

令和 6 年 6 月 3 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01635

研究課題名（和文）ナノ力学計測に基づくVUV光活性化高分子接合の原理解明

研究課題名（英文）Nanomechanical Analysis of VUV-irradiated polymeric materials for photo-activated bonding

研究代表者

杉村 博之（Sugimura, Hiroyuki）

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：10293656

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,500,000円

研究成果の概要（和文）：真空紫外（VUV）光照射された高分子材料について、その表面力学物性を原子間力顕微鏡（Atomic force microscopy; AFM）により分析した。Static mode AFMによるフォースカーブ計測とDynamic mode（AM-FM mode）による表面粘弾性計測を組み合わせることにより、試料最表面での弾性率上昇と試料内部（～10 nm）における凝着力上昇を検出することに成功した。それらの結果に基づき、高分子材料表面でのVUV光による反応モデルを提案した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

VUV光活性化接合は、接着剤を必要としない高分子材料の接合技術であり、高分子材料最表面のみを光加工することから、マイクロスケールの構造体に対しても構造を破壊せずに接合できる。一方で、その接合メカニズムには不明な点が多かった。本研究成果は、接合メカニズムについて重要な知見を与えるとともに、VUV光照射されたようないわば未知な高分子材料について、その力学物性計測手法として一つの指針を提供する。

研究成果の概要（英文）：The surface mechanical properties of polymeric materials irradiated with vacuum ultraviolet (VUV) light were analysed by atomic force microscopy (AFM). By combining force curve measurements using static mode AFM and surface viscoelasticity measurements using dynamic mode (AM-FM mode), an increase in the elastic modulus at the topmost surface of the sample and an increase in the adhesion force inside the sample (～10 nm) were successfully detected. Based on these results, we proposed a model for the reaction of VUV light on the surface of polymeric materials.

研究分野：表面工学

キーワード：原子間力顕微鏡 高分子材料 真空紫外光 接合 ナノ力学

1. 研究開始当初の背景

波長 100~200 nm の光は真空紫外 (Vacuum ultraviolet; VUV) 光と呼ばれ、これは大気中では酸素分子に吸収され、大気中を透過できない。その過程において、酸素分子は原子状酸素やオゾンなどの活性酸素種へと変化する。これらの活性酸素種は強力な酸化力を有し、酸素含有雰囲気下 (大気中もしくは~10<sup>3</sup>Pa までの減圧環境) で高分子材料表面に VUV 光を照射することにより、高分子材料表面に-COOH や-CHO、-OH などの極性官能基を導入し、これを親水化する。研究代表者：杉村はこれまで、中心波長 172 nm の Xe<sub>2</sub> エキシマランプを用い、高分子材料表面を親水化し、その表面同士を圧着・加熱することで、高分子材料同士の接合を実現し、これを VUV 光活性化接合と名付けた (図 1)。この手法は、高分子材料の最表面のみを改質し、接着剤不要で接合可能であるという特徴がある。また、母材の軟化点以下で接合可能であることから、圧着時の変形を防ぐことができる。これらの特徴により、特にマイクロ流路などの微細構造についても、それを変形させずに接合可能であるというのが大きな利点である。

一方で、その接合メカニズムには未解明な点が多い。VUV 光照射された高分子材料表面は、分子鎖が切断され、極性官能基が導入される。すなわち、照射面は母材の高分子とは異なる高分子材料となっている。それ故に、分子量やガラス転移点  $T_g$ ・融点  $T_m$  などのパラメータも母材とは異なる。その加工厚さは表面から数 nm~ 数十 nm 程度であることから、表面敏感な分析方法が求められる。加工表面の化学的性質については、X 線光電子分光法 (XPS) や赤外分光法 (ATR-FT-IR) により分析可能であり、これまで、これらの手法により極性官能基の導入が明らかにされてきた。一方、本プロセスは接合プロセスであるため、化学的性質だけではなく、力学物性の分析も重要である。しかし、VUV 光照射された高分子材料表面の力学物性分析のほとんどは、接合試験などの巨視的な分析に限られており、より高精度な分析が求められていた。

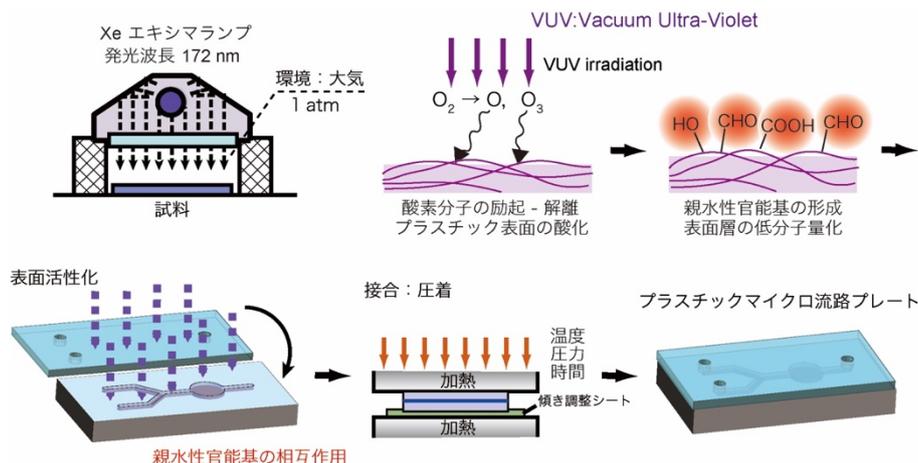


図 1. VUV 光活性化接合

2. 研究の目的

VUV 光照射された高分子材料のナノ力学物性を原子間力顕微鏡 (Atomic force microscopy; AFM) を用いて評価することを目的とする。Static モード および Dynamic モードでの計測を組み合わせることで、それぞれの手法で測定可能な情報を明らかにすること、および得られた物性から表面での反応および接合メカニズムと強度に与える影響を解明することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、高分子材料として日本ゼオン社製のシクロオレフィンポリマー (COP, 図 2) を用いた。COP は非晶質の炭化水素系ポリマーであり、VUV 光活性化接合に多くの実績がある (*Appl. Surf. Sci.*, **255**, 3648 (2009), *J. Surf. Finish. Soc. Japan*, **65**, 234 (2014), *Int. J. Adhes. Adhes.*, **100**, 102604 (2020) など)。

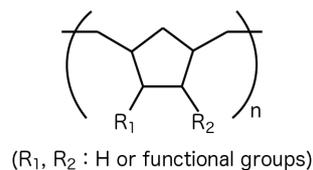


図 2. COP の構造式

VUV 光照射装置はウシオ電機社製 Xe エキシマランプ (UER20-172 (本体), UEM20-172 (ランプハウス), UEP20 (電源), 強度 10 mW cm<sup>-2</sup>) である。発光波長はピーク波長である 172nm から±10 nm 程度の広がりを持つ。VUV 光源と試料間の距離間の距離は 5 mm に設定した。この条件下では、VUV 光は減衰するものの、試料に十分な強度を有したまま到達する。そのため、高分子材料表面分子の直接的な分解と活性酸素種による分解の双方が起こる。照射環境は全て大気とし、さらに同一の AFM フォースセンサによる測定を可能とするため、Cr フォトマスク

を介して VUV 光を試料に照射した。

AFM には Asylum Research 社 (現 Oxford Instruments 社) 製 MFP-3D を用いた。計測モードには以下の二つを使用した。一つ目は Static mode を用いたフォースカーブ測定である。これを用い、JKR 接触モデルに基づく弾性率評価および凝着力の評価を行った。二つ目は AM-FM モードによる粘弾性測定である。これは、AFM フォースセンサである Si カンチレバーを 1 次共振周波数および 2 次共振周波数で同時に加振し、1 次共振周波数で表面形状を計測しながら、同時に 2 次共振周波数で表面力学物性を計測した。

#### 4. 研究成果

まず Static mode を用いたフォースカーブ計測結果について述べる。図 3 は照射時間を 4 分間とした COP 試料について、押し込み深さを 10 nm としたときの試料変形量のマッピング結果である。図中心の円形領域が VUV 光照射部、その周辺が非照射部に対応する。すなわち、照射部の試料変形量の方が小さい。この結果は、VUV 光照射による弾性率の上昇を示唆している。ただし、JKR 接触モデルに基づく弾性率の定量解析を試みたが、有意な差は得られなかった。これは、COP のヤング率が JKR 接触モデルを適用するには高過ぎたためと推測される。表 1 は非照射部に対する照射部の凝着力の増加比率である。押し込み深さが増加するほど、凝着力の増加比率が上昇していることがわかった。この結果は、試料表面では VUV 光による直接的な反応と活性酸素種による酸化反応 (= 親水性官能基の導入反応) が共存するが、内部では後者が支配的であったことを示唆している。

次に、AM-FM モードの結果について述べる。まず、表面形状測定において、照射時間 3 分までは照射部の高さが非照射部に比べて増加するが、それ以降は単調に減少することがわかった。これは、3 分までは高分子表面への酸素導入が支配的であるのに対し、それ以降は酸素濃度が飽和して分解反応が進行したことを示唆している。弾性率分析では、10 分以内の照射では弾性率が上昇するが、以降低下し、30 分以降では照射部と非照射部に弾性率の差はほとんど確認されなかった。最後に、試料表面の粘性は、10 分以内では非照射部に比べて減少し、以降照射部と非照射部の粘性はほぼ等しくなった。

一般に、凝着力が大きい系では振動の位相が遅れるため、これが粘性項として検出される。従って、VUV 光照射部について、Static mode における凝着力の増加と、AM-FM モードにおける粘性の減少は矛盾しているように一見すると捉えられる。しかし、Static mode において凝着力が増加したのは押し込み深さが深い場合のみである。また、AM-FM モードにおける試料押し込み深さは、サブ nm スケールである。すなわち、比較すべきは Static mode における押し込み深さ 1 nm の結果と AM-FM モードの結果であり、それらは矛盾しない。

以上、10 分以内の照射に対しては、最表面で弾性率上昇と粘性の低下が確認された。これは分子鎖間の架橋反応が起きた可能性がある。一方、内部では凝着力の増加が確認された。これは内部への酸素含有官能基が導入されたことを示唆している。また、Static mode AFM によるフォースカーブ計測は COP のような比較的硬い高分子材料に対しては、定量的な弾性率評価は困難である。しかし、表面深く (~10 nm) の凝着力などの物性を評価できるという特徴がある。一方、AM-FM モードは高い弾性率の高分子材料についても適用可能であるが、最表面の情報しか得ることができない。従って、今回の系のように硬い高分子材料でありかつ、表面から内部まで物性が変化するような系については、これら二つの手法を組み合わせた複合計測が有効であると言える。

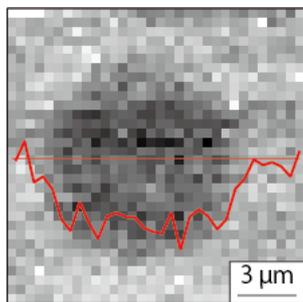


図 3. VUV 光照射 COP の試料変形量マッピング像

表 1. 非照射部に対する照射部の凝着力増加比率

押し込み深さ	非照射部凝着力/ nN	照射部凝着力/ nN	凝着力上昇比率
1 nm	10.83	10.48	0.97
5 nm	19.20	20.45	1.06
10 nm	46.15	52.61	1.14
20 nm	65.08	70.95	1.09
30 nm	74.64	93.44	1.25
50 nm	58.76	113.44	1.93

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Gonda Mitsuhiro, Utsunomiya Toru, Ichii Takashi, Sugimura Hiroyuki	4. 巻 128
2. 論文標題 Vacuum ultraviolet-induced surface modification of polyoxymethylene plates for photo-activation bonding	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 International Journal of Adhesion and Adhesives	6. 最初と最後の頁 103548 ~ 103548
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ijadhadh.2023.103548	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 杉村博之
2. 発表標題 ナノ・サブナノメートルの表面技術：Self-Assembled Monolayer と Scanning Probe Microscopy
3. 学会等名 表面技術協会 第 147 回講演大会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 K. Sakamoto, T. Ichii, T. Utsunomiya and H. Sugimura
2. 発表標題 Nanomechanical properties of VUV-irradiated cyclo-olefin polymer investigated by atomic force microscopy
3. 学会等名 29th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM29) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	一井 崇  (Ichii Takashi)  (30447908)	京都大学・工学研究科・准教授    (14301)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	宇都宮 徹  (Utsunomiya Toru)  (70734979)	京都大学・工学研究科・助教     (14301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関