

高分子材料の真空紫外光による光活性化接合

2022 年

権田 光宏

高分子材料の真空紫外光による光活性化接合

2022 年

京都大学大学院 工学研究科
材料工学専攻 機能構築学研究室

権田 光宏

目次

Chapter 1 序論

1.1 光活性化表面処理	1
1.1.1 表面張力と表面処理手法	1
1.1.2 UV 光による表面処理	3
1.1.3 大気圧プラズマによる表面処理	4
1.1.4 真空紫外(VUV)光による表面処理	5
1.2 高分子材料の表面改質	7
1.2.1 高分子材料の紹介	7
1.2.2 シクロオレフィンポリマー(COP)	9
1.2.3 COP の用途	10
1.2.4 ポリオキシメチレン(POM)	11
1.2.5 POM の用途	14
1.3 研究の目的	15
1.3.1 背景	15
1.3.2 本論文の目的	17
1.3.3 論文の構成	17
1.4 参考文献	18

Chapter 2 VUV 光を用いた COP の室温光活性化接合

2.1 序論	22
2.2 試験方法	23
2.3 結果と考察	25
2.3.1 VUV 照射した COP 表面の水滴接触角測定	25
2.3.2 照射面の XPS 分析	25
2.3.3 ATR-FTIR による照射面の化学組成の分析	28
2.3.4 照射面の表面形状観察	30
2.3.5 DSC による COP のガラス転移温度測定	33
2.3.6 COP の光活性化接合と破面観察	34
2.4 結論	37
2.5 参考文献	37

Chapter 3 POM の VUV 光活性化接合メカニズムの化学的要因

3.1 序論	42
3.2 試験方法	43

3.3 結果と考察	45
3.3.1 DSCによるPOMの融点測定	45
3.3.2 POMの光活性化接合	46
3.3.3 接合温度と接合圧力が接合強度に与える影響	49
3.3.4 接合時間が接合強度に与える影響	54
3.3.5 VUV照射面の水滴接触角測定	58
3.3.6 照射面のXPS分析	60
3.3.7 ATR-FTIRによる照射面の化学組成分析	64
3.3.8 接合性発現の化学的要因	70
3.4 結論	72
3.5 参考文献	72

Chapter 4 VUV 光照射による POM の光活性化接合のメカニズム(物理的要因)

4.1 序論	77
4.2 試験方法	78
4.3 結果と考察	80
4.3.1 照射面の表面形状観察	80
4.3.2 VUV照射後の加熱処理が表面形状に与える影響	84
4.3.3 FAS-SAM成膜シリコンウエハーを用いたPOM加熱加圧面観察	86
4.3.4 極性官能基以外の接合強度に影響を与える要因	87
4.3.5 照射面のX線回折による結晶性評価	94
4.3.6 光活性化接合の接合断面観察	97
4.3.7 AFMによる照射面と接合層の物性評価	100
4.3.8 接合メカニズムの物理的要因	102
4.4 結論	103
4.5 参考文献	103

Chapter 5 結論

付録

A.1. 序論	112
A.2. 試験方法	112
A.3. 結果と考察	113
A.3.1 引張強度測定の再現性	113
A.3.2 照射面のクラックの方向が接合強度に与える影響	117
A.3.3 POMのVUV照射時のホルムアルデヒドの検出	119
A.3.4 ArイオンスパッタがPOMに与える影響	120

A.3.4 AFMによるVUV照射部の凝着力測定	123
A.4 参考文献	126
謝辞	128
研究業績	129

Chapter 1 序論

1.1 光活性化表面処理

1.1.1 表面張力と表面処理手法

接着の前提条件として、接着剤や接着する材料が、被接着材料を濡らす必要がある。Zisman は、濡らす液体の表面張力 γ と接触角 θ の余弦($\cos\theta$)の間には、ほぼ直線の関係があることを示した[1,2]。なお、表面張力の単位は $[\text{J m}^{-2}]$ で表面エネルギーと同じ物理量である[3]。実際にポリエチレンテレフタレート(Polyethylene Terephthalate: PET)において、いくつかの液体の表面張力 γ と $\cos\theta$ をプロットすると、ほぼ直線上に位置することが明らかにされている。以下に Young の式(1.1)を示す。

$$\cos\theta = \frac{\gamma_s - \gamma_{sh}}{\gamma_l} \quad (1.1)$$

この式(1)を変形すると以下の式(1.2)になる。

$$\cos\theta = -1 + 2 \cdot \left(\frac{\gamma_s}{\gamma_l}\right)^{1/2} \cdot \exp\{-1.247 \cdot 10^{-4} \cdot (\gamma_l - \gamma_s)^2\} \quad (1.2)$$

この式(2)は、PET での試験データから得られた実験式である[1,2]。 $\cos\theta = 1$ つまり、 $\theta = 0$ となる表面張力は臨界表面張力といい、完全に濡れている状態を指している。この臨界表面張力以下の液体を接着剤として選択することにより、材料表面は濡れることになり、接着が可能となる。ポリエチレン(polyethylene: PE)を例に挙げると、表面張力は 30 mN m^{-1} であることが報告されている[4]。しかし、多くの接着剤の表面張力は、 40 mN m^{-1} 以上であるため、PE は十分に濡らすことができない。一般的に PE の接着性は低いですが、この原因一つとしては濡れにくさが挙げられる。これらの難接着性材料の接着性を高めるためには、臨界表面張力を大きな値にする必要がある。解決策の一つとして、原材料段階から無水マレイン酸共重合物を添加するなどの手法もあるが、改質コストが高くなるなどの課題がある。そこで、表面処理により、高分子材料表層のみを改質する手法が注目されている。

表面処理手法の分類としては Table 1.1 に示すような表面改質手法と化学的手法が挙げられる。表面改質手法の具体例としては、コロナ処理やプラズマ処理が挙げられる[5-10]。工業的には、この表面改質手法が主流である。これらの手法において、エネルギー供給源は電力であり、制御が容易であるため、処理装置が実用化されている。紫外線(Ultraviolet: UV)照射は、有機物の分解除去のための表面洗浄の目的で使用されることが多い。コロナ処理は交流電力を用いて、厚さ数 mm の電極間に放電を起し、その間に試料を通過させ、表面処理を行う。大気圧プラズマはコロナ処理とは放電状態が異なり、処理速度が遅く、一般的に不活性ガス雰囲気で行う[10]。低圧プラズマは処理の均一性に優れるものの、減圧環境で処理を実施しなければならない。このため、処理がバッチ式となり、生産においては、やや問題がある。火炎処理はバーナーにより処理を行う[11]。ロボットアーム等に装着して使用するのが一般的で、機械部品などの成形品に対して処理を行う際に有効な手法である。

化学的手法は、均一な処理が可能であるが、処理に時間が掛かり、廃液処理が必要となる場合もあるなどの課題がある。化学的手法の代表例として、シランカップリング剤処理が挙げられる。シランカップリング剤は、その分子量末端に反応もしくは水素結合する官能基を有している。これにより、二つの材料の間で橋渡しをする役割を担う。処理の方法としては、シランカップリング剤を水に溶解させ、それに試料を浸漬し、その後、乾燥させることで処理が完了する。イソシアネート化合物処理では、イソシアネート基を有する分子で、二つの材料の橋渡しを行う。グラフト化では、電子線照射などにより、試料表面にラジカルを生成させ、そこにアクリル酸などをラジカル重合させる。この重合反応により、試料表面にはカルボキシ基が形成されることになり、接着性が向上する。

Table 1.1. Classification of surface modification methods

分類	処理方法
表面改質手法	紫外線照射 コロナ処理 大気圧プラズマ処理 低圧プラズマ処理 火炎処理
化学的手法	シランカップリング剤処理 イソシアネート化合物処理 グラフト化

1.1.2 UV 光による高分子材料の表面処理

UV 光源として，一般的に水銀ランプが使用されている．水銀ランプには，高圧水銀ランプと低圧水銀ランプがあり，それぞれ中心波長が異なる．高圧水銀ランプでは 10^5 Pa 以上，低圧水銀ランプでは 100 Pa 以下の水銀蒸気中での放電時に発生する UV 光が使用される．高圧水銀ランプでは，中心波長 365 nm で主に光硬化型接着剤の硬化に使用される．低圧水銀ランプの主波長は 185 nm と 254 nm で，高分子材料の親水化処理などの表面処理に使用される．UV 光を照射すると空気中の酸素分子の一部が，オゾンとなり，これも表面処理に寄与するため，UV オゾン法とも呼ばれる．

UV 光による表面処理は，コロナ放電処理などでは難しい小さな成形品等に使用されることが多い．具体的な処理の例として，エンジニアリングプラスチックであるポリブチレンテレフタレート(Polybutylene Terephthalate: PBT)とポリフェニレンサルファイド(Polyphenylene Sulfide: PPS)に UV 光を照射した場合の接着性向上効果が報告されている [4,12]．PBT と PPS 共に，UV 光照射により表面張力が向上し，それに伴って二液硬化型エポキシ接着剤による接着強度が向上する．PBT では，UV 光照射により材料表面にカルボニル基が形成されることも報告されており [12]，照射によって形成された極性官能基が接着性向上に寄与したことが示唆された．一方で，過剰な照射により，接着強度が

低下することも報告されている[4]. この原因としては、過剰な照射により、材料表面の酸化反応が進行し過ぎてしまい、低分子量化した脆弱表面層が形成されたためと考えられている[13–15].

1.1.3 大気圧プラズマによる高分子材料の表面処理

低圧プラズマ処理には、材料表面の処理状態が均一であるという長所がある一方、処理時に減圧環境を維持することには、コストが掛かる点が課題として挙げられる。この課題を解決するために、大気圧プラズマ処理が考案されている[16]. この処理手法であれば、低圧プラズマ処理のような均一な処理を温度上昇を抑え、大気圧で処理行うことが可能となる。低圧プラズマ処理のような放電を大気圧で起こすためには、雰囲気ガスの種類を変える手法も報告されている[17].

具体的な方法としては、He ガスや Ar ガス、もしくはメタンガスに He ガスをわずかに加えることにより、コロナ放電がグロー放電に変わることが報告されている[18]. しかし、高価な He ガスなどを用いる手法は、工業的な視点から見た場合には問題点にもなる。この問題点を解決する手法として、窒素ガス雰囲気下において、グロー放電を起こすことが提案されている。多くの論文における大気圧プラズマは、窒素環境下における大気圧プラズマ処理のことを指している。一般的に、均一な処理を行う場合には、コロナ放電よりも大気圧プラズマ処理を行う方が適しているが、装置の構造が複雑となり、処理面積を大きくすることが難しいなどの課題もある。

具体的な大気圧プラズマ処理の効果としては、ポリプロピレン(polypropylene: PP)や液晶ポリマー(Liquid Crystal Polymer: LCP)において、接着性向上効果が報告されている[16]. 低密度 PP に対して、空気と窒素雰囲気下で大気圧プラズマ処理を行った場合には、窒素ガスを用いた方が濡れ性は良くなることが報告されている。また、処理後の 20 日経過後に水滴接触角を測定すると、窒素雰囲気下で処理をした方が、空気中で照射した場合に

比べ、水滴接触角が 10° 低いことも報告されている[4]. この結果より、大気圧プラズマ処理が高分子材料に与える改質効果は、処理雰囲気によって異なることが示された.

1.1.4 真空紫外(VUV)光による高分子材料の表面処理

VUV とは、Vacuum Ultra Violet の略で、Figure 1.1 に示すような波長 200 nm 以下の光と定義されている. この波長域の光は、空気中の酸素に吸収されるため、空気中では長距離伝播できないことが知られている[19–21]. VUV 光の光源としては、Xe ガスを用いた Xe エキシマランプが使用される. このランプの中心波長は 172 nm で、液晶パネル製造などにも用いられる. 172nm の VUV 光の光吸収係数は、 $10\sim 15\text{ cm}^{-1}\text{ atm}^{-1}$ (分圧 0.2atm, 常温の空気) と報告されている[19]. したがって、厚さ 10mm の空気層を通過する 172 nm の光の透過率は 5~13%と推定される. 実際に透過率を測定したところ、透過率は約 10%であった.

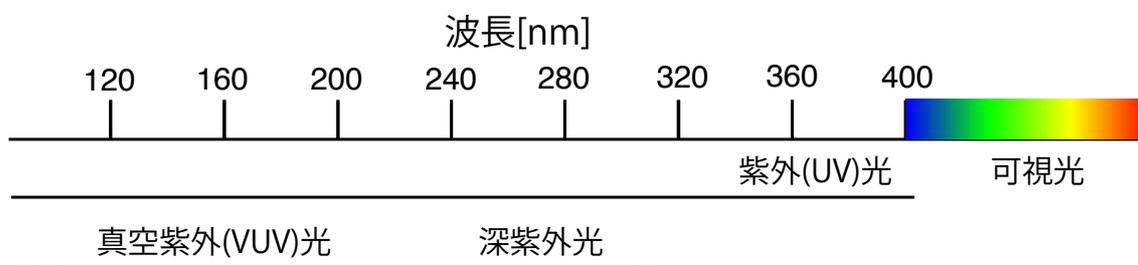


Figure 1.1. Wavelength range of vacuum ultraviolet

Figure 1.2 では、VUV 照射により大気中で起こる反応について示している. VUV 光を大気中で照射することにより、オゾン、 $\text{O}(^1\text{D})$ と OH^\cdot を効率良く生成することが知られている[20,21]. これらの生成物により、側鎖から水素の引き抜きなどが起こり、分子内にラジカルが発生することで分子鎖の切断が起こることも知られている.

空気中で低圧水銀灯を照射した場合、式(1)に示すように三重項酸素 $\text{O}(^3\text{P})$ が発生する.

一方、Xe エキシマランプを空气中で使用すると、空气中の酸素分子と水分子によって VUV 光が吸収される。酸素と水分子の光化学反応により一重項酸素 $O(^1D)$ と三重項酸素 $O(^3P)$ 、オゾン分子 O_3 、ヒドロキシラジカル $\cdot OH$ が発生する[20,21]。波長 175 nm 以下の VUV 光では、Figure 1.2 の(2)式に表すような反応が起こり、酸素分子が $O(^1D)$ と $O(^3P)$ に解離する。その後、(3)式と(4)式に示す継続反応が起こり、 O_3 が生成される。この式における M は中性のガス分子を表している。その O_3 分子が VUV 光により解離し、式(5)に示すように、 $O(^1D)$ が再度形成される。式(6)で示すように、水分子存在下で波長 172 nm の光を照射すると、励起反応によって水分子中の結合が解離し、 $\cdot OH$ が生成される。また、式(7)に示すように、 $O(^1D)$ と水分子が反応する場合にも $\cdot OH$ が生成される。

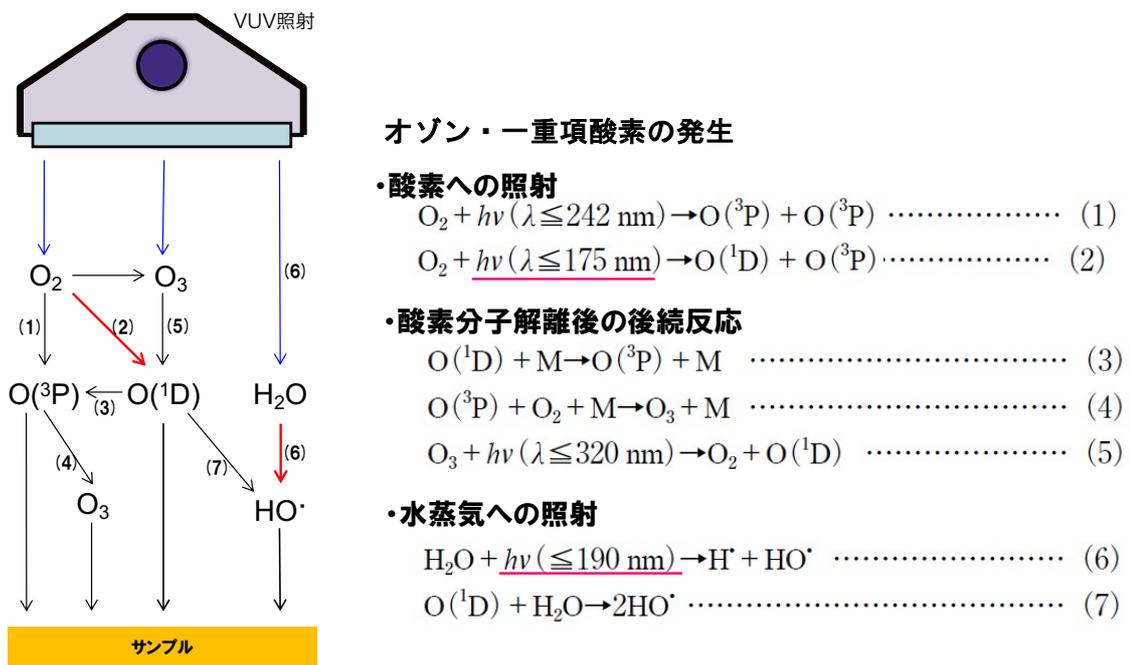


Figure 1.2. Chemical reactions caused by VUV irradiation

これらの反応によって生成される酸素原子、特に $O(^1D)$ は、強い酸化反応性を持っている。そのため、シクロオレフィンポリマー(Cyclo Olefin Polymer: COP)などの高分子材

料を，大気中の酸素分子の存在下で，中心波長 172 nm の VUV 光を照射すると，その表面において $-CH_2-$ 基や $-CH_3$ 基が酸化され， $-COOH$ ， $-CHO$ などの極性官能基となることが報告されている[20,21]．この表面改質により，COP 表面は親水性になる．

1.2 高分子材料の VUV 光による表面改質

1.2.1 高分子材料

高分子材料には，様々なカテゴリーがあるが，最も一般的なものは，ポリ塩化ビニル (Polyvinyl Chloride: PVC)，PE，アクリル樹脂(Poly Methyl Methacrylate: PMMA)，シリコーン樹脂，ポリウレタンなどのように，その分子構造によって名前が付けられている．その他の分類には，熱可塑性，熱硬化性，エラストマー，エンジニアリングプラスチック等がある．高分子材料の中には，部分的に結晶性のものと非晶性のものがあり，融点(T_m)とガラス転移点(T_g)の両方を有するものがある．代表的な半結晶性プラスチックとしては，PE，PP，PVC，ポリアミド，ポリエステル，ポリウレタンなどがある．また，ポリスチレン(Polystyrene: PS)やその共重合体，PMMA，熱硬化性樹脂などの完全な非晶性の高分子材料も多く存在する．

高分子材料のその他の分類方法としては，価格や市場規模，機械的物性，耐熱性等により，汎用プラスチックとエンジニアリングプラスチックに分類される．エンジニアリングプラスチックは，さらに汎用エンブラとスーパーエンブラに分けられる．汎用エンブラのうち，ナイロン，ポリオキシメチレン(Polyoxymethylene: POM)，ポリカーボネート (Polycarbonate: PC)，変性ポリフェニレンエーテル(Polyphenyleneether: PPE)，PBT はその優れた特性から各種工業分野において使用され，5 大エンブラとも呼ばれている．1930 年代後半に，デュポン社の研究者であったウォーレス・カロザースがナイロン 66 を開発して以来，PC，POM，PPE，PBT と開発され，商品化された[22]．これら 5 大エンブラの中で，結晶性の高分子材料はナイロン，POM，PBT である．ナイロンは様々なモノマー

の組み合わせがあり、材料の多様性がある高分子材料である。また、PBT は共重合組成を変えることにより、柔軟性などの機械的物性が改良されている。POM はバランスのとれた機械的物性を有するが、他の高分子材料と比較すると重合が難しいという課題があり、分子骨格を変えるまでの開発がなされていなかった。これは共重合成分の増加により、結晶化度の低下が起これ、高結晶化度による POM の優れた機械的物性が顕著に低下する問題点があるためである[23]。結晶性の高分子材料には、結晶構造を何度も繰り返し、折り畳み構造を作るものが多い。こうしてできる薄片状のラメラが折り重なって、周期的な高次構造を持つ階層構造を形成する。高次構造については、結晶化の条件により様々な形態をとるため、数多くの研究が行われてきた。また、共重合成分により、高次構造形成に大きな影響が生じることも報告されている[24]。

高分子は、モノマーとよばれる小さな単位を、いくつも繰り返し結合した巨大な分子のことをいう。一重結合のまわりの内部回転に関して、いくつかの立体配座を持つことができるため、数多くの結合からなる高分子では、膨大な分子形態を有することができる。このため、分子内や分子間との相互作用によって、秩序だった凝集状態をとることができる。一般的な熱可塑性の高分子の分子量は、2 万～50 万、熱硬化性高分子では分子量は無限大とされている[25]。高分子材料の多くは炭素と水素だけから構成されるポリマー、あるいは酸素や窒素、塩素、硫黄を含むポリマーで構成されている。工業的には、シリコンをベースとしたポリマーも開発されている。このように、繰り返されるモノマーを調整することで、高分子の物性や化学的特性を調整することもでき、高分子材料は現代の生活において、欠かせない材料となっている。

高分子の重合反応は、重合機構の違いにより、連鎖重合と逐次重合に分けられる。連鎖重合は、重合開始剤により成長活性種(ラジカル、カチオン、アニオン)を生成し、この活性種に対するモノマーの連鎖的な攻撃により進行する。連鎖反応には、ビニルモノマーの重合である付加重合と環状モノマーが開環して重合する開環重合がある。この二つ

の重合反応は、成長活性種の違いにより、ラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合、配位重合に分類される。一方、逐次重合は、モノマーの官能基間の反応により、重合が段階的に進行する反応である。逐次反応で進行する重合としては、重縮合、重付加、付加縮合が挙げられる。重縮合は、縮合反応の繰り返しにより重合が進行する。典型的な例としては、ポリエステルやポリアミドの合成が挙げられる。イソシアネートとアルコールの反応により、ポリウレタンが生成する。この反応は付加反応であり、この付加反応の繰り返しで進行する重合を、重付加という。ヘキサメチレンジイソシアネートとブタンジオールからのウレタン重合が代表例である。フェノール樹脂は、フェノールに対するホルムアルデヒドの付加反応、付加生成物からの縮合反応により生成する。付加・縮合反応の繰り返しで進行する重合を、付加縮合という。

1.2.2 シクロオレフィンポリマー(COP)

非晶性高分子材料の一つである COP は、高い化学的安定性と透明性を有することから、分析化学や化学工学、光学工業などの分野において注目を集める材料である。COP は、その優れた特性から、主にレンズなどの光学用途だけでなく、医療分野や包装分野、エレクトロニクス分野など幅広い分野で拡大されている。COP は可視光に対する高い透明性や低い吸湿性、水蒸気バリア性や耐薬品性にも優れている。さらに、離型性が優れていることから、複雑な金型形状でも、精度の高い射出成形が可能であることも、優位点として挙げられる。具体的な製品例としては、日本ゼオン株式会社製の ZEONEX[®]と ZEONOR[®]、JSR 株式会社製の ARTON[®]が挙げられる。これらの他に、オキシエチレンユニットをコポリマー成分として含むシクロオレフィンコポリマー(COC)として、三井化学株式会社製の APEL[®]やポリプラスチックス株式会社製の TOPAS[®]が挙げられる。

具体的な特徴を以下に記述する。

a) 光学特性

可視光域(波長 400~800 nm)での光透過率は PMMA と同様に高く、可視光域全体で 90%以上を示している。この約 10%のロス、空気-高分子界面での反射によるものであり、吸収によるロスはほぼゼロである。屈折率は 1.53 で、PMMA と PC の中間に値を有している。また、光の逆分散性を示すアッベ数は 56 で、PC よりも大きく、PMMA に近い値を有している。アッベ数は光の屈折率の波長依存性を示し、この値が低いと色のにじみが発生する。

b) 吸水性

吸水率が 0.01%以下と低く、吸水による寸法安定性に優れる。透湿係数(100 μ)が 0.8 g $m^2 day^{-1}$ と小さく、透湿性が低いため、水蒸気バリア性に優れている。

c) その他の特性

COP は分子汚染の原因となる揮発性化学物質の含有量が少なく、残留金属も極めて少ない。欠点としては、油分に対する耐性が低いため、素手で触ると残留応力によりソルベントクラックが発生する可能性がある。直接手で触れるような用途では、成形時に残留ひずみを除去するなどの対策を行う必要がある。

1.2.3 COP の用途

a) 光学用途

優れた透明性、高耐熱性、低吸水性、複屈折といった COP の特性は光学用途で活かされている。特にスマートフォン内蔵カメラ用のレンズやプリズムなどでは、COP が用いられることが多い。

b) 医療・食品容器用途

COP は優れた透明性、低不純物含有、低吸水性、低透湿性や 40 MPa 以上の引張強度を有することなどから、医療用シリンジや光学実験用セル、バイアル瓶、医薬品用の包装シート、シュリンクフィルムなど多くの製品で使用されている。特に、蒸気殺菌可能

なブリスターパッケージなどの滅菌を行う必要がある医療機器への使用に適している。この場合、蒸気殺菌で変形しないことに加え、水蒸気バリア性や熱成形性、透明性も求められ、COPの使用が適している。近年、内分泌攪乱作用が疑われる物質の健康への影響が、問題視されている。COPはそのような物質を含まず、極めて揮発性の高い化学物質の含有量が少ないことから、現在では乳児用哺乳瓶や学童用食器などの用途でも使用されている。

c) 半導体産業

半導体産業においても、低脱ガスや低金属含有などのクリーンな材料としての特性が活かされている。そのため、COPは半導体製造における重要な高分子材料として、製造や出荷時に使用されるシリコンウエハ容器やクリーンルームの内装材などに用いられている。

d) 液晶ディスプレイ部品

液晶ディスプレイは、スマートフォンやノートパソコン、液晶テレビなどの身近な用途において需要が増加している。具体的な用途としては、液晶ディスプレイのバックライト用導光板が挙げられる。光線透過性が高いだけでなく、光を均一に分散させる必要があるため、複屈折率や光弾性率が低いCOPが適している。近年、パソコンや大画面の液晶ディスプレイにCOPを使った部品が多く使用されている。特に、モバイルノートパソコンの導光板には、COPを使用することは一般的になりつつある。

1.2.4 ポリオキシメチレン(POM)

POMはその分子構造により、ホモポリマー(Figure 1.3)とコポリマー(Figure 1.4)に分類される。一般的に、ホモポリマーの方が結晶化度は高いため、機械的強度は高くなる。一方で、コポリマーは耐熱性が高く、射出成形時の寸法変化が少ないなどの特徴がある。POMコポリマーの代表的な重合方法を、Figure 1.5に示す。POMコポリマーは、トリオ

キサンと適量のエチレンオキサイド，分子量調整のための連鎖移動剤，および重合開始剤を二軸押出機に連続的に供給し，混練することで得られる[26]. 工業的に用いられるコポリマーとしては，エチレンオキサイドの他に，1,3-ジオキサランも知られている[27]. 具体的な重合開始剤としては，三フッ化ホウ素やエーテル錯体のようなルイス酸や，トリプルオロメタンスルホン酸などのブレンステッド酸が使用される[28].

重合後のポリマー末端には，不安定なオキシメチレンユニットが少量あるため，Figure 1.6 に示すように加水分解，または熱分解により除去する．一般的には，押出機中において，水やアルコールを少量加え，200 °C溶融混練することにより解重合し，分解ホルムアルデヒドガスが脱離する．ポリマー末端が，オキシエチレンユニットとなるまで解重合することにより，安定末端 POM コポリマーを得ることができる．

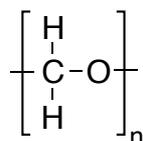


Figure 1.3. Chemical structure of POM homopolymer

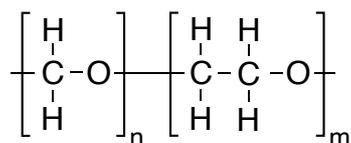


Figure 1.4. Chemical structure of POM copolymer

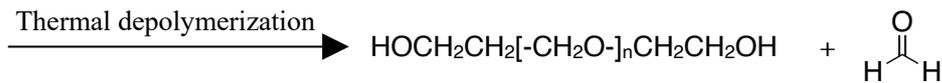
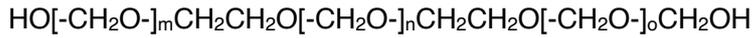
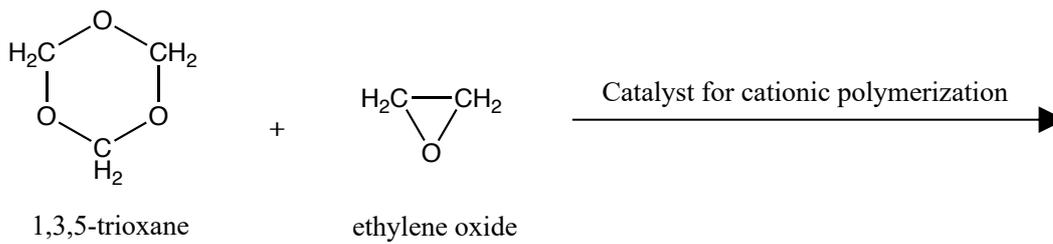


Figure 1.5. Polymerization reaction and thermal decomposition reaction of POM copolymer.

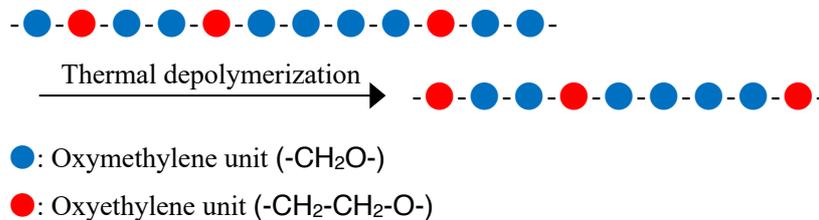


Figure 1.6. Schematic illustrations to describe the thermal depolymerization of POM copolymer.

POM は、高い結晶化度を有する高分子材料であり、その優れた機械特性、耐薬品性などは、この高結晶性に起因している。結晶化度は、各種測定法により測定が行われており、例えば、密度法では 60%~70%程度とされており、X 線回折法では 70%~80%であることが知られている。この違いは、結晶相と非晶相の界面に拘束された部位を、結晶として評価するかに関係する。一般的に、結晶化度の増加とともに引張強度と弾性率は増加し、引張破断ひずみは減少する[29]。引張強度は温度依存性があり、80 °C環境下で引張強度測定を行うと、20 °Cの場合に比べ、約 1/2 となる。

POM は、高い強度や耐燃料性、耐摩耗性を有するが、酸化しやすく、光に暴露されることで劣化することが知られている。この劣化を防止するため、POM には一般的に酸化防止剤が添加されている。この安定剤を添加することにより、ポリマー分解の起点とな

るラジカルを捕捉し、酸化分解を抑えることができる。この他に、射出成形時の成形性を向上させるため、滑剤も添加する。滑剤の添加により、成形加工した場合の熔融樹脂同士、およびバレルとの摩擦抵抗を小さくし、熔融粘度と内部発熱を低下させて樹脂の流動性を向上させるとともに、熔融樹脂の熱安定性も向上させる。

1.2.5 POM の用途

(a)燃料系部品

POM は、優れた耐燃料性と耐熱性を有しているため、燃料系部品の材料として用いられる。具体的には、フューエルポンプモジュールやガソリントankキャップなどの燃料と接触し、かつ長期耐久性が求められる部品において採用されている。一般的に、高分子材料は燃料と接触することにより膨潤し、引張強度が低下するが、POM ではレギュラーガソリンに浸漬した場合においても、浸漬前の引張強度を保持することが知られている。

(b)歯車

歯車や軸受、ローラーなどの機構部品には、POM が用いられることが大半である。これは、結晶性樹脂である POM は、耐摩耗性や耐疲労性に優れることに由来する。また、POM は、PBT やナイロンなどと比較して、OA 機器や自動車で使用される温度域である 70℃前後において、優れた強度と剛性を有する。加えて、POM はこの温度域において、ガラスファイバーなどの強化剤を添加することなく、高い強度を有する。強化剤を添加することなく、部材として使用できることも、低摩耗性に寄与している。加えて、POM は摺動性にも優れ、歯車の材料として用いた場合に騒音改善効果もある。

(c)OA 機器

優れた耐摩耗性や耐薬品性により、POM はプリンターや複写機などの OA 機器にも用いられる。ローラーなどの摺動部分だけでなく、インクカートリッジの材料としても

POMは用いられる。これは、インクに対して優れた耐性を持つことに加え、射出成形や機械加工などを行う際の加工性が良いことが寄与している。しかし、POMには、接着性が低いという課題があり、中空部分を有するインクカートリッジでは、ボルト締めなどの機械的な締結を必要とする。

1.3 研究の目的

1.3.1 背景

前節で述べたように、高分子材料の表面改質のため、大気圧プラズマやUV照射などの表面処理手法が用いられている。高分子材料を用いた部品のモジュール化、多機能化を背景に、接合技術の重要性が増している。接合前後での寸法変化を嫌うマイクロ流路配管など高精度な製品に対して、接着剤などの既存の接合技術は顧客要求に応えられていない。マイクロ流路配管の具体例として、Figure 1.7に三次元流路を示す。

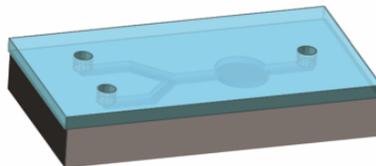


Figure 1.7. Schematic illustration for three-dimensional flow channel

上記のような三次元流路配管の作製には、寸法変化、変形が少なく、低コストで実施可能な締結・接着・熱融着に代わる新たな接合方法が必要である。そこで本研究では、これらの要求に応える工法として、VUV光による光活性化接合技術に注目した[21,30–33]。光活性化接合の方法を、Figure 1.8に示す。この手法では、VUV光を試料表面に直接照射すると同時に、試料表面近傍の空気層で発生した活性酸素（オゾンや原子状酸素など）を試料表面に照射している。改質された照射面同士が接触するように重ね合わせ、

加熱・加圧し，試料同士を直接接合する．これらの研究により，VUV 光活性化接合は新しい接合技術として開発され，実製品にも応用されている．

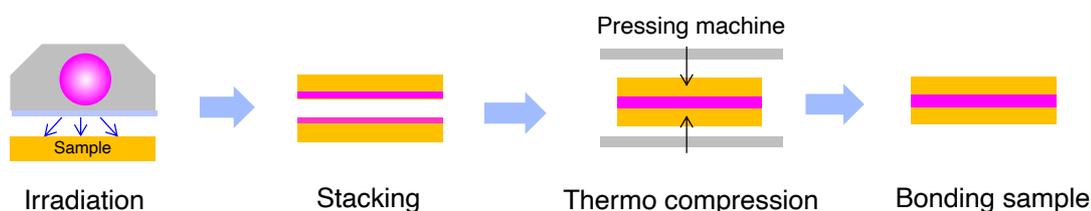
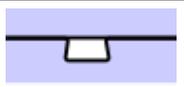


Figure 1.8. Schematic illustration for VUV bonding Method

Table 1.3 には，高分子材料の接手法法の例として，接着，熱融着，そして，VUV 光活性化接合の比較を示した．これまでの高分子材料の接合方法には，接着剤による接合があるが，接合面に溝などの中空部分がある場合には，そこに接着剤が流れ込み，中空部が埋没するなどの問題点があった．また，接着剤の塗布や熱硬化の工程には，時間が掛かるため量産性が低い．加えて，蛍光イムノアッセイ分析等に用いる分析チップでは，接着剤の自家蛍光が問題となる．他の接合方法として熱融着があるが，この場合でも溶融した高分子材料が中空部に流れ込み，中空部の寸法が変化してしまうという問題がある．一方で，VUV 光活性化接合であれば，融点以下の温度で接合ができるため，材料の熱変形を抑え，寸法変化の少ない精密接合が期待できる．また，接着剤を使用しないため，中空部の埋没も防ぐことができる．

本研究では，VUV 接合を適応できる高分子材料の拡大と接合メカニズムの解明について検討する．

Table 1.3. Comparison of various bonding methods

	接着剤	熱融着	VUV接合
メリット	変形なし	直接接合	時間接合:短 熱変形:小
デメリット	溝埋没 量産性×	熱変形:大 接合時間:長	適用可能な 材料が限定
接合断面 (溝あり)			

1.3.2 本論文の目的

本研究では、難接着性の高分子材料である COP と POM の VUV 光による表面活性化を基盤とする、接合技術開発を実施した。本研究の目的は、VUV 光の各高分子材料の接合性向上で担う役割を明らかにし、VUV 接合の化学的・物理的なメカニズム解明にある。

1.3.3 論文の構成

第 1 章では、各種表面処理手法と高分子材料とその用途に関する、学術的、工学的背景について述べる。

第 2 章では、酸素分子の存在下で VUV 光を照射することによって、ヒドロキシ基やカルボキシ基などの酸素含有極性官能基から構成される親水性表面に COP の表面を改質した結果を示す。COP 表面の VUV 光活性化による改質効果を各照射時間において詳細に調査した。従来は、ホットプレス機を用いて熱圧着をしていたが、本研究では室温環境での COP フィルムの VUV 光活性化接合の可能性を検討し、照射時間を最適化した。

第 3 章では、VUV 光による光活性化接合技術の難接着性高分子材料である POM への適用可能性を検討した。接合試験により、融点以下の接合温度で POM を直接接合でき、その接合強度は実用的な値であることを実証した。併せて、POM の光活性化接合における、照射時間や接合条件の最適条件の選定を実施した。また、照射面の水滴接触角や X

線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS), フーリエ変換赤外分光法(Fourier Transform Infrared Spectroscopy: FTIR)による化学分析により, POM 分子のオキシエチレンユニットにおいて酸化分解が起こり, ヒドロキシ基が導入されることが示された.

第 4 章では, 照射面と接合断面をレーザー顕微鏡と原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscopy: AFM)によって観察し, VUV 光照射が表面形状や物理的な特性に与える影響について調査した. これらの調査結果から, VUV 光照射による化学的な改質効果に加え, 材料表面の物理的特性の変化が接合性に与える影響について考察し, 接合メカニズムの検討を実施した.

第 5 章では本研究を総括する.

1.4 参考文献

- [1] D. Li, P. Cheng, A.W. Neumann, Contact angle measurement by axisymmetric drop shape analysis (ADSA), *Adv. Colloid Interface Sci.* 39 (1992) 347–382. [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(92\)80065-6](https://doi.org/10.1016/0001-8686(92)80065-6).
- [2] D. Li, A.W. Neumann, Contact angles on hydrophobic solid surfaces and their interpretation, *J. Colloid Interface Sci.* 148 (1992) 190–200. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(92\)90127-8](https://doi.org/10.1016/0021-9797(92)90127-8).
- [3] 杉村博之, ドライブプロセスによる表面処理・薄膜形成の基礎, コロナ社, 2013.
- [4] 小川俊夫, プラスチックの表面処理と接着, 共立出版, 2016.
- [5] J.M. Strobel, M. Strobel, C.S. Lyons, C. Dunatov, S.J. Perron, Aging of air-corona-treated polypropylene film, *J. Adhes. Sci. Technol.* 5 (1991) 119–130. <https://doi.org/10.1163/156856191X00080>.
- [6] I. Sutherland, R.P. Popat, D.M. Brewis, R. Calder, Corona discharge treatment of polyolefins, *J. Adhes.* 46 (1994) 79–88. <https://doi.org/10.1080/00218469408026651>.
- [7] H. Schonhorn, R.H. Hansen, Surface treatment of polymers for adhesive bonding, *J. Appl. Polym.*

- Sci. 11 (1967) 1461–1474. <https://doi.org/10.1002/app.1967.070110809>.
- [8] H. Yasuda, H.C. Marsh, E.S. Brandt, C.N. Reilley, Esca Study of Polymer Surfaces Treated By Plasma., *J Polym Sci Polym Chem Ed.* 15 (1977) 991–1019.
<https://doi.org/10.1002/pol.1977.170150420>.
- [9] E.M. Liston, Plasma treatment for improved bonding: A review, *J. Adhes.* 30 (1989) 199–218.
<https://doi.org/10.1080/00218468908048206>.
- [10] N. Encinas, B. Díaz-Benito, J. Abenojar, M.A. Martínez, Extreme durability of wettability changes on polyolefin surfaces by atmospheric pressure plasma torch, *Surf. Coatings Technol.* 205 (2010) 396–402. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.06.069>.
- [11] M. Strobel, M.C. Branch, M. Ulsh, R.S. Kapaun, S. Kirk, C.S. Lyons, Flame surface modification of polypropylene film, *J. Adhes. Sci. Technol.* 10 (1996) 515–539.
<https://doi.org/10.1163/156856196X00562>.
- [12] 鈴木靖昭, 異種材料接着・接合の機構と応用技術, *日本接着学会誌.* 54 (2018) 169–186.
- [13] Y. Ohkubo, K. Ishihara, M. Shibahara, A. Nagatani, K. Honda, K. Endo, K. Yamamura, Drastic Improvement in Adhesion Property of Polytetrafluoroethylene (PTFE) via Heat-Assisted Plasma Treatment Using a Heater, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-09901-y>.
- [14] Y. Ohkubo, Y. Kodama, M. Nishino, T. Oshita, T. Uehara, K. Endo, K. Yamamura, Open-air-type Ar + H₂O plasma treatment of polytetrafluoroethylene for improving Ag/PTFE adhesion strength: Application to highly adhesive Ag direct wiring patterns, *Jpn. J. Appl. Phys.* 59 (2020) 077004. <https://doi.org/10.35848/1347-4065/ab9cd7>.
- [15] 小川俊夫, プラスチック表面処理, *日本接着学会誌* Vol.3. 38 (2002) 295–305.
- [16] 岩根和良, 常圧プラズマによる表面処理技術, *日本接着学会誌.* 42 (2006) 519.
- [17] Y. KODAMA, Y. OHKUBO, T. OSHITA, Y. NAKANO, T. UEHARA, T. AOYAMA, K. ENDO, K. YAMAMURA, Surface Modification of Fluoropolymer Using Open-Air Plasma

- Treatment at Atmospheric Pressure with Ar, Ar+O₂, and Ar+H₂ for Application in HighAdhesion Metal Wiring Patterns, *J. Surf. Finish. Soc. Japan*. 69 (2018) 155–162.
<https://doi.org/10.4139/sfj.69.155>.
- [18] S. Guimond, M.R. Wertheimer, Surface degradation and hydrophobic recovery of polyolefins treated by air corona and nitrogen atmospheric pressure glow discharge, *J. Appl. Polym. Sci.* 94 (2004) 1291–1303. <https://doi.org/10.1002/app.21134>.
- [19] Y. Tanaka, E.C.Y. Inn, K. Watanabe, Absorption coefficients of gases in the vacuum ultraviolet. Part IV. Ozone, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 1026–1030. <https://doi.org/10.1063/1.1698638>.
- [20] H. Sugimura, Vacuum Ultra-Violet Processing under Atmospheric Pressure: Surface Modification of Synthetic Resins, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.* 63 (2012) 751–758.
- [21] H. Sugimura, A. Nakamura, H. Nagata, Y.J. Kim, T. Ichii, K. Murase, Activation of Cyclo-Olefin Polymer Surface for the Promotion of Palladium Adsorption Based on the Oxygen-Amplified Vacuum Ultra-Violet Process, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.* 64 (2013) 662–668.
<https://doi.org/https://doi.org/10.4139/sfj.64.662>.
- [22] 安田武夫, エンジニアリングプラスチック活用ガイド, 日刊工業新聞, 1991.
- [23] J. Brandrug, E. H. Immergut, E.A. Grulke, *Polymer Handbook*, 1999.
- [24] 塩見友雄, No Title, 繊維学会誌. 63 (2007) 406.
- [25] 小澤美奈子, 基礎高分子科学, 7th ed., 東京化学同人, 2011.
- [26] 川上雄資鶴田禎二, 高分子設計, 日刊工業新聞社. (1992) 192.
- [27] 谷邦造, 村橋俊介井本稔, 合成高分子, 朝倉書店. (1983) 210.
- [28] 古川淳二, 高分子合成, 化学同人. (1986) 104.
- [29] 武夫三枝, アルデヒドの重合, 有機合成化学. 19 (1961) 254–260.
- [30] Y. Taniguchi, Y.J. Kim, M. Hagioi, Y. Taguchi, H. Sugimura, Photo-Activation Bonding of Cyclo-Olefin Polymer Plates: Evaluation of the Bonding Strength and Application to Micro-

- Fluidic Chips, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.* 65 (2015) 234–239. <https://doi.org/10.4139/sfj.65.234>.
- [31] Y.J. Kim, Y. Taniguchi, K. Murase, Y. Taguchi, H. Sugimura, Vacuum ultraviolet-induced surface modification of cyclo-olefin polymer substrates for photochemical activation bonding, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 3648–3654. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.10.009>.
- [32] S. Horiuchi, H. Hakukawa, Y. Jong Kim, H. Nagata, H. Sugimura, Study of the adhesion and interface of the low-temperature bonding of vacuum ultraviolet-irradiated cyclo-olefin polymer using electron microscopy, *Polym. J.* 48 (2016) 473–479. <https://doi.org/10.1038/pj.2016.3>.
- [33] Y.-J. Kim, H. Sugimura, Effects of irradiation atmosphere on vacuum ultraviolet-induced surface modification of cyclo-olefin polymer substrates, *Appl. Phys. Express.* 12 (2019) 101002. <https://doi.org/10.7567/1882-0786/ab3e8c>.

Chapter 2 VUV 光を用いた COP の室温光活性化接合

2.1 序論

デバイス部品の基盤生産技術として、接着技術の重要性が高まっている。コロナ放電処理[1-3]や大気圧プラズマ処理[4-6]などによって、高分子材料の表面を改質し、接着性や濡れ性を向上させる研究が盛んに行われている。しかし、マイクロ流体デバイスのように、接合時の寸法変化や変形を、 μm レベルで最小限に抑えなければならない製品開発においては、現在の接合技術には課題がある。このような製品には、中空部分の変形を抑えるため、低温でかつ接着剤を使用しない接合技術が必要とされている。これまでに、いくつかの低温接合技術が開発されている。例えば、ポリメチルメタクリレート(Poly Methyl Methacrylate: PMMA)の板材を、接合面に紫外線を照射して低温で溶着した例がある[7]。最近では、真空紫外(Vacuum Ultra Violet: VUV)光を用いた表面活性化接合が注目されている[8-15]。VUV光は、波長が200 nm以下の光と定義され、大気中の酸素分子を解離して原子状酸素を生成する[16-18]。これらの活性酸素種は、有機物に対して強い酸化力を持ち、表面に酸素含有官能基を導入する。VUV光照射により、シクロオレフィンポリマー(Cyclo Olefin Polymer: COP)(Figure 2.1)表面の濡れ性や接着性が向上することが報告されている[19]。大気圧プラズマ処理は、ナノレベルの凹凸を形成するだけでなく、表面エネルギーを増加させるため、親水性を向上させる[6]。一方で、VUV光照射では、COPの表面がより滑らかになることが報告されている[19]。使用したCOPのガラス転移温度($\sim 140^\circ\text{C}$)よりも低い 110°C で、実用的な接合強度でCOPプレートを直接接合することが可能となった[20]。この改質方法は、COP以外にPMMA[7,21-24]、ポリカーボネート(Polycarbonate: PC)[25]、ポリジメチルシロキサン(Polydimethylsiloxane: PDMS)[13]にも応用されている。この低温で接着剤を使わない接合技術は、接合プロセスにおけるマイクロ/ナノ構造の変形を抑えることに有効である。しかし、これらの接合技術には、加熱工程が必要である。室温接合(Room temperature bonding: RTB)は、熱変形を抑制し、熱膨張係数が異なる材料を直接接合するた

めに特に重要である。また、室温接着が実現すれば、生体材料などの耐熱性の低い化学物質をマイクロ流路内部に封入することも可能になる。

本研究では、室温接着を実現するために、COPフィルムのVUV照射条件を最適化した。空气中に置いたCOPフィルムに、中心波長172 nmのVUV光を照射し、大気中の酸素分子のVUV励起により発生した活性酸素種で表面を酸化した。その後、酸化したCOPフィルムの照射面同士が接触するように重ね合わせ、プレス機を用いて室温で圧着した。X線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)、フーリエ変換赤外分光法(Fourier Transform Infrared Spectroscopy: FTIR)、水滴接触角、接合強度測定のための引張試験、接合破面の原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscopy: AFM)観察から得られた結果をもとに、照射時間が接合性に与える影響について検討した。

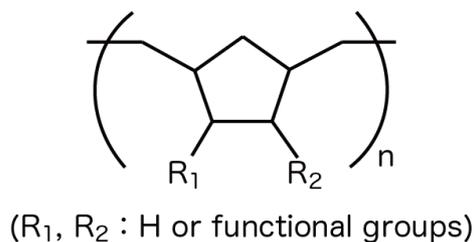


Figure 2.1. Chemical structure of COP. n is the number of repeating segments

2.2 試験方法

Xe エキシマランプ(UER20-172, $\lambda = 172$ nm, 照度:10 mW/cm², ウシオ電機製)を用いて、COP フィルム(ゼオノアフィルム-ZF14, 膜厚:188 μ m, 日本ゼオン製)に大気中で VUV 照射した。ランプ窓外面と試料表面の距離を 5mm に固定し、照射時間は 8 分までの各時間に設定した。表面の化学的特性を、接触角計(DM500, 協和界面科学製)と XPS, 全反射測定 (Attenuated Total Reflection: ATR)-FTIR により分析した。水滴接触角は、同一サンプル表面における 3 回の異なる測定の平均値である。XPS プロファイルは ESCA-3400(Kratos

Analytical 製)で Mg K α X 線源を用いて、放出電流 10 mA、加速電圧 10 kV で測定した。結合エネルギーは、炭化水素(CHx)の C1s プロファイルの最大ピークの位置が 285.0 eV となるようチャージアップ補正した。

FTIR スペクトルは、ATR 法により Excalibur FTS-3000(Digilab 製)と Ge ATR プリズム (Harrick Scientific Products 製)を用いて取得した。Figure 2.2 は接合試験の実験手順を示している。一組の COP フィルムに VUV 光を照射した直後に、VUV 照射面同士が接触するように重ね合わせ、室温で 4 MPa の圧力をかけて 10 分間圧着した。COP フィルムのサイズは 10 mm \times 10 mm と 10 mm \times 30 mm と設定し、照射後すぐに照射面同士が接触するように重ね合わせ、接合を実施した。接合圧力は 4 MPa。接合時間は 10 分と設定した。引張試験機(オートグラフ AGS-X 50N, 島津製作所製)を用いて、90 度剥離試験を行い、接合強度を測定した。チャック間距離は 15 mm、引張速度は 15 mm min⁻¹ と設定し、各試験条件において、3 回試験を実施し、その平均値を求めた。剥離試験後、裏面 Al コートシリコンカンチレバー(SI-DF-40, 日立ハイテク株式会社製)を用いた AFM(MFP-3D, Oxford Instruments 製)により破面の形状を評価した。

COP フィルムのガラス転移点には、示差走査熱量計(Differential Scanning Calorimetry: DSC; Thermo plus EVO2 DSC8231, リガク製)を用いた。COP のサンプルの重量は 8 mg とした。室温から 5 $^{\circ}$ C min⁻¹ で 200 $^{\circ}$ C まで昇温し、DSC トレースを得た。その後、室温まで冷却し、再び 200 $^{\circ}$ C で 5 $^{\circ}$ C min⁻¹ で昇温した。この 2 回目のスキャンが参照スキャンとなる。

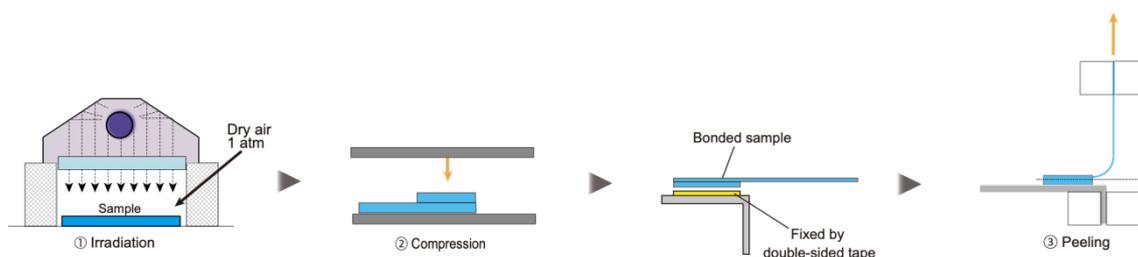


Figure 2.2. Schematic illustrations of the experimental procedure of the bonding test.

2.3 結果と考察

2.3.1 VUV 照射した COP 表面の水滴接触角測定

Figure 2.3は、VUV照射したCOP表面の水滴接触角測定結果を示している。炭化水素のみで構成されているVUV照射前のCOPは、疎水性の表面特性を有しており、水滴接触角は93.4°であった。照射時間が長くなるにつれて、水滴接触角は徐々に減少し、照射時間8分においては、水滴接触角は13.6°となった。この結果は、VUV光照射によって、COPの表面に酸素原子を含む親水性の極性官能基が形成されたことを示唆している[26–28]。

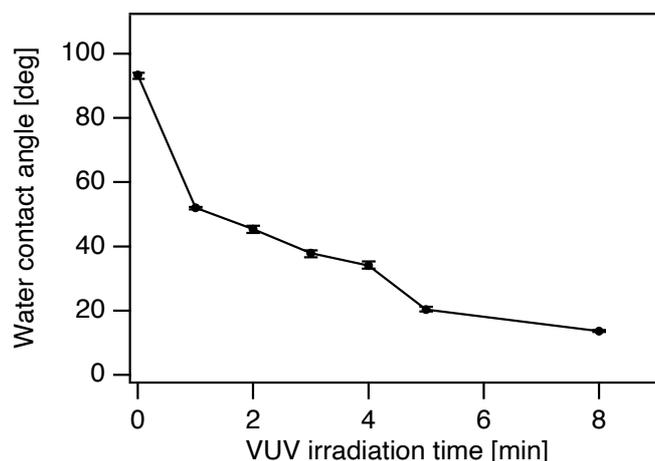


Figure 2.3. Changes in water contact angles of the COP surface with irradiation time of VUV-light at 5-mm irradiation distance.

2.3.2 照射面の XPS 分析

XPS を用いて、各試料の化学結合状態を調べた。Figure 2.4 では、VUV 照射前後における COP 表面の C1s と O1s の XPS プロファイルを示している。C1s ピークは、285.0(C-H), 286.5(C-O), 288.0(C=O), 289.5 eV(COO)の 4 つの主要成分に分離した[19,29]。VUV 照射後には、O1s のプロファイルにも変化が確認された。O1s のピークは、532.4 eV(C=O

または C-O)と 533.8 eV(O=C-O-H または O=C-O-C)の 2 つのピークに分離した[19,29]. これらの XPS 分析結果から, VUV 光照射後の COP 表面には極性官能基が出現していることがわかる. Figure 2.5 は, O1s と C1s のプロファイルの強度から算出した O1s/C1s 原子比を示している. VUV 光の照射時間が長くなるにつれて, 試料表面上の酸素量が増加した.

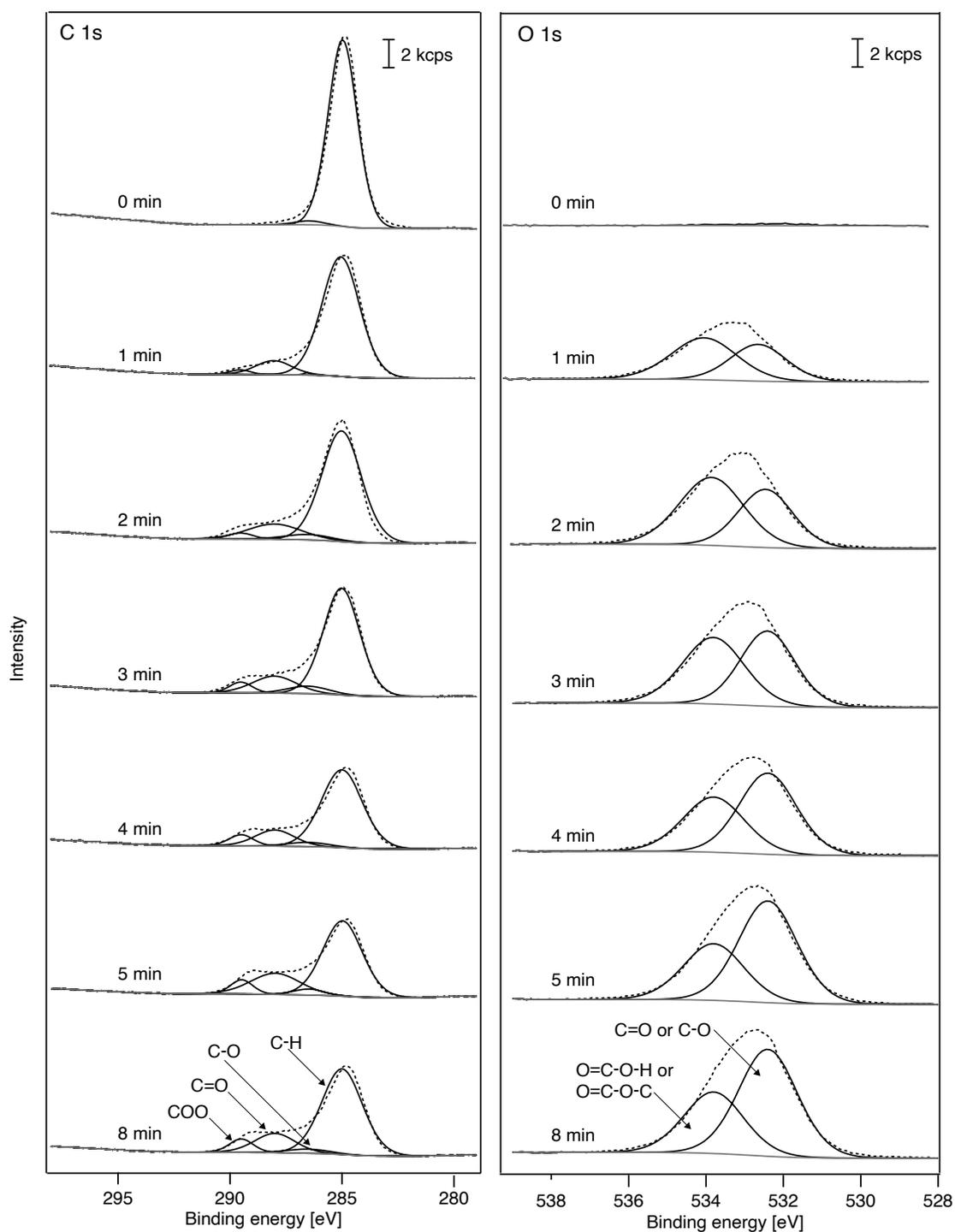


Figure 2.4. Deconvoluted C1s and O1s XPS profiles obtained from COP surfaces before and after VUV irradiation at a distance of 5 mm for 1–8 min.

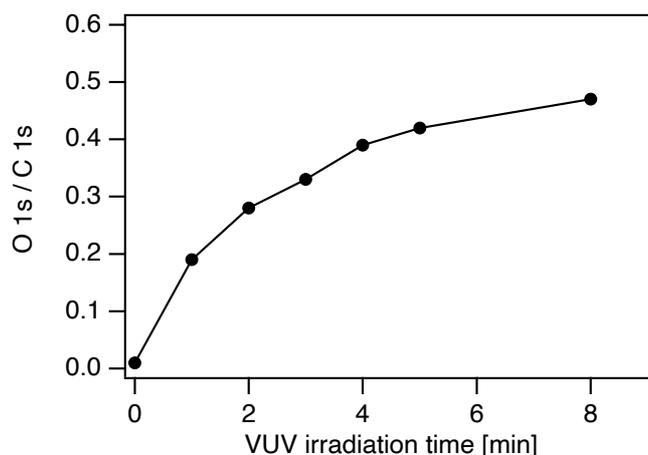


Figure 2.5. Changes of O1s/C1s atomic ratio obtained from XPS

2.3.3 ATR-FTIR による照射面の化学組成の分析

Figure 2.6 は、VUV 照射前後の COP 表面の ATR-FTIR スペクトルを示している。VUV 光を照射すると、O-H および C=O の伸縮モード由来の新たな吸収バンドが現れる[19]。約 3450 cm^{-1} を中心とした $3750\sim 3050\text{ cm}^{-1}$ に位置する幅広いバンドは O-H 伸縮に由来する。 $1897\sim 1519\text{ cm}^{-1}$ のカルボニル由来の振動バンドは、VUV 照射時間が長くなるほど、ピーク強度が顕著に高くなった[18,19]。照射前のサンプルを除き、カルボニルバンドのピークを含まないスペクトルはなく、その強度は VUV 照射時間の増加とともに増加している。これらの結果から、COP の酸化反応が起きていることがわかった[30]。各 VUV 照射時間において、C-H バンドと C=O バンドの面積比を算出した結果を、Figure 2.7 に示す。照射時間が長くなるほど、 $[\text{C}=\text{O}]/[\text{C}-\text{H}]$ の面積比が大きく増加している。これは、VUV 光により発生した活性酸素種による酸化によって、COP 表面で酸化反応が起きたためである[26–28]。また、酸素含有部位(O-H および C=O)の総量は、8 分まで増加しており、水滴接触角および XPS の測定結果の傾向と一致した。

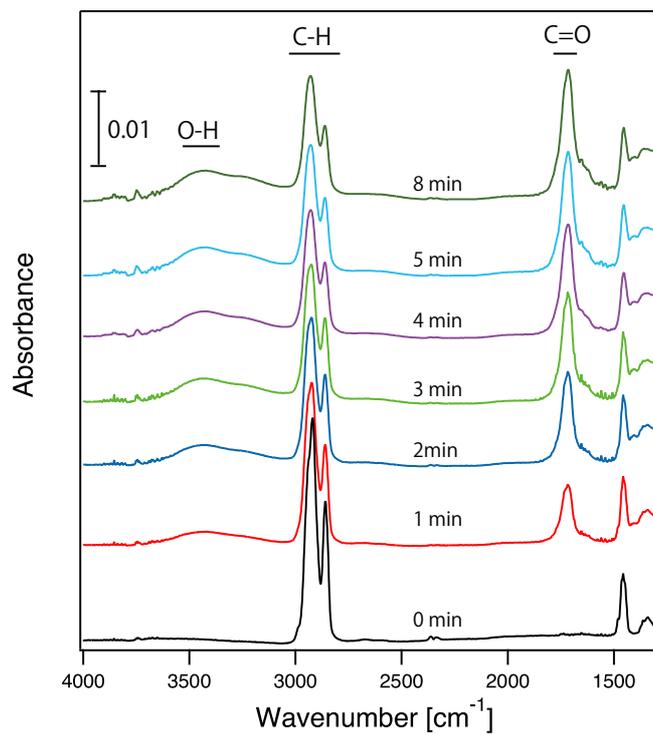


Figure 2.6. ATR-FTIR spectra of neat and VUV-irradiated COP surfaces at an irradiation distance of 5 mm.

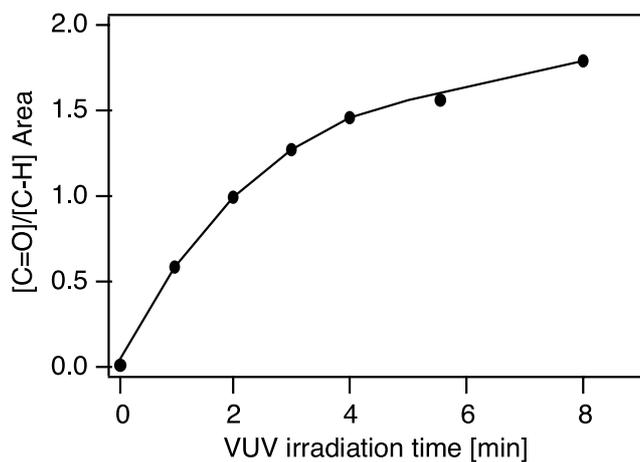


Figure 2.7. Area ratio of carbonyl band and hydrocarbon band area, as a function of VUV-irradiation time.

2.3.4 照射面の表面形状観察

VUV 光の各照射時間における COP 表面を、AFM によって観察した。表面形態像とそのラインプロファイルを、Figure 2.8 に示す。Figure 2.9 には、表面形態像から得た高さヒストグラムを示す。10 mm × 30 mm に切り出した COP 試料表面の半分を、アルミ箔で覆った状態で VUV 光を照射した。観察像の左側がアルミ箔で覆ったマスク部であり、右側が照射部となる。表面形態像とヒストグラムから照射時間 1 分と 4 分では、マスク部と比較して照射部の方がそれぞれ 3.8 nm と 3.6 nm 高くなっている。照射によって、試料表面の改質層の膜厚が増加している。前節で述べたように、COP 表面を VUV 照射すると、酸素分子の VUV 励起によって発生する活性酸素によって、COP 分子が酸化され、酸素含有極性官能基(ヒドロキシ基やカルボキシ基)が形成される。VUV 照射初期では表面の極性官能基濃度・酸化層深さがともに増加しながら、表面酸化層が形成されていく。この結果、COP に酸素が挿入されることで体積増加し、その結果膜厚が増加すると考えられる[26]。一方で、照射時間 8 分では、照射部がマスク部の高さよりも 5.9 nm 低く、VUV 照射によって材料表層がエッチングされている。これは照射時間が一定以上になると COP の酸化が進む膜厚増加が止まり、光エッチングに転じるためであると考えられる[26,30]。

COP 表面に形成された酸化層に VUV 光が照射されると、酸化 COP 分子の化学結合が切断される。切断された断片が、低分子量の場合はそのまま揮発し、残された断片も活性酸素と反応し、さらに低分子量化する。結合切断と再酸化が繰り返されながらエッチングが進行する。表面改質層の成長速度は、酸素分子・活性酸素種が酸化層を拡散する速度に依存するため、酸化層厚さが増加するにつれて、その成長速度は遅くなると予想される。したがって、VUV 照射の初期の段階では、エッチング速度よりも改質層成長速度が速く、内部へと改質層が成長するが、ある時点で改質層成長速度とエッチング速度が平衡し、それ以降は改質層の厚みはほぼ一定で推移すると考えられる[26]。その結果、表面状態が一

定のまま COP 表層のエッチングが進行し、VUV 照射時間を延ばしても、親水性や表面化学組成に大きな変化がなくなる。

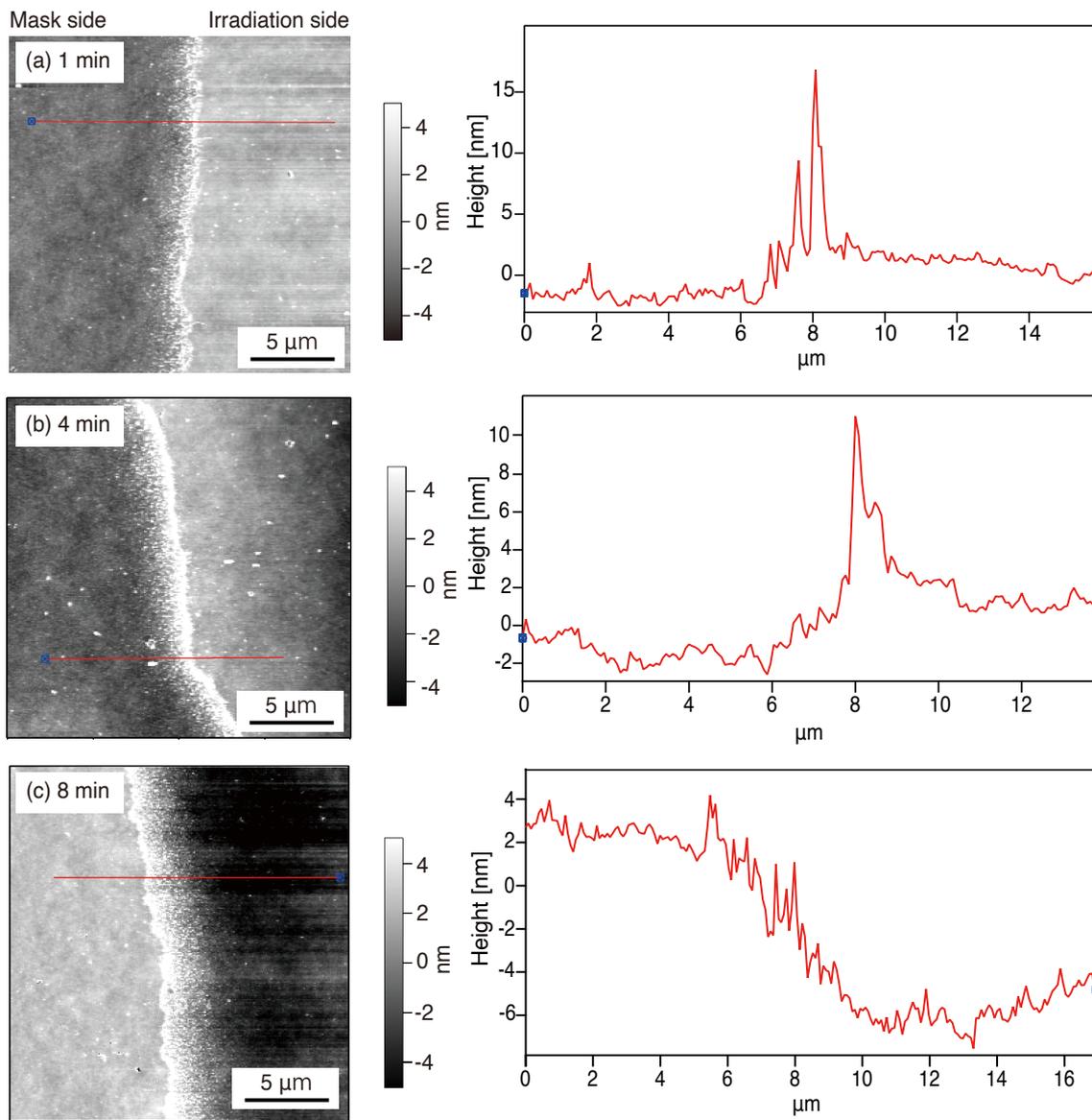


Figure 2.8. AFM topography images and cross-section profiles of mask side and irradiation side at irradiation time of (a) 1 min and (b) 4 min, (c) 8 min.

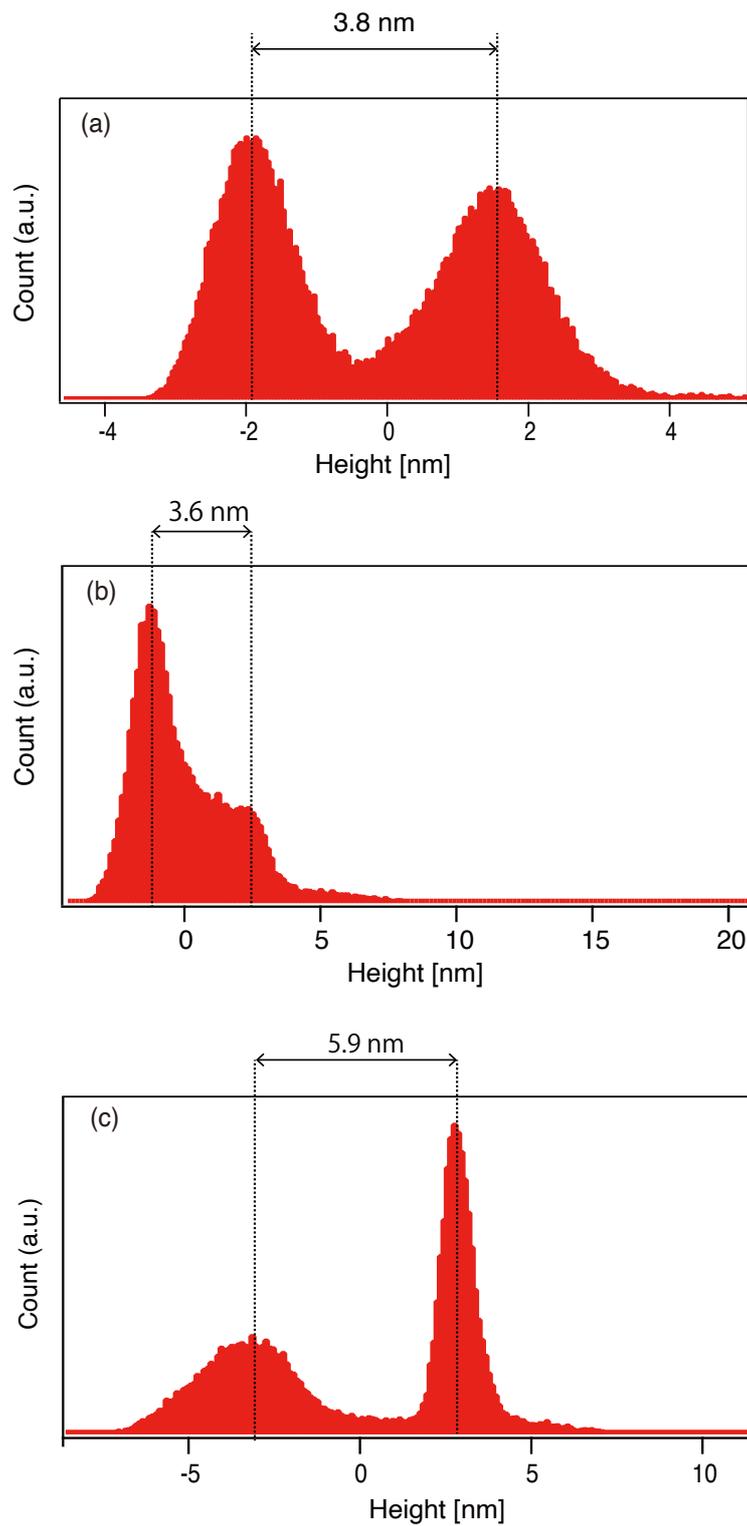


Figure 2.9. AFM height histograms of mask side and irradiation side at irradiation time of (a) 1 min and (b) 4 min, (c) 8 min.

2.3.5 DSCによるCOPのガラス転移温度測定

Figure 2.10 は、COP の DSC 測定結果を示す。ファーストスキャンでは、COP 試料のガラス転移温度は 135.5 °C であった。一回目の昇温後、30 °C になるまで冷却し、その後、セカンドスキャンを行った。セカンドスキャンでは、134.6 °C のガラス転移温度を示した。同一サンプルの 1 回目と 2 回目のスキャンでは、ガラス転移温度に有意な差がないことが明らかになった。この結果から、本研究で使用する COP フィルムのガラス転移温度は 135.1 °C であり、室温と比べ十分に高く、室温で直接接合を行った場合に、顕著な熱変形は起こらないことが示された。

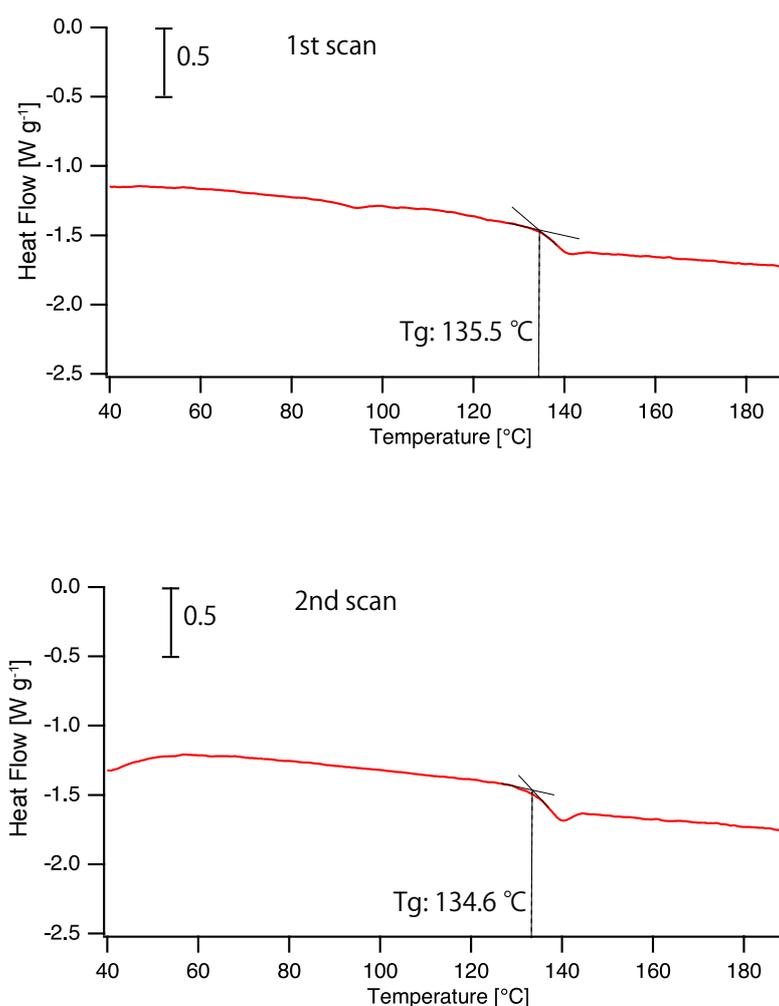


Figure 2.10. DSC thermograms of COP at first and second heating for glass transition temperature.

2.3.6 COP の光活性化接合と破面観察

Figure 2.11 には、90 度剥離試験によって取得した各照射時間における接合強度を示す。照射時間が 1 分以下の場合には、接合することができなかった。一方で、照射時間 4 分までは、照射時間が長くなるほど接合強度が増加し、照射時間 4 分において接合強度は最大となった。しかし、照射時間 5 分以上では、接合強度は低下した。

Figure 2.12(a)は、VUV 照射前の COP サンプル表面の AFM 像で、COP の表面の RMS 粗さは 0.7 nm であった。Figure 2.12(b)は、4 分間の VUV 処理を行った COP 接合サンプルの剥離試験後の破面の AFM 像である。粗さは COP 表面よりも明らかに大きく、ナノスケールのフィブリルが多数観察された。この結果は、接合界面ではなく、改質層で凝集破壊が起きたことを示しており、接合強度が十分に高いことを示す。Figure 2.13 に示すような凝集破壊は、接合界面ではなく、材料表層で破断が起きる破壊形態を指し、一般的に、接合強度が十分に高い場合に発生する[32,33]。

接合強度が向上する理由は、Figure 2.14 に示すように、VUV 照射により COP 表面に極性官能基が形成されたからである。この極性官能基を介した水素結合が接合界面で形成されることで、接合性が向上する[20]。加えて、ヒドロキシ基同士の脱水縮合反応や、ヒドロキシ基とホルミル基のヘミアセタール反応が接合界面で発生し、共有結合が形成された可能性もある。Figure 2.12(c)は、8 分間の VUV 処理で接着した COP サンプルの剥離試験後の破面の AFM 画像である。この場合においても、多数のナノスケールのフィブリルが観察された。それに加え、表面にはストライプ状のクラックも観察された。COP の表面は、VUV 照射時間が長くなるにつれて滑らかになることが報告されている[19]。一方で、大気圧プラズマ処理を行った場合、ポリオレフィンの表面粗さが大きくなることも報告されている[6]。また、コロナ放電処理や大気圧プラズマ処理によるポリオレフィン

の接着性の向上も報告されているが[2,5], 室温接合に関する報告は現時点ではない. 一般的に, 接合面が滑らかになれば, 有効接触面積が増え, 接合強度が向上するはずである. しかし, 実際には 8 分間の照射後に接着強度が低下した. この結果は, 過剰な VUV 光の照射により, 低分子量化が起こり, 強度劣化した COP からなる脆化層が材料表層に形成される[20,31]. 剥離試験時に曲げ応力が加わったことで, 強度劣化した脆化層にクラックが発生したと考えられる. この材料表層の強度劣化により, 凝集破壊時の接合強度は低下する.

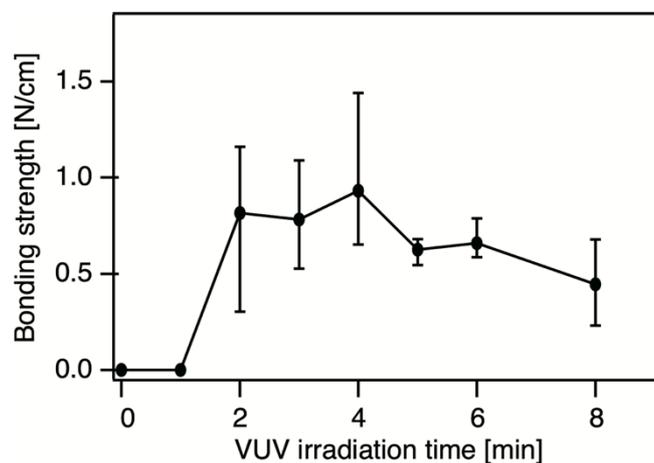


Figure 2.11. Bonding strengths at each VUV-irradiation time. The VUV-irradiation of these samples was conducted in air at an irradiation distance of 5 mm.

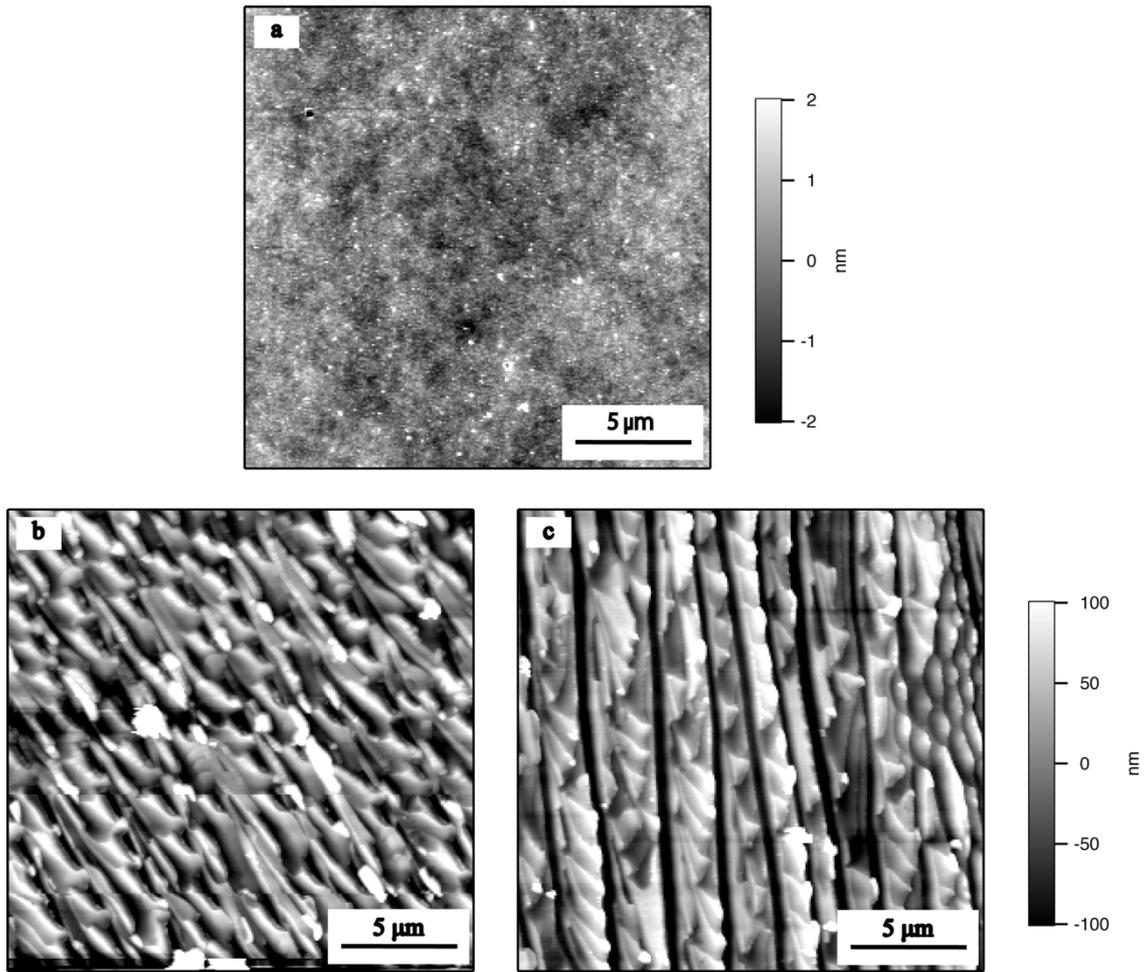


Figure 2.12. AFM topography images of COP surface (a) before irradiation. Bonding fracture surface at irradiation times of (b) 4 min and (c) 8 min.

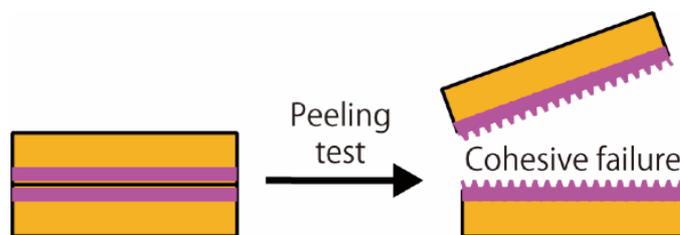


Figure 2.13. Schematic illustrations of cohesive failure

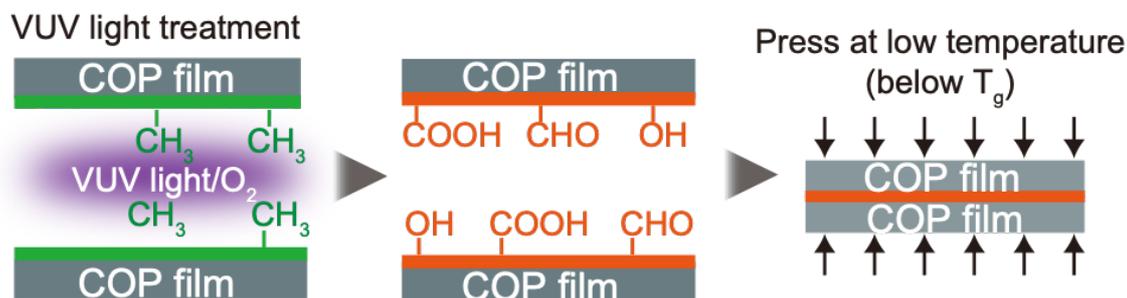


Figure 2.14. Schematic illustrations of Modification effect of material surface layer

2.4 結論

COP フィルムの表面は VUV 光照射により光活性化され、室温での接合に成功した。各照射時間における水滴接触角と XPS の測定結果と ATR-FTIR の分析結果より求めた [C=O]/[C-H]比から、照射時間を長くするほど、接合界面で水素結合を形成する極性官能基が増加することを確認した。また、接合界面での脱水縮合反応やヘミアセタール反応による形成される共有結合が、接合性を向上させる可能性もある。一方で、照射時間 4 分で最大の接合強度が得られ、照射時間が長くなると接合強度が低下する傾向が確認された。剥離試験後の破面の観察結果から、VUV 光を 4 分照射した場合、破面にはナノフィブリルが多く観察され、それ以上の長時間の照射ではクラックが確認された。照射時間が長くなると、低分子量化による材料表層の強度劣化が起こるため、VUV 光活性化室温接合には、適切な照射時間の選択が必要である。

2.5 参考文献

- [1] J.M. Strobel, M. Strobel, C.S. Lyons, C. Dunatov, S.J. Perron, Aging of air-corona-treated polypropylene film, *J. Adhes. Sci. Technol.* 5 (1991) 119–130.
<https://doi.org/10.1163/156856191X00080>.
- [2] I. Sutherland, R.P. Popat, D.M. Brewis, R. Calder, Corona discharge treatment of polyolefins,

- J. Adhes. 46 (1994) 79–88. <https://doi.org/10.1080/00218469408026651>.
- [3] H. Schonhorn, R.H. Hansen, Surface treatment of polymers for adhesive bonding, J. Appl. Polym. Sci. 11 (1967) 1461–1474. <https://doi.org/10.1002/app.1967.070110809>.
- [4] H. Yasuda, H.C. Marsh, E.S. Brandt, C.N. Reilley, Esca Study of Polymer Surfaces Treated By Plasma., J Polym Sci Polym Chem Ed. 15 (1977) 991–1019. <https://doi.org/10.1002/pol.1977.170150420>.
- [5] E.M. Liston, Plasma treatment for improved bonding: A review, J. Adhes. 30 (1989) 199–218. <https://doi.org/10.1080/00218468908048206>.
- [6] N. Encinas, B. Díaz-Benito, J. Abenojar, M.A. Martínez, Extreme durability of wettability changes on polyolefin surfaces by atmospheric pressure plasma torch, Surf. Coatings Technol. 205 (2010) 396–402. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.06.069>.
- [7] R. Truckenmüller, P. Henzi, D. Herrmann, V. Saile, W.K. Schomburg, Bonding of polymer microstructures by UV irradiation and welding at low temperatures, Microsyst. Technol. 10 (2003) 265–267. <https://doi.org/10.1109/DTIP.2003.1287049>.
- [8] M. Yamazaki, Industrialization and application development of cyclo-olefin polymer, J. Mol. Catal. A Chem. 213 (2004) 81–87. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2003.10.058>.
- [9] W. Fu, B. Ma, H. Kuwae, S. Shoji, J. Mizuno, Low-temperature poly(oxymethylene) direct bonding via self-assembled monolayer, Jpn. J. Appl. Phys. 57 (2018) 02BB01-1. <https://doi.org/10.7567/JJAP.57.02BB01>.
- [10] H. Shinohara, J. Mizuno, S. Shoji, Studies on low-temperature direct bonding of VUV, VUV/O₃ and O₂ plasma pretreated cyclo-olefin polymer, Sensors Actuators, A Phys. 165 (2011) 124–131. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2010.04.006>.
- [11] C.W. Tsao, L. Hromada, J. Liu, P. Kumar, D.L. DeVoe, Low temperature bonding of PMMA and COC microfluidic substrates using UV/ozone surface treatment, Lab Chip. 7 (2007) 499–

505. <https://doi.org/10.1039/b618901f>.
- [12] A. Hollander, M.R. Wertheimer, Vacuum-Ultraviolet-Induced Oxidation of Polyethylene I. Introduction, *Macromolecules*. 27 (1994) 2893–2895.
- [13] Y. Hashimoto, T. Yamamoto, Solid state direct bonding of polymers by vacuum ultraviolet light below 160 nm, *Appl. Surf. Sci.* 419 (2017) 319–327.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.032>.
- [14] W. Fu, A. Shigetou, S. Shoji, J. Mizuno, Low-temperature direct heterogeneous bonding of polyether ether ketone and platinum, *Mater. Sci. Eng. C*. 79 (2017) 860–865.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.05.058>.
- [15] U. Kogelschatz, H. Esrom, J.Y. Zhang, I.W. Boyd, High-intensity sources of incoherent UV and VUV excimer radiation for low-temperature materials processing, *Appl. Surf. Sci.* 168 (2000) 29–36. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(00\)00571-7](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(00)00571-7).
- [16] Y. Tanaka, E.C.Y. Inn, K. Watanabe, Absorption coefficients of gases in the vacuum ultraviolet. Part IV. Ozone, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 1026–1030.
<https://doi.org/10.1063/1.1698638>.
- [17] G. Heit, A. Neuner, P.Y. Saugy, A.M. Braun, Vacuum-UV (172 nm) actinometry. The quantum yield of the photolysis of water, *J. Phys. Chem. A*. 102 (1998) 5551–5561.
<https://doi.org/10.1021/jp980130i>.
- [18] R.P. Roland, M. Bolle, R.W. Anderson, Low temperature photochemical vapor deposition of SiO₂ using 172 nm Xe^{2*} excimer lamp radiation with three oxidant chemistries: O₂, H₂O/O₂, and H₂O₂, *Chem. Mater.* 13 (2001) 2493–2500. <https://doi.org/10.1021/cm0007095>.
- [19] Y.J. Kim, Y. Taniguchi, K. Murase, Y. Taguchi, H. Sugimura, Vacuum ultraviolet-induced surface modification of cyclo-olefin polymer substrates for photochemical activation bonding, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 3648–3654. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.10.009>.

- [20] S. Horiuchi, H. Hakukawa, Y. Jong Kim, H. Nagata, H. Sugimura, Study of the adhesion and interface of the low-temperature bonding of vacuum ultraviolet-irradiated cyclo-olefin polymer using electron microscopy, *Polym. J.* 48 (2016) 473–479. <https://doi.org/10.1038/pj.2016.3>.
- [21] H. Shinohara, T. Kasahara, S. Shoji, J. Mizuno, Studies on low-temperature direct bonding of VUV/O₃-, VUV- and O₂plasma-pre-treated poly-methylmethacrylate, *J. Micromechanics Microengineering.* 21 (2011) 085028. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/21/8/085028>.
- [22] F.E. Truica-Marasescu, M.R. Wertheimer, Vacuum Ultraviolet Photolysis of Hydrocarbon Polymers, *Macromol. Chem. Phys.* 206 (2005) 744–757. <https://doi.org/10.1002/macp.200400510>.
- [23] A. Hozumi, T. Masuda, K. Hayashi, H. Sugimura, Spatially Defined Surface Modification of Poly (methyl methacrylate) Using 172 nm Vacuum Ultraviolet Light, *Langmuir.* 18 (2002) 9022–9027. <https://doi.org/10.1021/la020478b>.
- [24] J.Y. Zhang, H. Esrom, U. Kogelschatz, G. Emig, Modification of polymers with UV excimer radiation from lasers and lamps, *J. Adhes. Sci. Technol.* 8 (1994) 1179–1210. <https://doi.org/10.1163/156856194X01022>.
- [25] M. Charbonnier, M. Romand, Polymer pretreatments for enhanced adhesion of metals deposited by the electroless process, *Int. J. Adhes. Adhes.* 23 (2003) 277–285. [https://doi.org/10.1016/S0143-7496\(03\)00045-9](https://doi.org/10.1016/S0143-7496(03)00045-9).
- [26] H. Sugimura, A. Nakamura, H. Nagata, Y.J. Kim, T. Ichii, K. Murase, Activation of Cyclo-Olefine Polymer Surface for the Promotion of Palladium Adsorption Based on the Oxygen-Amplified Vacuum Ultra-Violet Process, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.* 64 (2013) 662–668. <https://doi.org/https://doi.org/10.4139/sfj.64.662>.
- [27] H. Sugimura, Vacuum Ultra-Violet Processing under Atmospheric Pressure: Surface Modification of Synthetic Resins, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.* 63 (2012) 751–758.

- [28] Y. Taniguchi, Y.J. Kim, M. Hagioi, Y. Taguchi, H. Sugimura, Photo-Activation Bonding of Cyclo-Olefin Polymer Plates: Evaluation of the Bonding Strength and Application to Micro-Fluidic Chips, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.* 65 (2015) 234–239. <https://doi.org/10.4139/sfj.65.234>.
- [29] H. Sugimura, N. Miki, A. Nakamura, T. Ichii, Reductive Nucleation of Palladium Nanoparticles on a Cycloolefin Polymer Surface Oxidized with Active Oxygen Species Generated by Vacuum Ultraviolet Excitation, *Chem. Lett.* 43 (2014) 1557–1559. <https://doi.org/10.1246/cl.140594>.
- [30] H. Sugimura, Ultra-Violet and Vacuum Ultra-Violet Excitation Reactions for Polymer Surface Modification Hiroyuki, *J. Surf. Finish. Soc. Japan.* 69 (2018) 58–64.
- [31] 堀内伸, 電子顕微鏡による接着メカニズムの解明, *日本接着学会誌.* 52 (2016) 2016.
- [32] F.L. Barcia, B.G. Soares, E. Sampaio, Adhesive properties of epoxy resin modified by end-functionalized liquid polybutadiene, *J. Appl. Polym. Sci.* 93 (2004) 2370–2378. <https://doi.org/10.1002/app.20739>.
- [33] X. Zhang, Y. Zhang, Q. Zhou, X. Zhang, S. Guo, Symmetrical “sandwich” Polybutadiene Film with High-Frequency Low Dielectric Constants, Ultralow Dielectric Loss, and High Adhesive Strength, *Ind. Eng. Chem. Res.* 59 (2020) 1142–1150. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b05676>.

Chapter 3 VUV 光照射 POM の接合性評価と表面化学分析

3.1 序論

高分子は金属、セラミックと並ぶ重要な材料であり、優れた加工性などから多くの製品で使われている。高分子材料の接合技術は、各種製品の作製に重要であり、接着剤や熱融着を用いることが一般的であった。しかし、これらの接合技術には、寸法精度や生産性に弱点が残されており、新たな接合技術開発が求められていた。そこで、真空紫外(Vacuum Ultra Violet: VUV)接合技術に注目した。これまでの研究から、融点・ガラス転移温度以下の温度で、接着剤を用いない直接接合が短時間で達成可能であることが見出された[1]。一方で、以下の問題点が残されていた。

- ・ガラス転移温度以下とは言え、接合時にある程度の加熱が必要であり、熱膨張・収縮による応力集中で接合界面での破壊が生じやすい。
- ・VUV 接合が適用可能な高分子材料が限られている。

VUV 接合は、これまでの一般的な高分子材料の接合方法と比較して、接合時間が 10 分以下と短く、融点以下の温度で接合できるため、熱変形が小さい。工業製品の接合工程で用いられることが多いエポキシ接着剤は、熱硬化に時間を要することや人体に有害なガスを放出することから、作業者に対する負荷が大きいという課題がある。本研究により、VUV 接合の適用可能な高分子材料の拡大と接合メカニズムを明らかにすることにより、実製品の製造工程の改良や、これまでの接合方法が抱える課題の解決が可能となる。

これまでの VUV 接合は、ガラス転移温度以下での加熱接合であった。VUV 光照射したシクロオレフィンポリマー(Cyclo Olefin Polymer: COP)表面の化学状態や直接接合強度を詳細に解析し、室温直接接合が可能であることを見出した[2]。さらに、接合強度を 90 度剥離試験にて測定したところ、照射時間には適正值が存在し、一定以上の長時間照射では、COP 表面の親水性は高まるものの接合強度は減少することを見出した。長時間照射では、接合界面で水素結合や共有結合を形成する極性官能基が COP 表面に増加するものの、破

面ではストライプ状のクラック発生が観測され、材料の特に接合層での強度劣化が示唆された。

非晶性高分子の COP が VUV 室温接合可能であったことから、次に結晶性高分子のポリオキシメチレン(Polyoxymethylene: POM)[3]について接合性を評価した。POM は、炭素-酸素単結合がオキシメチレン基(-OCH₂-)の形で繰り返される分子構造を持つエンジニアリングプラスチックである[4]。POM にはホモポリマーとコポリマーがあり、コポリマーでは分子鎖中に(CH₂)_n-O ユニットを有している[5]。機械的強度や耐熱性が高く、吸水性が低いなどの優れた特性を有しており、ギヤやボールベアリング、歯科インプラントなどに広く用いられている[6-10]。しかし、POM は難接着性であるため[11]、POM の用途を拡大するためには、その表面改質と接着性向上が技術的な課題となっている。

本研究では、POM プレートの光活性化接合を実現するための接合条件最適化を検討した。大気中に置かれた POM プレートに、中心波長 172 nm の VUV 光を照射し、大気中の酸素分子の励起により発生した活性酸素で表面を酸化した。次に、POM プレートの VUV 照射面同士が接触するように重ね合わせ、融点(165 °C)以下の温度で加圧し、接合した。接合サンプルの接合強度は、引張せん断試験で評価した。また、VUV 照射前後の POM プレート表面を X 線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)とフーリエ変換赤外分光法(Fourier Transform Infrared Spectroscopy: FTIR)で分析した。これらの結果をもとに、接合強度を高める化学的要因について考察した。

3.2 試験方法

POM コポリマープレート(SHT-POM Nat, 厚さ 1 mm)は、東レプラスチック精工から購入した。POM の融点測定には、示差走査熱量計(Differential Scanning Calorimetry: DSC; Thermo plus EVO2 DSC8231, リガク製)を用いた。POM のサンプルの重量は 8 mg とした。室温から 5 °C min⁻¹で 200 °Cまで昇温し、DSC トレースを得た。その後、室温まで冷却し、

再び $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで昇温した。このセカンドスキャンが、参照スキャンとなる。

VUV 光源には、Xe エキシマランプ(ウシオ電機, UER20-172, 中心波長 172 nm , 光強度 10 mW cm^{-2})を用いた。Figure 3.1 に示すように、乾燥空气中で VUV 照射し、ランプ窓外面から試料表面までの距離は 5 mm に設定した。VUV 光は酸素分子に吸収されて減衰し、 5 mm の照射距離で光強度約 30%にまで低下する[12]。照射時間は 0 分から 120 分の範囲で設定した。一組の POM プレート($10\text{ mm} \times 50\text{ mm}$)に VUV 光を照射した直後に、VUV 照射面同士が接触するように重ね合わせ、圧着した。接合圧力は 2, 4, 8 MPa, 接合温度は 100, 120, 140 $^{\circ}\text{C}$ に設定し、各接合条件で 10 分間圧着した。また、接合時間が接合強度に与える影響を調べるため、接合温度は 100, 120, 140 $^{\circ}\text{C}$ の各条件において、接合時間を 1 分から 20 分の範囲で変更した。接合圧力は、4 MPa と設定した。接合面積は $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ である。

接合強度は、引張試験機(島津製作所, オートグラフ AGS-X 1kNX)を用いて、チャック間距離 35 mm , 引張速度 15 mm min^{-1} で測定した(Figure 3.2)。同一接合条件で、3 回以上の試験を行い、接合強度の標準偏差をエラーバーで示した。VUV 照射前後の POM 表面の化学変化は、XPS および全反射測定(Attenuated Total Reflection: ATR)-FTIR によって評価した。XPS スペクトルは、ESCA-3400(Kratos Analytical)で Mg $K\alpha$ X 線源を用いて、エミッション電流 10 mA , 加速電圧 10 kV で測定した。測定データは、C1s プロファイルの最大ピーク (-CH₂-O-)の位置が 287.9 eV となるようチャージアップ補正した。FTIR スペクトルは、ATR 法により Excalibur FTS-3000(Digilab)と Ge ATR プリズム(Harrick Scientific Products)を用いて測定した。

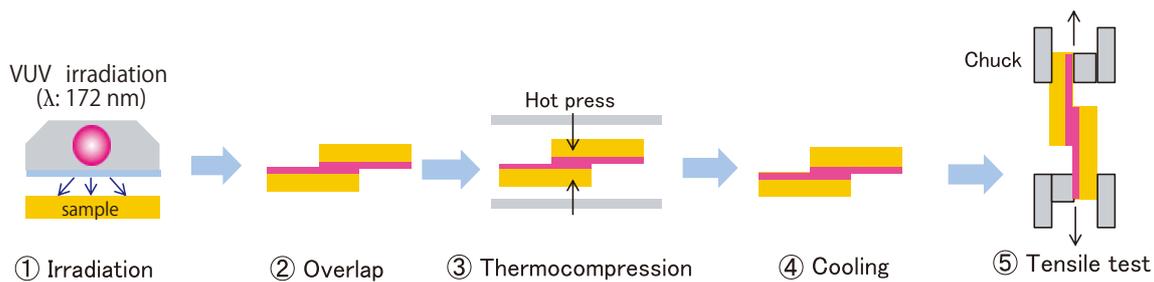


Figure 3.1. Schematic illustrations to describe the experiment procedure

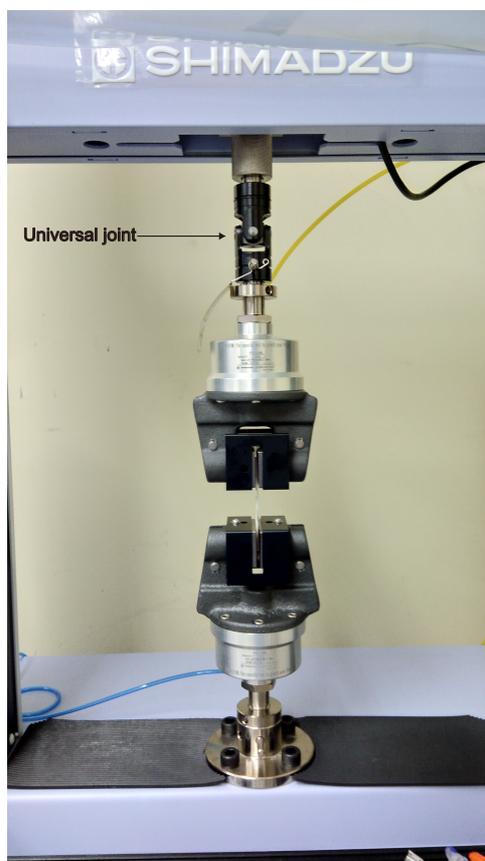


Figure 3.2. Chuck for tensile test with universal joint

3.3 結果と考察

3.3.1 DSC による POM の融点測定

Figure 3.3 は、POM の DSC 測定結果を示している。ファーストスキャンでは、POM サンプルの融点 T_m は $157.8\text{ }^\circ\text{C}$ であった。融解熱量については、 -170.1 J g^{-1} であった。 $30\text{ }^\circ\text{C}$ まで

自然放冷を行った後に行ったセカンドスキャンでは、158.6 °Cに融点を示し、融解熱量は-172.0 J g⁻¹であった。この結果から、同一サンプルの1回目の加熱スキャンと2回目の加熱スキャンの融点 T_mと融解熱量には、明らかに大きな差がないことが確認された。したがって、接合温度が140 °C以下の場合には、顕著な熱変形は生じないことがわかった。

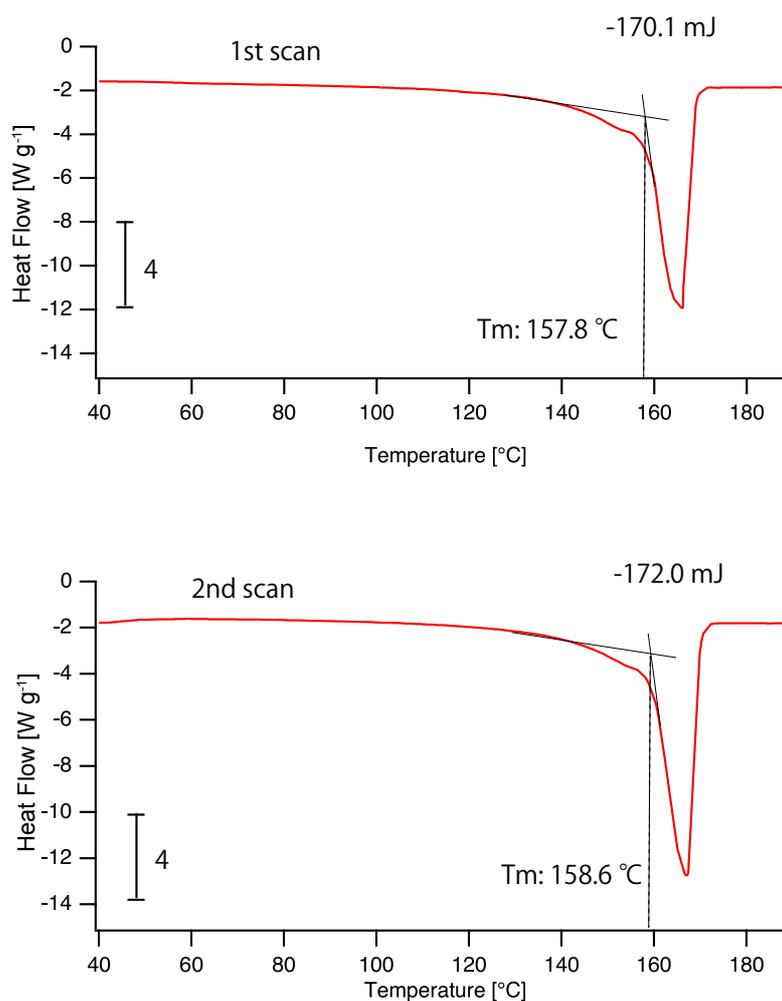


Figure 3.3. DSC Thermogram of POM at first and second heating for melting temperature

3.3.2 POM の光活性化接合

Figure 3.4 は、各照射時間における接合強度と破壊形態を示す。POM 板を、接合温度 140 °C、接合圧力 4 MPa で 10 分間圧着した。各照射条件で 5 点のデータを取得し、接合

強度の平均値と標準偏差を算出した。照射時間 60 分で接合強度が最も高くなった。このときの接着強度は 1.4 MPa であった。この結果から、VUV 光照射によって POM プレート
の表面を融点以下で直接接合できることがわかった。この接合強度は、シリコーン接着剤
とほぼ同等である[13]。熱硬化性接着剤では、通常、接着剤の熱硬化に時間を要するが、
VUV 光照射を適切に行うことで、10 分という短い接合時間で POM を直接接合するこ
とができる。照射時間 20 分までにおいては、照射時間の増加に伴い接合強度が向上した。
照射時間が 20 分から 60 分の間においては、接着強度の顕著な増加は確認されなかった。
照射時間が 60 分を超えると接合強度は低下したが、そのばらつきは小さくなった。この
原因としては、接着層にボイドが存在することに関連していると考えられる[14]。照射時
間を長くすることにより、接合界面における改質層同士の密着性が向上すれば、接合強度
のばらつきは小さくなる。しかし、過剰な照射により材料の強度劣化が起こると、接合性
は維持されていたとしても、接合層の靱性が低下し、破断強度が低くなる[2,15]。接合破
面の観察結果から、照射時間が 10 分以上になると、界面破壊よりも接合層で凝集破壊が
発生することが示された。一般的に、凝集破壊は接合強度が十分に高い場合に発生する破
壊形態である[16,17]。照射時間が 80 分以上になると、破壊形態は凝集破壊であるが、接
合強度が低下することから、過剰な照射による材料の強度劣化が起きた可能性がある
[15,18]。

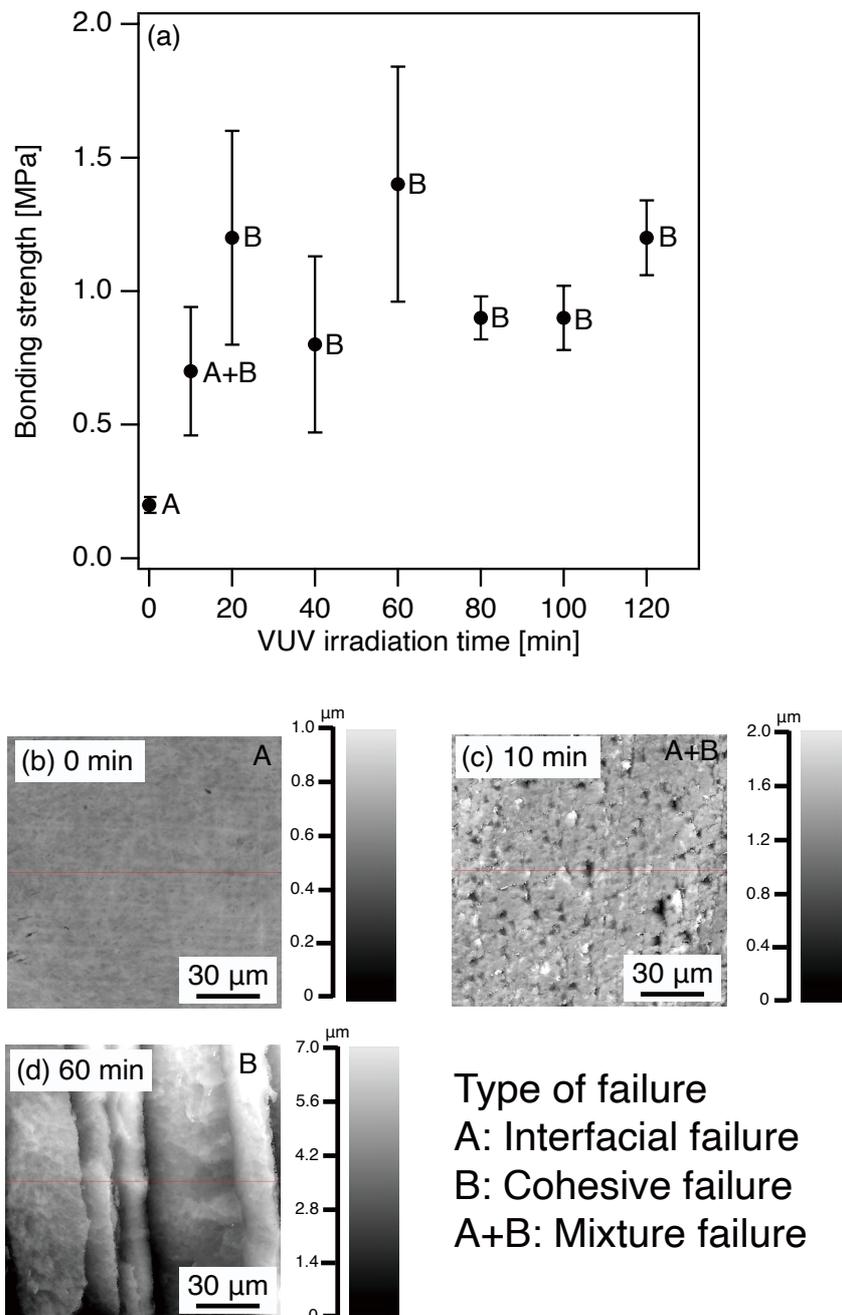


Figure 3.4. (a) Bonding strengths and types of failure at each VUV-irradiation time. The VUV-irradiation for these samples were conducted in air at irradiation distance of 5 mm. Laser microscope topography images of fracture surface (b) no irradiation. Fracture surface at irradiation times of (c) 10 min and (d) 60 min.

3.3.3 接合温度と接合圧力が接合強度に与える影響

Figure 3.5 に、各接合温度における接合圧力と接合強度の関係を示す。Figure 3.6 には、各接合条件における応力ひずみ曲線を示す。試験数は各試験条件で 3 回とし、接合強度の平均値と標準偏差を算出した。接合温度 100 °C の場合、接合圧力 4 MPa 以下では接合できなかった。8 MPa で 3 回試験を行い、そのうちの 1 回において接合強度を測定することができたが、それ以外の 2 回の試験においては試験片を万能試験機にチャックする段階で、接合サンプルに剥離が発生した。接合温度 120 °C では、接合圧力 2 MPa では 3 回中 2 回、4 MPa では 1 回、チャック時に剥離が生じた。接合圧力が 8 MPa では、チャック時における剥離は生じず、接合強度の平均値は 0.38 MPa となった。接合温度 140 °C では、全ての接合圧力条件においてチャック時の剥離は発生せず、接合圧力 8 MPa では、接合強度の平均値は 0.85 MPa となった。また、接合圧力が高くなるほど、接合強度が高くなる傾向が確認された。

Figure 3.7 には、各条件におけるレーザー顕微鏡による接合破面観察結果を示す。接合温度が 100 °C の場合には、全ての接合圧力条件において、破壊形態は界面剥離であった。接合温度が 120 °C の場合には、接合圧力が 2 MPa では界面剥離、4 MPa と 8 MPa では界面剥離と凝集破壊の混合破壊となった。接合温度が 140 °C の場合、接合圧力が 2 MPa の場合には界面剥離と凝集破壊の混合破壊、4 MPa 以上では凝集破壊となった。接合温度と接合圧力を高くすることにより、接合強度は増加し、破壊形態も界面剥離から凝集破壊へと変化した。

接合破面のラインプロファイルから、接合圧力が 2 MPa で、接合温度 100 °C と 120 °C の場合の接合破面を比較した場合、120 °C の方がクラックの深さが深くなっていることが確認された。破壊形態は同じ界面剥離ではあるが、クラックの形状が異なることから、接合時の加熱温度によって表面形状が変化したことが考えられる。

実験に使用した POM プレートは押出成形により作製しており、完全な平坦なプレー

トではなく、微小な反りがある。反った2枚のPOMプレートを接触させた場合、部分的にしか実質的な接触が得られないが、圧力をかけてプレート同士を押し付けることによって、プレートが変形し、有効接触面積が増加する。接合強度は有効接触面積に比例し、プレートの変形のしやすさに影響を受ける[19]。圧力が高いほどプレートの変形は大きく、接合温度が高いほど低圧力でもプレートは変形する。加えて、POMプレートの表面は平滑ではなく、成形時に発生する数百 nm レベルの表面粗さが存在する。凹凸のある面同士を接触させると、物理的な接触は双方の凸部の頂点に限定されるが、圧力をかけることによって、凸部の接触点から変形が始まる。凸部の先端がつぶれることにより、点接触から面接触となる。表面改質層では、POM高分子が低分子量化しており、バルク材の融点以下の温度でも凹凸構造が変形し、有効接触面積が増加すると考えられる[19]。この場合、接合圧力が大きく、接合温度が高いほど変形しやすく、結果として接合強度は増加する。

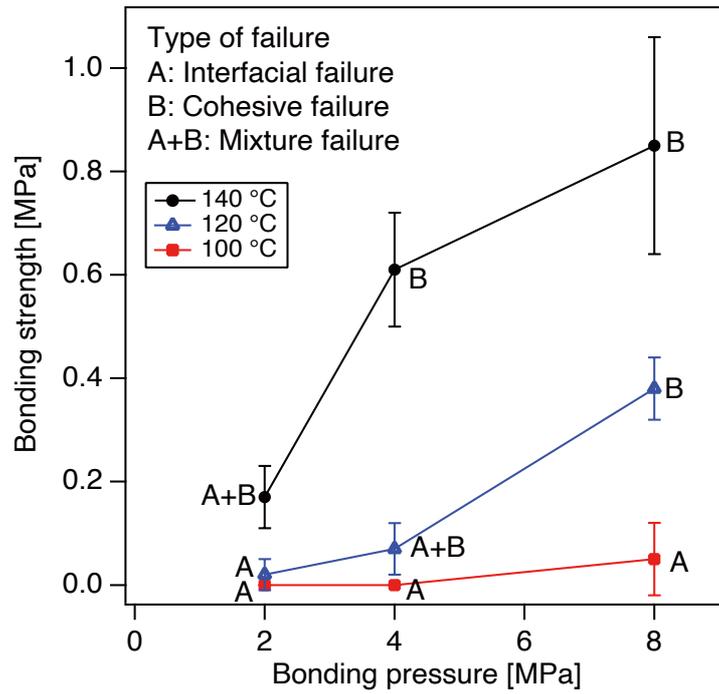


Figure 3.5. Bonding strengths and type of fracture failure at each bonding pressure and temperature.

The VUV-irradiation for these samples was conducted in dry air for 60 min at an irradiation distance of 5 mm.

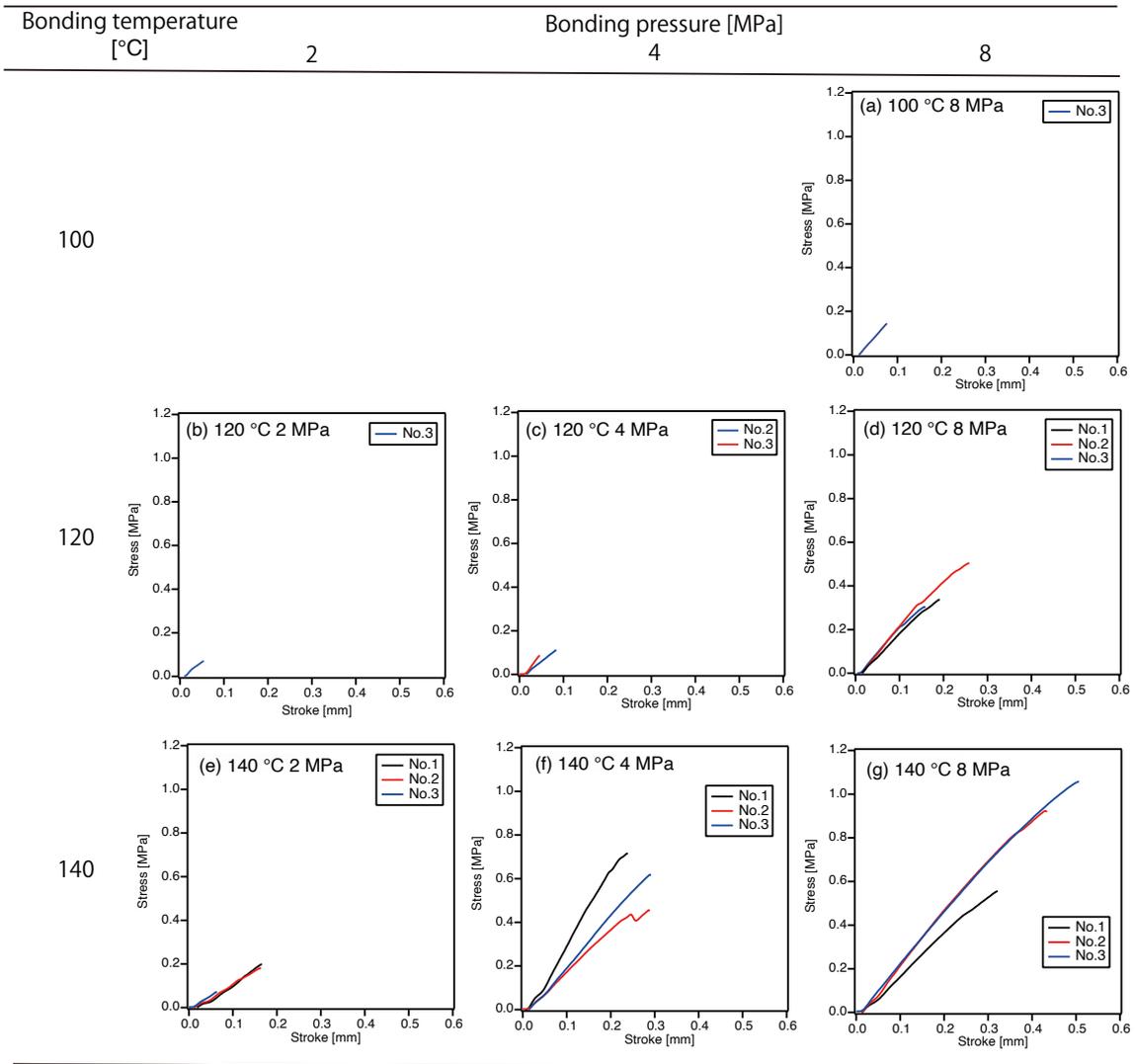


Figure 3.6. Strength-stroke curves of bonding test at bonding pressure of 2 MPa, 4 MPa, and 8 MPa and bonding temperature of 100 °C, 120 °C, and 140 °C. The irradiation time was set to 60 min.

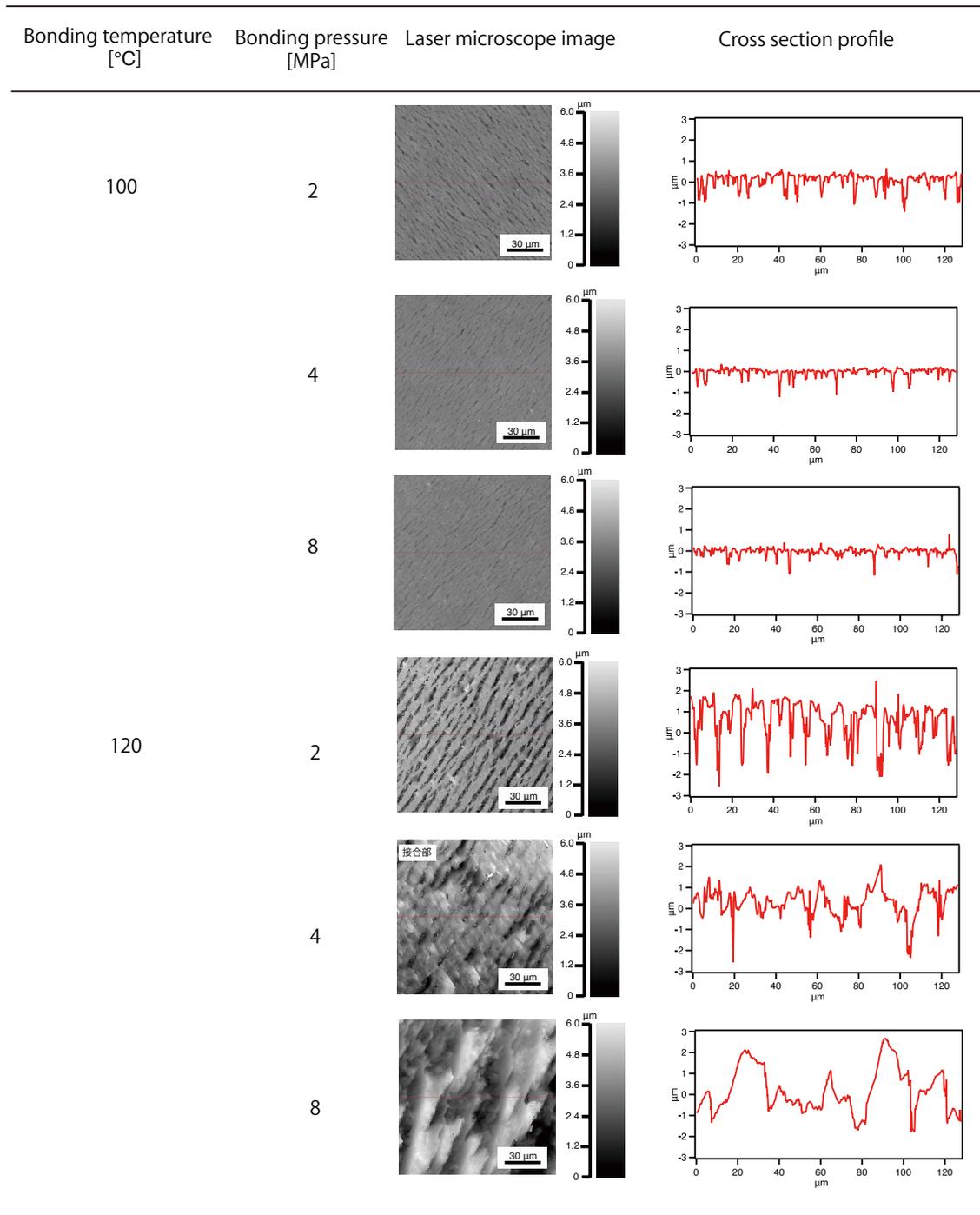


Figure 3.7. Laser microscope topography images and cross section profiles of POM fracture surface at bonding pressure of 2 MPa, 4 MPa, and 8 MPa and bonding temperature of 100 °C and 120 °C.

The irradiation time was set to 60 min.

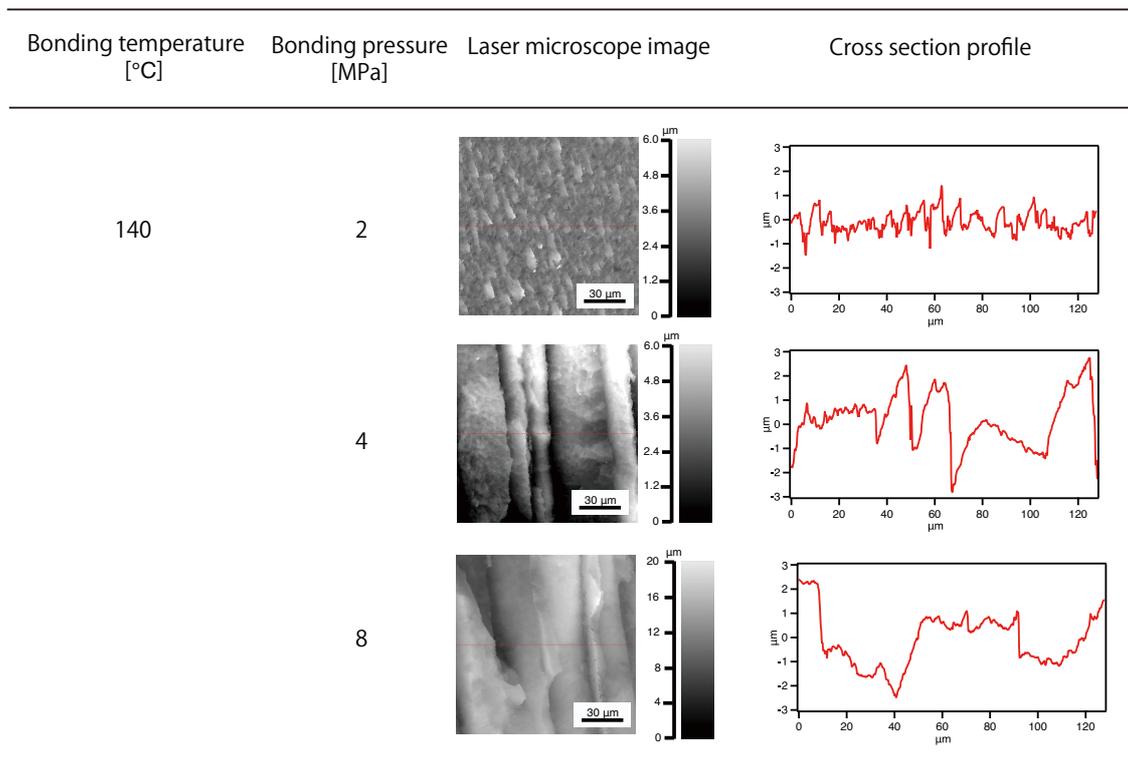


Figure 3.8. Laser microscope topography images and cross section profiles of POM fracture surface at bonding pressure of 2 MPa, 4 MPa, and 8 MPa and bonding temperature of 140 °C. The irradiation time was set to 60 min.

3.3.4 接合時間が接合強度に与える影響

各接合温度における、接合時間と接合強度の関係を検証した。照射時間 60 分、接合圧力 4 MPa と設定し、試験数は各試験条件で 3 回とした。Figure 3.8 には、各接合条件での接合強度、Figure 3.9 には応力ひずみ曲線を示している。接合温度を 100 °C と設定した場合、接合時間が 10 分以下では接合することができなかった。接合時間を 20 分とした場合には、3 回中 1 回接合強度を測定することができたが、他の 2 回においては、チャック時に剥離が発生した。接合温度を 120 °C と設定した場合には、接合時間 5 分において接合することができたが、接合時間を伸ばしても、接合強度の顕著な増加は確認され

なかった。接合温度が 140 °C の場合には、接合時間 10 分と 5 分を比較すると、5 分の方が接合強度は高く、接合時間 20 分の場合と同等であった。接合時間 5 分と 1 分を比較した場合、1 分の方が接合強度は低かった。以上の結果から、接合時間は 5 分まで短縮したとしても、接合強度の低下は起こらないことが示された。一般的な接着剤は熱硬化に時間を要するが[13]、接合時間 5 分はこの時間と比較しても十分に短い。Figure 3.10 には、接合温度 140 °C における、各接合時間で接合したサンプルの破面観察結果を示す。接合時間が増加したとしても、破壊形態の顕著な違いはなく、どの接合時間においても凝集破壊をしている。ラインプロファイルから、どの条件においても、接合破面の凹凸の大きさは約 10 μm の範囲内に収まった。凝集破壊が起きる理由は、VUV 照射によって低分子量化した改質層内部で、破断が発生しているためである[15,20]。

以上の結果から、接合温度 120 °C 以上においては、接合時間が 10 分から 5 分まで短縮したとしても、顕著な接合強度の低下はないことがわかった。また、本試験条件範囲においては、接合時間よりも接合温度が、接合強度向上に寄与することも明らかとなった。

本試験において、照射時間は 60 分としているが、照射時間をさらに短くするためには材料表面での VUV 光の光強度を高くする必要がある。空気中で照射を行う場合には、照射距離を短くすることで、VUV 光の減衰を抑え、光活性に要する時間を短くできる。本研究では、照射距離 5 mm と設定していたため、サンプル表面における光強度は約 30 % にまで減衰するが、照射距離を 1 mm に変更した場合には光強度は約 75 % となり、光活性に要する時間を短縮できる[21]。

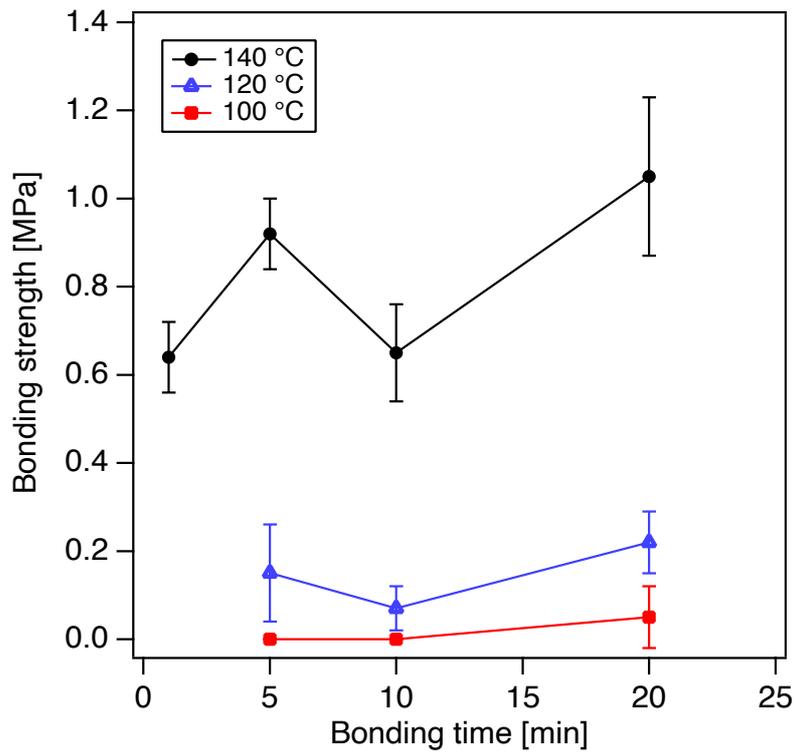


Figure 3.8. Bonding strengths at each bonding time and temperature. The VUV-irradiation for these samples was conducted in dry air for 60 min at an irradiation distance of 5 mm.

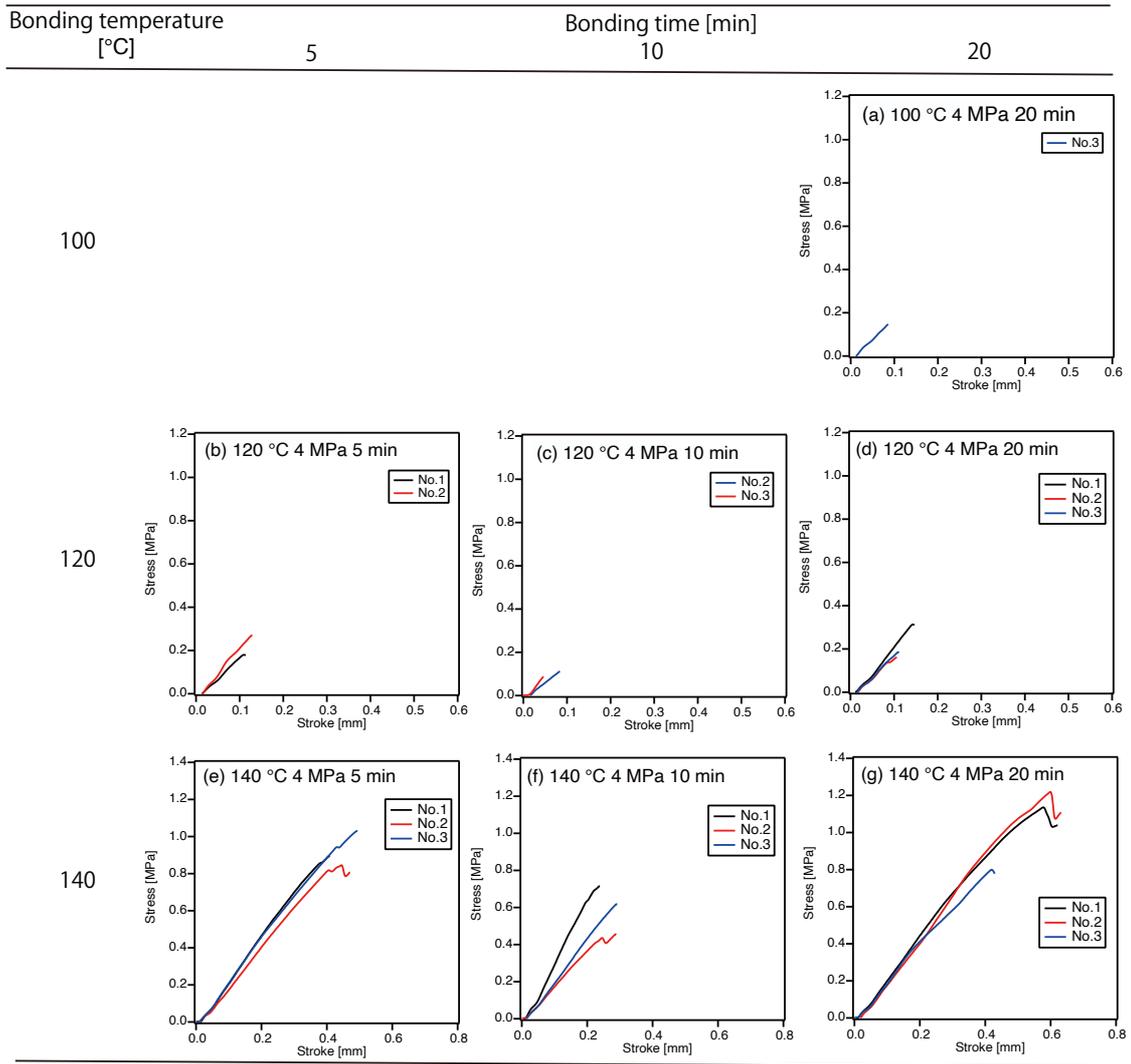


Figure 3.9. Strength-stroke curves of bonding test at bonding time of 5 min, 10 min, and 20 min and bonding temperature of 100 °C, 120 °C, and 140 °C. The irradiation time was set to 60 min.

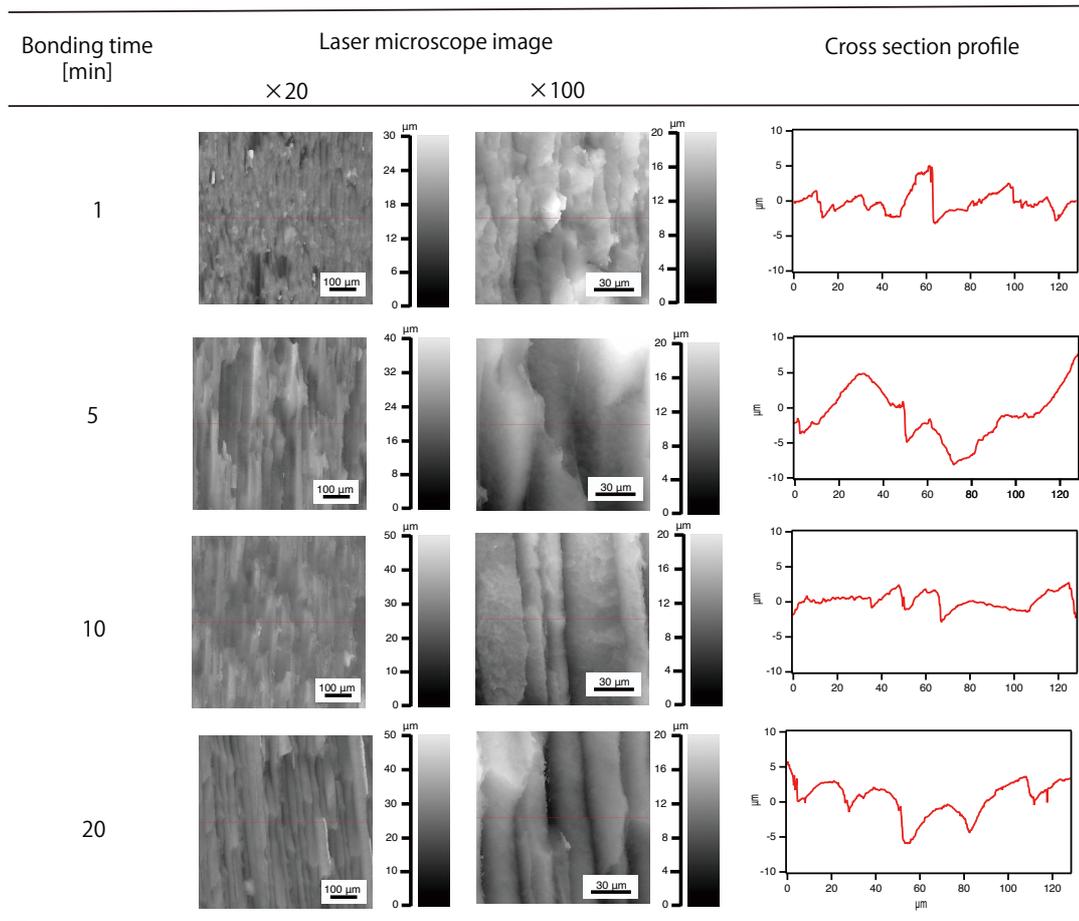


Figure 3.10. Laser microscope topography images and cross section profiles of POM fracture surface at bonding time of 1 min, 5 min, 10 min, and 20 min. The bonding temperature was set to 140 °C. The bonding pressure was set to 4 MPa.

3.3.5 VUV 照射面の水滴接触角測定

Table 3.1 と Figure 3.11 に、VUV 照射した POM 表面の各照射時間における水滴接触角測定結果を示す。同一サンプルにおいて 5 回測定を行い、その平均値を算出している。VUV 照射前の POM 表面の水滴接触角は 89.2°であり、疎水性を示した。照射を行った POM では、照射時間が長くなるにつれ、水滴接触角は徐々に低下した。この結果は、VUV 光照射によって、POM 表面に酸素を含む親水性官能基が形成されたことを示している [1,15,20,22-24]。照射時間が 20 分以上になると、水滴接触角はほぼ一定であった。これ

らの結果から、VUV 光照射によって、親水性を示した理由は、POM 表面に極性官能基が形成されたためであると考えられる。一方、照射時間 20 分以上の場合、改質層成長速度とエッチング速度が平衡し、それ以降は改質層の厚みはほぼ一定で推移したためである[24]。この場合、VUV 照射時間を延ばしても、表面状態が一定となり、親水性や表面化学組成に大きな変化がなくなる[12]。

Table 3.1. Water contact angle measurement results and average value

VUV irradiation time [min]	WCA [°]					Ave
	1	2	3	4	5	
0	90.3	89.7	89.4	91.2	85.6	89.2
0.25	78.8	82.5	78.0	78.0	76.0	78.7
0.5	72.8	77.3	69.4	76.8	77.9	74.8
1	71.3	70.6	71.7	71.0	71.8	71.3
4	57.2	58.1	57.6	57.6	59.9	58.1
7	51.0	50.7	49.1	48.8	50.0	49.9
10	53.8	54.2	54.2	53.8	56.0	54.4
20	45.3	44.8	45.6	43.7	45.1	44.9
40	43.2	43	42.1	43.8	40.7	42.6
60	35.6	35.1	35.7	35.5	35.6	35.5
80	45.0	45.9	44.9	43.8	44.5	44.8
100	43.0	44.2	41.5	43.4	43.5	43.1
120	43.1	45.4	43.8	43.5	43.8	43.9

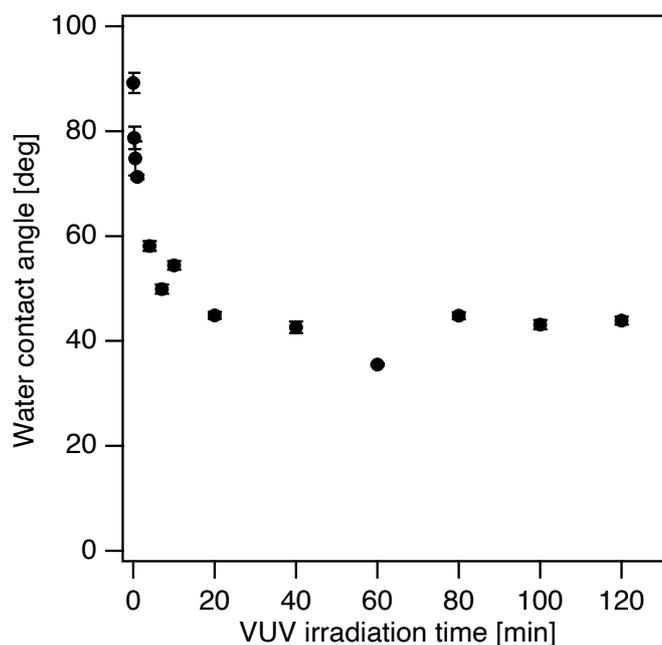


Figure 3.11. Changes in water contact angles of the POM surface with irradiation time of VUV-light at 5-mm irradiation distance.

3.3.6 照射面の XPS による化学結合状態の分析

各照射時間における C1s と O1s の XPS プロファイルを、Figure 3.12 に示す。照射前では、284.8 eV, 286.4 eV, 287.9 eV と 289.3 eV にピークが観察された。これらのピークは、それぞれ $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{C}$, $-\text{CH}_2-\text{O}-$ と $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ に由来するピークである[25–28]。ピーク面積から、照射前では約 10 % のオキシエチレンユニットが含まれている。 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 由来のピークに注目すると、照射時間 4 分でピーク強度が小さくなり、10 分以上ではピークが消えている。これは、VUV 照射による表面改質によって、オキシエチレンユニットが分解されたことを示す[25]。

各照射時間における O1s と C1s のプロファイルのピーク面積から求めた O/C 比を Figure 3.13 に示す。照射前の POM では、O/C 比は 0.87 であったが、照射時間 60 分では 0.95 となった。照射時間 10 分までは O/C 比は増加するが、それ以上照射時間を長くした場合には、O/C 比はほぼ一定であった。COP において、同様に VUV 照射を行った場

合には, 10 分間の照射で O/C 比が 0 から 0.6 に増加していることが報告されている[29].

この増加は POM と比較して大きく, COP と POM では VUV 光照射による表面改質効果が異なること.

POM 表面で起きていると推定される反応機構を Figure 3.14 示す. 照射時間 10 分までは, 主にオキシエチレンユニットにおける酸化分解が起きている. この分解によって, 新たにヒドロキシ末端が形成されることにより, 水滴接触角が低下し, O/C 比が増加する. 照射時間 10 分以上では, Figure 3.15 に示すようにヒドロキシ末端からの解重合により, ホルムアルデヒドが脱離する. ホルムアルデヒドは, 1 分子に炭素原子と酸素原子をそれぞれ 1 つずつ有するため, ホルムアルデヒドの脱離が起きてとしても, O/C 比は変化しない. 10 分以上の照射で O/C 比が変化しない理由として, 上記の脱離が起きているためであると考えられる. この解重合により, 分子量は低下するため, 照射時間を長くすることにより, POM 表層の破断強度は低下する. 実際に, 照射時間 60 分以上において, 接合強度の低下が確認された. これは, 過剰な照射による分子量低下が起これ, 材料表層の破断強度が低下したためである.

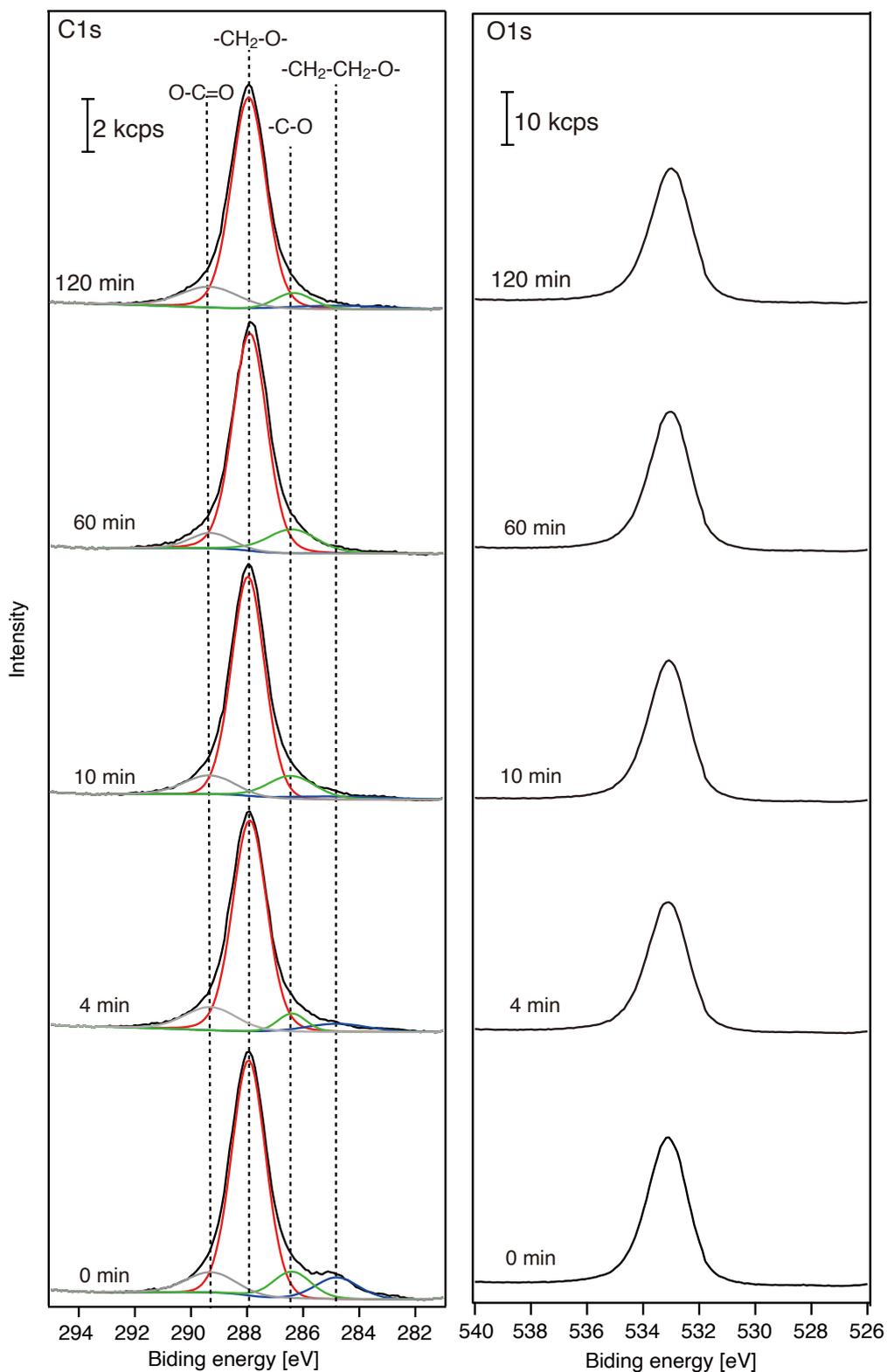


Figure 3.12. C1s and O1s XPS profiles were obtained from POM surfaces before and after VUV irradiation at a distance of 5 mm for 4–120 min.

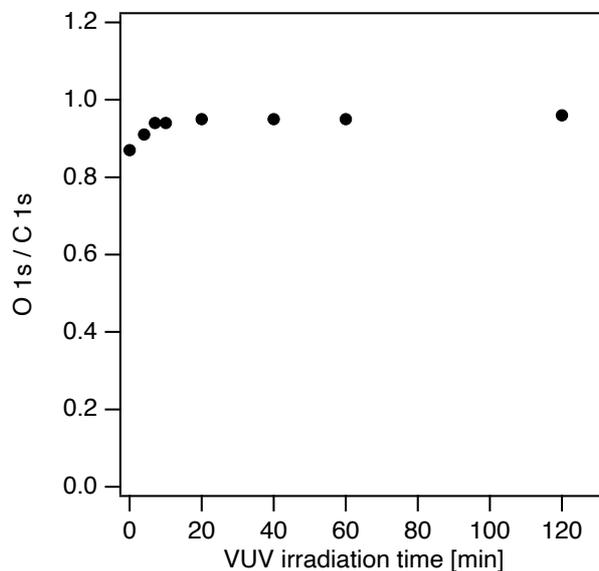


Figure 3.13. Changes of O1s/C1s atomic ratio obtained from XPS.

POM copolymer before irradiation



●: Oxymethylene unit (-CH₂O-)

●: Oxyethylene unit (-CH₂-CH₂-O-)

VUV irradiation until 10 min



Figure 3.14. Schematic illustrations to describe the POM copolymer and oxidative decomposition by VUV irradiation within 10 min.

VUV irradiation for 10 min or more

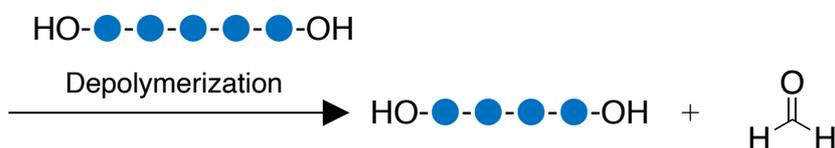


Figure 3.15. Schematic illustrations to describe the depolymerization reaction by VUV irradiation for longer than 10 min.

3.3.7 ATR-FTIR による照射面の化学組成分析

各照射時間における POM の ATR-FTIR スペクトルを、Figure 3.16(a)示している。照射前の POM のスペクトルでは、 $1260\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ の領域において、 $1235, 1091, 932\text{ cm}^{-1}$ に 3 本のピークが観察された。 1235 cm^{-1} のピークは、C-O-C 屈曲と CH_2 横揺れ振動に由来し、 1091 cm^{-1} と 932 cm^{-1} のピークは C-O-C の伸縮振動 (C-O-C 逆対称伸縮は 1091 cm^{-1} 、対称伸縮は 932 cm^{-1}) と CH_2 の横揺れ振動に由来する[29,30].

3000 cm^{-1} と 1700 cm^{-1} 付近を拡大したスペクトルを、Figure 3.16(b)と(c)にそれぞれ示す。OH 伸縮振動($3750\text{--}3050\text{ cm}^{-1}$)に由来するブロードなピークが、VUV 照射により現れた。これは、VUV 照射により生成した活性酸素種により、材料表層で酸化反応が起き、ヒドロキシ基が形成されたことを示している[2,15,29]。Figure 3.12.の XPS 測定結果においても示されているように、この酸化反応は下式(3.1)のように、オキシエチレンユニットにおいて進行していると考えられる[31,32].



この反応により、POM の分子鎖はオキシエチレンユニットにおいて切断される。材料表層では分子量が低下し、親水性のヒドロキシ基を有する酸化 POM 分子によって改質層が形成される。実際に、60 分の VUV 照射により水滴接触角は照射前の 89° から 36°

にまで低下した。これらの結果から、親水性改質層が POM 表面に形成されていることがわかった。

カルボニル基の赤外吸収($1897\text{-}1519\text{ cm}^{-1}$)に注目すると、照射前ではピークは不明確で、照射をした場合であってもそのピーク強度は低い。この領域では大気中の水蒸気や CO_2 による吸収も重なり、ピークはより不明確となる。

[O-H]/[C-H]面積比

照射による影響を定量的に評価するために、ヒドロキシ基由来のピーク面積([O-H])と炭化水素由来のピーク面積([C-H])から [O-H]/[C-H] 面積比を、POM と前章で測定した COP において、それぞれ求めた結果を Figure 3.17(a), (b) に示す。POM と COP 双方において、照射時間が増加することにより、[O-H]/[C-H] 比は増加している。これは照射によって、材料表面にヒドロキシ基が形成されたことを示す。最も接合強度が高くなった照射時間で比較をすると、COP では照射時間 4 分で 0.59、POM では照射時間 60 分で 0.83 となる。[O-H]/[C-H] 面積比で比較をすると、POM の方が、COP よりも高い値を示した。この理由としては、POM の C-H ピーク面積が COP よりも小さいために、[O-H]/[C-H] 面積比が大きくなるからである。したがって、COP と POM では、照射によってヒドロキシ基が形成され、その総量は照射時間を延ばすほど増加することがわかった。

[C=O]/[C-H]面積比

POM と COP において、カルボニル基由来のピーク面積([C=O])と炭化水素由来のピーク面積([C-H])から [C=O]/[C-H] 面積比を求めた結果を Figure 3.17(c), (d) に示す。60 分照射した POM 表面の [C=O]/[C-H] 面積比は 0.50 で、COP では照射時間 4 分で 1.46 となった。COP は、照射時間が短いにも関わらず、POM よりも高い値を示した。POM では、照射前と比較し、照射をした場合には、[C=O]/[C-H] 面積比は大きくなる。照射時間 60 分での、POM の [C=O]/[C-H] 面積比は 0.50 となり、[O-H]/[C-H] 面積比(0.83)よりも、小さい。

加えて、照射時間を延ばしても、[C=O]/[C-H]面積比は増加しなかった。

POMにおいて、カルボニル基由来のピークがわずかに観察された理由は、VUV照射によって主鎖が切断された際に、ホルミル末端もしくはカルボキシ末端が形成されたためであると考えられる[33,34]。照射時間を延ばすと、Figure 3.15 で示したように分子末端からホルムアルデヒドが脱離する。そのため、表層のカルボニル基の密度は増えず、C=O由来のピーク形状に顕著な変化が起きなかった。

POM と COP の比較

Table 3.2 では、接合強度が最大となった照射時間(COP:4分, POM: 60分)における[O-H]/[C-H]面積比と[C=O]/[C-H]面積比を示している。POMでは、主にポリマー鎖の切断によって形成される分子末端がヒドロキシ化するが[33]、COPでは、VUV酸化反応によって分子末端以外のシクロ環やアルキル鎖にも、ヒドロキシ基に加えてカルボニル基が形成される[2,12,15,29]。以上のことから、POM表面では、COPとは異なる反応過程を経て、主鎖のC-C結合が切断されたことが考えられる。分子構造に着目するとCOPは飽和炭化水素、使用したPOMは主鎖にC-O-C結合とC-C結合を有するコポリマーであるため、VUV照射による光活性化の反応過程は異なる。COPのVUV酸化初期過程では、主鎖切断を伴わずにヒドロキシ基が導入されるが、酸化が進行すると主鎖切断に至る[24]。POMのC-C結合の近接部位には、C-O結合があり、定性的には酸化が進んだCOPに類似していると言える。このため、POMではVUV酸化の初期過程で主鎖のC-C結合が切断され、ヒドロキシ基が導入される。

以上のことから、Figure 3.18 に示すようにVUV照射にした場合の表面改質効果は、COPとPOMで異なることがわかった。COPでは、照射によりヒドロキシ基とカルボニル基が形成され、照射時間の増加とともにそれらの極性官能基の濃度も増加する。POMでは、オキシエチレンユニットにおける分子鎖の切断に伴い、主に分子末端にヒドロキシ基が形成される。照射時間の増加とともに、ヒドロキシ基については増加するが、カ

ルボニル基については、照射時間を延ばしてもその濃度は増加しなかった。VUV 照射によって主鎖が切断された際に、ヒドロキシ基だけでなく、ホルミル末端もしくはカルボキシ末端が形成される可能性がある。しかし、照射時間を延ばすと、分子末端からホルムアルデヒドが脱離するため、表層のカルボニル基の密度は増えず、C=O 由来のピーク形状に顕著な変化は起きなかったと考えられる。

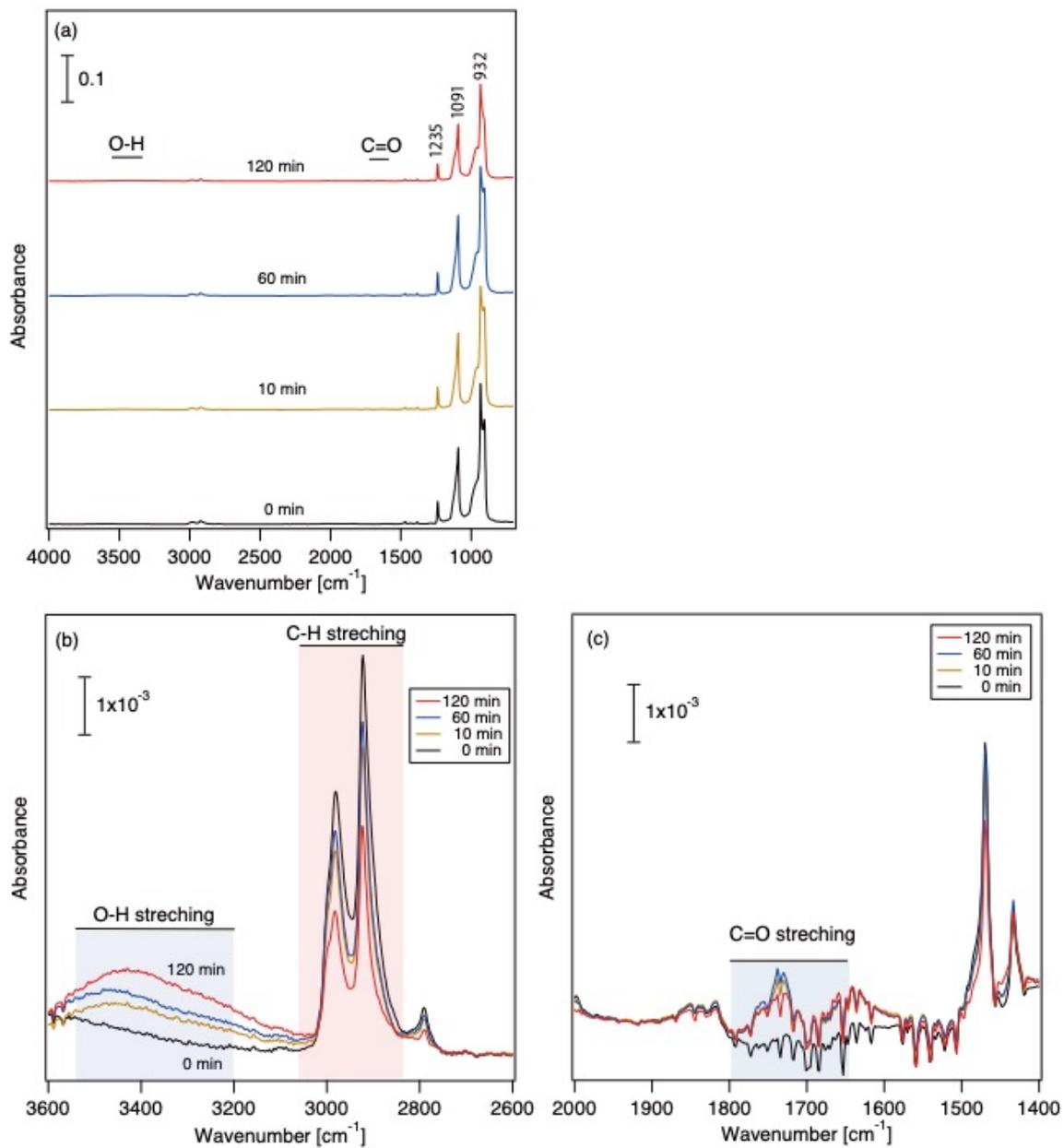


Figure 3.16. (a) ATR-FTIR spectra of neat and VUV-irradiated POM surface at a distance of 5 mm.

Enlarged figure of spectra around (b) 3000 cm^{-1} and (c) 1700 cm^{-1} .

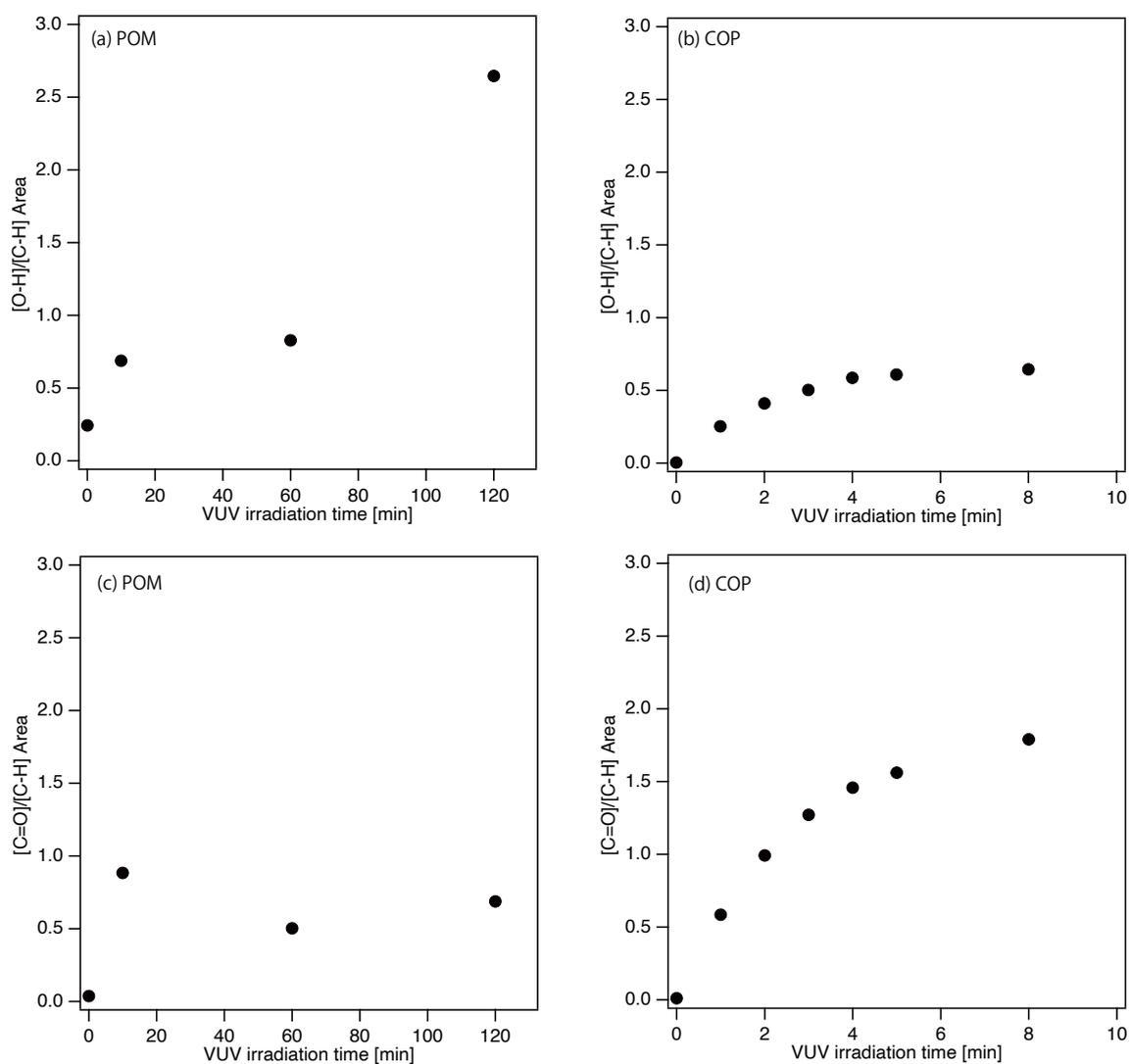


Figure 3.17. [O-H]/[C-H] Area ratio of (a) POM to (b) COP at each irradiation time. [C=O]/[C-H] Area ratio of (c) POM to (d) COP at each irradiation time.

Table 3.2. Comparison of area ratio between COP with irradiation time of 4 min and POM with irradiation time of 60 min.

material	area ratio [-]	
	[O-H]/[C-H]	[C=O]/[C-H]
COP	0.59	1.46
POM	0.83	0.50

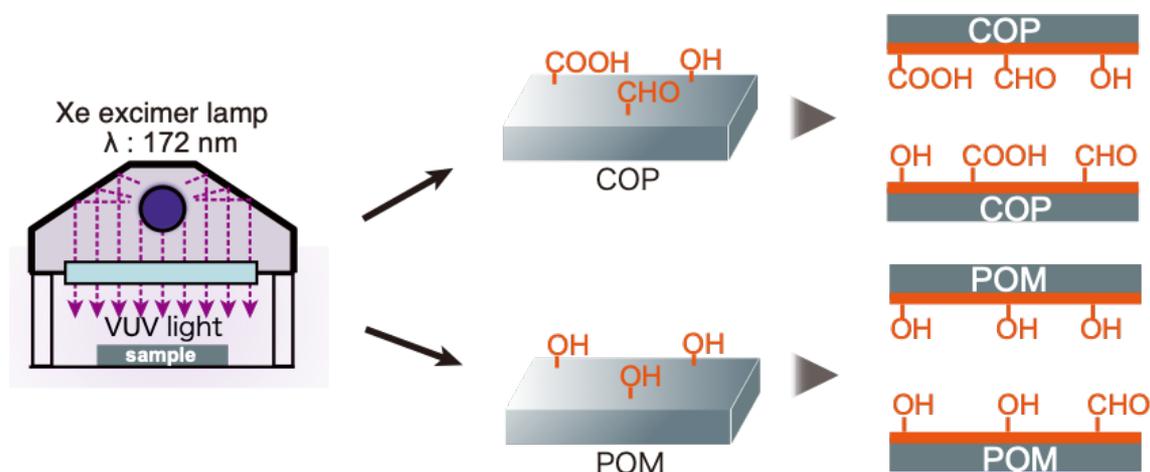


Figure 3.18. Schematic illustrations to describe the VUV surface modification of POM and COP

3.3.8 接合強度発現の化学的要因

COPにおいて、VUV照射によって形成された極性官能基を介して接合界面に水素結合が形成され、接合強度が増加することが報告されている[2,15,29]. 本試験結果を踏まえて、POMの水素結合以外の接合強度増加の要因について以下に考察する。まず、第一に接合界面での分子の絡み合いについてである。VUV照射による酸化反応とその後のホルムアルデヒドの脱離により、表層の分子量は低下する。これに加えて、接合時の加熱により、密着した接合界面において分子の拡散が促進され、接合界面を介した分子の絡み合いが起きる可能性がある[12,35]. 第二の要因としては、接合界面を介した共有結合の形成である。改質層に形成

されたヒドロキシ基が接合界面を介して, Figure 3.19 に示すような脱水縮合反応を起こすことにより, 接合界面においてアセタール結合が生じる. また, Figure 3.20 に示すように, ホルミル基とヒドロキシ基がヘミアセタール反応を起こした場合にも, 接合界面を介した共有結合が発生する. 以上のように, 水素結合だけでなく, 分子の絡み合いや共有結合が複合的に POM の接合性向上に寄与していると考えられる.



Figure 3.19. Schematic illustrations to describe the dehydration condensation of hydroxy groups of POM

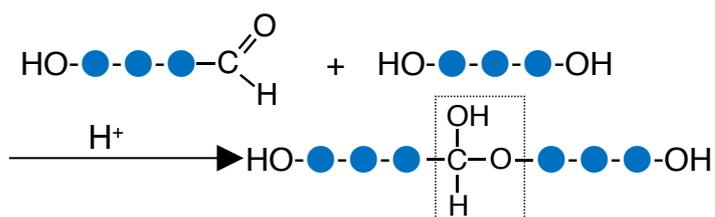


Figure 3.20. Schematic illustrations to describe the hemiacetal reaction of formyl and hydroxy groups.

3.4 結論

本研究により、VUV 照射により POM を表面改質することで融点以下の温度で光活性化接合が可能であることが明らかとなった。接合強度は、シリコーン接着剤に匹敵する実用的な値であった。接合時間を 5 分まで短縮しても、接合強度の顕著な低下は起きなかった。接着剤の熱硬化には、一般的に時間を要するが、接合時間 5 分はそれと比較しても十分に短い時間である。接合性が向上した要因としては、以下の二つの要因が考えられる。第一の要因としては、親水化による化学的親和性の増加が挙げられる。VUV 照射により、POM 表面には、主にヒドロキシ基が形成され、接合界面を介した水素結合が形成される。加えて、接合界面では、アセタール結合やヘミアセタール結合が形成される可能性もある。第二の要因としては、表面層の低分子量化である。VUV 照射により、オキシエチレンユニットにて酸化分解が起こり、低分子量化した POM 分子から成る表面層が形成される。これにより、バルクの融点よりも低い温度であっても、POM 分子の移動・拡散が接合界面において促進され、表面同士の絡み合いが起きた可能性がある。これらの要因が複合し、POM の VUV 光活性化接合が可能になったと結論する。

3.5 参考文献

- [1] Y. Taniguchi, Y.J. Kim, M. Hagioi, Y. Taguchi, H. Sugimura, Photo-Activation Bonding of Cyclo-Olefin Polymer Plates: Evaluation of the Bonding Strength and Application to Micro-Fluidic Chips, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.* 65 (2015) 234–239. <https://doi.org/10.4139/sfj.65.234>.
- [2] M. Gonda, T. Utsunomiya, T. Ichii, H. Sugimura, Room temperature bonding of cycloolefin polymer by vacuum ultraviolet surface photoactivation, *Int. J. Adhes. Adhes.* 100 (2020) 102604. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2020.102604>.
- [3] Y. Hafizzal, A. Nurulhuda, S. Izman, A.Z.A. Khadir, Experimental validation on the effect of material geometries and processing methodology of Polyoxymethylene (POM), *IOP Conf. Ser.*

- Mater. Sci. Eng. 226 (2017). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/226/1/012158>.
- [4] Y. Duan, H. Li, L. Ye, X. Liu, Study on the thermal degradation of polyoxymethylene by thermogravimetry-fourier transform infrared spectroscopy (TG-FTIR), *J. Appl. Polym. Sci.* 99 (2006) 3085–3092. <https://doi.org/10.1002/app.22913>.
- [5] V.M. Archodoulaki, S. Lüftl, T. Koch, S. Seidler, Property changes in polyoxymethylene (POM) resulting from processing, ageing and recycling, *Polym. Degrad. Stab.* 92 (2007) 2181–2189. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.02.024>.
- [6] W. Fu, B. Ma, H. Kuwae, S. Shoji, J. Mizuno, Low-temperature poly(oxymethylene) direct bonding via self-assembled monolayer, *Jpn. J. Appl. Phys.* 57 (2018) 02BB01-1. <https://doi.org/10.7567/JJAP.57.02BB01>.
- [7] P. Samyn, I. Van Driessche, G. Schoukens, Thermal and spectroscopic analysis of worn polyoxymethylene surfaces and wear debris explaining degradation and polymerisation mechanisms, *J. Polym. Res.* 14 (2007) 411–422. <https://doi.org/10.1007/s10965-007-9124-8>.
- [8] P. Samyn, P. De Baets, Friction of polyoxymethylene homopolymer in highly loaded applications extrapolated from small-scale testing, *Tribol. Lett.* 19 (2005) 177–189. <https://doi.org/10.1007/s11249-005-6144-6>.
- [9] M. Mishra, S. Ozawa, T. Masuda, F. Yoshioka, Y. Tanaka, Finite element study on the effect of abutment length and material on implant bone interface against dynamic loading, *J. Adv. Prosthodont.* 3 (2011) 140–144. <https://doi.org/10.4047/jap.2011.3.3.140>.
- [10] P. Oyar, G. Can, The effects of disinfectant solutions on the viscoelastic properties of acrylic resins, *Cumhur. Dent. J.* 17 (2014) 205–214. <https://doi.org/10.7126/cdj.58140.5000016784>.
- [11] N. Anagreh, R. Dweiri, A.M.B. Al-Ajlony, Testing and evaluation of adhesive bonded joints of unreinforced and glass fiber-reinforced polyoxymethylene treated with low-pressure plasma, *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 33 (2020) 779–799. <https://doi.org/10.1177/0892705718811403>.

- [12] H. Sugimura, Vacuum Ultra-Violet Processing under Atmospheric Pressure: Surface Modification of Synthetic Resins, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.* 63 (2012) 751–758.
- [13] M.D. Banea, L.F.M. Da Silva, Static and fatigue behaviour of room temperature vulcanising silicone adhesives for high temperature aerospace applications, *Materwiss. Werksttech.* 41 (2010) 325–335. <https://doi.org/10.1002/mawe.201000605>.
- [14] N. Amanat, C. Chaminade, J. Grace, D.R. McKenzie, N.L. James, Transmission laser welding of amorphous and semi-crystalline poly-ether-ether-ketone for applications in the medical device industry, *Mater. Des.* 31 (2010) 4823–4830. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.04.051>.
- [15] S. Horiuchi, H. Hakukawa, Y. Jong Kim, H. Nagata, H. Sugimura, Study of the adhesion and interface of the low-temperature bonding of vacuum ultraviolet-irradiated cyclo-olefin polymer using electron microscopy, *Polym. J.* 48 (2016) 473–479. <https://doi.org/10.1038/pj.2016.3>.
- [16] F.L. Barcia, B.G. Soares, E. Sampaio, Adhesive properties of epoxy resin modified by end-functionalized liquid polybutadiene, *J. Appl. Polym. Sci.* 93 (2004) 2370–2378. <https://doi.org/10.1002/app.20739>.
- [17] X. Zhang, Y. Zhang, Q. Zhou, X. Zhang, S. Guo, Symmetrical “sandwich” Polybutadiene Film with High-Frequency Low Dielectric Constants, Ultralow Dielectric Loss, and High Adhesive Strength, *Ind. Eng. Chem. Res.* 59 (2020) 1142–1150. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b05676>.
- [18] 堀内伸, 電子顕微鏡による接着メカニズムの解明, *日本接着学会誌.* 52 (2016) 2016.
- [19] 杉村博之, 真空紫外光表面処理による合成樹脂部材の活性化表面接合, *成形加工.* 30 (2018) 107–112.
- [20] H. Sugimura, Ultra-Violet and Vacuum Ultra-Violet Excitation Reactions for Polymer Surface Modification Hiroyuki, *J. Surf. Finish. Soc. Japan.* 69 (2018) 58–64.
- [21] Y. Tanaka, E.C.Y. Inn, K. Watanabe, Absorption coefficients of gases in the vacuum ultraviolet. Part IV. Ozone, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 1026–1030. <https://doi.org/10.1063/1.1698638>.

- [22] Y.-J. Kim, H. Sugimura, Effects of irradiation atmosphere on vacuum ultraviolet-induced surface modification of cyclo-olefin polymer substrates, *Appl. Phys. Express.* 12 (2019) 101002. <https://doi.org/10.7567/1882-0786/ab3e8c>.
- [23] Y.J. Kim, H. Sugimura, Effects of irradiation atmosphere on vacuum ultraviolet-induced surface modification of cyclo-olefin polymer substrates, *Appl. Phys. Express.* 12 (2019) 101002. <https://doi.org/10.7567/1882-0786/ab3e8c>.
- [24] H. Sugimura, A. Nakamura, H. Nagata, Y.J. Kim, T. Ichii, K. Murase, Activation of Cyclo-Olefin Polymer Surface for the Promotion of Palladium Adsorption Based on the Oxygen-Amplified Vacuum Ultra-Violet Process, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.* 64 (2013) 662–668. <https://doi.org/https://doi.org/10.4139/sfj.64.662>.
- [25] P. Hu, T. Shang, M. Jiang, M. Chen, Investigation of the thermal decomposition properties of polyoxymethylene, *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.* 22 (2007) 171–173. <https://doi.org/10.1007/s11595-005-1171-6>.
- [26] Z. Károly, G. Kalácska, L. Zsidai, M. Mohai, S. Klébert, Improvement of adhesion properties of polyamide 6 and polyoxymethylene-copolymer by atmospheric cold plasma treatment, *Polymers (Basel)*. 10 (2018) 1380. <https://doi.org/10.3390/polym10121380>.
- [27] H. Liu, Y. Jiang, W. Tan, X. Wang, Enhancement of the laser transmissionweldability between polyethylene and polyoxymethylene by plasma surface treatment, *Materials (Basel)*. 11 (2018) 29. <https://doi.org/10.3390/ma11010029>.
- [28] J.M. Lannon, M. Qingru, Analysis of a Poly(oxymethylene) Polymer by XPS, *Surf. Sci. Spectra.* 6 (1999) 99.
- [29] Y.J. Kim, Y. Taniguchi, K. Murase, Y. Taguchi, H. Sugimura, Vacuum ultraviolet-induced surface modification of cyclo-olefin polymer substrates for photochemical activation bonding, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 3648–3654. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.10.009>.

- [30] H. Luo, Y. Huang, D. Wang, Confined crystallization of POM in the CA-nanotubes fabricated by coaxial electrospinning, *Eur. Polym. J.* 49 (2013) 1424–1436.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.02.037>.
- [31] V.M. Archodoulaki, S. Lüftl, S. Seidler, Thermal degradation behaviour of poly(oxymethylene): 1. Degradation and stabilizer consumption, *Polym. Degrad. Stab.* 86 (2004) 75–83.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.03.011>.
- [32] G. Pan, H. Li, Y. Cao, ¹H-NMR investigation of the thermooxidation degradation of poly(oxymethylene) copolymers, *J. Appl. Polym. Sci.* 93 (2004) 577–583.
<https://doi.org/10.1002/app.20481>.
- [33] T. Hamamura, M. Kubouchi, S. Aoki, O. Yoshida, T. Sakai, Corrosion Behavior of Co-Polyacetal Resin in Nitric Acid Solutions, *J. Japan Soc. Colour Mater.* 85 (2012) 138–143.
<https://doi.org/10.4011/shikizai.85.138>.
- [34] Z. Yang, H. Peng, W. Wang, T. Liu, Crystallization behavior of poly(ϵ -caprolactone)/layered double hydroxide nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.* 116 (2010) 2658–2667.
<https://doi.org/10.1002/app>.
- [35] S. Horiuchi, A. Nakagawa, Y. Liao, T. Ougizawa, Interfacial entanglements between glassy polymers investigated by nanofractography with high-resolution scanning electron microscopy, *Macromolecules.* 41 (2008) 8063–8071. <https://doi.org/10.1021/ma801607k>.

Chapter 4 VUV 光照射による POM の光活性化接合のメカニズム(物理的要因)

4.1 序論

炭素-酸素の単結合が、オキシメチレン基 (-OCH₂-) の形で繰り返すポリオキシメチレン(Polyoxymethylene: POM)は、エンジニアリングプラスチックとして、広く普及している[1,2]. ホモポリマーおよび分子鎖中に(CH₂)_n-O 単位を含むコポリマーは、いずれも POM と呼ばれている[3]. POM は機械的強度、熱的・化学的耐久性、低吸水性などに優れた特性を有している[4-8]. しかし、POM の表面は不活性であるため、他の材料と接着剤で接合することは困難である[9]. POM の用途を幅広い分野に拡大するために、POM の化学的な表面改質による、接着性の向上が期待されており[4], その化学反応についても報告されている[3,4].

前章では、VUV 照射した POM の表面を、水滴接触角、X 線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS), フーリエ変換赤外分光法(Fourier Transform Infrared Spectroscopy: FTIR)により分析した. 併せて、各試験条件における接合強度測定を実施し、接合破面の表面形状をレーザー走査型顕微鏡により観察した. これらの試験結果より、VUV 照射により POM プレートは実用強度で接合可能で、POM 材料表面では酸素含有極性官能基が増加し、親水性表面が形成されることが明らかとなった. また、オキシエチレンユニットにおける酸化分解反応が起こり、ヒドロキシ末端が形成されることで、材料表面の親水化だけでなく、分子量が低下したこともわかった.

本章では、材料表面の光活性化を利用して、POM が接着剤なしで接合する物理的要因について考察する. 空気中に置かれた POM プレートに、中心波長 172 nm の真空紫外(Vacuum Ultra Violet: VUV)光を照射し、大気中の酸素分子の VUV 励起により発生した活性酸素で、表面を酸化させた. VUV 照射した POM プレート 2 枚を、VUV 照射面同士が

接触するように重ね合わせ、融点以下の低温(～165 °C)で圧着した。この光活性化接合のメカニズムを明らかにするために、照射された POM 表面と接合断面を調査した。照射面の表面形状は、レーザー走査型顕微鏡により観察した。また、原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscopy: AFM)を用いて、接合断面を観察した。これらの実験結果をもとに、材料表面の物理的特性の変化が接合性に与える影響について検討し、POM プレーットの光活性化接合のメカニズムを考察した。

4.2 試験方法

4.2.1 真空紫外光処理および接合強度試験

POMコポリマープレート(SHT-POM Nat, 厚さ1mm)を、東レプラスチック精工から購入した。このプレートを10 mm × 50 mmの寸法の試験片に切り出し、接合強度試験を行った。VUV光源には、Xeエキシマランプ(UER20-172, $\lambda=172$ nm, 10 mW cm⁻², ウシオ電機)を用いた。乾燥空気もしくは窒素雰囲気中で、VUV光を照射し、ランプの窓の外面から試料表面までの距離は5 mmに設定した。5 mmの照射距離では、172 nmのVUV光が酸素分子に吸収されて、光強度が約30%にまで低下する。照射時間は4分から120分までの範囲で設定した。一組のPOMプレート(10 mm × 50 mm)にVUV照射した直後に、VUV照射面同士が接触するように重ね合わせ、接合圧力4 MPa、接合温度140 °Cで10分間圧着した。接合面積は10 × 10 mm²である。接合強度は引張試験機(Autograph AGS-X 1kNX, 島津製作所)を用いて、チャック間距離35 mm, 引張速度15 mm min⁻¹で測定した。同一試験条件で、3回以上試験を行い、接合強度の標準偏差をエラーバーで示した。

4.2.2 特性評価手法

X線回折(X-ray Diffraction: XRD)は、X線回折装置(SmartLab-9K, 理学)を用いた。CuK α 線($\lambda=1.5418\text{\AA}$)を加速電圧40 kV, 放出電流100 mAの条件で照射した。XRDパターンはス

テップサイズを0.02°と設定し、10°~60°の範囲で測定を行った。

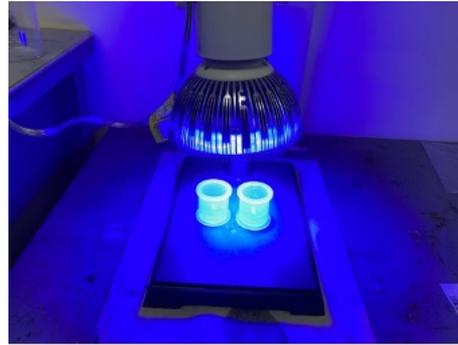
4.2.3 表面形状と接合断面の観察

シリコン基板を20 mm × 20 mmに切り出し、乾燥空気雰囲気中でVUV光を20分間照射した。このVUV洗浄により、シリコン基板には、ヒドロキシ基で終端化された薄い酸化膜が形成される[10,11]。このシリコン基板に、自己集積単分子膜(Self-Assembled Monolayer: SAM)を化学気相成長(Chemical Vapor Deposition: CVD)法により成膜した。前駆体は、フッ化アルキルシラン(Fluoro Alkyl Silane: FAS)である1H,1H,2H,2H-perfluorodecyltrimethoxysilane((CF₃(CF₂)₇CH₂CH₂Si(OCH₃)₃, 東京化成工業)を用いた。この分子をシリコン基板に化学吸着させ、FAS-SAMを成膜した[10,11]。この不活性表面を用いて、POM試料の照射面を、加熱・加圧し、POMの加圧面をレーザー走査型顕微鏡(OLS4000-SAT, オリンパス)により観察した。

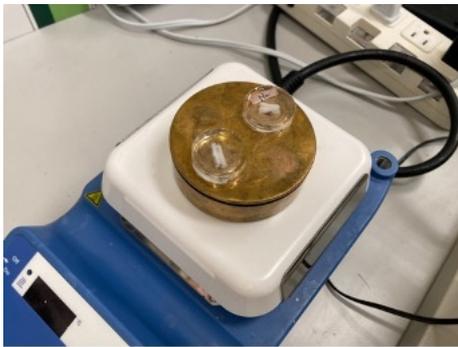
VUV照射面の表面形状は、レーザー走査型顕微鏡と光学顕微鏡で観察した。接合断面観察試料の作製方法を、Figure 4.1に示す。POMプレートを10 mm × 10 mm × 1 mmに切り出し、乾燥空気もしくは窒素雰囲気中で、それぞれVUV光を60分間照射した。VUV照射した直後に、照射面同士が接触するように重ね合わせ、接合圧力4 MPa、接合温度140 °Cで10分間圧着した。接合した試料を10 mm × 5 mm × 2mmの長方形に切り出し、光硬化性アクリル樹脂に埋め込み、青色光を照射し、硬化させた。露出した20 mm²の接合断面を、200, 600, 1800番のSiCペーパーで、機械的に研磨した。その後、試料を3 μm, 1 μm, 0.25 μmのダイヤモンド砥粒で、バフ研磨をした。その後、超純水で洗浄し、窒素フローにて乾燥させた。Al裏面コートシリコンカンチレバー(SI-DF-40, 日立ハイテク)を用いたAFM(MFP-3D, Oxford Instruments)により、接合断面を観察した。スキャン速度は0.20 Hzとし、接合断面の表面形態像と位相像を観察した。



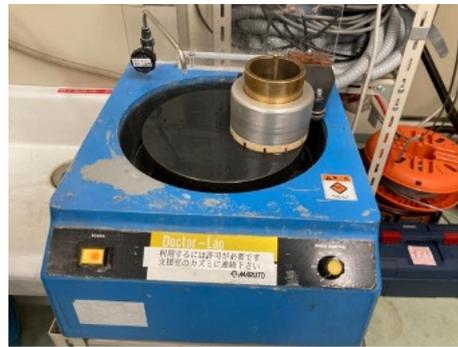
1. Cutting the bonding sample



2. Embedded with visible light curing acrylic adhesive



3. Fixed to jig with low-melting wax



4. Surface preparation by polishing

Abrasive paper: No. 200, 600, 2000

Buffing (diamond slurry): 3, 1, 0.25 μm

Figure 4.1. Method of preparing samples for the cross-sectional bonding layer observation.

4.3 結果と考察

4.3.1 照射面の表面形状観察

Figure 4.2, 3は, 照射前後におけるPOM表面を, レーザー走査型顕微鏡で観察して得た, 表面形態像とラインプロファイルである. Figure 4.4には, 各照射時間における, ラインプロファイルから求めた表面粗さ R_{RMS} を示す. 照射時間は, 10分から120分の範囲で設定した. 照射時間の増加に伴い, 試料の表面が粗化した. 照射時間20分以上において, POM表面にクラックが発生している. 本研究で用いているPOMプレートは, 押出成形により作製されているため, 成形時に発生した残留応力が材料表面に加わっている. VUV照射によって分子量が低下することで, 材料の表面層が残留応力に耐えられずに破断し, ク

ラックが形成される[12-14]. この表面形状の変化は, 接合強度に影響を及ぼす可能性がある. また, 140°Cで圧着することで, 照射によって低分子量化した改質層が, 対面する材料表面のクラック凹部に流れ込むことも考えられる. この場合, 接合界面での有効接触面積が増加することに加え[15], 接合層においてアンカー効果が発生することで, 接合強度は向上する[16-18]. さらに, 軟化した改質層が互いに密着し, 接合界面で分子の絡み合いが促進される可能性もある[19].

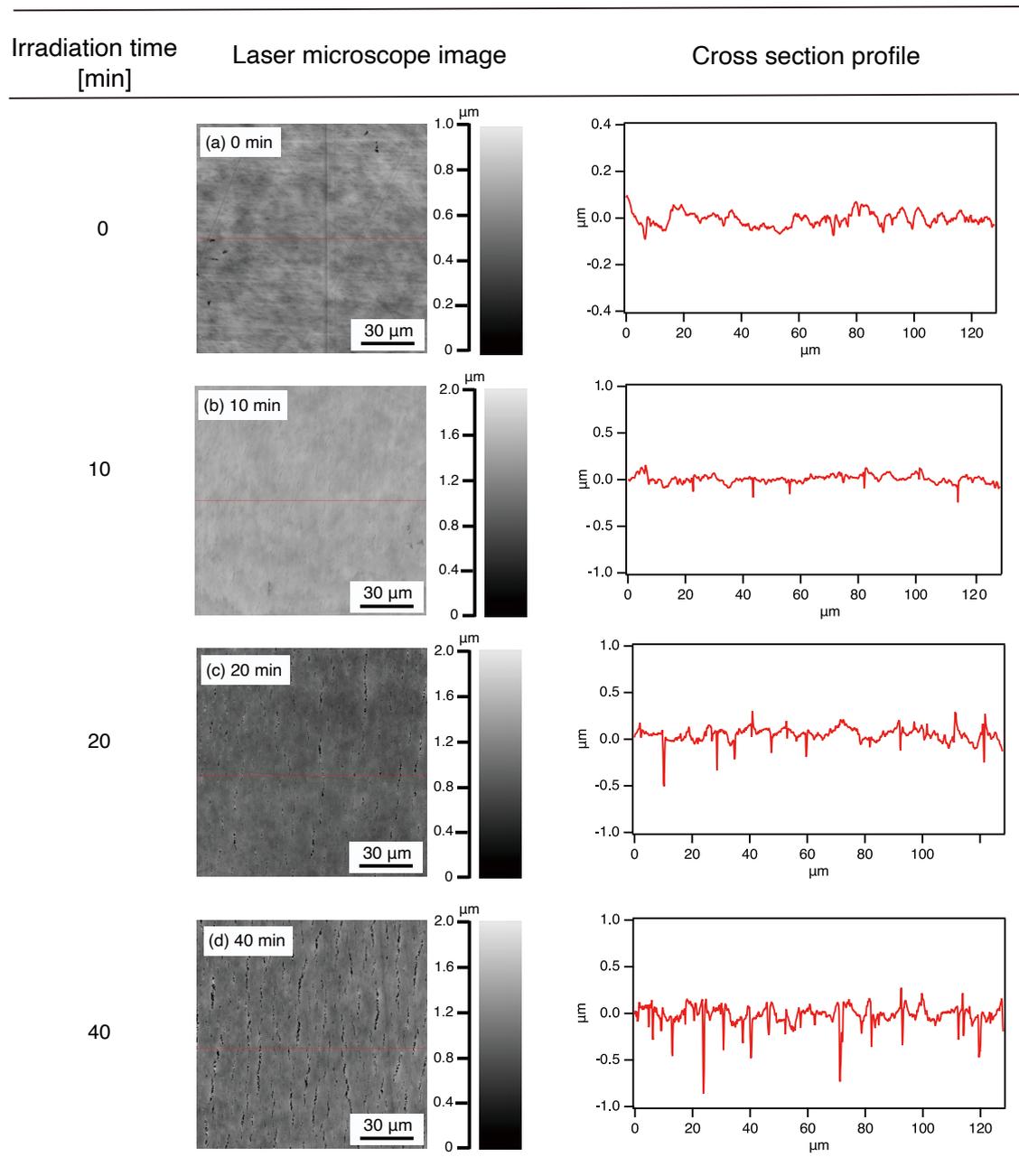


Figure 4.2. Laser scanning microscope topography images and cross section profiles of

(a) neat and (b-d) irradiated surfaces at irradiation times of 10 min to 40 min.

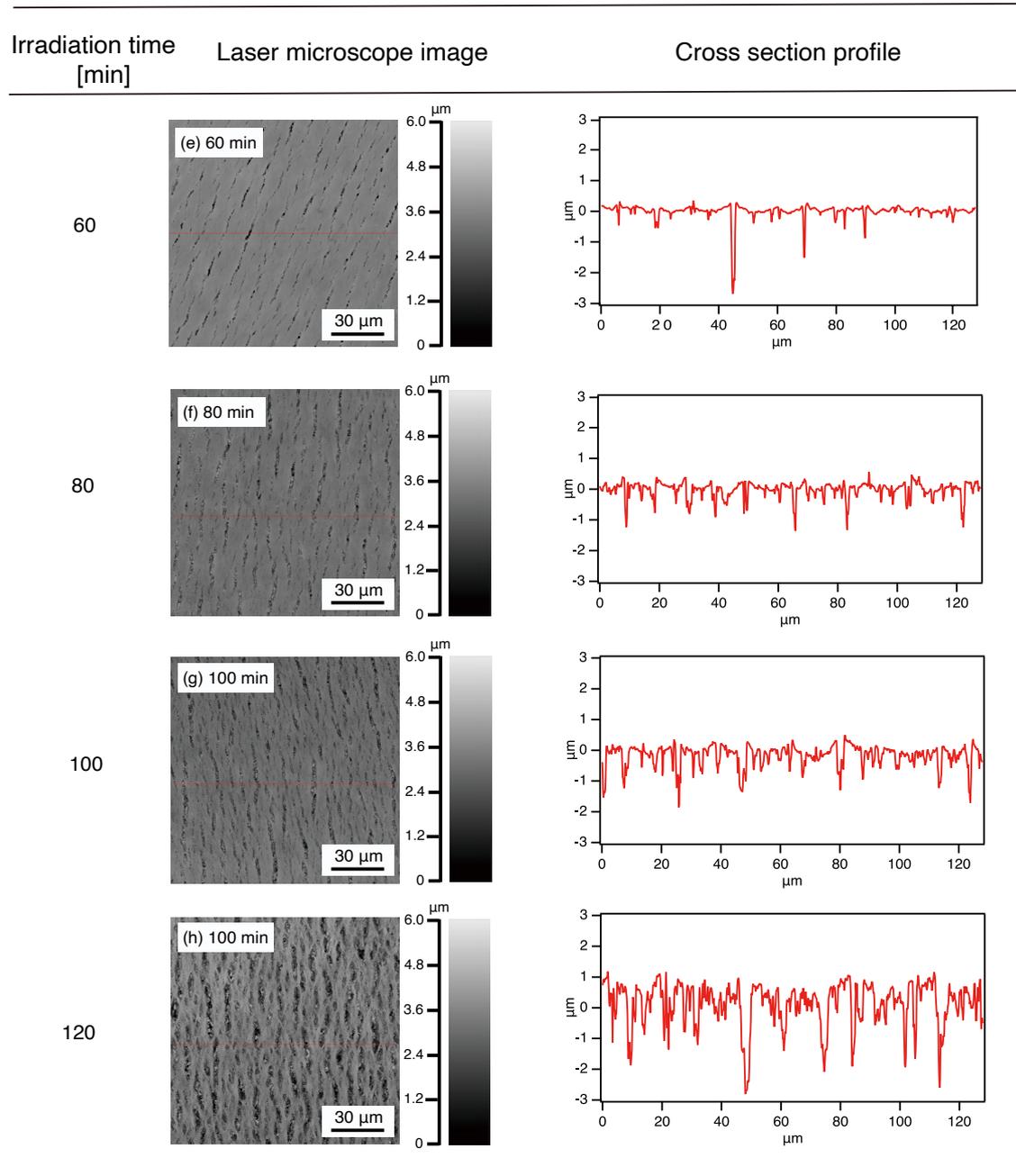


Figure 4.3. Laser scanning microscope topography images and cross section profiles of irradiated surfaces at irradiation times of 60 min(e) to 120 min(h).

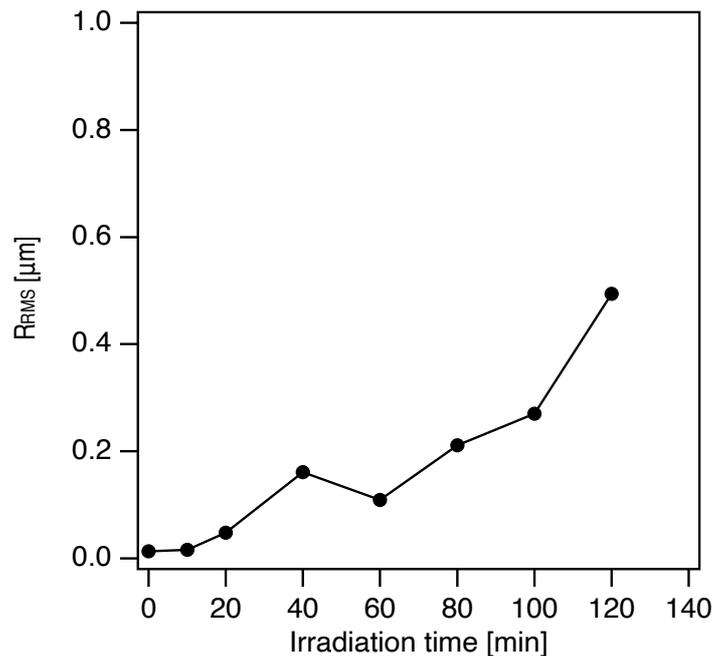


Figure 4.4. Roughness changes due to VUV irradiation. The VUV-irradiation of these samples was conducted in air at an irradiation distance of 5 mm.

4.3.2 VUV 照射後の加熱処理が表面形状に与える影響

POM 表面に VUV 光を 60 分間照射後、100, 120, 140 °C の各温度において、加熱処理を 10 分間行い、VUV 照射後の加熱処理が、表面形状に与える影響を調査した。各試料の表面形状を、レーザー走査型顕微鏡により観察した結果を、Figure 4.5 に示す。加熱処理により、表面形状が大きく変化し、凹凸が大きくなった。特に、加熱温度を 120 °C 以上に設定した場合には、特異的な網目構造が形成された。前章の接合強度測定試験(Figure 3.5)において、接合温度を高くすることにより、接合強度が増加したことが示された。この理由は、第一に、接合温度を高くすることにより、材料表面の弾性率が低下し、密着性が増加したためであると考えられる。第二に、加熱によって形成された網目構造同士が接触し、圧着されることにより、対面する相手材が網目構造内部に侵入し、アンカー効果が発生した可能性がある[16–18]。

Laser scanning microscope image

Cross section profile

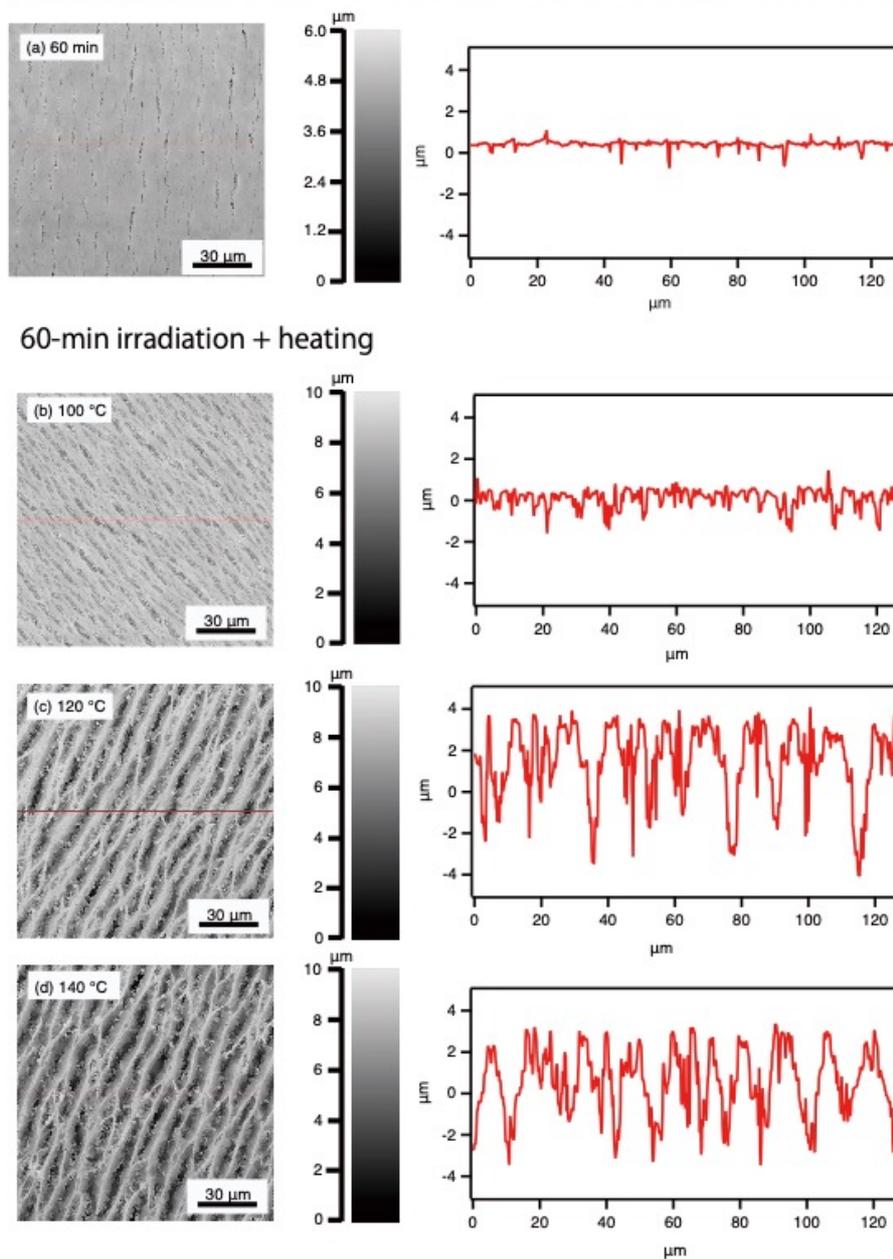


Figure 4.5. Laser scanning microscope topography images and cross-section profiles of POM

irradiated surface (a) after 60min-irradiation and heating of (b) 100 $^{\circ}\text{C}$, (c) 120 $^{\circ}\text{C}$, and (d) 140 $^{\circ}\text{C}$

for 10 min.

4.3.3 FAS-SAM 成膜シリコンウェハーを用いた POM 加熱加圧面観察

前項では、VUV 照射と加熱処理によって、表面形状が変化することが示された。本項では、接合過程における圧着が、表面形状に与える影響について調査した。Figure 4.6 に示すように、VUV 光を 60 分照射した POM プレートに、FAS-SAM 成膜したシリコン基板を、各温度条件下で 10 分間押し付けた。押し付ける圧力は、4 MPa とした。加圧後の POM 試料表面を、レーザー走査型顕微鏡により観察した。その表面形態像とラインプロファイルを Figure 4.7 に示す。照射面には、クラック発生による凹凸があった。加熱温度 100 °C では、照射時に発生した表面の凸部が、変形していないことが確認された。加熱温度 120 °C においても、凸部が観察されたが、140 °C では、凸部が矯正され平滑面が形成された。また、140 °C における凹部に注目すると、クラック深さが照射面と比べ浅く、形状も滑らかになった。表面形態像からも、加熱温度 140 °C ではクラックが不鮮明となっており、加熱と加圧により、軟化した表層の一部が、凹部に流れ込んだことが示唆された。以上の結果から、照射によって形成された凸部が、接合過程の 140 °C の加熱と加圧によって、相手材に入り込む、もしくは、表層の一部が相手材のクラックの凹部に流れ込み、アンカー効果が発生する可能性が示された。この場合、接合界面における有効接触面積は増加する[15]。

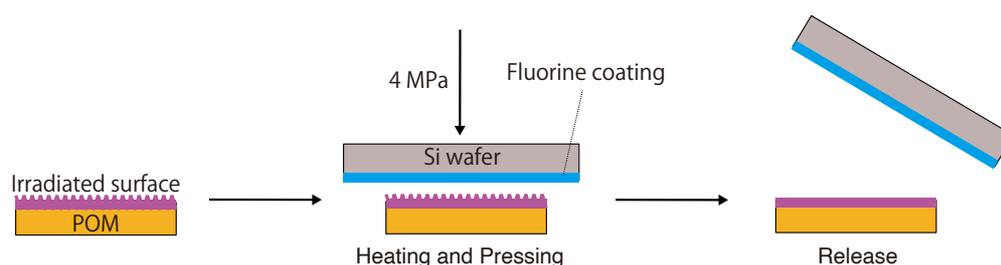


Figure 4.6. Schematic illustrations to describe the experimental method of preparing observation samples VUV-irradiated and pressed surface with silicone warfare surface of FAS-SAMs at each temperature condition of (b) 100 °C, (c) 120 °C and (d) 140 °C.

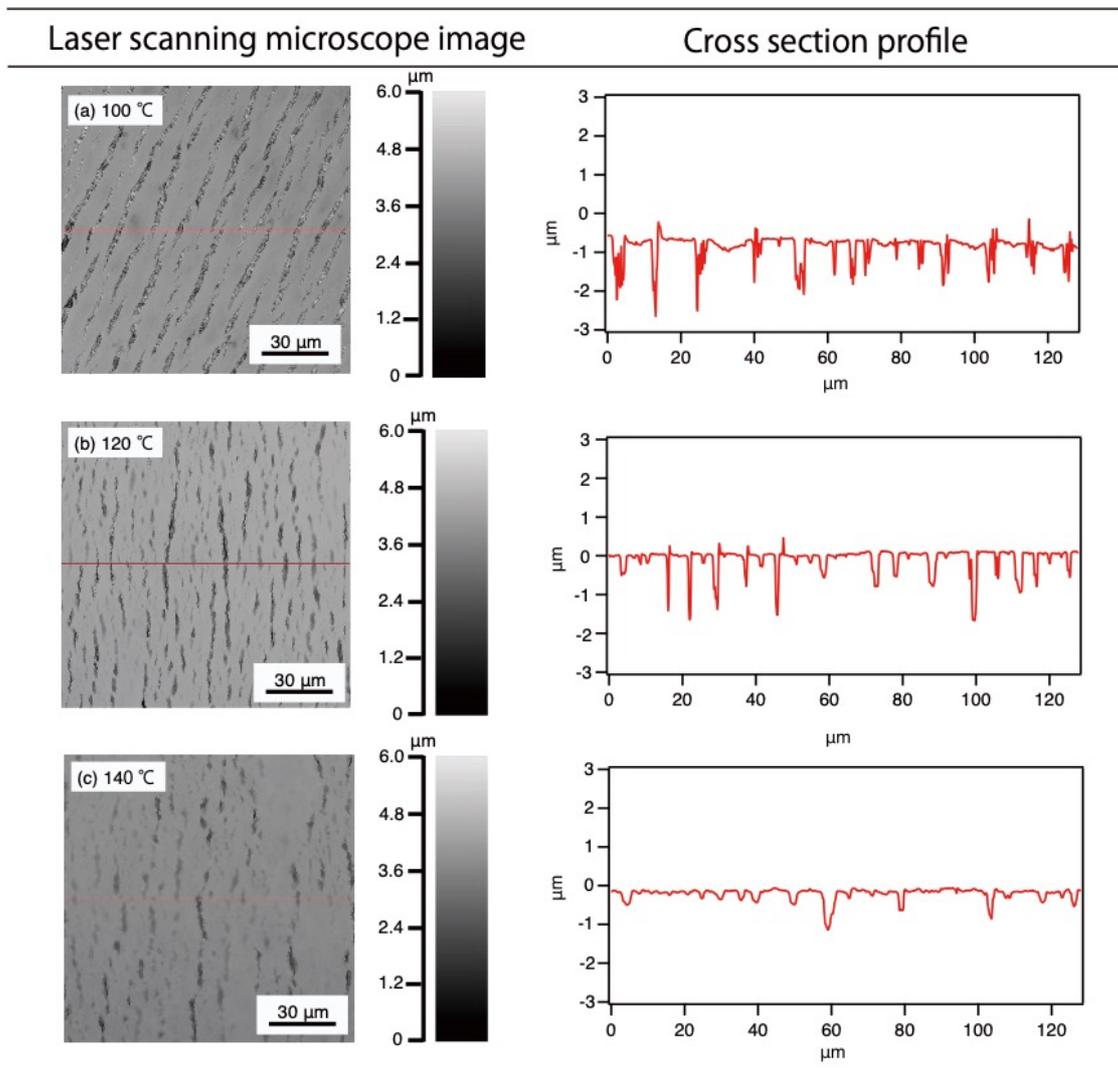


Figure 4.7. Laser scanning microscope topography images and cross-section profiles of POM surface pressed with silicone warfare surface of FAS-SAMs at the temperature of (a) 100 °C, (b) 120 °C, and (c) 140 °C.

4.3.4 接合性に影響を及ぼす要因

第二章において、COPにVUV光を照射すると、表面に極性官能基が形成されること、その官能基による接合界面での化学的親和性の向上について述べた[20,21]。そこで、POM

においても、VUV 照射によって形成された極性官能基が、接合性に与える影響を調査するため、窒素雰囲気中で VUV 光を照射し、乾燥空気雰囲気中で照射した場合と比較を行った。窒素雰囲気中で VUV 照射を行う場合は、VUV 照射を行うチャンバー内を真空引きし、その後、流量 1.5 L/min で窒素ガスを流し続けた状態で、照射を実施した。

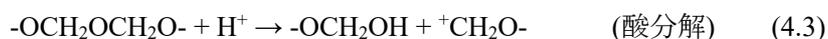
Figure 4.8 には、乾燥空気と窒素雰囲気中で照射した試料で、水滴接触角を測定した結果を示す。Figure 4.9 には、照射前と乾燥空気もしくは窒素雰囲気中で、VUV 光を 60 分照射したサンプル表面に滴下した水滴と水滴接触角測定結果を示す。乾燥空気雰囲気中での照射により、水滴接触角は低下し、極性官能基が形成されたことが示唆された。一方で、窒素雰囲気中で 60 分間照射を行った場合には、水滴接触角は低下せず、疎水性を示すことがわかった。照射前試料と比較して、水滴接触角が 89.2°から 97.7°へ増加した理由は、Figure 4.10 に示すように、照射によって試料表面にクラックが発生し、疎水性表面の表面積が増加したためである。一般的に、疎水性表面において、表面積が増加した場合には、水滴接触角は上昇する[22]。一方で、照射時間に 30 分においては水滴接触角が 59.0°にまで低下した。この原因は、POM 表面の吸水層の影響であると考えられる。

水分子存在下での VUV 照射

吸水層に対して、VUV 照射を行った場合、吸水層に存在する水分子が波長 172 nm の VUV 光を吸収する。そして、以下の励起反応(4.1)によって、結合が解離し、 $\cdot\text{OH}$ と $\cdot\text{H}$ が生成されることが報告されている[15]。



さらに、POM について、以下の加水分解(4.2)と酸分解(4.3)が起こることが知られている[23]。



酸分解の生成物としては、ホルムアルデヒド、水、メタノール、ギ酸メチル、トリオ

キサン, および, テトラオキシメチレンなどが知られている[24]. 以上のことから, 照射時間 30 分においては, 吸水層で水分子の励起反応と POM の加水分解反応が起きたこと
によって, ヒドロキシ基を含む親水性の改質層が形成されたため, 水滴接触角が低下し
たと考えられる.

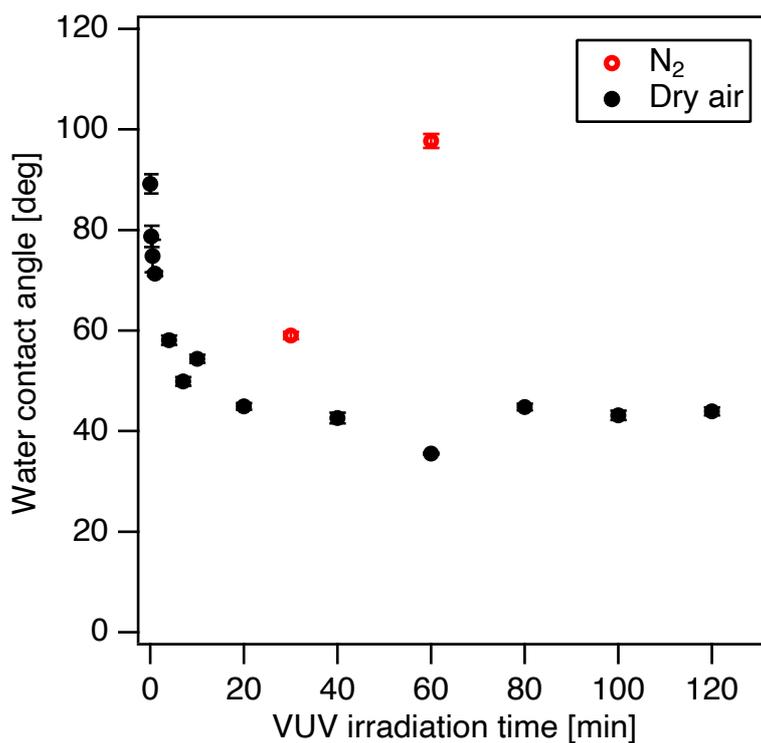


Figure 4.8. Changes in water contact angles of the POM surface with VUV-irradiation in dry air and N₂ atmosphere. The irradiation distance was set to 5 mm.

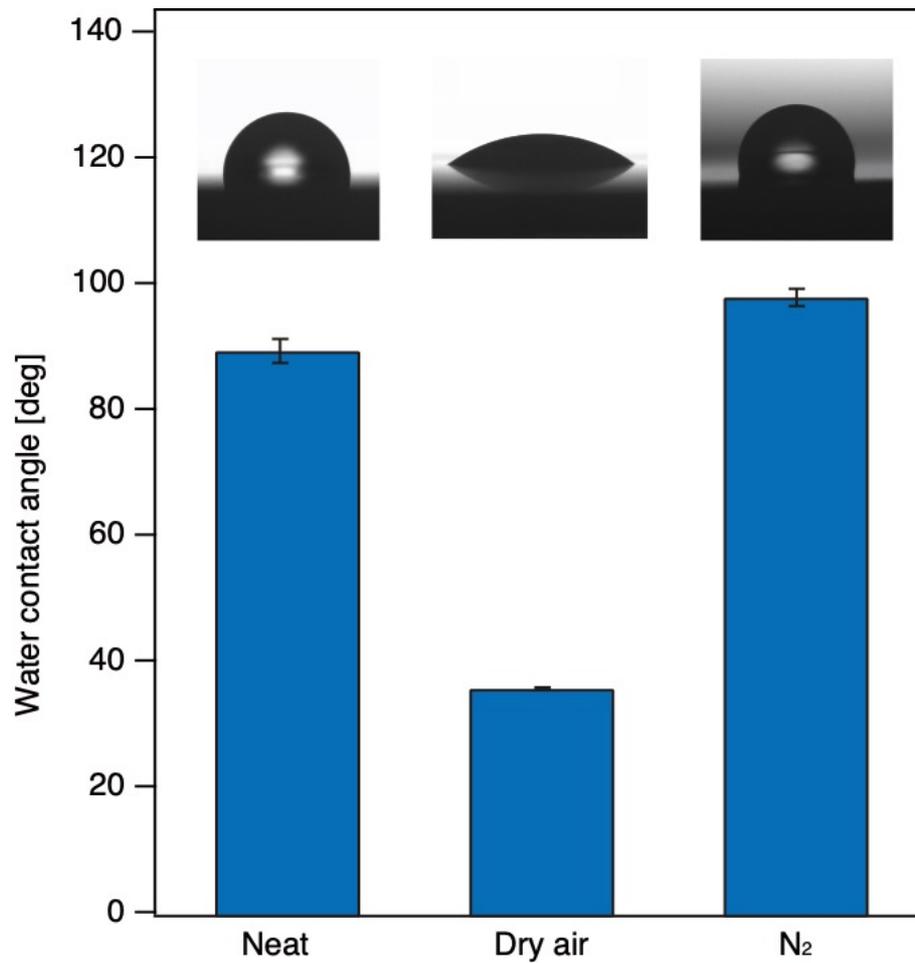


Figure 4.9. Water contact angles and water drops of the POM surfaces (a) without irradiation and with irradiation time of 60 min in (b) Dry air and (c) nitrogen atmospheres. The irradiation distance was set to 5 mm.

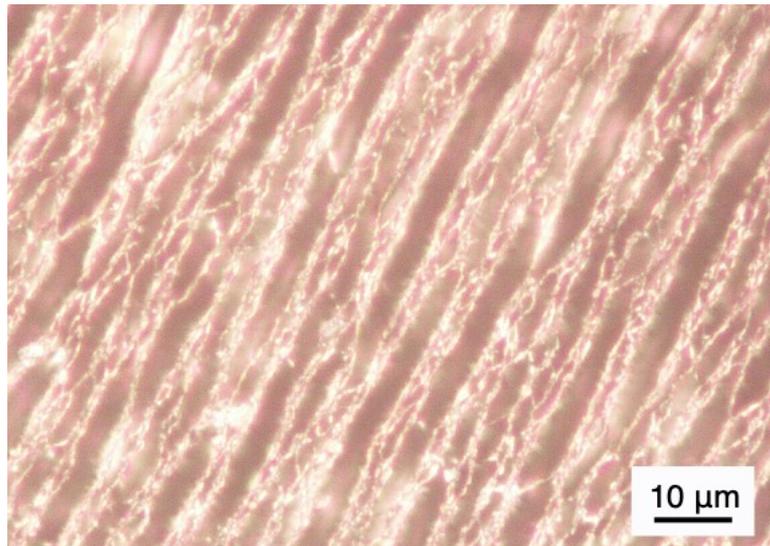


Figure 4.10. The observation of the POM surface with irradiation time of 60 min in N₂ atmosphere by optical microscope.

接合強度の測定

Figure 4.11 に、乾燥空気と窒素雰囲気中で VUV 光を 60 分照射した場合の接合強度を示す。接合温度は 140 °C、接合圧力は 4 MPa、接合時間は 10 分と設定した。乾燥空気雰囲気での接合強度は、前章で取得した測定データを記載している。乾燥空気と比較して、窒素雰囲気中で照射を行った場合、接合強度は 0.9MPa となり、接合強度は低下したが、接合は可能であった。接合強度が低下した原因は以下の 2 つが考えられる。第一に、極性官能基の影響である。COP では、VUV 照射によって、材料表層に酸素含有極性官能基が形成され、それを介した水素結合が、接合界面で形成されることにより、接合性が向上する[21,25]。また、アセタール結合やヘミアセタール結合などの共有結合が、接合界面で形成された可能性もある。しかし、窒素雰囲気中で VUV 照射を 60 分間行った場合では、材料表面は疎水性を示し、酸素含有極性官能基の存在量は増加しないことが示唆された[20,21,25,26]。XPS により O/C 比を測定した結果、照射前は 0.87、乾燥空気雰囲気中で照射した場合では 0.95、窒素雰囲気中では 0.27 であった。この結果から、窒素雰囲気

気中では酸素含有極性官能基の存在量は増加しないことがわかった。窒素雰囲気中で VUV 光を照射した POM 試料表面では、圧着時に極性官能基を介した水素結合が接合界面で形成されなかったため、接合強度が低下した可能性がある。第二の要因としては、照度が高くなったことによる、材料表面の低分子量化である。窒素雰囲気中では、乾燥空気雰囲気中と比べ、VUV 光の減衰が少なく、材料表面における VUV 照度が高くなる。照度が高くなることによって、同じ照射時間 60 分であっても、材料表面の低分子量化が進行することが考えられる。この場合では、表面層の低分子量化によって、接合界面を支える界面直下の内部高分子層の強度が低下するため、全体として接合強度は低下する [15,25,27].

Figure 4.12 には、乾燥空気と窒素雰囲気中で照射を行った試料の接合破面を示している。どちらの照射条件においても、破面の表面形状には顕著な違いはなく、双方において、凝集破壊が起きている。また、接合破面の凹凸の大きさは、10 μm 以下であることもわかった。以上の結果から、接合強度測定時には、接合界面での剥離は起こらず、材料表層の凝集破壊が起きたと考えられる。この場合、接合界面の接合性ではなく、接合界面直下の内部高分子層の強度によって接合強度は決まる。したがって、窒素雰囲気中で VUV 照射した場合に接合強度が低下する主因は、前述した第二の要因である低分子量化による材料表面の強度劣化であると考えられる。

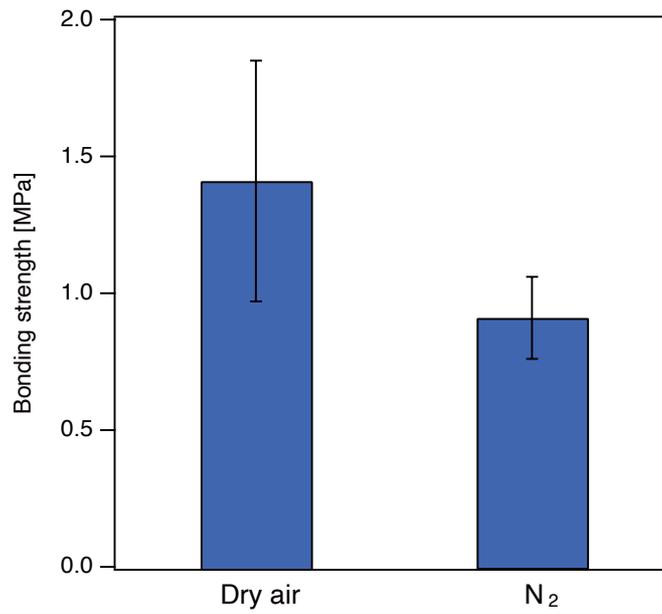


Figure 4.11. Bonding strengths at each irradiation condition of dry air and nitrogen atmosphere.

Irradiation time was set to 60 min at an irradiation distance of 5 mm.

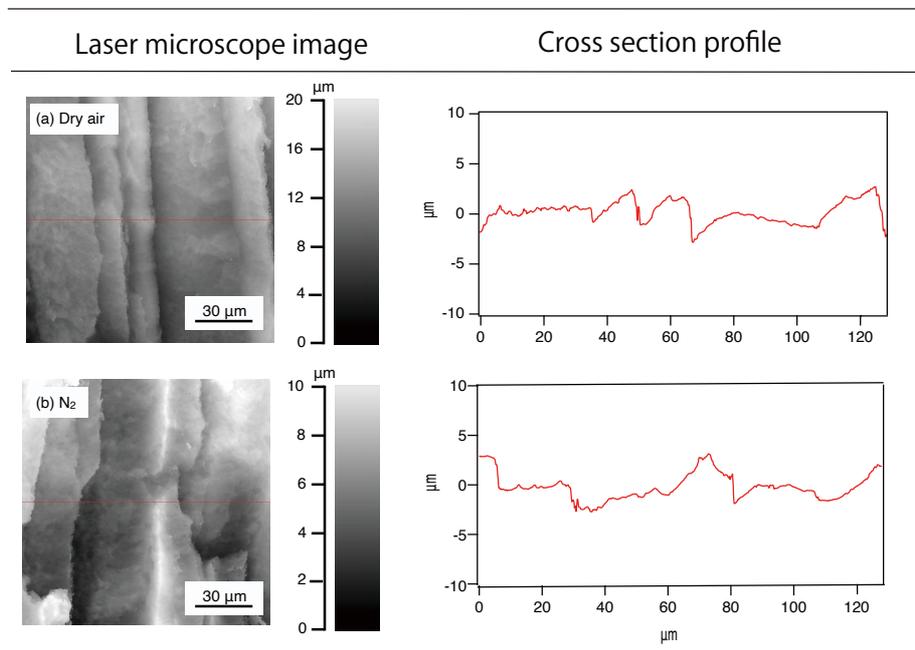


Figure 4.12. Laser microscope topography images and cross section profiles of POM fracture surface at irradiation condition of (a) dry air and (b) N₂ atmosphere.

4.3.5 照射面の X 線回折による結晶性評価

Figure 4.13 は、乾燥空気もしくは窒素雰囲気中で、VUV 光を照射した POM 試料の XRD プロファイルを示している。比較のため、照射前の POM についても、同様に測定を実施した。試料は高分子材料の POM であるため、Cu の K α 線(1.5418 Å)を用いた。測定されたスペクトルでは、鋭い回折ピークが観察された。これは結晶のように原子の配列が規則正しく、以下に示すブラッグの条件(4.4)を満たす方向があるためである[28]。

$$2d \sin \theta_B = \lambda \quad (4.4)$$

ここで、 d は格子面間隔、 θ_B はブラッグ角、 λ は X 線の波長である。プロファイルにおいて 23.1°, 34.7°, 48.6°に現れている鋭いピークは、POM の(100)面、(105)面、(110)面からの回折にそれぞれ由来する[5,6,29]。高分子材料の非晶領域では三次元的な秩序はないものの、配列がまったくランダムではないことが知られている[28]。実際に、どの照射条件の XRD プロファイルにおいても、分子間距離に相当する 5 Å に対応する散乱角($2\theta \cong 20^\circ$)に、ブロードなピークが確認された[5]。結晶や非晶に関わらず、散乱強度は原子の種類と量に比例する。そのため、プロファイル全体を結晶由来の回折ピークと非晶由来のブロードなピークに分離し、それぞれのピーク面積から以下の式(4.5)により結晶化度 X_c が算出することができる。

$$X_c = \frac{S_c}{S_c + S_a} \times 100 \quad (4.5)$$

ここで、 S_c は結晶由来の回折ピーク面積、 S_a は非晶由来のブロードなピーク面積である。VUV 照射前の POM の結晶化度は 77.1%であった。また、乾燥空気雰囲気および窒素雰囲気中で 60 分間 VUV を照射した時の結晶化度は、それぞれ 78.2%と 86.6%であった。この結果から、VUV 照射による結晶化度の低下は確認されなかった。一般に、高分子材料において結晶化度の低下は、接着剤との接着強度を向上させることが報告されているが[30]、POM の光活性化による接合性の向上は、結晶化度の低下によるものでは

ないことがわかった。

次に、VUV 照射によって、結晶化度が増加した原因について考察する。熔融した高分子材料が成形時に急冷されることで、成形品表層にはスキン層と呼ばれるマイクロメートルオーダーの非晶質層が形成されることが知られている[31–33]。このスキン層が VUV 照射によって、エッチングされた場合には、非晶由来のピーク面積が小さくなると考えられる。これは、(4.5)式において、 S_a が小さくなることを意味し、この場合、結晶化度 X_c は増加する。実際に、10 μm ピッチラインパターンフォトマスクを用いて、乾燥空気雰囲気中で VUV 光を 60 分照射し、その試料表面を AFM で観察した表面形態像とラインプロファイルを Figure 4.14 に示す。ラインプロファイルより、照射部はマスク部に対して、約 200 nm 低く、VUV 照射により材料表面がエッチングされている。窒素雰囲気中で VUV 照射した場合には、サンプル表面での光強度は高くなるので、エッチング深さはより深くなると考えられる。したがって、スキン層はさらに薄くなり、非晶由来のブロードなピークの面積は小さくなる。実際に、XRD プロファイルから求めた結晶化度は、窒素雰囲気中で照射したサンプルの方が、乾燥空気中で照射した場合よりも高い。これらの結果から、照射前に比べ、VUV 光を照射したサンプルの結晶化度が高くなる理由は、VUV 照射によって、スキン層厚さが減少したことにより、相対的に非晶由来のピーク面積が小さくなったためであると結論した。

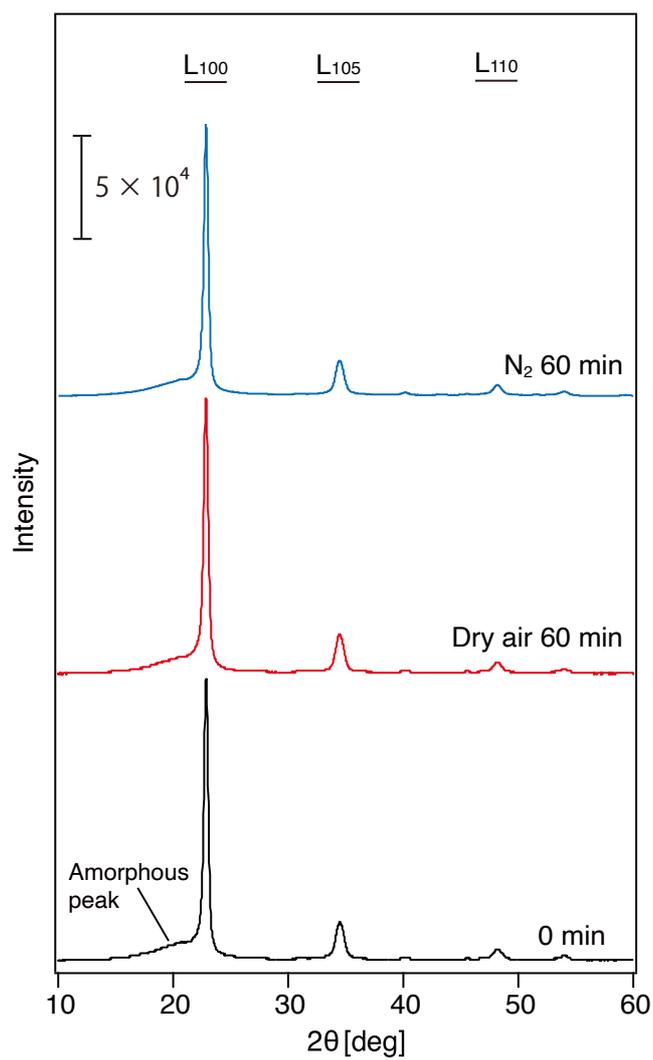


Figure 4.13. XRD spectra of the POM irradiation surface with VUV-irradiation in dry air and nitrogen atmosphere. The irradiation distance was set to 5 mm.

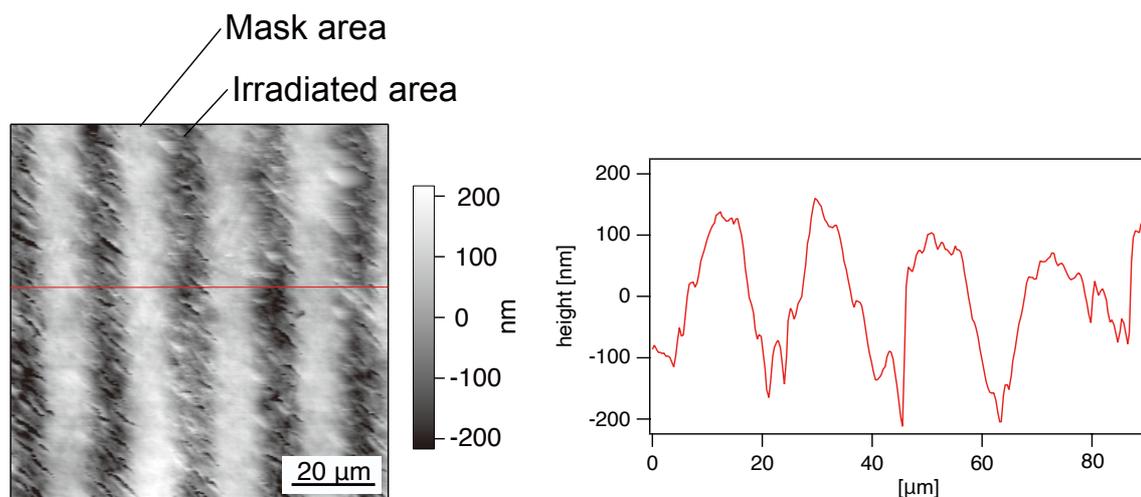


Figure 4.14. AFM image and cross section profile of irradiated surface at irradiation times of 60 min.

4.3.6 光活性化接合の接合断面観察

Figure 4.15 には、光学顕微鏡、Figure 4.16 にはレーザー走査型顕微鏡による接合断面観察結果を示す。乾燥空気もしくは窒素雰囲気中で、VUV 光を 60 分照射した。接合温度は 140 °C、接合圧力は 4 MPa、接合時間は 10 分と設定した。接合断面観察結果では、照射時に材料表面に発生するクラックや、その後の加熱時に形成される網目構造は、確認されなかった。したがって、重なり合った改質層は、圧着時に軟化し、互いに密着することが示された。また、レーザー走査型顕微鏡の観察結果では、乾燥空気と窒素雰囲気双方の照射条件において、明確な接合界面は観察されなかった。この理由は、照射によって材料表面の分子量低下が低下し、流動性が向上した改質層が形成され、分子の絡み合いが促進されたためであると考えられる[15,34,35].

光学顕微鏡とレーザー走査型顕微鏡の観察結果からは、厚み約 10 μm の接合層が認められる。この理由は、乾燥空気と窒素雰囲気中照射双方のサンプルにおいて、接合層に該当する部分が、バルク層に比べ低くなっているためである。接合層がバルク層より凹

んでいる理由は、照射による低分子量化により、改質層は軟化もしくは脆化し、試料作製時の研磨時において、より深く削られたからであると考えられる。

乾燥空気と窒素雰囲気中で照射した接合断面を比較すると、乾燥空気中で照射した試料の接合断面には、白点が観察された(Figure 4.16a)。これは、研磨時において削られた材料表面の一部、もしくは研磨剤が、接合界面に残存したボイドに入り込んだためであると推定した。このことから、乾燥空気雰囲気中で照射では、軟化が不十分で照射面の凹みがボイドとして残った可能性がある。空気中で照射した場合、照射距離 5 mm では材料表面での VUV の光強度は約 30%にまで減衰する。そのため、改質層の軟化による接合時の密着が不十分となり、ボイドが残存した可能性がある[30,36–40]。

前章で報告した接合強度測定結果から、乾燥空気中で照射時間を 60 分以上に長くした場合には、接合強度のばらつきが小さくなっている(Figure 3.4)。これは照射によって改質層の軟化が進行し、熱融着時に重なり合った改質層同士が密着することで、ボイドの残存が抑えられた可能性がある。この場合、過剰な照射によって、接合界面直下の内部高分子層の強度は低下するため、接合強度は低下したと考えられる[15]。

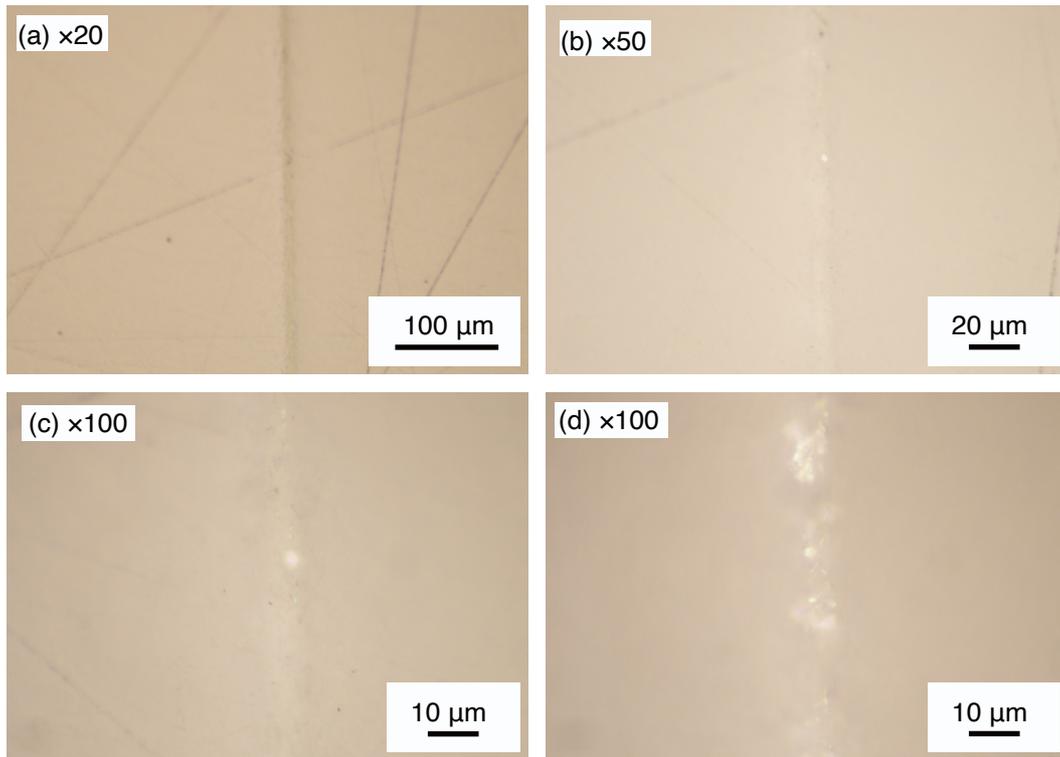


Figure 4.15. Optical microscope images of cross-section of bonding layers at irradiation condition of dry air.

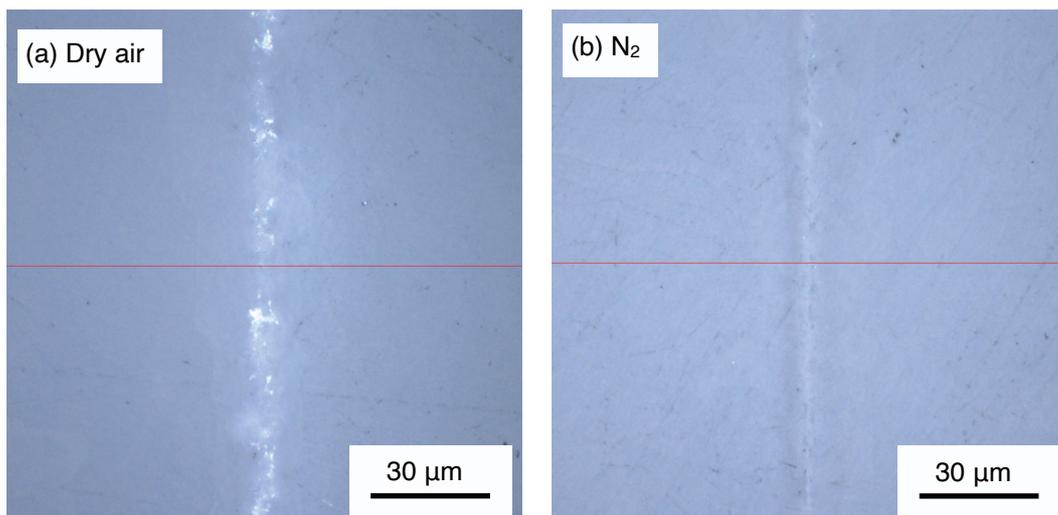


Figure 4.16. Laser scanning microscope color images of cross-section of bonding layers at irradiation

condition of (a) dry air and (b) nitrogen atmospheres.

4.3.7 AFMによる照射面と接合層の物性評価

Figure 4.17 に、AFM によって観察した POM 接合断面の表面形態像と位相像を示す。乾燥空気雰囲気中で、VUV 光を 60 分照射し、接合温度 140°C、接合圧力 4MPa、接合時間 10 分で圧着した。Figure 4.17a に示すように、照射時に発生したクラックは、接合断面には観察されなかった。また、AFM では、研磨痕以外の接合界面における特異な形状や明確な接合界面は観察されなかった(Figure 4.17a)。しかし、AFM の振幅変調モードでの、位相像には、明確なコントラストが存在した(Figure 4.17b)。位相像は、振幅変調モードのカンチレバーの振動と入力信号の間の位相差を表しており、この位相差は、観察対象となる材料表面の粘弾性や凝着性などに依存することが知られている[41–44]。したがって、接合界面における位相像のコントラストは、改質表面における材料特性の局所的な変化を示している。また、このコントラストの異なるエリアの幅は、改質層の厚さの指標となる。

Figure 4.17c に、接合界面の位相像のラインプロファイルを示す。このプロファイルは、改質層内の物理的特性の変化が一様でないことを示している。プロファイルの最高点は、2 枚の POM プレート間の接合層の中心を示し、この点から位相差が平均的なバルク値に戻るところまでを測定することで、改質層の厚さを求めることができる(Figure 4.17c)。この物理的な特性変化は、接合層の中心で最大となり、中心から離れるにつれて、約 5 μm にわたってバルクの値にまで減衰していることがわかった。

以上の結果から、POM に VUV 照射すると、材料の表面に改質層が形成され、圧着時の加熱・加圧によって、重なり合った改質層同士が互いに密着し、合計で約 10 μm の厚さの接合層が形成されることがわかった。この接合層の厚さは、Figure 4.12 に示した破面の凹凸の高さと同程度である。また、この厚さ約 10 μm は、光学顕微鏡とレーザー顕

微鏡より観察された接合層厚さとも一致する(Figure 4.15, 16)[43].

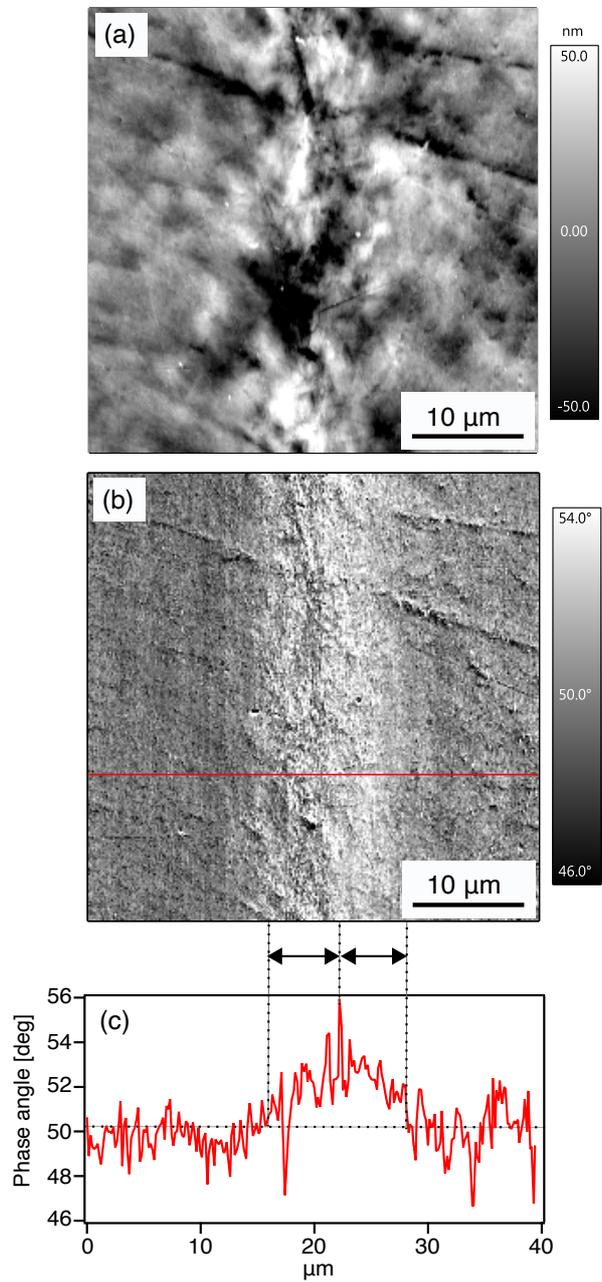


Figure 4.17. Cross sectional (a) AFM topography and (b) phase images of the bonding layer irradiated with VUV for 60 min in a dry air atmosphere. (c) Line trace of the phase angle across the bonding layer at the location of the marker on the phase image in (b).

4.3.8 接合メカニズムの物理的要因

Figure 4.18に、VUV照射POMの光活性化接合メカニズムを模式的に示す。POM表面にVUV光を照射すると、酸化分解・解重合により分子量が低下した改質層がPOM表面に形成される。POM改質面同士が接触するように重ね合わせ、熱圧着すると、VUV照射により発生したクラックや、その後の加熱によりできる網目構造に、軟化した改質層が流れ込むことで、改質層同士が密着し、接合界面においてアンカー効果が発生する。これが接合強度を向上させる主因であると考えられる。また、熱圧着時に、解重合によって低分子量化した改質層同士が密着し、接合界面では分子同士の絡み合いが発生する可能性もある。こうして、約10 μm の厚みを持つ接合層が形成される。以上より、VUV照射による接合強度向上に、接合層におけるアンカー効果と分子の絡み合いの寄与が大きいと結論した。

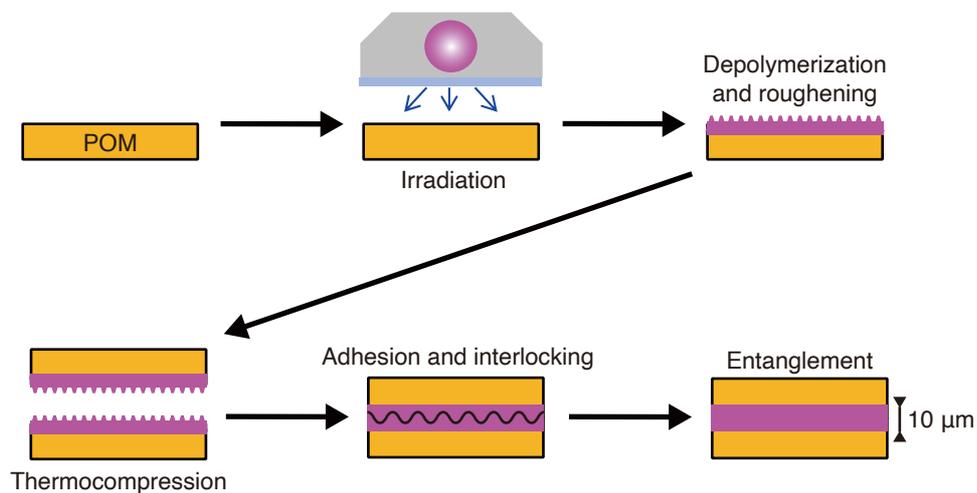


Figure 4.18. Schematic illustrations to describe the mechanism of photo-activation bonding of VUV-irradiated POM.

4.4 結論

POM プレートに VUV 光を照射すると、表面には多数のクラックが形成された。また、VUV 照射後の加熱処理によって特異的な網目構造が形成され、POM 表面は粗化した。窒素雰囲気中で照射を 60 分間行った場合には、照射面は疎水性を示すが、接合は可能であることがわかった。

VUV 照射や加熱によって粗化した材料表面同士が接触するように重ね合わせ熱圧着することにより、軟化した改質層がクラックや網目構造に流れ込み、密着することでアンカー効果が発生し、接合強度が向上したと考えられる。また、VUV 照射によって低分子量化した POM 表面同士が密着することにより、有効接触面積の増加や接合界面における分子の拡散や絡み合いが起きた可能性がある。加えて、表面改質層からなる厚さ合計約 10 μm の接合層において、十分に高い接合強度を示す破壊形態である凝集破壊が起きた。

本研究により、POM に VUV 光を照射し、熱圧着することで光活性化接合が可能であることが示された。VUV 照射面の表面形状の変化や分子量低下が、接合強度向上に寄与したと考えられる。VUV 照射によって形成される網目構造は、直接接合だけでなく、二重成形や塗装を行う場合においても、密着性の向上効果を期待でき、新たな表面処理手法としての応用も期待できる。

4.5 参考文献

- [1] Y. Duan, H. Li, L. Ye, X. Liu, Study on the thermal degradation of polyoxymethylene by thermogravimetry-fourier transform infrared spectroscopy (TG-FTIR), J. Appl. Polym. Sci. 99 (2006) 3085–3092. <https://doi.org/10.1002/app.22913>.
- [2] K. Kawaguchi, Y. Tajima, Interfacial reaction and its influence on phase morphology and impact

- properties of modified-polyacetal/thermoplastic polyurethane blends, *J. Appl. Polym. Sci.* 100 (2006) 4375–4382. <https://doi.org/10.1002/app.23891>.
- [3] V.M. Archodoulaki, S. Lüftl, T. Koch, S. Seidler, Property changes in polyoxymethylene (POM) resulting from processing, ageing and recycling, *Polym. Degrad. Stab.* 92 (2007) 2181–2189. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.02.024>.
- [4] W. Fu, B. Ma, H. Kuwae, S. Shoji, J. Mizuno, Low-temperature poly(oxymethylene) direct bonding via self-assembled monolayer, *Jpn. J. Appl. Phys.* 57 (2018) 02BB01-1. <https://doi.org/10.7567/JJAP.57.02BB01>.
- [5] K. Kawaguchi, H. Nakao, E. Masuda, Y. Tajima, Morphology and Nonisothermal Crystallization of a Polyacetal/Poly(ϵ -caprolactone) Reactive Blend Prepared via a Chain-Transfer Reaction Kuniaki, *J. Appl. Polym. Sci.* 107 (2007) 1269–1279. <https://doi.org/10.1002/app>.
- [6] Z. Yang, H. Peng, W. Wang, T. Liu, Crystallization behavior of poly(ϵ -caprolactone)/layered double hydroxide nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.* 116 (2010) 2658–2667. <https://doi.org/10.1002/app>.
- [7] K. Kawaguchi, E. Masuda, Y. Tajima, Tensile Behavior of Glass-Fiber-Filled Polyacetal: Influence of the Functional Groups of Polymer Matrices Kuniaki, *J. Appl. Polym. Sci.* 107 (2007) 667–673. <https://doi.org/10.1002/app>.
- [8] Y. Tajima, T. Itoh, Creep Rupture Properties of Homopolymer, Copolymer, and Terpolymer Based on Poly(oxymethylene), *J. Appl. Polym. Sci.* 116 (2009) 3242–3248. <https://doi.org/10.1002/app>.
- [9] N. Anagreh, R. Dweiri, A.M.B. Al-Ajlony, Testing and evaluation of adhesive bonded joints of unreinforced and glass fiber-reinforced polyoxymethylene treated with low-pressure plasma, *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 33 (2020) 779–799. <https://doi.org/10.1177/0892705718811403>.
- [10] H. Sugimura, K. Ushiyama, A. Hozumi, O. Takai, Micropatterning of alkyl- and fluoroalkylsilane

- self-assembled monolayers using vacuum ultraviolet light, *Langmuir*. 16 (2000) 885–888.
<https://doi.org/10.1021/la990953e>.
- [11] A. Hozumi, K. Ushiyama, H. Sugimura, O. Takai, Fluoroalkylsilane monolayers formed by chemical vapor surface modification on hydroxylated oxide surfaces, *Langmuir*. 15 (1999) 7600–7604. <https://doi.org/10.1021/la9809067>.
- [12] V.M. Archodoulaki, S. Lüftl, S. Seidler, Thermal degradation behaviour of poly(oxymethylene): 1. Degradation and stabilizer consumption, *Polym. Degrad. Stab.* 86 (2004) 75–83.
<https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2004.03.011>.
- [13] M.S. Rahman, U. Shaislamov, J.K. Yang, J.K. Kim, Y.H. Yu, S. Choi, H.J. Lee, Effects of electron beam irradiation on tribological and physico-chemical properties of Polyoxymethylene copolymer (POM-C), *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 387 (2016) 54–62. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2016.10.001>.
- [14] E. Reichmanis, C.W. Frank, J.H. O'Donnell, D.J.T. Hill, Radiation Effects on Polymeric Materials, (1993) 1–8. <https://doi.org/10.1021/bk-1993-0527.ch001>.
- [15] H. Sugimura, Vacuum Ultra-Violet Processing under Atmospheric Pressure: Surface Modification of Synthetic Resins, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.* 63 (2012) 751–758.
- [16] F.L. Barcia, B.G. Soares, E. Sampaio, Adhesive properties of epoxy resin modified by end-functionalized liquid polybutadiene, *J. Appl. Polym. Sci.* 93 (2004) 2370–2378.
<https://doi.org/10.1002/app.20739>.
- [17] H. Liu, Y. Jiang, W. Tan, X. Wang, Enhancement of the laser transmissionweldability between polyethylene and polyoxymethylene by plasma surface treatment, *Materials (Basel)*. 11 (2018) 29. <https://doi.org/10.3390/ma11010029>.
- [18] X.D. Liu, D.K. Sheng, X.M. Gao, T.B. Li, Y.M. Yang, UV-assisted surface modification of PET fiber for adhesion improvement, *Appl. Surf. Sci.* 264 (2013) 61–69.

- <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.107>.
- [19] S. Horiuchi, A. Nakagawa, Y. Liao, T. Ougizawa, Interfacial entanglements between glassy polymers investigated by nanofractography with high-resolution scanning electron microscopy, *Macromolecules*. 41 (2008) 8063–8071. <https://doi.org/10.1021/ma801607k>.
- [20] Y.J. Kim, Y. Taniguchi, K. Murase, Y. Taguchi, H. Sugimura, Vacuum ultraviolet-induced surface modification of cyclo-olefin polymer substrates for photochemical activation bonding, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 3648–3654. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.10.009>.
- [21] S. Horiuchi, H. Hakukawa, Y. Jong Kim, H. Nagata, H. Sugimura, Study of the adhesion and interface of the low-temperature bonding of vacuum ultraviolet-irradiated cyclo-olefin polymer using electron microscopy, *Polym. J.* 48 (2016) 473–479. <https://doi.org/10.1038/pj.2016.3>.
- [22] L. Gong, L. Xiang, J. Zhang, J. Chen, H. Zeng, Fundamentals and Advances in the Adhesion of Polymer Surfaces and Thin Films, *Langmuir*. 35 (2019) 15914–15936. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b02123>.
- [23] T. Hamamura, M. Kubouchi, S. Aoki, O. Yoshida, T. Sakai, Corrosion Behavior of Co-Polyacetal Resin in Nitric Acid Solutions, *J. Japan Soc. Colour Mater.* 85 (2012) 138–143. <https://doi.org/10.4011/shikizai.85.138>.
- [24] H. Kakiuchi, W. Fukuda, Polymerization of Formaldehyde, *Yuki Gosei Kagaku Kyokaiishi/Journal Synth. Org. Chem.* 21 (1963) 766–780. <https://doi.org/10.5059/yukigoseikyokaiishi.21.766>.
- [25] M. Gonda, T. Utsunomiya, T. Ichii, H. Sugimura, Room temperature bonding of cycloolefin polymer by vacuum ultraviolet surface photoactivation, *Int. J. Adhes. Adhes.* 100 (2020) 102604. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2020.102604>.
- [26] Y.-J. Kim, H. Sugimura, Effects of irradiation atmosphere on vacuum ultraviolet-induced surface modification of cyclo-olefin polymer substrates, *Appl. Phys. Express*. 12 (2019) 101002.

<https://doi.org/10.7567/1882-0786/ab3e8c>.

- [27] H. Sugimura, Ultra-Violet and Vacuum Ultra-Violet Excitation Reactions for Polymer Surface Modification Hiroyuki, *J. Surf. Finish. Soc. Japan*. 69 (2018) 58–64.
- [28] 東信行, 松本章一, 西野孝, 高分子科学, 講談社, 2016.
- [29] P. Liu, S. Bai, Influence of shearing on crystallization of polyoxymethylene/high density polyethylene blend, *J. Vinyl Addit. Technol.* 24 (2018) 147–153.
<https://doi.org/10.1002/vnl.21540>.
- [30] D.M. Brewis, A.C. Eagles, N.R. Hurworth, Principles of the adhesion of high polymers - Part 1 Factors affecting the bonding of poly(ethylene terephthalate) film, *J. Mater. Sci.* 2 (1967) 435–443. <https://doi.org/10.1007/BF00562950>.
- [31] J. Zhang, Alkaline-solution-induced crystallization in poly(butylene terephthalate), *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 42 (2004) 1938–1948. <https://doi.org/10.1002/polb.20056>.
- [32] Y. Kobayashi, T. Kanai, Effect of injection molding cycle time on surface properties of polypropylene, *Seikei-Kakou*. 22 (2010) 97–103. <https://doi.org/10.4325/seikeikakou.22.97>.
- [33] M. Fischer, P. Pöhlmann, I. Kühnert, Morphology and mechanical properties of micro injection molded polyoxymethylene tensile rods, *Polym. Test.* 80 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.106078>.
- [34] H. Sugimura, A. Nakamura, H. Nagata, Y.J. Kim, T. Ichii, K. Murase, Activation of Cyclo-Olefine Polymer Surface for the Promotion of Palladium Adsorption Based on the Oxygen-Amplified Vacuum Ultra-Violet Process, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.* 64 (2013) 662–668.
<https://doi.org/https://doi.org/10.4139/sfj.64.662>.
- [35] 杉村博之, 真空紫外光表面処理による合成樹脂部材の活性化表面接合, 成形加工. 30 (2018) 107–112.
- [36] K.H. Nitta, 高分子材料における破壊現象の理論的考察, *Kobunshi Ronbunshu*. 73 (2016)

281–293.

- [37] M.D. Banea, L.F.M. Da Silva, Static and fatigue behaviour of room temperature vulcanising silicone adhesives for high temperature aerospace applications, *Materwiss. Werksttech.* 41 (2010) 325–335. <https://doi.org/10.1002/mawe.201000605>.
- [38] L. Gong, L. Xiang, J. Zhang, J. Chen, H. Zeng, Fundamentals and Advances in the Adhesion of Polymer Surfaces and Thin Films, *Langmuir.* 35 (2019) 15914–15936. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b02123>.
- [39] E.M. Liston, Plasma treatment for improved bonding: A review, *J. Adhes.* 30 (1989) 199–218. <https://doi.org/10.1080/00218468908048206>.
- [40] H. Shinohara, T. Kasahara, S. Shoji, J. Mizuno, Studies on low-temperature direct bonding of VUV/O₃-, VUV- and O₂plasma-pre-treated poly-methylmethacrylate, *J. Micromechanics Microengineering.* 21 (2011) 085028. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/21/8/085028>.
- [41] G. Bar, L. Delineau, A. Häfele, M.H. Whangbo, Investigation of the stiffness change in, the indentation force and the hydrophobic recovery of plasma-oxidized polydimethylsiloxane surfaces by tapping mode atomic force microscopy, *Polymer (Guildf).* 42 (2001) 3627–3632. [https://doi.org/10.1016/s0032-3861\(00\)00738-2](https://doi.org/10.1016/s0032-3861(00)00738-2).
- [42] F. Clément, A. Lapra, L. Bokobza, L. Monnerie, P. Ménez, Atomic force microscopy investigation of filled elastomers and comparison with transmission electron microscopy - Application to silica-filled silicone elastomers, *Polymer (Guildf).* 42 (2001) 6259–6270. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00058-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00058-1).
- [43] K.L. Mills, X. Zhu, S. Takayama, M.D. Thouless, The mechanical properties of a surface-modified layer on polydimethylsiloxane, *J. Mater. Res.* 23 (2008) 37–48. <https://doi.org/10.1557/jmr.2008.0029>.
- [44] S.N. Magonov, V. Elings, M.H. Whangbo, Phase imaging and stiffness in tapping-mode atomic

- force microscopy, *Surf. Sci.* 375 (1997). [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(96\)01591-9](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(96)01591-9).
- [45] D. Wang, S. Fujinami, K. Nakajima, S. Inukai, H. Ueki, A. Magario, T. Noguchi, M. Endo, T. Nishi, Visualization of nanomechanical mapping on polymer nanocomposites by AFM force measurement, *Polymer (Guildf)*. 51 (2010) 2455–2459.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.03.052>.
- [46] S. Fujinami, K. Nakajima, T. Nishi, W.P.I. Advanced, Afmフォースマッピング測定とJKR解析を基にした新規粘弾性測定手法, *日本ゴム協会誌*. 84 (2011) 171–175.
- [47] H. Cottin, M.C. Gazeau, J.F. Doussin, F. Raulin, An experimental study of the photodegradation of polyoxymethylene at 122, 147 and 193 nm, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 135 (2000) 53–64. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(00\)00274-4](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(00)00274-4).
- [48] M.D. Romero-Sánchez, M.M. Pastor-Blas, J.M. Martín-Martínez, M.J. Walzak, UV treatment of synthetic styrene-butadiene-styrene rubber, *J. Adhes. Sci. Technol.* 17 (2003) 25–45.
<https://doi.org/10.1163/15685610360472420>.
- [49] J. Tamayo, R. García, Relationship between phase shift and energy dissipation in tapping-mode scanning force microscopy, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 2926–2928.
<https://doi.org/10.1063/1.122632>.

Chapter 5 結論

本論文では、VUV 光照射による高分子材料表面の表面改質を基盤とする、接着剤を用いない高分子材料接合技術である表面活性化接合の研究成果をまとめている。表面活性化接合では、高分子部材の改質表面同士を圧着するだけで、部材バルクが熱変形しない温度で接合することができる。本研究では、表面が疎水性であるため接着性が低い COP と POM の表面活性化接合を実現することと、VUV 光がそれぞれの高分子材料の表面活性化で担う役割を明らかにし、接合の化学的・物理的なメカニズムを解明することを目的とした。

第 1 章では、各種表面処理手法による高分子材料の表面改質とその用途に関する、現状と研究背景について述べている。

第 2 章では、COP フィルムの室温接合について述べている。各照射時間における水滴接触角と XPS の測定結果と ATR-FTIR の分析結果より求めた $[C=O]/[C-H]$ 比から、照射時間を長くするほど接合界面で極性官能基が増加することを確認した。一方で、照射時間 4 分で最大の接合強度が得られ、照射時間が長くなると接合強度が低下する傾向が確認された。剥離試験後の破面の観察結果から、VUV 光を 4 分照射した場合、破面にはナノフィブリルが多く観察され、それ以上の長時間の照射ではクラックが確認された。照射時間が長くなると分子量低下に伴う材料表層の強度劣化が起こるため、VUV 光表面活性化による COP の室温接合には、最適な照射時間があり過剰な VUV 光照射によって接合強度がかえって低下することを明らかにした。

第 3 章では、POM の VUV 光表面活性化接合について述べている。VUV 表面改質条件を最適化することで、POM を融点以下の温度で光活性化接合することを可能にしている。接合強度は、シリコーン接着剤での接合強度に匹敵し、実用的な強度であることを示している。接合時間を 5 分まで短縮しても接合強度の顕著な低下は起きず、一般的に数時間の硬化時間を必要とする熱効果型接着剤を比較して格段に短い時間で接合ができることを明らかにした。接合性が向上した要因として、以下の二つがあると考えられる。第一の要因は、親水

化による化学的親和性の増加である。VUV 照射により POM 表面には極性官能基、主としてヒドロキシ基、が形成され、これら官能基間の水素結合形成や脱水縮合等の親和的相互作用を介して、改質表面間に吸着力が発生していると考えられると推定した。第二の要因は、表面層の低分子量化である。VUV 照射によりオキシエチレンユニットにて酸化分解が起こり、低分子量化した POM 分子から成る表面層が形成される。これにより、バルク融点よりも低い温度でも、POM 分子の移動・拡散が接合界面において促進されるものと考えられ、表面層での分子の絡み合いが起きている可能性が示された。

第 4 章では、POM 接合界面の状態について述べている。VUV 照射による POM 試料表面の形状変化や接合断面の観察結果から、接合状態について考察した。POM プレートに VUV 光を照射すると、ヒドロキシ基を有する低分子量化した改質層が形成されるだけでなく、表面には多数のクラックが形成された。また、VUV 照射後の加熱処理によって特異的な網目構造が形成されることもわかった。VUV 活性化 POM の加熱圧着に際して、1) 低分子量化により軟化した改質層が変形し、2) 表面凹凸構造（クラックや網目構造）が潰れながら、流動化した低分子量フラグメントが双方の空隙へと侵入、3) 全体的な密着・有効接触面積の増加とアンカー効果が生まれる。その結果、厚み約 10 μm の接合層が形成され、接合強度が向上したと考えられる。なお、接合強度が十分に得られた場合には、剥離試験ではこの接合層内で凝集破壊が起きていた。

本研究では、VUV 光照射プロセスによって難接着性の COP や POM を表面改質し、この改質表面同士を圧着するだけで COP および POM が接合できることを明らかにした。本接合技術は形状精度の高い精密接合技術として応用可能である、様々な高分子材料からなる、マイクロ流路やインクカートリッジなどの精密部品製造への展開が期待できる。

付録

A.1. 序論

本研究では、ポリオキシメチレン(Polyoxymethylene: POM)の真空紫外(Vacuum Ultra Violet: VUV)照射による光活性化接合が可能となり、その接合メカニズムの解明を行った。本章では、光活性化接合の再現性と接合強度に影響を与える要因、VUV照射によるホルムアルデヒドの発生について調査を行った。また、接合断面の原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscopy: AFM)による観察により、接合層の厚さは約10 μm であることが明らかとなったが、その厚さをアルゴンイオンビームとX線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)を用いて、調査した。

A.2. 試験方法

VUV照射・引張試験

POMコポリマーのプレート(SHT-POM Nat, 厚さ1mm)を、東レプラスチック精工から購入した。この板を10 mm \times 50 mmの寸法の試験片に切り出し、接合強度試験を行った。VUV光源には、Xeエキシマランプ(UER20-172, $\lambda=172$ nm, 10 mW cm^{-2} , ウシオ電機)を用いた。乾燥空気もしくは窒素雰囲気中でVUV光を照射し、ランプ窓外面から試料表面までの距離は5 mmに設定した。照射時間は60分とした。一組のPOM板にVUV照射した直後に、VUV照射面同士が接触するように重ね合わせ、接合圧力4 MPa, 接合温度140 $^{\circ}\text{C}$ で、10分間圧着した。接合面積は10 \times 10 mm^2 とした。接合強度は引張試験機(Autograph AGS-X 1kNX, 島津製作所)を用いて、チャック間距離35 mm, 引張速度15 mm min^{-1} で測定した。各接合条件において3個のサンプルで試験を行い、平均値を算出した。エラーバーは標準偏差で示した。

ホルムアルデヒドの検出

ホルムアルデヒド検出紙は、関東化学製のホルムアルデヒド検出紙を用いた。25 mm \times

25 mm に切り出した POM プレートとともに検出紙をチャンバー内に置き、VUV 照射を行い、環境暴露した。サンプルを置いたチャンバー内に、乾燥空気を 1.5 L min^{-1} で流した状態で、VUV 光を照射した。また、チャンバー内に乾燥空気もしくは窒素を流した状態で 5 分経過後、チャンバーを密閉し、VUV 光を照射した。VUV 照射・暴露時間は 1 時間と 5 時間とした。

アルゴンイオンビームエッチング

VUV 照射後の POM 表面から内部への深さ方向分析を、XPS およびアルゴンイオンビームエッチングによって行った。XPS プロファイルは、ESCA-3400(Kratos Analytical 製)で $\text{Mg K}\alpha$ X 線源を用いて、エミッション電流 10 mA、加速電圧 10 kV で測定した。測定データは、 C1s プロファイルの最大ピーク($-\text{CH}_2\text{-O}-$)の位置が 287.9 eV となるようチャージアッパ補正した。アルゴンイオンビームエッチングは、エミッション電流 10 mA、加速電圧 0.5 kV で行った。一回あたりのエッチング時間は、10 秒と設定した。エッチング回数は、30 回と設定した。各回のエッチングを行った前後の放置時間は 10 分とした。

AFM による照射面の凝着力測定

AFM 測定には、Oxford Instruments 社製の MFP-3D を用いた。測定に用いたカンチレバーは裏面 Au コートシリコンカンチレバー(SI-AF01-A, 日立ハイテク株式会社製)であり、このバネ定数 k は熱揺らぎから測定する手法[1,2]で、 0.28 N m^{-1} を与えられた。探針先端半径は、公称値で 50 nm である。凝着力マッピング測定は、 32×32 点のフォースカーブより得た。各フォースカーブ測定の押し込み、引き離し速度は $0.5 \mu\text{m s}^{-1}$ で、探針を 11.3 nN 押し込んだ時点で引き離した。

A.3. 結果と考察

A.3.1 引張強度測定の再現性

Figure A.1 に、各 VUV 照射時間における接合強度を示す。照射前のサンプルは接合し

なかった。VUV 照射時間が長くなるほど、接合強度は増加し、照射時間 60 分で接合強度は最大となった。照射時間 60 分までにおいて、接合強度は低下しなかった。照射時間 10 分までは、照射時間の増加とともに、水滴接触角は低下した。これら結果は、最適照射条件と表面活性化の程度が等しくないことを示す。表面の極性官能基以外の要因が、接合強度に影響を与えている。VUV 光照射により POM 表面が酸化されると、表面のポリマー鎖が低分子量の断片に分解されるため、弾性率の低下や界面での分子配向の変化が生じた可能性がある。

レーザー顕微鏡によって観察したせん断引張試験後の接合サンプルの破面を、Figure A.2, 3 に示す。照射時間 1 分までは、表面形状の大きな変化はなかった。照射時間 4 分から 10 分では、照射時に発生したストライプ状のクラックが接合破面に観察された。照射時間 60 分では、照射時に発生したクラックは確認されず、凝集破壊が起きた。照射時間 60 分では、接合界面における界面剥離ではなく材料表層で凝集破壊が発生したことから、接合強度が十分に高いことが示された。

本試験における照射時間 60 分の接合強度は、同一試験条件で行った Figure 3.4 の接合強度 1.4 MPa より低い値となった。同一試験条件で、接合強度が異なる理由は、せん断引張試験時のチャックの軸のずれによるものと考えられる。接合サンプルを万能試験機で引っ張る際に、サンプルをチャックにより固定する必要がある。そのチャックの軸がずれている場合、接合界面に応力が掛かるため、接合強度が低下する。また、VUV 照射後にサンプルを接合するまでの間で、ダストが照射面に付着した場合、そこが破断の起点となり、接合強度は低下する。これらの要因が複合し、接合強度が低下した可能性がある。このように、接合強度に影響を与える外的要因は多いため、同一の試験条件であったとしても、接合強度のばらつきは、母材強度を測定する場合と比べ、大きくなる。

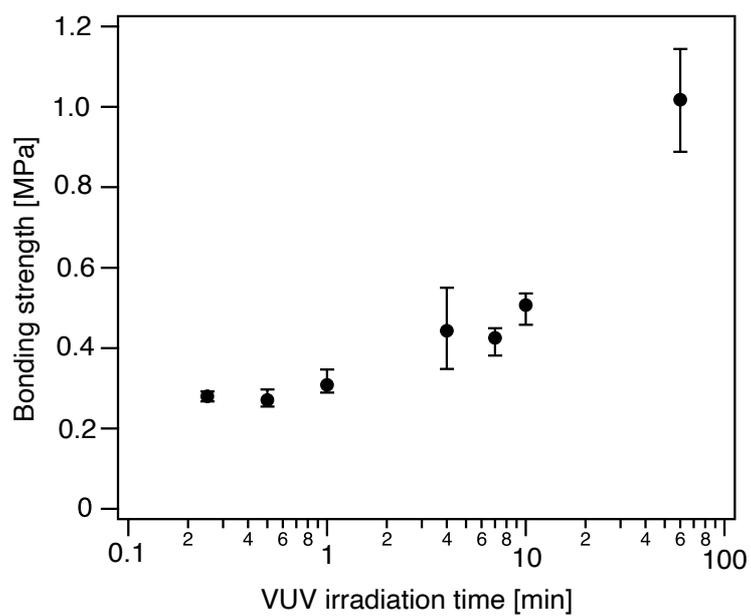


Figure A.1. Bonding strengths at each VUV-irradiation time. The VUV-irradiation for these samples were conducted in air at irradiation distance of 5 mm.

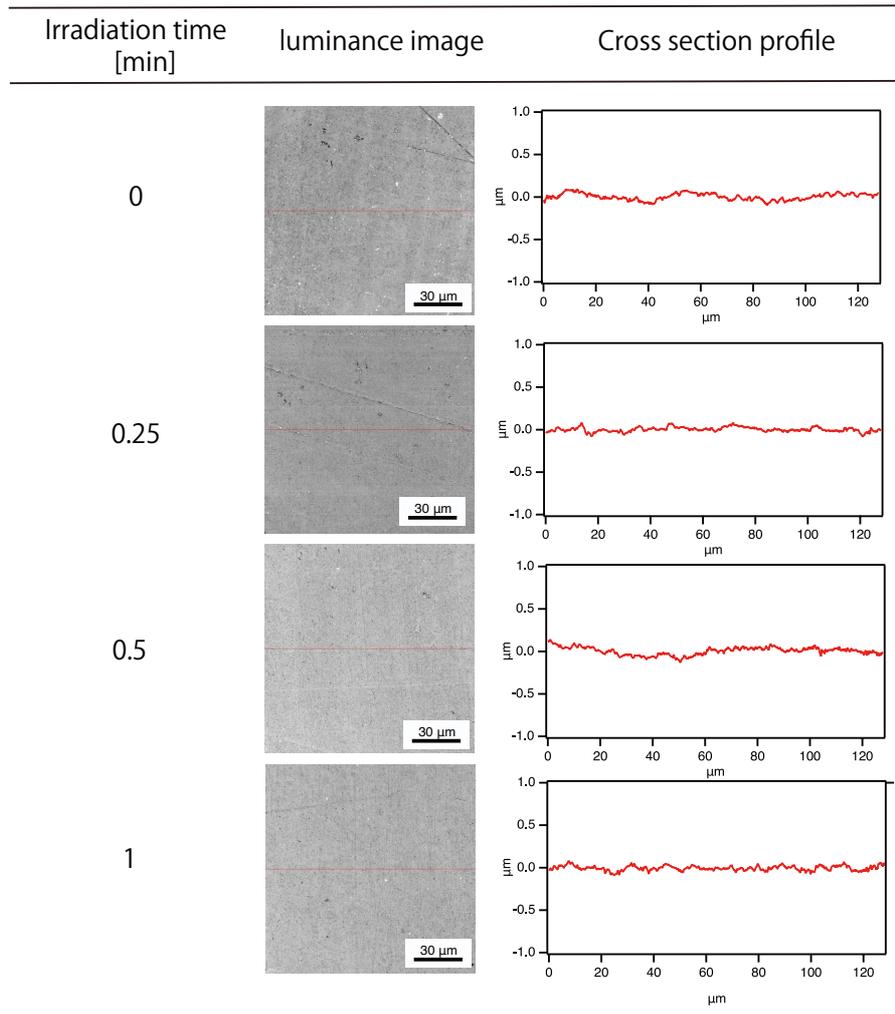


Figure A.2. Laser scanning microscope luminance images and cross-sectional height profiles of neat and irradiated surfaces at irradiation times of 0.25 min to 1 min.

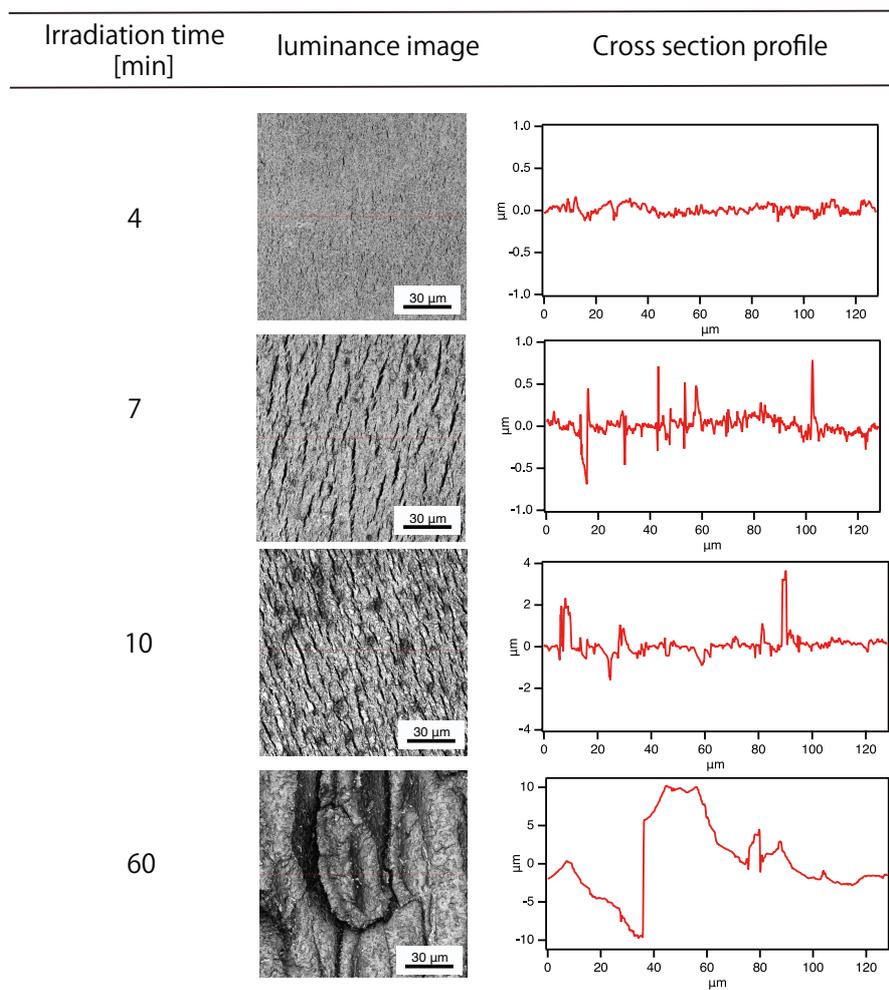


Figure A.3. Laser scanning microscope luminance images and cross-sectional height profiles of irradiated surfaces at irradiation times of 4 min to 60 min.

A.3.2 接合面のクラックの方向が接合強度に与える影響

VUV 照射によって材料表面に形成されるクラックは、サンプル成形時の流動方向と並行に発生することを確認している。このクラックの方向が接合強度に与える影響を調べるため、Figure A.4 に示すように、POM サンプルの切り出し方向を調整することにより、圧着時に重なり合うクラックの方向が直行に重なるように接合試験を実施した。Figure A.5 では、各クラック方向における接合強度の比較している。Figure 3.4.の結果より、重なり合うクラックが並行になるようにサンプルを重ね合わせた場合、接合強度は

1.4 MPa となった。一方、クラックが直行するように重ね合わせた場合の接合強度は 0.9 MPa となった。並行にした場合に比べ、垂直にした場合には接合強度は低下したが、接合は可能であり、その強度はシリコーン接着剤の接着強度と同等の値である[3]。Figure 4.17 に示した接合断面観察結果より、圧着によって接合界面が密着することにより、照射時に発生するクラックは観察されなかった。対面するクラック同士が直行している場合においても、低分子量化により軟化した改質層が変形し、表面凹凸構造が潰れながら、流動化した低分子量フラグメントが双方の空隙へと侵入、全体的な密着・有効接触面積の増加とアンカー効果が起こる。しかし、平行である場合と比べると、接合界面にボイドが残存しやすくなったため、接合強度が低下した可能性がある。

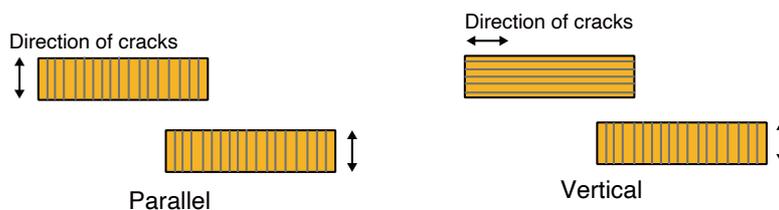


Figure A.4. Schematic illustrations to describe the direction of cracks at the bonding interfaces.

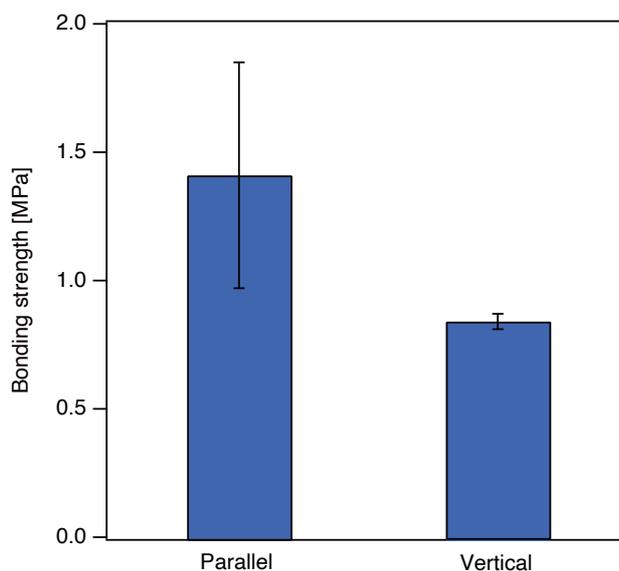


Figure A.5. Bonding strengths at each direction of cracks. Irradiation time was set to 60 min at an irradiation distance of 5 mm.

A.3.3 POM の VUV 照射時のホルムアルデヒドの検出

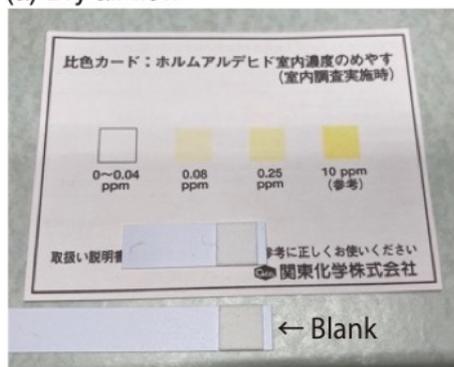
ホルムアルデヒド検出紙を用いた調査結果を、Figure A.6 に示す。検出紙は、関東化学製のホルムアルデヒド検出紙を用いた。25 mm × 25 mm に切り出した POM 板とともに検出紙をチャンバー内に置き、VUV 照射を行い、環境暴露を行った。Figure A.5 に示す各画像の上側の検出紙は暴露後、下側は比較対象として暴露していない検出紙である。照射・暴露時間 1 時間で検出紙を確認したところ、色の変化は観察されなかった。暴露時間を 5 時間と設定し、チャンバー内に乾燥空気もしくは窒素をパージした状態でチャンバーを密閉し、5 時間照射・暴露も実施した。しかし、全ての試験条件において、検出紙の色の変化は観察されず、ホルムアルデヒドの放出を検出できなかった。

照射・暴露に使用したチャンバーの容積 V は約 1.92 L、ホルムアルデヒドの分子量 M は $30.031 \text{ g mol}^{-1}$ 、検出紙によってガスの検出できるのは 0.08 ppm 以上である。以下の式 (A.1) により、ホルムアルデヒドガス放出量 M_g は、約 $5.11 \times 10^{-6} \text{ mol}$ 以下であることがわかる。

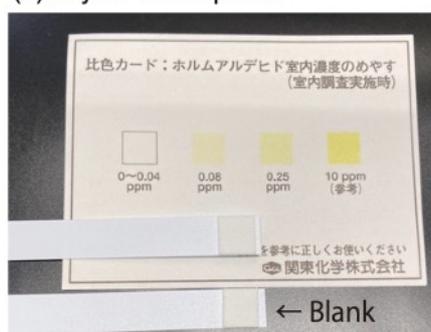
$$M_g = \frac{0.08 \times V}{M} \dots (A.1)$$

VUV 照射によって起こるホルムアルデヒドの脱離反応は、材料の極表層で起こっているため、ガスの放出量は小さく、検出可能限界量を下回ってしまったと考えられる。

(a) Dry air flow



(b) Dry air atmosphere



(c) Nitrogen atmosphere

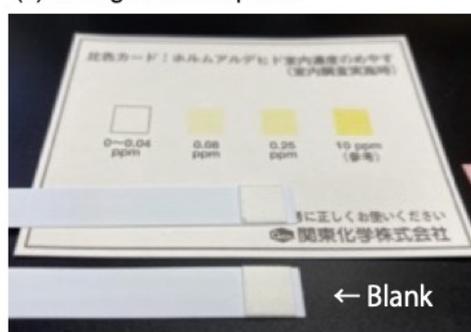


Figure A.6. Experimental results of formaldehyde detection test at (a) dry air flow and (b) dry air, (c) nitrogen atmospheres.

A.3.4 アルゴンイオンビームが POM に与える影響

VUV 照射前後の POM において、アルゴンイオンビームエッチングを行い、表面から内部への深さ方向 XPS 分析を行った。Figure A.7 に、各イオンエッチング回数における XPS プロファイルを示す。VUV 照射前後どちらにおいても、イオンエッチングにより、C-C-O 由来のピークが増加した。これは、新たに C-C 結合が形成されたことを示す。この理由として、分子間もしくは分子内において架橋反応が起きたためと考えられる。

Figure A.8 に、想定される架橋反応の反応式を示す。POM ホモポリマーを真空環境下で UV 照射することにより、分子間架橋反応が起きることが報告されている[4]。この反応が起きた場合、C-C 結合による分子間の架橋反応が起きる[5]。

Figure A.9 に、VUV 照射後と、VUV 照射に加えイオンエッチングを 10 回行った POM

表面の光学顕微鏡観察結果を示す。イオンエッチングによって表面形状が変化した。

以上の結果から、イオンエッチングにより、分子構造に加え、表面形状が変化するため、イオンエッチングによる POM 改質層深さ方向の XPS 分析は難しいことがわかった。

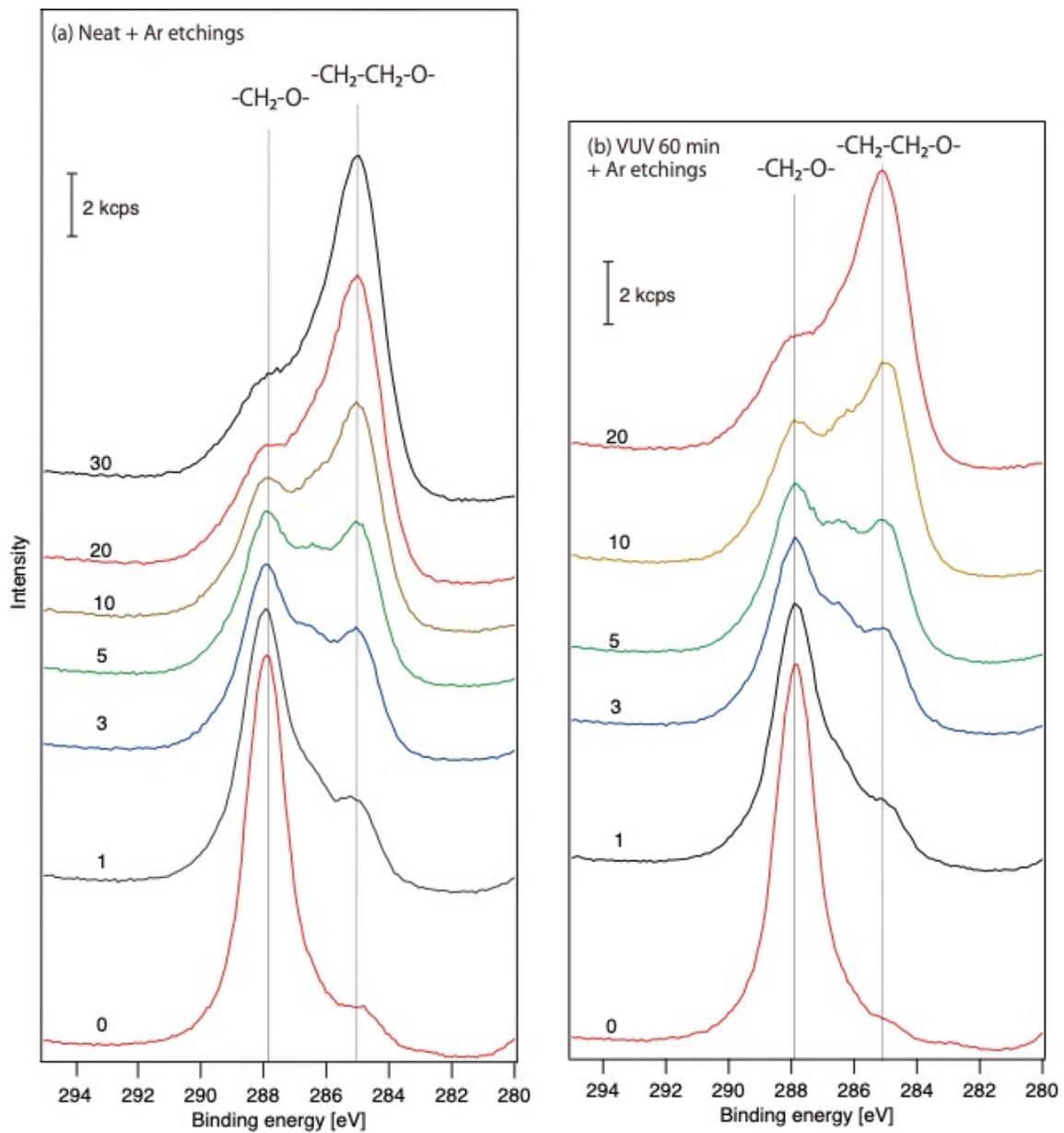


Figure A.7. C1s profiles were obtained from neat and VUV-irradiated POM surfaces before and after Ar ion-sputtering.

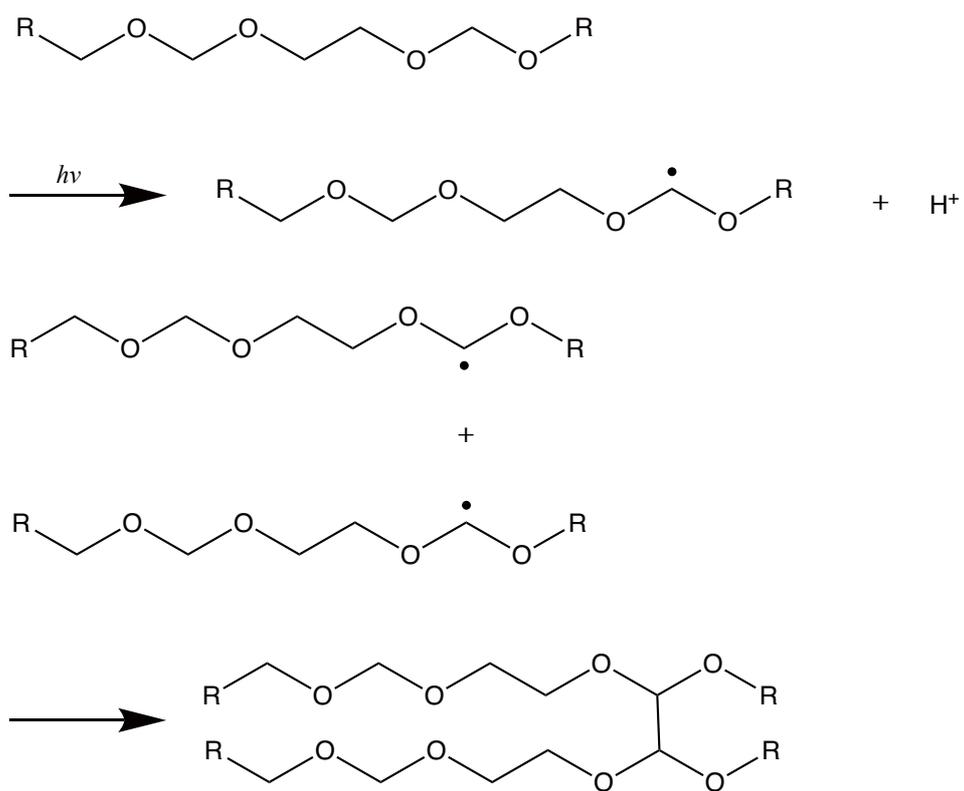


Figure A.8. Chemical reaction equation to describe the cross-linking reaction of POM in a vacuum environment.

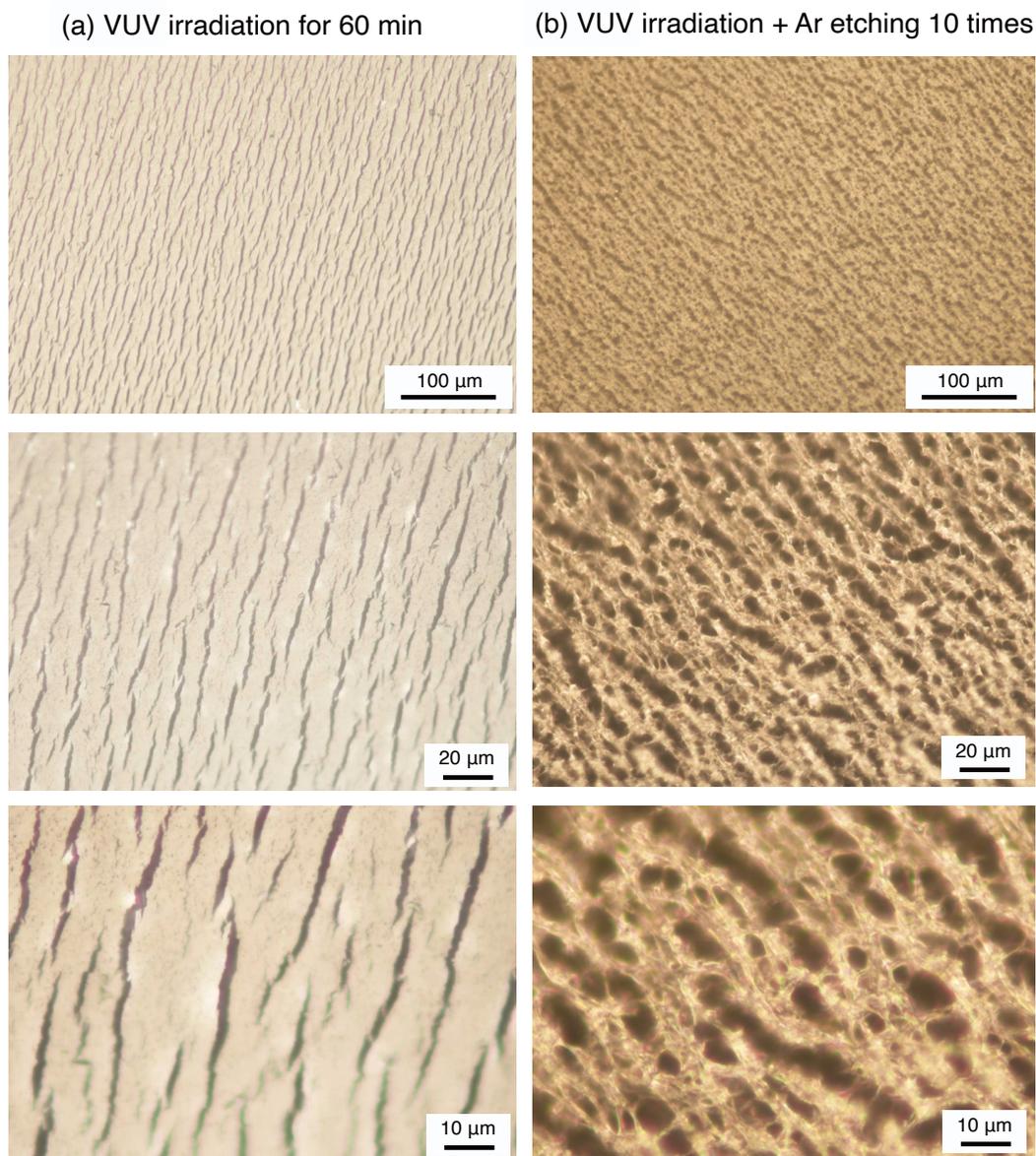


Figure A.9. Optical microscope images of (a) VUV-irradiated and (b) Ar ion-sputtering surfaces.

A.3.5 AFM による VUV 照射部の凝着力測定

POM 表面に照射部と非照射部を形成するため、Figure A.10.に示すように、 $10\ \mu\text{m}$ ピッチのラインパターンフォトマスクを用いて、サンプル表面に VUV 光を照射した。照射時間は 60 分、照射距離は $5\ \text{mm}$ と設定した。VUV 照射は、乾燥空気環境下で実施した。AFM のコンタクトモードでの、VUV 照射後の表面形態像を、Figure A.11(a)に示す。走査範囲は $50\ \mu\text{m}$ である。 32×32 点の各画素において、フォーカスカーブ測定を行った。Figure

A.11 の照射部と非照射部の代表的な点でのフォースカーブを、それぞれ Figure A.12(a), (b)に示す。Figure A.11(b)に、フォースカーブから得られた各画素での凝着力を示す。

Figure A.11 において、クラックが発生し、大きい凝着力を示している領域は VUV 光の照射部である。Figure 4.16 の接合断面観察結果において、位相像にコントラストが確認された。接合層の位相差が大きくなった理由として、照射により、材料表層の凝着力が増加したためであると考えられる。振幅変調モードでの位相像の解釈の難しさはよく議論されているが、定性的には、位相はフォースカーブ測定におけるエネルギー散逸と一致した関係を持つ[6]。

サンプルと探針が一度接触すると、強い凝着がはたらき接触面積が増加するため、接触した位置よりさらに探針を離さないで、探針を試料から引きはがすことができない。すなわち、凝着という表面力によってヒステリシスが発生し、その結果として、エネルギー散逸が生じる。そして、AFM の探針のようなナノメートルスケールの接触領域では、体積に比例するバルクの粘弾性効果よりも、面積に比例する凝着エネルギーが支配的になる[2]。すなわち、振幅変調モードの位相差は、凝着の影響を多分に含んでいる。

接合層の位相差がバルク層よりも大きくなった理由の一つとしては、VUV 照射による表面改質によって、POM 表層の凝着力が増加したためであると結論する。

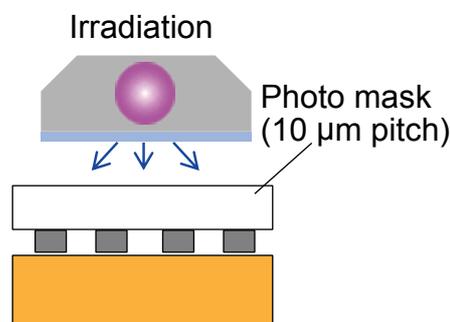


Figure A.10. Schematic illustrations to describe the VUV irradiation using the photomask.

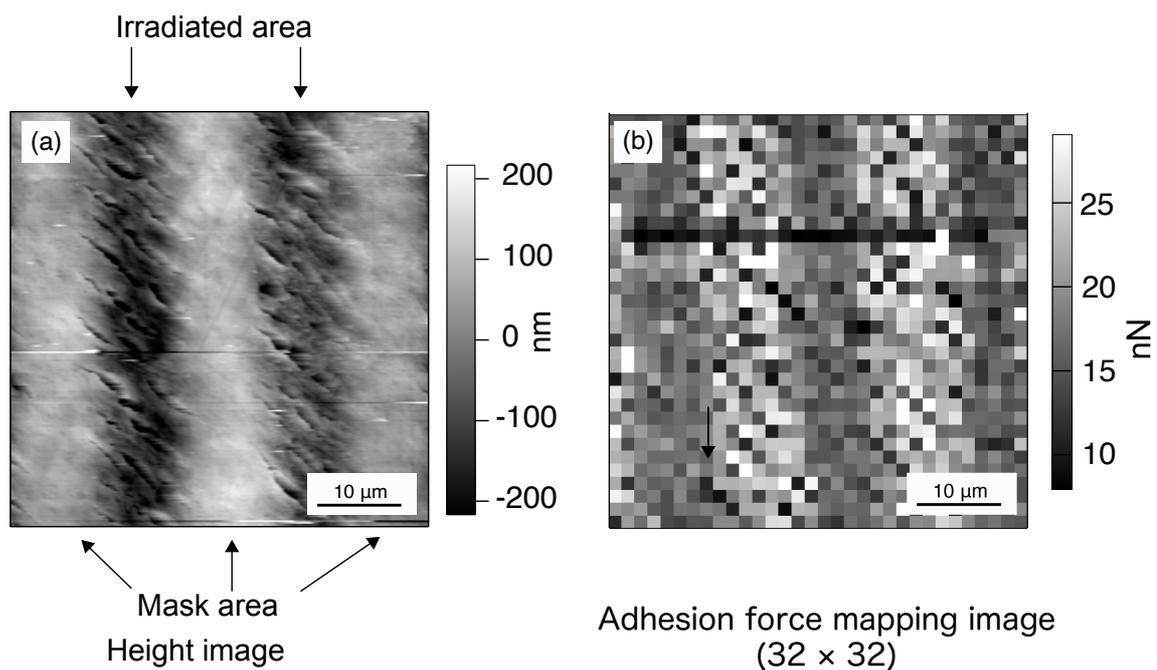


Figure A.11. (a) AFM topography image acquired by contact mode and (b) adhesion force mapping image of the POM surface irradiated with VUV for 60 min in a dry air atmosphere using photo mask.

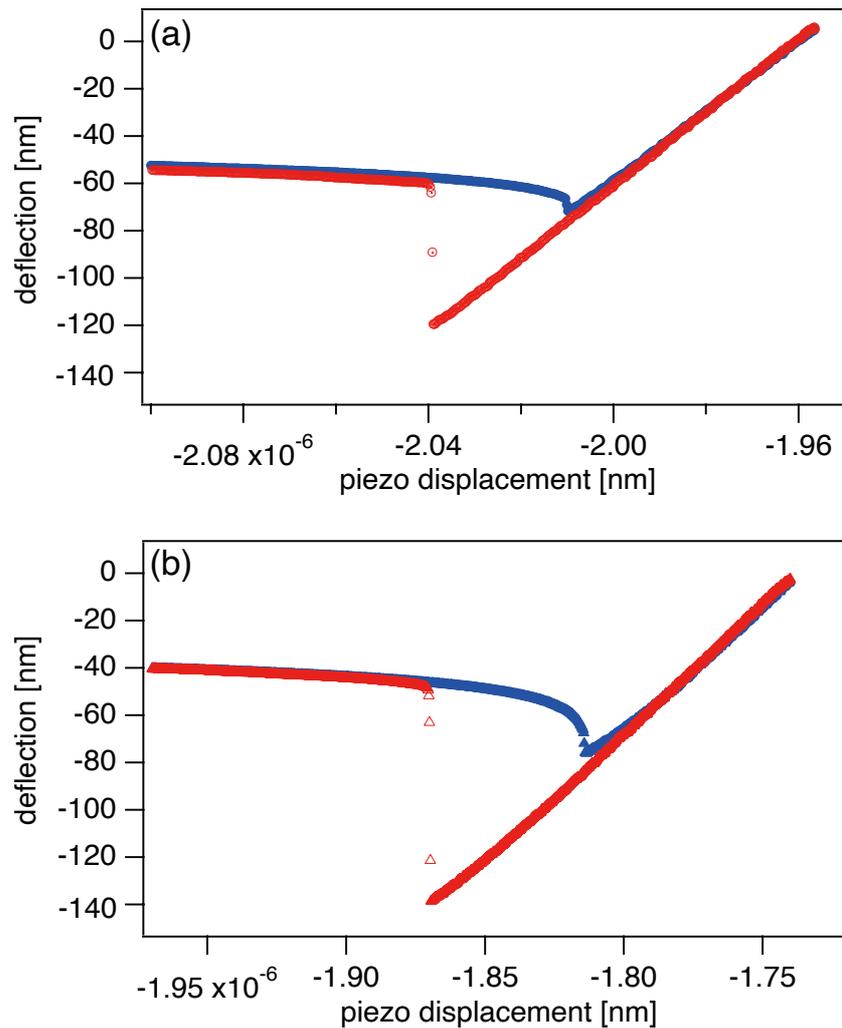


Figure A.12. Representative force curves of (a) mask section and (b) irradiated section.

A.4 参考文献

- [1] D. Wang, S. Fujinami, K. Nakajima, S. Inukai, H. Ueki, A. Magario, T. Noguchi, M. Endo, T. Nishi, Visualization of nanomechanical mapping on polymer nanocomposites by AFM force measurement, *Polymer (Guildf)*. 51 (2010) 2455–2459.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.03.052>.
- [2] S. Fujinami, K. Nakajima, T. Nishi, W.P.I. Advanced, Afmフォースマッピング測定とJKR解析を基にした新規粘弾性測定手法, *日本ゴム協会誌*. 84 (2011) 171–175.

- [3] M.D. Banea, L.F.M. Da Silva, Static and fatigue behaviour of room temperature vulcanising silicone adhesives for high temperature aerospace applications, *Materwiss. Werksttech.* 41 (2010) 325–335. <https://doi.org/10.1002/mawe.201000605>.
- [4] H. Cottin, M.C. Gazeau, J.F. Doussin, F. Raulin, An experimental study of the photodegradation of polyoxymethylene at 122, 147 and 193 nm, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 135 (2000) 53–64. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(00\)00274-4](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(00)00274-4).
- [5] M.D. Romero-Sánchez, M.M. Pastor-Blas, J.M. Martín-Martínez, M.J. Walzak, UV treatment of synthetic styrene-butadiene-styrene rubber, *J. Adhes. Sci. Technol.* 17 (2003) 25–45. <https://doi.org/10.1163/15685610360472420>.
- [6] J. Tamayo, R. García, Relationship between phase shift and energy dissipation in tapping-mode scanning force microscopy, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 2926–2928. <https://doi.org/10.1063/1.122632>.

謝辞

本研究は、杉村博之教授のご指導の下で行われたものであり、興味深いテーマに取り組む絶好の機会を与えていただき、熱心なご指導と真摯な励まし、そして恵まれた研究環境をご提供いただきましたことを心より感謝いたします。さらに、学会参加や多数の研究者との交流の機会を多く設けていただきましたことに心から感謝致します。

本論文を査読していただき、貴重なコメントをいただいた邑瀬邦明教授と奥田浩司教授に感謝いたします。また、私に「化学工学」という学問の世界を教えてください、学部での勉学を励ましてくださった高橋信英教授（信州大学繊維学部化学・材料学科）に深く感謝致します。

一井崇准教授には、日頃の進捗報告から始め、研究への向き合い方や、研究者にとって必要な考え方などを教えていただきました。ここに深く感謝いたします。

宇都宮徹助教には、日頃から常に研究の進捗を気にかけていただき、研究方針や考察にあつたて幅広く相談に乗っていただきました。また、研究テーマに関連する論文および雑誌など数多く薦めていただきました。誠に感謝いたします。

菌林豊技術職員と鹿住健司技術職員には、XPS 分析や接合断面観察用サンプルの作製など、幅広く親身なサポートを賜りました。ここに感謝致します。

秘書の吉久保説子氏と中野佐里氏には、薬品や物品の購入および RA 等の各種事務手続きをしていただきました。ここに感謝いたします。

本研究室を卒業された諸先輩方には、研究室の生活、研究、論文執筆のサポート等様々な面で大変お世話になったことにお礼申し上げます。皆様と同じ部屋で過ごした日々が研究の活力となりました。ここに格別の感謝の意を示します。

最後に、勤めていた会社を退職し、大学院での研究に挑戦することを暖かく見守ってくれた両親に心から感謝申し上げます。

略 歴

学 歴

平成 19 年 03 月 31 日 愛知県立小坂井高等学校卒業
平成 19 年 04 月 01 日 信州大学繊維学部精密素材工学科入学
平成 23 年 03 月 31 日 同 上 卒 業
平成 30 年 10 月 01 日 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻博士後期課程編入学
令和 04 年 03 月 23 日 同課程所定の研究指導認定見込

職 歴

平成 23 年 04 月 01 日 SMC 株式会社に入社
平成 26 年 12 月 26 日 SMC 株式会社を退職
平成 27 年 01 月 01 日 ポリプラスチックス株式会社に入社
平成 30 年 09 月 30 日 ポリプラスチックス株式会社を退職

研 究 歴

令和 03 年 05 月 17 日 工学研究科博士後期課程学生支援制度 RA において「高分子材料表面の構造解析に関する研究補助」の研究に従事（令和 04 年 3 月 31 日まで）

賞 罰

令和 01 年 09 月 26 日 第 68 回高分子討論会 ポスター賞
令和 01 年 12 月 13 日 令和元年度鉄鋼プロセス研究会・材料化学研究会合同研究会
優秀発表賞

学術論文

- [1] M. Gonda, T. Utsunomiya, T. Ichii, H. Sugimura, “Room temperature bonding of cycloolefin polymer by vacuum ultraviolet surface photoactivation” International Journal of Adhesion and Adhesives, 100, 102604 (2020)
- [2] M. Gonda, T. Utsunomiya, T. Ichii, H. Sugimura, “Vacuum Ultra-violet Photo-Activation Bonding of Polyoxymethylene Plate” Journal of the Surface Finishing Society of Japan, 72, 704-706 (2021)
- [3] M. Gonda, T. Utsunomiya, T. Ichii, H. Sugimura, “Vacuum ultraviolet-induced surface modification of polyoxymethylene plates for photo-activation bonding” International Journal of Adhesion and Adhesives. (投稿済み)

学会発表

- [1] ○権田光宏, 宇都宮徹, 一井崇, 杉村博之. 「真空紫外光によるシクロオレフィンポリマーの室温光活性化接合」<第 68 回>高分子討論会 2Pb038 福井大学文京キャンパス. (2019 年 9 月 26 日) ポスター賞受賞
- [2] ○権田光宏, 宇都宮徹, 一井崇, 杉村博之. 「真空紫外照射光活性化によるシクロオレフィンポリマーの室温接合」<第 21 回>関西表面技術フォーラム P5 甲南大学ポートアイランドキャンパス. (2019 年 11 月 21 日)
- [3] ○権田光宏, 宇都宮徹, 一井崇, 杉村博之. 「真空紫外光を用いたシクロオレフィンポリマーの光活性化接合」令和元年度鉄鋼プロセス研究会・材料化学研究会合同研究会 P05 兵庫県立大学姫路工学キャンパス. (2019 年 12 月 13 日) 優秀発表賞受賞
- [4] ○権田光宏, 宇都宮徹, 一井崇, 杉村博之. 「真空紫外照射光によるポリオキシメチレンの光活性化接合」<第 69 回>高分子学会年次大会 1Pc121 福岡国際センター(新型コロナウイルス感染拡大のため開催中止, 予稿は掲載). (2020 年 5 月 27 日)
- [5] ○権田光宏, 宇都宮徹, 一井崇, 杉村博之. 「真空紫外光によるシクロオレフィンポリマーの室温光活性化接合」<第 29 回>ポリマー材料フォーラム オンライン開催(HP 上にポスターを掲載). (2020 年 11 月 26 日)
- [6] 権田光宏, ○宇都宮徹, 一井崇, 杉村博之. 「真空紫外光によるポリオキシメチ

レンの直接接合」＜第 22 回＞関西表面技術フォーラム 21 オンライン開催.

(2020 年 12 月 4 日)