

Title	高分子フィルムの増感レーザー爆蝕初期過程に関する研究
Author(s)	藤原, 久志
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	https://doi.org/10.11501/3081472
DOI	10.11501/3081472
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	藤原久志		
博士の専攻分野の名称	博士(工学)		
学位記番号	第 11899 号		
学位授与年月日	平成 7 年 3 月 23 日		
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科応用物理学専攻		
学位論文名	高分子フィルムの増感レーザー爆蝕初期過程に関する研究		
論文審査委員	(主査) 教授 増原 宏 教授 樹下 行三 教授 一岡 芳樹 教授 後藤 誠一 教授 八木 厚志 教授 志水 隆一 教授 中島 信一 教授 豊田 順一 教授 石井 博昭 教授 河田 聡 教授 興地 斐男 教授 岩崎 裕		

論文内容の要旨

本研究は、増感レーザー爆蝕の機構解明において基礎となる、爆蝕を誘起するためのエネルギー吸収および緩和過程に関する知見を得ることを目的として、時間分解分光法により添加分子の光吸収および生成した過渡種のダイナミクスを調べたものである。本論文は、以下の 6 章より構成されている。

第 1 章では、レーザー爆蝕研究の歴史についてまとめ、時間分解分光法による増感レーザー爆蝕初期過程研究の意義と本研究の目的について述べている。

第 2 章では、本研究の実験において用いた試薬、試料作製方法および実験装置について示している。

第 3 章では、ピレンまたはビフェニルを添加したポリメタクリル酸メチル (PMMA) フィルムの励起レーザー波長 248nm における過渡吸光度変化測定についてまとめ、これらの添加分子の光吸収過程について述べている。添加分子は、爆蝕しきい値付近でナノ秒パルス幅内に 1 分子当たり平均 10 個以上の光子を吸収し、またその多光子吸収が段階的なものであることを示している。これにより、最近提唱された添加分子の過渡種による「繰り返し多光子吸収」機構を直接支持する実験結果をはじめて得ている。

第 4 章では、上記ピレン添加 PMMA について、時間分解発光および過渡吸収スペクトル測定を行い、ピレンの最低励起一重項状態 (S_1)、最低三重項状態 (T_1)、およびカチオンがパルス幅内ですでに生成していることを示している。これらピレン過渡種のダイナミクスについて、 S_1 - S_1 消失、 T_1 - T_1 消失、カチオン-電子 (アニオン) 再結合による減衰過程が重要で、またこれらの減衰過程は「繰り返し多光子吸収」にともなう温度上昇に強く影響されることを指摘している。さらに得られた過渡種の生成減衰と 248nm における過渡吸光度変化を比較することにより、これらの過渡種の「繰り返し多光子吸収」への寄与について明らかにしている。

第 5 章では、光分解量子収率の高い 5-ジアゾメルドラム酸を添加した PMMA に対する、エッチング深さ、励起レーザー波長 (248nm) における過渡吸光度変化、及び過渡吸収スペクトル測定の結果について述べている。増感爆蝕における添加分子の光分解の効果および生じた反応中間体の励起光吸収への寄与について明らかにし、増感爆蝕において添加分子の分解は主要な過程ではなく、むしろ光分解反応中間体による多光子吸収が重要であることを示している。

第 6 章では、本研究で得られた成果を総括し、今後の課題を示している。

論文審査の結果の要旨

固体の高密度励起時の挙動に関する研究は、レーザーの高出力化、短パルス化に伴いますその重要性を増している。増感レーザー爆蝕は、添加分子の光励起により媒質である高分子フィルムの形態変化を誘起する現象であり、とくに光物理・光化学的に興味深い。本論文は、その初期過程解明を目的として、添加分子の光吸収および生成した過渡種の挙動を、各種分光法を用いて研究した結果をまとめたものである。その主な成果を要約すると次の通りである。

- (1) ピレンまたはビフェニルを添加したポリメタクリル酸メチル (PMMA) フィルムについて、爆蝕しきい値付近で1分子当り10個以上の光子を吸収することを示し、添加分子の過渡種による「繰り返し多光子吸収」機構を直接支持する実験結果を初めて得ている。
- (2) ピレン添加PMMAについて、添加分子の最低励起一重項状態 (S_1)、最低三重項状態 (T_1)、カチオンのパルス幅内における生成を実証し、これらの過渡種の「繰り返し多光子吸収」への寄与を明らかにしている。またこの吸収により系の温度が上昇し、 S_1 - S_1 消失など高密度励起時特有の光物理・光化学過程やこれらの過渡種の減衰過程が促進されることを明らかにしている。
- (3) 光分解性が高い5-ジアゾメルドラム酸を添加したPMMAについて、励起光吸収量および添加分子の光分解量を測定し、添加分子の分解は直接爆蝕を誘起せず、むしろ光分解反応中間体による「繰り返し多光子吸収」が爆蝕の誘起に重要であることを明らかにしている。

以上のように本論文は、増感レーザー爆蝕の機構解明において基礎となる、爆蝕を誘起するためのエネルギー吸収及び緩和過程に関して新しい知見を得ており、その成果は応用物理学、特に固体レーザー科学に寄与するところが大きい。よって本論文は、博士論文として価値あるものと認める。