

京都大学	博士（工学）	氏名	権田 光宏
論文題目	高分子材料の真空紫外光による光活性化接合		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、真空紫外 (Vacuum Ultra-Violet; VUV) 光化学を基盤とする表面処理プロセスによって、高分子材料表面を表面改質し、改質表面間の相互作用を介して、接着剤を使わずに高分子部材を接合する、表面光活性化接合に関する一連の研究成果をまとめたものである。全5章からなる。</p> <p>第1章は序論であり、まず始めに、高分子材料の表面処理に関する歴史的背景と現状、先行研究例についてまとめている。次に、本研究で扱う二種類の高分子材料、Cyclo-Olefin Polymer (COP) および Polyoxymethylene (POM) の基本的物性と応用について概観し、これらの高分子材料の工業的重要性について述べている。最後に、接着剤フリーの表面活性化接合の工業生産技術としての有用性について議論し、本研究の意義について述べている。</p> <p>第2章では、COPの172nm-VUV光励起反応による表面改質と光活性化室温接合について、その研究成果をまとめている。</p> <p>大気中に置かれたCOPフィルム表面をVUV照射した際に、どのように表面状態が変化するかを詳細に調べ、酸素分子のVUV励起によって発生する活性酸素種によってCOP分子が酸化され、COP表面が徐々に親水化すること、この親水化COP表面同士を圧着するだけで、室温で接合できることを明らかにした。水滴接触角測定・全反射測定フーリエ変換赤外分光法(ATR-FTIR)・X線光電子分光(XPS)によって、改質表面状態を詳細に分析し、照射時間を長くするほど酸素含有極性官能基が増加することを確認している。</p> <p>接合実験では、VUV光照射時間4分で最大の接合強度が得られ、さらに照射時間を長くすると接着強度が低下する傾向を確認している。剥離破断面の観察結果から、4分照射では破面にナノフィブリルが多数認められた。このナノフィブリルの存在は、破断時に相手側から高分子を引き抜くことで形成され、光活性化接合によって改質高分子が相手部材間の改質高分子と連結したことを示している。それ以上の長時間VUV照射ではクラックが確認されている。照射時間が長くなると、COP高分子鎖の切断に伴う低分子量化によって改質表面層が強度劣化し、その結果接合強度が下がると結論した。VUV光活性化接合には、適切な照射時間(改質度)の選択が重要であることを明らかにした。</p> <p>第3章では、POMの光活性化接合についてまとめている。代表的なエンジニアプラスチックの一つであるPOMは工業的に広く用いられているが、難接着性高分子材料として良く知られており、表面改質・接合性の改良が求められている。本研究では、オキシエチレンとのコポリマーPOMの、光活性化接合実験を実施した。最適接合条件[照射時間60分、接合温度140℃、接合圧力4MPa]で、融点約160℃よりも20度低い温度で接合できることを見出している、接着剤での接合強度に匹敵する接合強度を、接合時間5分と言う短時間で得ることに成功している。</p> <p>接触角測定、FTIR-ATR、XPSによる分析によって、VUV照射と活性酸素による酸化反</p>			

応によって、POM コポリマーのエチレンユニットが優先的に分解すること、酸化によって形成される極性官能基は主としてヒドロキシ基 (-OH) であることを明らかにしている。このことから、接合力発現を分子レベルで見た場合には、OH 基同士の相互作用、水素結合および脱水縮合反応による結合形成による改質高分子同士の連結が、その一因であると考察している。

第4章では、光活性化 POM 表面の形状と接合界面構造を詳細に解析し、巨視的な観点を加えて POM の接合機構について考察している。

前章で記述したように改質 POM 表面には高密度で OH 基が形成されるが、それだけでなく、表面形状に顕著な形状変化が生じることが、レーザー顕微鏡による表面観察により明らかにされた。具体的には、多数の微細クラックが発生しており、その数・幅・深さが VUV 照射時間が長くなるほど増大し、最大で幅数  $\mu\text{m}$  以上・深さ  $2\mu\text{m}$  以上の溝が形成された。一方、接合界面には、この  $\mu\text{m}$  レベルの凹凸構造は残っていないことも明らかにされている。接合 POM 試料 (接合温度  $140^\circ\text{C}$ ) を切断し切断面を研磨した後、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope, AFM) の探針振動モードにより観察した結果による。AFM 位相像で接合界面近傍約  $10\mu\text{m}$  の領域で、バルク POM とは異なる明確なコントラストが検出されたが、接合部中心からバルクへと単調に変化するだけで、接合面方向には均一で凹凸構造の痕跡は見られなかった。接合界面で双方の POM 高分子が混合しクラック構造が消失したものと考えられる。

そこで、表面凹凸構造が  $140^\circ\text{C}$  までの加熱によりどのように変化するかを調べたところ、加熱によってクラックが広がり網目状構造になることが確認された。逆に、改質 POM 表面を非接着性平滑基板 (フッ化炭素コーティングしたシリコンウエハ) に加熱圧着した場合には、表面の凹凸構造の大部分が消失した。どちらの実験も、融点よりも低い  $140^\circ\text{C}$  近傍の温度で、表面層の顕著な流動化が起こっていることを示している。

以上の結果に基づき POM の光活性化接合機構について考察し、以下の結論を得ている。VUV 光活性化処理によって、POM 表面層では分子の切断による低分子量化とクラック発生による表面粗化が起こる。この改質層同士を加熱圧着すると、加熱温度は POM 本体の融点より低く POM 本体の変形は無視できるが、低分子量化した PO 改質層はその温度でも軟化し、接合界面では凹凸構造を埋め合いながら厚さ約  $10\mu\text{m}$  の接合界面層が形成される。接合界面では、分子同士の絡み合いが進んでいると考えられ、接合強度向上の要因となっている。つまり、POM 光活性化接合では、前章で述べた改質 POM 分子同士の親和的相互作用に加え、加熱圧着によって熱的・機械的に誘導された分子の絡み合いが加わり、接合強度が複合的に強化されていることが明らかになった。

第5章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

## (論文審査の結果の要旨)

本論文は、高分子材料の光表面処理と低温接合に関する一連の研究成果をまとめたものである。高分子材料表面の接着性を光化学的 surface 処理によって高めることで、室温ないしガラス転移点・融点以下の低温で、接着剤を使わずに高分子材料部材同士を接合することに成功している。本論文は5章で構成され、第1章が序論、第5章が結論となっている。第2章から第4章に記述された主な研究成果は以下のとおりである。

1. 第2章では、シクロオレフィンポリマー (Cyclo-olefin Polymer, 以下 COP) の室温接合について述べている。COP シートの表面に、大気中で真空紫外 (Vacuum Ultra Violet, 以下 VUV) 光を照射し、酸素分子と COP 表面を同時に VUV 照射することで、COP 表面に酸化改質層を形成した。この酸化改質層同士を圧着することで、室温で COP シートを接合することに成功した。剥離試験による接合強度評価、改質表面の化学分析を行い、表面改質・接合条件を最適化した。VUV 光照射時間 (表面改質度) には最適値が存在し、過剰な表面改質 (長時間 VUV 照射) では、かえって接合強度が下がることが示されている。これは、表面改質層で COP 分子の低分子量化が進み、改質層自体の強度劣化することによる。
2. 第3章および第4章では、ポリアセタール樹脂 (polyoxymethylene-polyethylene 共重合樹脂, 以下 POM) の光活性接合について述べている。第2章と同様の VUV 酸化プロセスによって POM を表面改質し、接合することに成功した。POM 試料の融点より約 20°C 低温の 140°C で、工業的な接着剤接合と比べて遜色の無い良好な接合強度を得た。さらに、VUV 照射による化学的・物理的な表面変化、接合時の界面状態の変化等を詳細に分析し、共重合体の polyethylene 相が優先的に分解し、改質層 (表面層) が酸化と同時に低分子量化していること、バルク融点以下の加熱圧着によって改質層同士が融合化し接合されていることを明らかにしている。POM の接合は工業的に有用であるばかりでなく、COP とは結晶性・分子構造の大きく異なる POM の接合に成功しそのメカニズムが明らかになったことは、学術的にも貴重な知見である。本研究の成果は、光活性化接合を COP, POM 以外の高分子材料への展開に、すくなくとも貢献があるものと期待される。

以上本論文は、高分子表面への VUV 酸化改質層の形成、低温かつ接着剤フリーの接合技術の開発に関して、有用な多くの材料科学的知見を明らかにしており、学術上および實際上寄与することが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、令和4年2月21日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。