

京都大学	博士（機能構築学）	氏名	SOLIMAN, AHMED IBRAHIM ABDELHAMID
論文題目	Vacuum Ultraviolet Light Irradiation Towards Photochemical Surface Architectures (真空紫外光照射による光化学的機能表面構築)		
(論文内容の要旨) 本論文は、真空紫外（Vacuum Ultra-Violet; VUV）光励起の光化学反応を基盤とする、有機材料の表面修飾／機能化に関する一連の研究成果をまとめたものである。全7章からなる。 第1章は序論であり、VUV光による有機分子材料表面処理について、その歴史的背景と現状についてまとめた。本研究で使用したVUV光源であるエキシマランプについて概説し、さらに、波長172nmのVUV光の特徴とそれを高分子材料および自己集積化単分子膜(Self-Assembled Monolayer; SAM)のVUV表面処理へと適用することの意義、そして工学的応用の可能性について述べた。 第2章は、大気圧下でのVUV光励起による有機分子の酸化反応について述べている。VUV光は酸素分子を励起し原子状酸素とオゾン分子等の活性酸素を発生させる。この反応は、試料表面の有機物汚染除去や高分子材料の表面改質に応用されているが、その詳細についての知見は不十分であった。本研究では、VUV励起活性酸素による飽和炭化水素分子の酸化反応に焦点をあて、その反応過程を調べた結果をまとめている。第3章以下で述べるようにVUV光には酸素を選択的に脱離させる光還元機能があるため、還元反応を抑制し活性酸素による酸化反応が優先的に進行する状況下で実験を行った。具体的には、光源-試料間距離を十分にとりVUV光(172nm)が空気中の酸素分子によって吸収され試料表面での強度0.1%以下になるまで減衰させた。酸素の導入過程を明確にするため、反応試料にはアルキル単分子膜(ヘキサデシル SAM)/Si(酸化膜フリー)を用い、VUV酸化による分子構造の変化を、主として赤外吸収分光・X線光電子分光を用いて解析した。炭化水素SAMが酸化されると-OH, -COOH, -CHO等の酸素含有官能基が形成されるため、これらの官能基の生成量・存在比の定量化が反応過程の解析には不可欠であるが、本研究では、各官能基を標識分子で化学ラベリングし、XPSによって標識分子を測定することでこの課題を解決した。官能基-標識分子間の反応選択性が100%ではなかったため、各官能基で終端化されたモデル分子SAM試料を用いて官能基毎に反応率を求め三種が混在した場合の反応選択性を決定し、高精度の官能基密度分析手法として確立している。 第3章および第4章では、VUV励起による酸素脱離-還元反応について述べる。波長172nmのVUV光ではアルキル基のC-C結合は解離しないため、無酸素環境で飽和炭化水素分子材料をVUV照射してもその性状に変化は無い。一方、酸素含有官能基が炭化水素分子に導入されると、これらの官能基はVUV光を吸収し分子の光分解を誘起する。つまり、VUV光が試料表面に一定程度の強度を持って到達し、かつ酸素分子が存在する状況では、酸素導入と酸素脱離（酸化と還元）が同時に進行する。第2章では、酸化反応が			

京都大学	博士（機能構築学）	氏名	SOLIMAN, AHMED IBRAHIM ABDELHAMID
優先する過程について述べたが、さまざまな状況下での VUV 反応過程をより正しく理解するには、酸素脱離反応だけを取り出して調べる必要がある。第 3 章では、酸素脱離反応が優先的に進行する状況で実験を行い、酸素脱離過程を明らかにした。具体的には、VUV 酸化反応によって一定量の酸素を導入したヘキサデシル SAM を、無酸素環境 (10^{-3} Pa 以下の高真空中) で VUV 照射した。第 2 章と同じく、化学ラベリング XPS によって官能基存在比変化の経緯を明らかにした。第 4 章では、この酸素脱離還元反応によって SAM を微細加工した結果について述べる。COOH 終端化 SAM あるいは-COOCH₃ 終端化 SAM を高真空下で VUV 照射すると、SAM 末端の-COOH あるいは-COOCH₃ が分解しより疎水的になった。化学変化は、最表面にある酸素含有官能基部分だけで起こり、SAM 形成分子のアルキル基骨格には変化がない。分子を破壊せずに表面の化学的性質だけを変化させることに成功した。VUV 照射をフォトマスクを介して行い、局所的に酸素脱離させることで μm レベルの化学変化パターンを作製した。 第 5 章では、VUV 光酸化および VUV 光還元により SAM を微細加工し、この微細加工単分子膜をテンプレートに表面官能基分布をマイクロパターン化する、単分子膜リソグラフィについて述べる。第 2 章で述べたように、ヘキサデシル SAM を酸素分子存在下で VUV 照射すると、表面に酸素含有官能基が導入される。表面エネルギーの大きなこの酸化 SAM 表面は、他の物質が吸着しやすい。例えば、シランカップリング反応によって有機シラン分子修飾することが可能である。フォトマスク照射を行えば、照射エリアだけが酸化され周囲は疎水性-非吸着性-のアルキル基終端面となる。実際に、VUV 酸化加工したヘキサデシル SAM を、アミノプロピルトリメトキシシラン (APTMS) で分子修飾したところ、VUV 酸化エリアだけに APTMS 分子が単分子層吸着したことを確認できた。一方、第 4 章で述べたように、COOH 終端化 SAM を真空中で VUV 還元すると、表面 COOH 密度が減少し表面エネルギーが小さくなり、COOH 終端化 SAM への還元型 VUV 照射は、APTMS の吸着を押さえる効果がある。実際に、フォトマスクを介して VUV 還元した COOH 終端化 SAM を、APTMS で処理したところ、非 VUV 照射エリアに APTMS が単分子層吸着し、VUV 還元エリアには吸着しなかった。前後者ともに VUV マイクロ加工した SAM をテンプレートに APTMS マイクロパターンを形成したが、前者では、VUV 照射エリアで吸着反応が進行しフォトマスクパターンに対してポジ型のパターン転写であるのに対し、後者では非照射エリアに分子吸着するネガ型のパターン転写となっている。本章で述べた手法を用いれば、APTMS 以外にも多種多様な分子からなる転写パターンを形成することができるものと期待される。 第 6 章では、有機金属薄膜の VUV 酸化による金属酸化物の結晶薄膜形成について述べる。あらかじめ VUV 処理によって表面親水化することで表面吸着性を改善したシクロオレフィンポリマー (Cyclo-olefin Polymer, COP; 飽和炭化水素高分子の一種) 表面に、酢酸亜鉛 (ZnOAc_2) 水溶液を滴下しスピンコートにより薄膜化、さらに、これを VUV 酸化反応によって酸化亜鉛 (ZnO) 薄膜に変換した。VUV 励起活性酸素によって ZnOAc_2 薄膜から有機成分を酸化除去し、膜厚 100nm 程度の ZnO 薄膜を形成した。高分解能 TEM によ			

京都大学	博士（機能構築学）	氏名	SOLIMAN, AHMED IBRAHIM ABDELHAMID
って、直径 10nm 以下の ZnO ナノ結晶から構成されることを確認した。フォトマスクを介した VUV 照射することで、ZnO マイクロパターンの形成にも成功している。この ZnO マイクロパターンは光触媒機能を発現し、硫酸銅水溶液に浸漬し UV 照射するだけで、Cu₂O マイクロパターンが形成できた。第 6 章で述べた、ZnOAc₂ 薄膜のスピンコーティング、VUV 酸化による ZnO 薄膜形成とマイクロパターニング、Cu₂O への光化学変換はすべて室温プロセスであることが特徴で、耐熱性の低いポリマー基板上に酸化物半導体薄膜を形成するプロセス技術として意義深い。 第 7 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。			

