

(様式第4号)

低温直接接合及び親水化処理に関するポリマー表面の分析
Polymer surface analysis for low-temperature direct bonding and hydrophilic treatment

篠原 秀敏
 Hidetoshi Shinohara

早稲田大学大学院 先進理工学研究科 ナノ理工学専攻
 Graduate School of Advanced Science and Engineering, Major in Nano-Science and Nano-Engineering, Waseda University

1. 概要

PMMA 基板の前処理を伴った低温直接接合、及びポリ尿素膜の親水化処理についてのメカニズムを解明する為、酸素プラズマまたは真空紫外線処理後のポリマー表面の NEXAFS 分析を行った。

(English)

To investigate mechanisms of low temperature direct bonding of PMMA using surface pretreatment, and surface hydrophilic treatment of polyurea film, polymer surface treated by oxygen plasma or vacuum ultraviolet light was analyzed by NEXAFS.

2. 背景と研究目的：

樹脂製バイオマイクロチップの作製技術（接合技術、表面親水化技術）に関して、我々は今までに以下の技術を開発している。

メタクリル樹脂（PMMA）基板同士の前処理として酸素プラズマ処理や真空紫外線処理を行うことで、材料のガラス転移温度以下での加温と加圧による直接接合が可能となる。

蒸着重合法によりポリ尿素膜をマイクロ流路に成膜させ、真空紫外線（VUV）処理によりポリ尿素を親水化させることで、抗体物質粘着能、長期安定性を有するマイクロ流路が実現可能である。また、このポリ尿素膜は低温接合プロセスの接着層としても利用できる。

上記の、のメカニズムはまだ解明されていない。そこで、表面処理によってどのような最表面の化学構造の変化が生じているかを調べる為、NEXAFS による高感度な表面分析を行った。

3. 実験内容：

シリコン基板の上にPMMA（コモグラス®、（株）クラレ製）トルエン溶液をスピコートし（膜厚約100 nm）、酸素プラズマ処理もしくは真空紫外線（VUV）処理（ $\lambda = 172 \text{ nm}$ ）によりPMMA表面を改質したサンプルを用意した。サンプルの種類は、未処理、酸素プラズマ処理、酸素プラズマ過剰処理、VUV処理（窒素雰囲気下）、VUV処理（酸素雰囲気下）の5つである。

これらを、軟X線を用いてNEXAFS分析を行った（測定元素：O（520～560 eV）、C（280～320 eV））、X線入射角は90°であった。PMMAの構造式をFig. 1に示す。

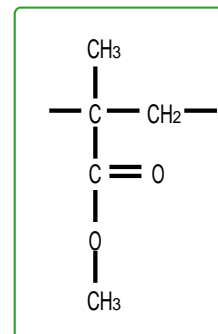


Fig. 1 PMMA 構造式

シリコン基板上にポリ尿素膜を蒸着重合法により成膜（膜厚約100 nm）したのち、真空紫外線を用いたオゾン処理によって親水化させたサンプルのNEXAFS分析を行った（測定元素：O、C、N（395～415 eV））。Fig. 2にポリ尿素膜の構造式を示す。X線入射角は90°であった。

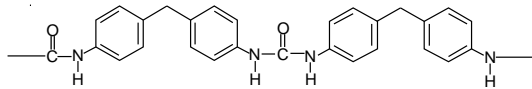


Fig. 2 ポリ尿素構造式

4．結果、および、考察：

4.1 PMMA

・表面処理の有無に関係無く、284 eV 周辺に X 線照射による影響と思われるピーク[1,2]が生じた。この波形は長時間 X 線を照射し続ける（例えば同じ箇所を複数回測定）と大きく変化した。

・酸素プラズマ処理では、C-K edge で 282～288 eV 付近の波形がわずかに変化した。O-K edge ではほとんど変化は見られなかった。

・VUV 処理では、窒素雰囲気、酸素雰囲気に関わらず、C-K edge、O-K edge とともに波形が大きく変化した。C-K edge に関しては、酸素プラズマ処理の場合と同じような波形の変化を示した。ただし、酸素プラズマ処理と比較すると変化ははっきりと現れた。

酸素プラズマ処理、VUV 処理では新たなピーク生成位置が酷似しており、低温直接接合と何らかの関連がある可能性がある。

4.2 ポリ尿素

・C-K edge、N-K edge、O-K edge のいずれも、未処理のものと比較し波形が大きく変化しており、表面の化学構造が大きく変化していることは予測できるが、各ピークの帰属がはっきりしない為、詳細は不明である。

5．今後の課題：

PMMA に関しては、表面処理の条件を変化させると接合強度も異なってくることを確認している。これを踏まえ、表面処理条件を変えたものを測定し、接合との関連性をさらに調べて行きたい。

ポリ尿素は、各ピークの帰属がはっきりしてお

らず、別途 XPS などの結果と照らし合わせていく必要があるだろう。

6．論文発表状況・特許状況

なし

7．参考文献

[1]X. Zhang et al., *J. Vac. Sci. Tech. B* 13 (1995) 1477.

[2]T. Coffey et al., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 122 (2002) 65.

8．キーワード

・接合
基板同士を貼り合わせる技術。基板表面の微細構造を保ちたい用途には、低温での接合が求められる。

・真空紫外線
波長 10～200 nm の紫外線。ここでは波長 172 nm の光を指す。

・蒸着重合
高分子薄膜生成法の一つで、2 種類のモノマーを蒸発させ、基板表面で重合させて成膜する。

・NEXAFS
軟 X 線吸収分光。試料の構成元素の内殻吸収端近傍で入射 X 線のエネルギーを走査しながら、軟 X 線の吸収強度を測定する分光法。