

(論文内容の要旨)

本論文は真空紫外 (Vacuum Ultra-Violet; VUV) 光を用いた有機材料の表面改質に関する一連の研究成果をまとめたものであって、全5章からなっている。

第1章は序論であり、光化学的材料表面処理について概説している。各種紫外光源の性能について言及し、VUV光の有する表面処理光源としての意義および表面処理光源に求められる性能について述べている。さらに、本研究で表面処理実験の対象とする2種類の有機材料について詳しく記述されている。すなわち、自己集積化単分子膜 (Self-assembled monolayer; SAM) と有機高分子材料である。SAMについては、その形成と構造、VUV処理によるSAM表面の化学変換およびその多層化と微細加工についての展望を述べている。有機高分子材料については、高分子材料の一般的説明に続いて、本研究で取り上げたシクロオレフィンポリマー (Cyclo-olefine Polymer, COP) の構造・物性および工学的用途と、表面改質の必要性について言及している。最後に、本研究では、波長172nmのエキシマランプ光をVUV光源として有機材料の表面改質光源に用いる理由とその意義を述べている。すなわち、この波長のVUV光は照射雰囲気中に存在する酸素分子を励起し、原子状酸素やオゾン分子等の活性酸素種を発生させ、この活性酸素種の関与する酸化反応が、有機材料表面改質に有用であること、さらには活性酸素種の発生過程を積極的に制御する表面改質プロセスの可能性について述べている。

第2章では、Octadecyltrimethoxysilane (ODS) 自己集積化単分子膜のVUV光を照射による光化学的に表面改質について述べている。VUV光源-試料間距離を制御し、VUV光は伝搬径路で吸収され実質的に表面には到達させず、VUV光による酸素分子励起によって生成する活性酸素種だけを表面に供給する表面改質手法を考案した。これによって、光励起反応と活性酸素による反応を分離することが可能となり、反応過程の考察が容易になったばかりでなく、表面改質の制御性も向上した。つまり、VUV光を試料に到達させる直接励起法では分子層全体が反応してしまうが、VUV光を試料に到達させない間接酸化法では、着実に最表面層から反応を進行させることができる。エリプソメトリー、水滴接触角測定、X線光電子分光法 (XPS) による分析の結果、表面メチル基が酸化され酸素含有極性官能基に変換されていることを確認した。また、照射時間につれて膜厚が減少し、官能基変化と同時にSAM自体のエッチングが進行することも明らかにした。照射時間によって、0.1nm前後の精度でエッチング深さを制御することができる。さらに、VUV光照射により極性官能基を導入したODS-SAM表面に、第2層目のODS-SAMを積層する実験に取り組んだ結果についてまとめた。実験の結果、この2層SAMのトータル膜厚は、VUV照射時間400秒で最大値をとることを見いだした。2層目のODS-SAMは、ODS分子が表面改質ODS-SAM表面の極性官能基と反応して固着することによって形成される。したがって、吸着する分子の密度はVUV照射により導入する極性官能基量が増加すると大きくなる。つまり、ある程度以上のVUV照射時間を必要とする。ところが、照射を継続するとSAMが次第にエッチングされるため、め照射時間が長すぎると2層トータルでの膜厚が減少してしまう。十分な極性官能基量がありエッチング量が最小限である照射時間が、2層SAMの膜厚が最大となる最適照射時間となる。

第3章では、第2章での研究結果を基に上記の研究結果を基に、さらにODS多層膜の作製に取り組んだ。ODS-SAM表面改質- ODS単層膜積層というプロセスを繰り返すことにより、最大11層の積層膜を形成した。積層膜の分子構造解析結果から、積層が進むにつれて分子配列の乱れが増加し、積層試料1層目の表面粗さは0.2nmであったが、積層試料11層目の表面粗さは0.3nmになった。1.5倍の増加ではあるが、0.5nm以下という極めて小さい値に収まっている。11層積層膜の膜厚はX線反射率測定の結果、16nmに達することがわかっており、これはODS-SAMの膜厚(約2nm)に比べて一桁大きい。一層あたりの平均膜厚は約1.5nmとなり、逆に言えば、この膜厚単位で積層膜厚を制御できることになる。自己集積化をもとにした新たな多層膜形成プロセスを確立したと言える。

第4章では、COPの光活性化接着の研究に取り組んだ。COPは光学部品やバイオチップ素材としての実用化されているプラスチックであるが、その表面のぬれ性が低いため接着しにくいという欠点がある。熱可塑性プラスチックであるため熱融着による接合は可能であるが、形状精度を要求される精密部品の接合には熱融着は好ましくない。ガラス転移点以下の低温で接合できる接着技術が求められている。本研究では、第2章・第3章に記述したVUV表面処理プロセスをCOP表面改質に応用し、VUV処理COP表面の親水性官能基同士の親和性を利用する接着剤フリーの低温接合技術を開発した。酸素雰囲気下でのVUV照射によりCOPを表面改質すると、ODS-SAMと同様に表面ぬれ性が向上する。照射前は約100°の水滴接触角を示すが、VUV照射によって20°以下というぬれ性の高い表面を作り出すことができる。この親水化表面を圧着すると、接着剤を使わなくても表面活性化層が接着剤の役割を果たし低温でも接合できることを見出した。具体的には、温度80-100°C、加圧力0.4-0.8MPaという低温・低圧で接合できた。接合時間は、親水化の度合い・温度・圧力に依存するが、最短30秒で接合が可能であった。実験に用いたCOP基板のガラス転移点は138°Cであり、接合温度はこれよりも30°C以上低い。深さ100 μ mのマイクロ流路を加工したCOPプレートの接合に応用したが、流路の変形は μ mスケールで観察する限り全く見受けられなかった。XPSおよび赤外分光法による活性化表面の化学分析の結果、SAMの場合と同様に表面に極性官能基が導入されたことが明らかになっており、この極性官能基間の相互作用によって、COPプレート間の接着が促進されたと考えられる。

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)

本論文は真空紫外 (Vacuum Ultra-Violet; VUV) 光を用いた有機材料の表面改質に関する一連の研究成果をまとめたものである。本論文に示した主な研究成果は以下の通りである。

1. Octadecyltrimethoxysilane (ODS) 自己集積化単分子膜 (Self-assembled monolayer; SAM) に VUV 光を照射し、その表面を光化学的に改質した。VUV 光源-試料間距離を制御し、VUV 光は伝搬経路で吸収され実質的に表面には到達させず、VUV 光による酸素分子励起によって生成する活性酸素種だけを表面に供給する表面改質手法を考案した。これによって、光励起反応と活性酸素による反応を分離することが可能となり、反応過程の考察が容易になったばかりでなく、表面改質の制御性も向上した。エリブソメリー、水滴接触角測定、X 線光電子分光法 (XPS) による分析の結果、表面メチル基が酸化され酸素含有極性官能基に変換されていることを確認した。また、照射時間につれて膜厚が減少し、官能基変化と同時に SAM 自体のエッチングが進行することも明らかにした。
2. VUV 光照射により極性官能基を導入した ODS-SAM 表面に、さらに一層 ODS-SAM を積層する実験に取り組んだ。2層目の ODS-SAM の分子密度は VUV 照射により導入する極性官能基量が増加すると大きくなり、VUV 照射時間が長い方が有利であり、エッチングの効果があるため照射時間が長いと2層トータルで膜厚が減少し、2層 SAM の膜厚が最大となる最適照射時間があることを見いだした。
3. 上記の研究結果を元に、さらに ODS 多層膜の作製に取り組んだ。プロセスを繰り返すことにより、11 層膜の作製に成功した。その膜厚は X 線反射率測定の結果、16 nm に達することがわかった。これは ODS-SAM の膜厚 (約 2 nm) に比べて一桁大きく、自己集積化をもとにした新たな多層膜形成プロセスを確立した。
4. VUV 光を高分子材料であるシクロオレフィンポリマー (COP) に照射することにより、その表面改質に取り組んだ。XPS および赤外分光法による分析の結果、SAM の場合と同様に表面に極性官能基が導入されたことが明らかとなった。さらに、VUV 光を照射した 2 枚の COP 基板を圧着させると、80~100 °C という、ガラス転移点 (138 °C) よりも低い温度で接合できることが明らかとなった。

以上、本論文では VUV 光を用いた有機薄膜および高分子材料の表面改質、ならびにその応用 (多層膜形成および高分子接合) に関する重要な知見が得られており、学術上および実際上寄与するところ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、平成 20 年 8 月 28 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。