<総 説>

(受理：平成 28 年 2 月 29 日)

真空紫外光を用いた高分子材料の直接接合

Direct Bonding of Polymer Materials Using Vacuum Ultra-violet

山田 剛*・重藤 暁津**
Go YAMADA and Akitsu SHIGETOU

1. はじめに

Xe エキシマランプは中心波長 172nm の真空紫外光 (Xe エキシマ光) を効率よく放射する光源である。Xe エキシマ光を高分子材料に照射することによって表面を活性化し、更に活性化した表面同士を密着させることによって、大気圧下で低温の直接接合が可能である。本報では、代表的なシリコン材料である PDMS (ポリジメチルシロキサン) 同士の直接接合を例に取り、表面改質および接合特性について報告する。

2. エキシマランプによる真空紫外光の発生

エキシマランプは単一波長、高効率、瞬時点灯/点滅が可能、低温処理が可能、ランプ形状・点灯方向の自由度が高い、水銀フリーと言った様々な特長を持った光源である¹⁾。中でも、中心波長 172nm の真空紫外光を発生する Xe エキシマランプは、精密ドライ洗浄、表面改質技術の要として、フラットパネルディスプレイ製造や半導体製造で広く利用されている。Xe エキシマランプによる精密洗浄・表面改質の原理は、高いフォトンエネルギー (172nm $\approx$ 7.2eV) を持つ Xe エキシマ光が基板表面の有機コンタミネーションを分解し、同時に、処理雰囲気中の酸素分子を分解して活性酸素 ($O(^3P)$, $O(^1D)$, O_3 等) を発生させ、これらの活性酸素種が基板表面の不純物を酸化除去するというもの

である。

このランプを搭載した真空紫外光照射装置の一例を図 1 に示す²⁾。Xe エキシマ光は酸素による吸収が大きいので、ランプを収納する容器 (ランプハウス) 内部は光を吸収しないガス (一般的には窒素) で置換され、合成石英ガラスからなる窓を通して放射される。ランプハウス内には照射面積に応じて複数本のランプが並べられ光を効率よく取り

山 田 剛

所属：ウシオ電機株式会社 システムソリューション事業部 機能部品開発部
略歴：2003年東京大学大学院工学系研究科電気工学修士課程修了、同年からウシオ電機(株)勤務。UV光源及びそのアプリケーション開発に従事。

重 藤 暁 津

所属：国立研究開発法人物質・材料研究機構 ハイブリッド材料ユニット インターコネクト・デザインG 主任研究員
略歴：2005年2月博士(工学)、同年から2007年8月まで東大リサーチフェローならびに東大院助教、2007年9月から現職、表界面創製による大気圧低温ハイブリッド接合を用いた電子実装技術、構造材料開発などに従事。IEEE CPMT 会員など。

* ウシオ電機(株)

神奈川県横浜市青葉区元石川町 6409 ☎ 225-0004
USHIO INC.

6409 Motoishikawa-cho, Aoba-ku, Yokohama 225-0004,
Japan

** (国研) 物質・材料研究機構

茨城県つくば市並木 1-1 ☎ 305-0044

National Institute for Materials Science (NIMS)

1-1, Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan

図1 真空紫外光照射装置の一例

出すためにミラーが配置されている。通常は雰囲気安定している大気中で使用されるが、より光の利用効率を高めるため、処理雰囲気の酸素分圧を下げて使用することも行なわれている。また照射窓ガラスを無くしたタイプの照射装置も使用されている。

3. 真空紫外光を用いた高分子材料の直接接合

一般に、高分子材料の接合には接着剤が用いられているが、接着剤自身の耐候性や耐熱性が問題となる場合や、接着剤成分が製品機能に対して好ましくない影響を与える場合があり、また有機溶剤フリーの観点からも接着剤レスの直接接合が求められている。直接接合手段として、例えば溶着を利用した手法があるが、高温プロセスが必要な点や材料の組み合わせによっては十分な接着性が得られない等の問題がある。またマイクロ流路プレートの貼り合せなど、接合界面に微細な空隙を形成したい場合には寸法安定性の点で溶着では難しい。

このような問題の解決手段として、真空紫外光を用いた接合技術が期待されている^{3~8)}。酸素を含む雰囲気下で真空紫外光を高分子材料に照射すると、上述の精密洗浄と同様の原理により高分子材料表面の有機コンタミネーションが除去され、更に高分子材料表層の結合を切断/酸化してカルボキシル基、水酸基、カルボニル基等の極性官能基を生成する。これらの活性化した材料表面同士を重ね合せ、互いの表面を十分近くまで接近させると、界面の極性官能基間に主に水素結合が生じて接合する。材料によっては、更に熱を加えることでより強固な接合が得られることが分かっている。真空紫外光源として Xe エキシマランプを用いることによって、大気圧下での接合プロセスの実現が期待できる。

特にシリコン材料は、耐熱性に優れ、シロキサン骨格が丈夫で柔軟性に富んだ性質を持つことから、エレクトロニクス、光学、医療分野等で幅広く用いられている。しかしその表面エネルギーの低さから接着性に乏しい。本稿では PDMS (ポリジメチルシロキサン) を例に取り、Xe エ

キシマ光による表面改質及び直接接合特性について説明する。

4. Xe エキシマ光を用いた PDMS の直接接合

4.1 試料

PDMS 材料として、高精細転写用シリコン印象材 (主剤: SIM-260, 硬化剤 CAT-260, 信越化学) を用い、主剤と硬化剤を 10:1 の割合で混合し十分に攪拌して真空脱泡をおこなった後、所定の形状のモールドに流し込んで、自然対流式加熱炉で 150℃、40 分の加熱硬化を行った。試料形状は、後述の接触角測定及び引張破壊強度測定については 10×10×2mm, XPS 及び AFM については約 5×5×0.5mm の大きさとした。なお、表面分析及び接合面として使用する表面はホウ珪酸ガラスで型取りした面を用いた。ただし、本稿の最後で述べる、照射後の放置時間による表面組成変化を調べた実験に関しては、PDMS 材料として Sylgard184 (東レダウ) を用い、100℃、120 分の加熱硬化を行った試料を用いた。

4.2 Xe エキシマ光照射による表面改質

Xe エキシマランプとして、Min-excimer (USHIO Inc.) を用いて PDMS の表面改質を行った。ランプ表面から試料までの距離を 2mm とし、大気中 (20~23℃, RH30~40%) で照射した。なお、試料表面における Xe エキシマ光の照度は約 7mW/cm² である。

所定の露光量を照射した直後の PDMS 表面の純水接触角を、接触角計 (DMe-201, 協和界面科学) で測定した結果を図 2 に示す。照射前に 110° 程度であった接触角が、Xe エキシマ光の照射によって低下していき、1000mJ/cm² 程度の露光量で接触角 10° 以下にまで低下した。このように PDMS に Xe エキシマ光を照射することで、表面を強力に親水化することが可能である。

次に、Xe エキシマ光照射後の PDMS 表面の XPS 分析をおこなった。XPS 分析装置への試料導入時間が必要で

図2 Xe エキシマ光照射による PDMS の純水接触角変化

あるため、分析は光照射をしてから約 30 分後に行い、また XPS の検出角度は 45° とした。検出された元素は Si, O, C のみであり、Si2p, O1s, C1s スペクトルを用いてそれぞれの元素の定量分析をおこなった。Si で規格化した O 及び C の元素比率を図 3 (a) に示す。1000mJ/cm² にかけて O が急激に増加し、ほぼ同時に C が減少していることが分かる。また、最大値で規格化した Si2p スペクトルを図 3 (b) に示すが、元々 102eV 付近にあったピークが露光量の増加とともに高エネルギー側にシフトし、最終的には 103.5eV までシフトした。これは Si に結合する O 原子の数が増加したためと考えられ^{9,13,14)}、上述の C/Si の減少及び O/Si の増加は、主に PDMS 中の Si-C 結合が Si-O 結合に変化したものと考えられる。また PDMS に対して Xe エキシマ光や O₂ プラズマを照射すると、表面が酸化されてガラス状のネットワークを形成することが知られている^{11~13)}。①純粋な PDMS の元素比率は O/Si=1.0 であり、②完全にガラス状のネットワークを形成した場合 (SiO₂) には O/Si=2.0、③C と O が全て置換した直鎖シロキサンでは O/Si=3.0 となるが、図 3 (a) では露

光量の多い領域で O/Si~2.5 程度となっており、主に②及び③が混在した状態になっているものと考えられる。文献^{9,10)}による FTIR-ATR の測定結果からは OH 振動ピークが検出されており、Si に結合した O 原子は Si-OH (シラノール) の形になっているものと推測する。前述の純水接触角の低下はこうした Si-OH の生成による、表面自由エネルギーの極性成分の増加に起因するものと考えられる。

2 項で述べたように、酸素を含む雰囲気下で Xe エキシマ光を照射すると、酸素分子が解離して活性なラジカルを生成し、更にラジカルが周囲の気体分子と反応することで種々の活性酸素を生成する。PDMS 表面では、光子による Si-C 及び C-H 結合の切断と同時にこれらの活性酸素による化学反応が生じ、酸化が進行するものと考えられる。

また、Xe エキシマ光照射前後の PDMS 表面形状を AFM (L-trace II, 日立ハイテクサイエンス) で測定した。DFM モードで $2\mu\text{m}$ の領域の形状測定をおこなった結果を図 4 に示す。両者で測定位置が異なっていることに注意する必要があるが、Xe エキシマ光照射によって表面の微細な

(a) 元素組成比

(b) Si2p スペクトル

図 3 Xe エキシマ光を照射した PDMS 表面の XPS 分析結果

(a) 照射前

(b) 800mJ/cm² 照射後

図 4 Xe エキシマ光を照射した PDMS 表面の表面形状 (AFM)

凹凸が減少する傾向が見られた。表面を粗化するような高速原子が存在せず、光と活性酸素が PDMS 表面を化学的に改質していくプロセスであるため、表面凸部が僅かに反応が速くなり平滑化したものと考ええる。このように Xe エキシマ光処理においては、表面に物理的なダメージを与えることなく、平滑な形状を保った表面改質が可能である。

4.3 直接接合および破壊強度試験

Xe エキシマ光を照射した PDMS 表面同士を向い合せ、密着させることで直接接合をおこなった。試料形状は $10 \times 10 \times 2$ mm とし、前述のエキシマランプで所定量露光した後に密着させ、加圧力 0.2 MPa、温度 22°C もしくは 100°C、300 秒のプレスを行うことで接合させた。接合面の破壊強度を調べるため、接合後の試料を治具 (15×50 , SUS) に接着剤で固定し、引張試験をおこなった (図 5)。なお接着剤を完全に固化させるため、引張試験は試料作製の 2 日後におこなった。引張試験速度は 10 mm/sec とし、試料が破壊した時の最大荷重をデジタルフォースゲージ (ZTA-500N, イマダ) で測定した。破壊荷重を試料の接合面積で除することによって破壊強度とした。破壊強度測定結果の一例を表 1 (プロセス①及び②) に示す。露光量 200 mJ/cm^2 において、100°C でホットプレスをした場合には、PDMS の接合界面以外の箇所から破壊しており、こ

れ以上の接合強度測定は不可能であった。一方、室温でプレスした場合にも 1 MPa 程度の接合強度が得られたが、破壊箇所は接合界面であった。加熱をすることにより接合強度が向上していることから、接合界面で Si-OH の脱水縮合反応が進行しているものと考えている。

露光量を変えた場合の破壊強度測定結果を表 1 に合わせて示す。露光量 800 mJ/cm^2 では強固な接合が得られたが、かなり露光量を増やした 8000 mJ/cm^2 では接合強度が低下した。 8000 mJ/cm^2 照射した後の PDMS 表面を顕微鏡で観察すると、表面に亀裂が発生していた。これは PDMS 表面の Si-C (メチル基) が Si-OH に変化し、更に脱水縮合してガラス状のネットワークを形成することで体積収縮したために引張の内部応力が発生し、ガラス化による材料の脆化と相俟って亀裂が生じたものと考えられる。このような表面同士を貼り合わせた界面では、亀裂部分から破壊が進行しやすいこと、及び、亀裂部分の凹凸が大きくなつ材料表面の柔軟性が失われているために表面同士が十分近くまで近づくことができず相互作用力が弱まったことにより、接合強度が低下したものと考えられる。このように露光量を増やし過ぎることは材料表面を過度に劣化させることになるため、露光量の管理を行うことは重要である。

図5 直接接合及び強度試験方法

表1 破壊強度測定結果

プロセス	照射→貼り合せまでの時間	プレス温度 [°C]	露光量 [mJ/cm ²]		
			200	800	8000
①	直後	22	1.0MPa	>1.2MPa	---
②	直後	100	>1.2MPa	>1.2MPa	1.0MPa
③	10min	100	>1.2MPa	>1.2MPa	---
④	120min	100	0.1MPa	0.7MPa	---

4.4 照射後の引き置き時間が接合強度に及ぼす影響

真空紫外光やプラズマで表面を活性化した PDMS の表面状態は、活性化後の時間経過とともに変化することが知られている^{14~19)}。ここでは一例として、文献^{15~19)}等で広く用いられている PDMS (Sylgard184) に対して Xe エ

図6 Xeエキシマ光を照射後、CRに放置したPDMS表面の経時変化 (Sylgard184)

キシマ光を照射した後の表面状態の変化を、接触角及びXPSで分析した結果を示す。Xeエキシマ光を800mJ/cm²照射した後、クリーンルーム環境下 (20~23°C, RH30~40%) で放置したPDMS試料の純水接触角を図6(a)に、XPS分析結果を図6(b)(c)に示す。照射直後には10°以下まで低下していた接触角が放置時間の経過とともに増加していき、また元素比率に関してはC/Siが増加し、O/Siが減少している様子が分かる。またSi2pスペクトルが低エネルギー側に膨らんでおり、元素比率の変化が単に表面に有機不純物が付着したのではなく、Siの結合状態に変化が生じていることを示唆している。文献¹⁸⁾では試料内部の低分子シロキサンが表面へ析出することによって、時間経過とともに表面が疎水化されていると言われているが、本実験結果もこれと矛盾しない。

こうした照射後の放置時間が接合強度に及ぼす影響を調べるため、以下の実験をおこなった。200mJ/cm² および800mJ/cm² 照射したPDMS試料をクリーンルーム環境下 (21°C, RH32%) で10分もしくは120分放置した後で接合し、引張強度試験をおこなった。照射後に放置する時間を設けた以外は、4.3節と同じ条件で試料を作製した。引張破壊強度の測定結果を表1 (プロセス③及び④) に示す。120分放置した場合には、照射直後に接合した場合に比べて強度低下しており、特に露光量が200mJ/cm² の場合には接合強度が非常に弱くなった。このようにPDMS直接接合において、Xeエキシマ光照射後の引き置き時間は接合強度に大きく影響する因子であるので注意する必要がある。

5. まとめ

Xeエキシマ光をPDMSに照射することによって、表面に物理的なダメージを与えることなくSi-OH等の酸化官能基を形成することができる。このように活性化したPDMS表面同士を向い合せ、貼り合わせることによって強固な接合を得ることができる。接合のメカニズムについては未だ分かっていない点もあるが、加熱をすることで接合強度が向上することから、接合界面でSi-OHの脱水縮合反応が進行しているものと考えている。また、露光量が大きすぎると材料を過度に劣化させてしまうこと、及び照射後の引き置き時間が接合強度に大きく影響することに注意する必要がある。

本稿ではPDMS同士の直接接合を例に取って説明を行ったが、他のシリコン材料やガラス、石英、Si酸化膜についても同様の接合機構が働くと考えられ、実際に強固な直接接合をおこなうことが可能である。

今後は他の高分子材料や無機材料についてもプロセスの検討をおこない、適用範囲を広げていきたいと考えている。

文 献

- 1) 松野博光, 五十嵐龍志, 光技術コンタクト, **32**, 96 (1994).
 - 2) 菅原寛, ウシオライトエッジ, **28**, 81 (2006).
 - 3) H. Shinohara, T. Kasahara, S. Shoji and J. Mizuno, *J. Micromech. Microeng.* **21**, 085028 (2011).
 - 4) H. Shinohara, J. Mizuno and S. Shoji, *Sensors and Actuators A*, **165**, 124, (2011).
 - 5) A. Shigetou, *IEEE CPMT Symposium Japan*, (2013).
 - 6) T. Yamamoto, *Surf. Interface. Anal.*, **43**, 1271 (2011).
 - 7) T. Yamamoto, *Surf. Interface. Anal.*, **45**, 817 (2013).
 - 8) 杉村博之, 表面技術 **63**(12), 1 (2012).
 - 9) V. M. Graubner, R. Jordan and O. Nuyken, *Macromolecules*, **37**, 5936 (2004).
 - 10) S. Ichikawa, *J. Appl. Phys.*, **100**, 033510 (2006).
 - 11) K. Efimenko, W. E. Wallace and J. Genzer, *J. Coll. Int. Sci.*, **254**, 306 (2002).
 - 12) K. L. Mills, X. Zhu, S. Takayama and M. D. Thouless, *J. Mater. Res.*, **23**, 37 (2008).
 - 13) B. Schnyder, T. Lippert, R. Kotz, A. Wokaun, V. M. Graubner and O. Nuyken, *Surf. Sci.*, **532**, 1067 (2003).
 - 14) M. J. Owen and P. R. Dvornic, "Silicone Surface Science", Springer (2012).
 - 15) H. Hillborg, N. Tomezak, A. Olah, H. Schonherr and G. J. Vancso, *Langmuir*, **20**, 785 (2004).
 - 16) D. Bodas, J. Y. Rauch and C. Khan-Malek, *European Polymer Journal*, **44**, 2130 (2008).
 - 17) J. Kim, M. K. Chaudhury, M. J. Owen and T. Orbeck, *Journal of Colloid and Interface Science*, **244**, 200 (2001).
 - 18) J. Kim, M. K. Chaudhury and M. J. Owen, *Journal of Colloid and Interface Science*, **226**, 231 (2000).
 - 19) D. T. Eddington, J. P. Puccinelli and D. J. Beebe, *Sensors and Actuators B*, **114**, 170 (2006).
-