

博士論文審査報告書

論 文 題 目

Surface modification and bonding of
advanced polymer materials through
vacuum ultraviolet (VUV) -induced
technology

真空紫外線を用いた先端機能性高分子材料の
表面改質と接合

申 請 者

Weixin	FU
付	偉欣

ナノ理工学専攻 マイクロシステム研究

2018年2月

本論文は、Biomedical micro electromechanical system (BioMEMS)において応用が進んでいる機能性高分子材料について、電氣的機能を発現させるために不可欠な金属材料とのハイブリッド化を、システムの可撓性や耐久性を担保しつつ実現するための表面改質および接合技術に関する研究について述べている。

近年ヘルスマonitoringや携帯治療システムの分野で、Internet on Things (IoT) 技術に直接適用可能な小型・軽量、低消費電力、低コスト、および電氣的機械的信頼性が高い BioMEMS デバイス・システムの需要が高まっている。特に生体側では、生体情報の長期連続モニタリングを実現する観点から、高い生体親和性を有する材料を用いた埋め込み型 BioMEMS センサデバイスが必要とされている。その実現には、生体の動きに追従可能な可撓性と、信号処理や通信回路などの電氣的信頼性、ならびに湿気や体内成分（酸など）の化学的耐久性を有するエレクトロニクスパッケージング技術が不可欠である。可撓性に関しては柔らかいポリマー材料を基板材に用いることが必要であるため、信号処理や電源供給など複数の回路を形成したポリマー基板を、金属配線を介して集積化しなければならない。BioMEMS センサ全体の薄型軽量化を鑑みると、これらの接続を従来のバンプ状金属電極や厚い接着剤を用いて行うことはできず、同一平面上に基板材表面と金属配線が表出している平坦表面間で直接接合する技術が求められる。本論文では、機械的強度、生物化学的安定性、高誘電性、放射線耐久性、および低生産コストの点で優れた物性を有する poly-oxymethylene (POM) と poly-ether ether ketone (PEEK) を基板材料として選択し、これらと配線金属材料の間で、Polymer-Polymer、Polymer-Metal、Metal-Metal の3つの直接接合界面を一括で得るためのハイブリッド接合技術を開発した。工業的に応用性の高いガラス転移温度以下かつ大気圧雰囲気中で異種材料表面に一括して結合性を発現させるために、真空紫外光 (Vacuum ultraviolet: VUV) を利用した表面処理技術を提案し、ポリマー材料の表面化学結合状態を積極的に制御する要素技術を確立し、実用に供することが可能な接合信頼性が得られることを示した。本論文は以下の全5章から構成されている。

第1章「序論」では、BioMEMS で必要とされる異種材料どうしの直接接合技術の必然性を詳述し、そのために必要な要素技術を抽出した。特に、有機材料に必須な低温かつ大気圧雰囲気にて金属などの無機材料表面に十分な結合力を付与するための新しい表面改質手法として VUV を利用した極薄架橋形成を提案し、POM および PEEK 最表面の化学構造の設計指針を述べた。

第2章「POM の低温直接接合」では、酸素雰囲気下での真空紫外光 (VUV/O₃) 照射による POM の初期表面清浄化ならびに親水性官能基生成、および Self-Assembled Monolayer (SAM)膜を極薄架橋として利用する低温直接接合技術について述べている。POM は耐熱性の観点からプロセス温度を 100℃以下にする必要があるため、架橋形成のメカニズムとして脱水縮合反応を用いることができない。POM への VUV/O₃ 照射により主鎖中の C-O 結合が解離され、活性なダングリングボンドが生じ、それらが大気中の水分子と反応して水酸基が生成する。この水酸基を介して、アミン官能基を持つ 3-aminopropyl triethoxysilane (APTES)とエポキシ官能基を持つ 3-glycidyloxypropyl trimethoxysilane (GOPTS)の2種類の SAM が POM 表面に結合し、これらの表面を接触させることでエポキシ-アミン間の結合が得られる。ただし、VUV/O₃ 照射による主鎖 C-O 結合の解離は、体積変化による細孔発生、すなわち材料表面の粗化も引き起こす。これについて、走査型電子顕微鏡 (SEM) の観察から、細孔生成速度は VUV 照射量に依存し、表面清浄化と架橋形成を両立する最適な VUV/O₃ 照射条件が 60 秒で

あることを明らかにした。この条件下で、POM 基板どうしを 100°C の低温下で直接接合することに世界で初めて成功した。接合界面の最大接合強度は 372kPa で、これは、51.3mN/m の界面接合開放エネルギーに相当することを確認した。接合開放エネルギーをモデル計算で求めた結果、本実験で得られた最大接合エネルギーは POM の理論破壊エネルギーと同レベルであること、すなわち母材と同等の強度が得られていることが分かった。

第 3 章「POM-PMMA 室温接合」では、前章で得られた POM 表面改質に関する知見に基づき、POM と同様に生体親和性が高く、BioMEMS 分野で使用実績の蓄積された高分子材料である poly-methyl methacrylate (PMMA) の室温接合について述べている。PMMA の表面には methyl methacrylate (MMA)、4-methacryloyloxyethyl trimellitate anhydride (4-META) と触媒の Tri-n-butyl boron (TBB) からなる半固体状 PMMA 皮膜を形成する。POM 表面には 2 章で述べた条件で APTES を表面修飾する。これらを接合する際、半流体状 PMMA は POM 表面の細孔に浸入した状態で重合するため、投錨効果により接合強度を高めて室温での直接接合を実現する。この方法により POM と PMMA のような、低温プロセスが必須な異種ポリマー材料どうしても室温直接接合が可能であることを世界で初めて示した。また、前章と同様の理論計算から、これらの皮膜・架橋形成を施した接合界面は、POM や PMMA の母材と同じレベルの接合開放エネルギーを持つことが明らかになった。

第 4 章「Vapor-assisted VUV 表面改質技術」では、PEEK と金属の低温大気圧接合を実現するための新しい表面改質手法を提案し、プロセス条件最適化を行った。PEEK は POM と比較して耐熱性が高く、従来の工業生産手法への適用性が高い水和物架橋の脱水縮合反応を用いることが可能であるため、Vapor-assisted VUV 技術を適用した。金属表面は酸化物などの化学的に安定した化合物で被覆されており、VUV 照射のみでは架橋層形成の起点となる官能基が形成され難い。そのため、本手法では、純水蒸気を VUV 照射チャンバー内に予め導入することで VUV 照射中に水素と水酸素ラジカル種を生成し、異なる表面改質効果を単一プロセス中で実現した。金属表面での改質手順は以下の通りである。1) VUV 自体の光子エネルギーによる表面有機コンタミの除去、2) H ラジカルによる金属酸化膜の部分還元によるカチオン種の増加、3) OH ラジカルとカチオンの反応による極薄水和物架橋素の生成。PEEK 表面では、VUV 照射により側鎖の結合が解離し、ダングリングボンドが形成される。そのダングリングボンドは更に水酸素ラジカルと反応することで親水性の官能基が形成される。このような PEEK と金属の表面が常温で接触することで、まず金属水和物と親水性官能基の間で水素結合が発生し、これを 150°C 以下の低温加熱することで脱水縮合反応を促進し強固な結合を獲得する。PEEK については、最表面の酸素と炭素の atomic concentration 比率を求めることにより、vapor-assisted VUV 表面改質の最適条件を導出した。VUV 照射雰囲気中の水分子の挙動の理論モデル計算から、導入する水蒸気量の変化にともない、表面改質効果は三つの領域に分けられることが明らかになった。1) 水蒸気量が少ない領域では、表面改質効果が VUV でのポリマー鎖の結合解離効果に支配される。したがって、この領域では水蒸気量の増加にともない VUV の光子エネルギーの吸収量も増え、結果として結合解離効果が低下し、改質効果が下がる。2) さらに水蒸気量が増加して領域 2 に入ると、支配的な表面改質効果要因は、VUV による水分子解離によって生成する一重項酸素 ($O(^1D)$) に遷移する。この領域では、 $O(^1D)$ 濃度が水蒸気量の増加にともなって増えるため、表面改質効果も水蒸気量に比例する。3) 雰囲気中の VUV の光子エネルギーが全て水蒸気に吸収された飽和状態以降が領域 3 になる。これよりも水蒸気量が過剰な状態では $O(^1D)$ 生成速度も低下するため、表面

改質効果も低下する。すなわち、最適な表面改質は $O(1D)$ 濃度が最も濃い条件で行えると結論付けた。

第5章「PEEK-Pt 低温直接接合」では、vapor-assisted VUV 手法による PEEK と金属の低温直接接合について述べた。金属材料としては、BioMEMS に広く応用される代表的な生体適合性配線金属である Pt を選定した。前章で述べた Vapor-assisted VUV 雰囲気中の水蒸気量の違いによる表面改質効果の違いが接合性に及ぼす影響を明確に示すために、低濃度と高濃度の2つの条件に分けて実験を行い、接合強度を評価した。また、従来の異種材料低温直接接合手法との比較のために、高真空雰囲気を必要とする高速原子衝撃法 (FAB) で得られた試料についても表面分析と接合強度測定を実施した。各表面処理法の効果を X 線光電子分光法 (XPS) で分析した結果、vapor-assisted VUV で処理した PEEK と Pt はそれぞれ、架橋形成および脱水縮合反応の起点となる親水性のカルボキシル基とヒドロキシ基を最表面に確認した。それに対し FAB で処理した PEEK では主鎖構造が断片化されて C 濃縮 (炭化) が最表面で発生することと、Pt の結合状態に著しい変化がなく、十分な結合性が得られないことが分かった。また、Vapor-assisted VUV 手法の最適プロセス条件で接合した PEEK - Pt 接合体については、最大接合強度が 0.75MPa で、これを界面接合開放エネルギー率に換算すると、PEEK の理論破壊エネルギーに匹敵する $2.0 \times 10^{-1} \text{ N/m}$ に相当する。以上、vapor-assisted VUV 手法を用いて PEEK と Pt の低温大気圧直接接合を世界で初めて実現した。

第6章「結論と今後の展望」では、第1章から5章までの内容を総括し、本稿で提案された異種材料低温大気圧接合手法の有用性と、今後の展望を述べた。

以上、本論文において著者は、BioMEMS のパッケージング技術に必要な不可欠なポリマーと金属の低温大気圧接合について、「POM の低温直接接合」、「POM-PMMA 室温接合」、「Vapor-assisted VUV 表面改質」および「PEEK-Pt 低温直接接合」の研究を通して、異種材料表面に一括して結合性を創製するハイブリッド接合技術の基礎を確立した。本研究で構築した技術は BioMEMS においては勿論、近未来の IoT 実装技術にも応用でき、生体情報工学、医療工学、材料工学、電子工学をはじめとする様々な分野への多大な貢献をなし、今後の実用的なマイクロ/ナノデバイス・システム作製に寄与するところが大きい。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値のあるものと認める。

2018年1月

審査員 (主査) 早稲田大学教授 工学博士 (東北大学) 庄子 習一

早稲田大学教授 工学博士 (早稲田大学) 川原田 洋

早稲田大学教授 博士 (工学) 早稲田大学 渡邊 孝信

早稲田大学教授 博士 (工学) 東北大学 水野 潤

物質材料研究機構主幹研究員 博士 (工学) 東京大学 重藤 暁津