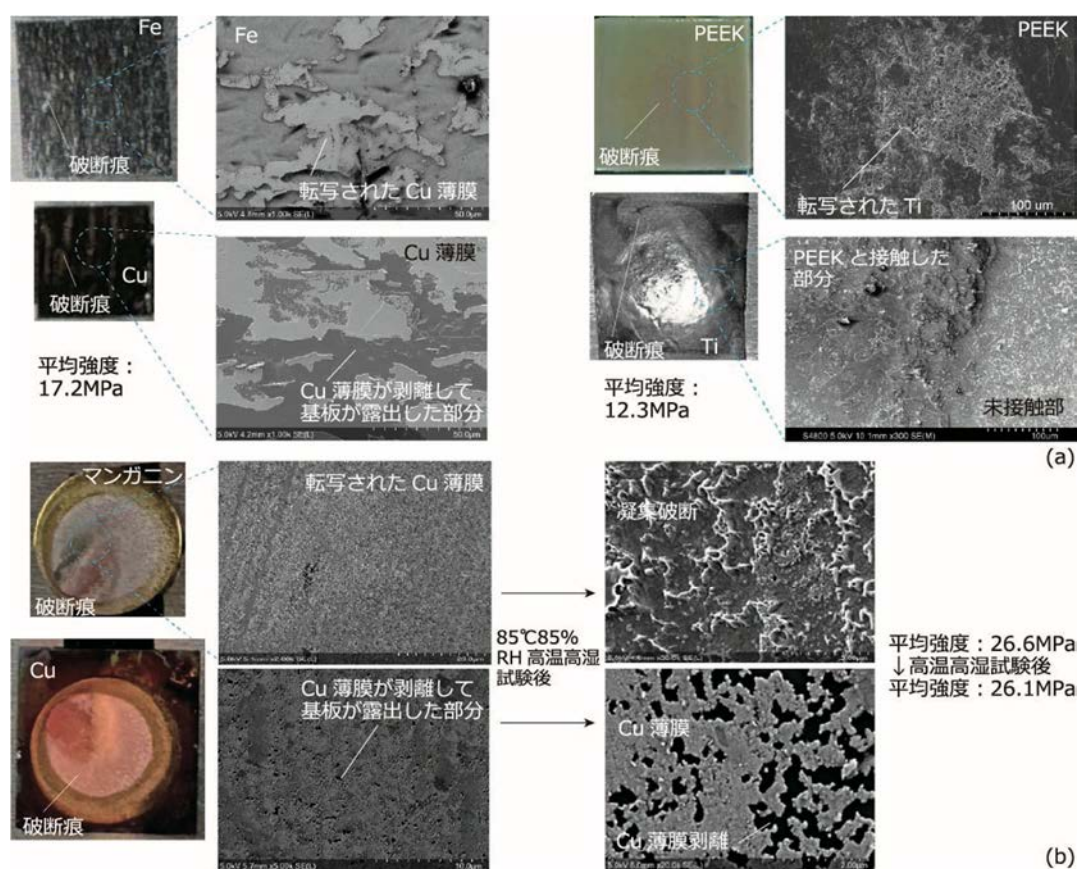


図 7 (a) 各種材料の接合直後のせん断試験強度と破断面の例,
(b) マンガニン – Cu 接合体の破断面の高温高湿試験前後での変化

3.3. 固相分離性の実証および応用可能性の検証

CuO ナノ結晶の膨張を利用した固相分離性および応用可能性の実証例として、図 8(a) に、IPA・VUV 手法で接合されたマンガニンバルク材と Cu 薄膜の -100°C 保持前後での界面の TEM 像および電子回折像を示す。冷却前の接合界面では、マンガニン表面に残存していた機械研磨の凹凸が常温での試料接触時に塑性変形して新生面が生じ、一部が活性面どうしの直接接合になっていた他は、試料表面間にはアモルファス状の架橋を介して密着しており、表示された倍率で明確に視認できる空隙は観察されなかった。架橋層厚は片側約 5nm で、前項までに XPS 角度分解解析結果から算出された層厚と大きな乖離はない。架橋層近辺の電子回折像には、架橋のアルキル鎖に起因すると推測されるアモルファスを含むハローリングと、その中の異なる結晶方位を有する微結晶の生成を示すデバイリングが観察された。高倍率像では、架橋層内に周辺の母材とは方位の異なる径 1–2nm 程度のナノ結晶の生成が確認された。電子回折像から、 $\langle 111 \rangle$ に対応する格子面間距離が約 $2.5\text{\AA}$ と算出され、この値は CuO のものとよく合致した。これに対し、冷却後の接合界面では、明確に界面が疎化し、界面の離断が始まっている様子が見られた。前述の“試料の接触時の塑性変形により新生面どうしの活性化直接接合になっていた部分”や、“高真空雰囲気

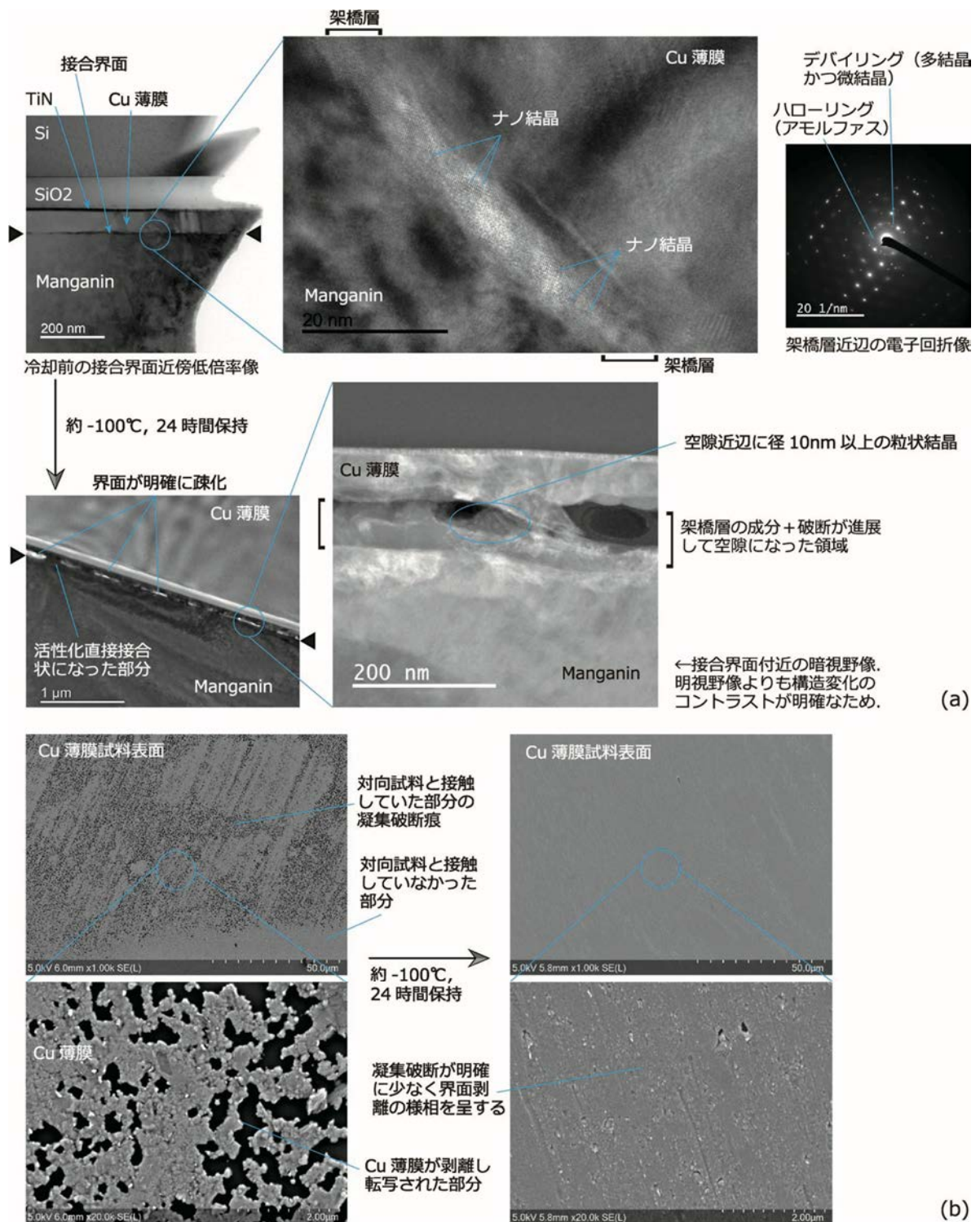


図 8 (a) マンガンバルク材と Cu 薄膜の IPA-VUV 手法で接合された界面の TEM 像, ならびに -100°C, 24 時間冷却した同試料の界面の TEM 像, および架橋付近での電子回折像 (b) せん断破断面の冷却前後での比較 (TEM 観察時は, 事前に単結晶 Si 部分の回折像を用いて電子線の入射方向 $\langle 110 \rangle$ を定め, 表示倍率の校正をしている.)

中の表面活性化接合法で作成された試料”では、冷却後も界面が密着したままで、離断が発生しなかった。当初企図した通り、冷却による界面疎化の挙動は VUV 手法で形成された架橋層の存在に依るものと判断できるし、逆説的には、本試料界面では一部直接接合が発生し、ある程度の接合強度が冷却後も残存したからこそ、TEM 試料として薄片化加工ができたとも言える。破断が進展している架橋部分では、10nm 程度以上の径を有する結晶粒が観察された。TEM に付随するエネルギー分散型 X 線分光法で、この部分への酸素偏析が確認されていることから、これらの結晶粒は CuO と判断された。CuO が低温膨張（加えて凝集した可能性もある）した時にナノ結晶とアモルファス状のアルキル鎖架橋物質の間で空隙が発生し、それが結合して架橋層内部でクラックが進展したほか、直接接合状となっている部分については接合されている結晶粒の粒界に沿って破断が進展したと推測される。これについては、例えば化学的機械的研磨を施した電極材のような高度な平坦表面間で得られた界面であれば、材料接触時の表面の大変形が少ないため、より界面に沿った明確な破断進展経路が得られると考えられ、今後の課題とする。図 8 (b)は、冷却後のせん断破断面を図 7 の 85℃85%RH 保持試験後の破断面と比較したものである。接合達成直後から高温高湿（実働環境）条件下の界面は母材の凝集破断を呈しているのに対し、冷却後の試料では明確にその度合が少なく、界面近傍からの剥離であることが示されている。せん断強度についても、冷却前の平均強度が 26MPa 以上であったのに対し、冷却後は 0.4 MPa 程度まで減少し、半導体チップモジュールのサイズの試料であれば手把持程度の応力印加で固相分離できることが明らかになった。小さい力で界面近傍から固相分離されるため、剥離時に母材が大きく破断することはなく、重量損失がほぼ無いことも実証された。これらの結果から、MG, E, IPA-VUV 手法では、低温大気圧で異種材料表面に一括して接合性を付与し、無機材料についてはカルボン酸塩を架橋基部に形成することで接合と同時に耐水信頼性を担保するとともに、VUV 手法に固有の無機物の酸化物ナノ結晶生成機構を活用し、低温で膨張する性質を有する CuO などの反強磁性体ナノ結晶を離層として架橋層内に内包し、接合プロセスに特殊なステップを加えることなく、冷却のみで界面近傍からの固相分離が実現可能であると結論する。

4. まとめ

本研究では、次世代の移動体 IoT デバイスも構造部材や過酷な環境下での配線材料などに用いられる Fe, Mn, Ni, Cu の合金について、PEEK などの耐熱性樹脂も含めた異材複合化を低温大気圧で実施し、界面の耐食信頼性と、実働後の簡易な固相分離のトリガー構造を構築するために、溶剤蒸気を含有した窒素雰囲気中での VUV 照射を利用した表面改質手法（MG, E, IPA-VUV 手法）を提案した。これらの手法を施した合金試料表面には、金属カルボン酸塩を基部に、親水性官能基を末端に有するアルキル鎖の架橋が形成され、その成長挙動は、溶剤分子が VUV で分解されて生じるラジカル種の母材・架橋層表面に対する等温吸着理論式で記述可能であることを明らかにした。各材料表面の架橋最大形成

露出量条件下で形成された架橋末端の親水基間の脱水縮合により母材の凝集破断を呈する強固な結合が 150℃程度以下で得られた。この接合強度は 85℃85%RH 保持試験後も明確な劣化はなく、高い耐水接続信頼性が示されたほか、当初計画にはなかった耐酸化被膜としての可能性も示した。Cu を含む材料間の接合界面では、VUV 手法に固有の反応で一定量の CuO ナノ結晶が架橋層内に生成することが示され、反強磁性体ナノ結晶がスピン-格子結合効果で膨張する効果を利用し、-100℃程度で架橋層を疎化して面積接合強度を当初の 1/10 程度に低下させ、軽微な応力印加で材料の破損による損失もほぼなく、界面から固相分離可能であることを実証した。

謝辞

本研究の試料調製や表界面分析は「公益財団法人 JFE21 世紀財団」の研究助成により遂行された。ここに厚く御礼を申し上げる。

発表文献

- 1) F. L. Chang, C. R. Kao, A. Shigetou, *Hybrid Bonding of Cu and Manganin by Using VUV Irradiation*, 2025 JIEP / IEEE EPS / iMAPS International Conference on Electronics Packaging (ICEP), 2025/04/17, プロシーディングスに謝辞記載あり, 発表後 Transactions of The Japan Institute of Electronics Packaging (online ISSN 1884-8028) に加筆投稿予定.
- 2) S. Mukherjee, A. Shigetou, S. K. Lin, *Surface Modification of Cu Native Oxide: Ag Displacement for Homogeneous Layering*, 2025 JIEP / IEEE EPS / iMAPS International Conference on Electronics Packaging (ICEP), 2025/04/17, プロシーディングスに謝辞記載あり, 発表後 Transactions of The Japan Institute of Electronics Packaging (online ISSN 1884-8028) に加筆投稿予定.

参考文献

- [1] 原子力・エネルギー図面集 (2021)
- [2] X. G. Zheng et al., Nature Nanotech. 3 (2008)
- [3] T. H. Yang, C. R. Kao, A. Shigetou, Scientific Reports 9 (2019)
- [4] 重藤暁津, 銅-銅積層体の分離方法及び銅-銅積層体, 特許 JP07597418
- [5] NIST XPS Database, <https://srdata.nist.gov/xps/>