OUKA
Osaka University Knowledge Archive

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	大阪大学, 1995, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3081472
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

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

1995年

藤原久志

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

Studies on Primary Processes of Sensitized Laser Ablation of Polymer Films

1995 年

藤原　久志

Hisashi Fujiwara

目次

第１章　序論.....**1**
１－１　レーザー爆蝕とは.....1
１－２　高分子のレーザー爆蝕機構に関する研究状況.....4
１－２－１：気相分子の光解離反応機構.....4
１－２－２：ニート高分子爆蝕機構に関する研究.....5
１－２－３：増感爆蝕機構に関する研究.....6
１－３　本研究の目的および論文の構成.....8

第２章　実験.....**11**
２－１　試薬および試料作製方法.....11
２－２　実験装置.....11
２－２－１：基底状態の紫外可視吸収測定.....11
２－２－２：レーザー爆蝕に関する各種測定.....11
（Ⅰ）試料へのレーザー照射.....11
（Ⅱ）爆蝕後の表面形状の測定.....12
（Ⅲ）励起レーザー波長（248 nm）における過渡吸光度測定.....12
（Ⅳ）時間分解発光および過渡吸収測定.....13

第３章　増感レーザー爆蝕における光吸収のフルエンス依存性.....**15**
３－１　序.....15
３－２　試料.....16
３－３　エッチング深さのフルエンス依存性.....16
３－４　レーザー励起波長（248 nm）における過渡吸光度測定.....16
３－５　過渡吸光度変化のエッチング深さにおよぼす影響.....21
３－６　過渡吸光度測定結果の解析.....22
３－７　添加芳香族分子の安定性.....27
３－８　添加分子の過渡種による繰り返し多光子吸収.....29
３－９　高分子の過渡種の光吸収への寄与.....31
３－１０　まとめ.....32

第４章　増感レーザー爆蝕における添加分子の過渡種のダイナミクス **34**
４－１　序 34
４－２　試料 34
４－３　時間分解発光および過渡吸収スペクトル 34
４－４　ＰＭＭＡ中ピレンの過渡種のダイナミクス 38
（Ⅰ）最低励起一重項状態（S_1）のダイナミクス 38
（Ⅱ）最低三重項状態（T_1）のダイナミクス 43
（Ⅲ）カチオンのダイナミクス 47
（Ⅳ）過渡種生成の定量的解析 49
（Ⅴ）過渡種生成のダイナミクスのまとめ 51
４－５　ピレンの過渡種の繰り返し多光子吸収への寄与 52
４－６　まとめ 54

第５章　増感レーザー爆蝕における添加分子の光分解 **56**
５－１　序 56
５－２　試料 57
５－３　形態変化の５－ジアゾメルドラム酸濃度依存性 58
５－４　過渡吸収測定による光分解反応中間体の検出 58
５－５　励起レーザー波長における過渡吸光度測定 62
５－６　５－ジアゾメルドラム酸の光分解量子収率 64
５－７　５－ジアゾメルドラム酸の光分解のシミュレーション 64
５－８　添加分子の光分解の効果（増感爆蝕機構の検証） 68
５－９　現像によるレーザー照射後の試料の評価 71
５－１０　膜厚の効果（その１：スウェリングの機構） 72
５－１１　膜厚の効果（その２：熱伝導の影響） 74
５－１２　光分解反応中間体による繰り返し多光子吸収 74
５－１３　まとめ 76

第６章　総括 **77**

参考文献 80

発表論文リスト 85

謝辞 86

第１章　序論

本章では、本研究以前のレーザー爆蝕の研究状況を概観し、その後に本研究の目的および本論文の構成について述べる。

１－１　レーザー爆蝕とは

1960年に初めてのレーザー発振（ルビーレーザー）が行われて以来、30年以上の年月が流れた。レーザー研究の歴史の中のきわめて初期の段階から、その高出力性や高集光性により材料加工への応用が考えられ、また実現されてきた。たとえば1965年には、線引き加工用工具としてのダイヤモンド・ダイスの穴開けに、ルビーレーザーが使用されている。また、その前年に開発された炭酸ガスレーザーは、現在レーザーメス、レーザー熔接に応用されている［１］。そしてこれらの加工は、レーザー照射部が高温となることに起因する熱加工の一種と考えられてきた。

一方、1972年に開発されたエキシマレーザーは、1970年代後半より様々な分野の研究で利用され始めた。このエキシマレーザーの大きな特徴として、紫外域での発振が可能であること、また高出力による繰り返し発振も可能ということがあげられる。そして、1982年にSrinivasanらにより、ナノ秒ArFレーザーパルス（193 nm）集光によるポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）の穴開けが報告された［２、３］。この現象は、エッチング後の表面観察の結果などに基づき、試料中の温度上昇が少ない光エッチングとして"Laser Ablation"と命名された［３］。レーザー爆蝕は、その日本語訳である。歴史的に見て、Srinivasanらの先駆性、独創性は、熱をあまり伴わないレーザー加工の可能性を示したことにある。また、化学結合の切断機構に着目するなど、レーザー加工機構の研究に明確な分子論的視点を取り入れたことも重要である。とくに前者の点から、狭義には「レーザー爆蝕」とは非熱的な光エッチングを意味することになる。しかし、その後現在に至るまでの間に言葉の定義はかなり広いものになり、現在では「レーザー爆蝕」とはしきい値以上の強度のレーザーパルスを凝縮系（固体、液体）に照射した時に見られる形態変化を伴う一連の現象を指すようになった。そして、本論文でもこの意味で「レーザー爆蝕」という言葉を用いている。爆蝕を誘起するために用いられる励起レーザーパルスのフルエンスは一般に数十mJ/cm^2以上と高く、凝縮系であるために生成する励起状態の密度は高いと考えられる。したがって、レーザー爆蝕は高密度励起条件下での光物理・光化学現象と考えられる。

高分子のレーザー爆蝕では、衝撃音とともに分解物が飛散し、穴が開く。その様子を、ピレンを添加したポリメタクリル酸メチル（ＰＭＭＡ）に248 nmのレー

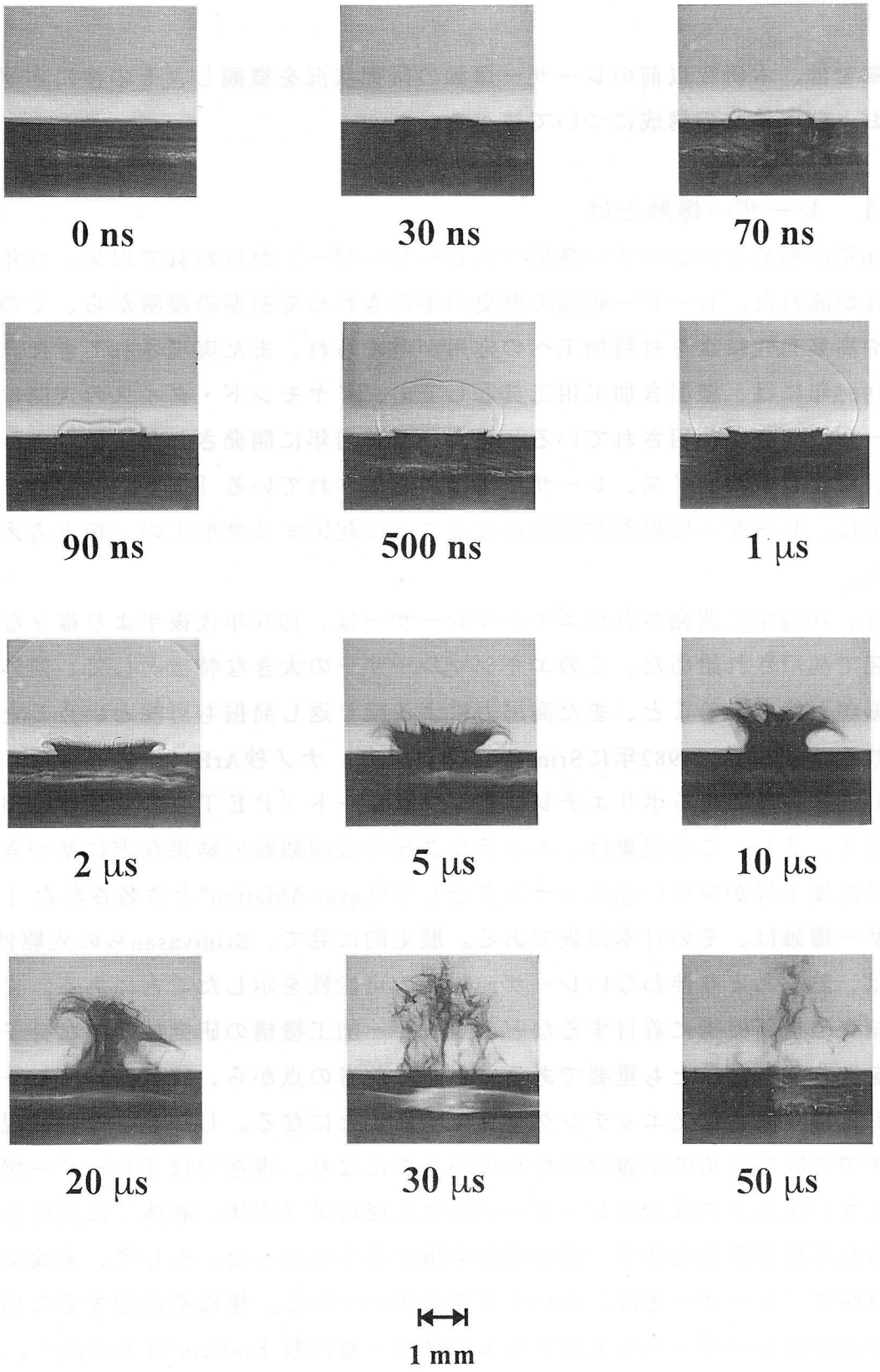


図１－１　ピレン添加ＰＭＭＡの1000 mJ/cm²における爆蝕時の時間分解写真。レーザーパルスは、画面上方より試料表面に対し垂直に入射している。

ザーパルス（30 ns、1000 mJ/cm^2）を照射した時の時間分解写真（図１－１）で示す。試料面でのレーザーパルスの強度が最大になる時間を0 nsとして、30 nsでは照射部分の上部に影が生じ、70 nsでは衝撃波の生成が観測されている。この衝撃波より遅れて、王冠状の分解物等の飛散が始まり（～ 2 μs）、その後50 μs程度で飛散は終了する。試料、フルエンス等の違いにより現象の時間依存性はやや異なるものの、同様の衝撃波や分解物等の飛散が様々な試料で観測されており［４－６］、図１－１に示した時間分解写真で見られる形態変化の特徴は高分子のレーザー爆蝕において一般的なものと考えることができる。

現在までに数多くの高分子が、レーザー爆蝕の対象として研究されてきた。励起光源として紫外域で発振するエキシマーレーザー（193 nm～）を考えた場合、対象とする高分子がレーザー光を吸収するためには、ある程度の大きさのπ電子系（発色団）をもつ必要がある。この発色団に注目して、高分子を大きく３つに分類すると、以下のようになる（図１－２参照）。

（１）側鎖に発色団を持つ高分子（ニート高分子）

例　ＰＭＭＡ

（２）主鎖に発色団をもつ高分子（ニート高分子）

例　ＰＥＴ、ポリイミド

（３）低分子化合物を発色団として含む高分子（増感高分子）

例　ピレン添加ＰＭＭＡ

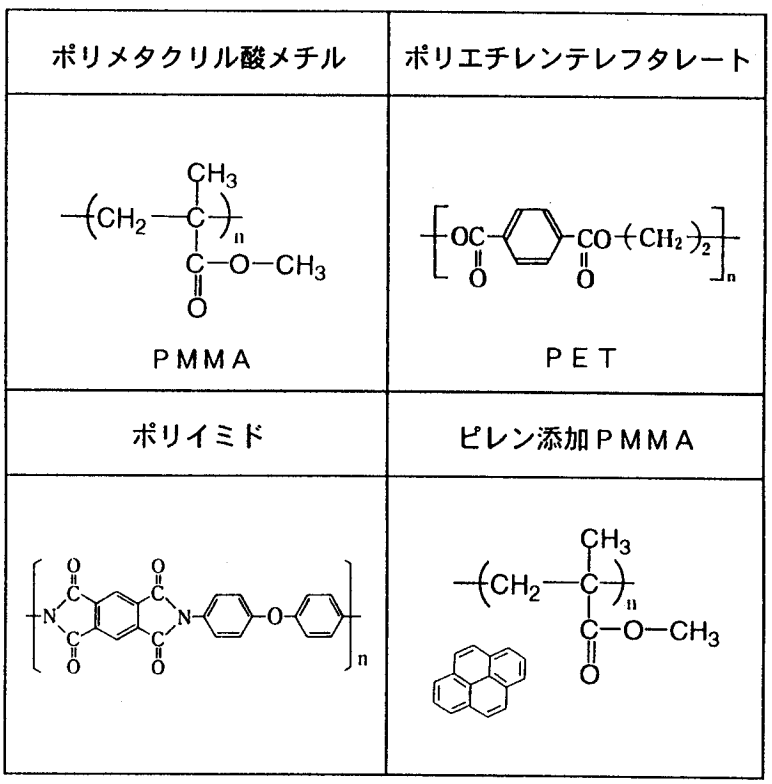


図１－２　発色団に注目した３種類の高分子の一例。

本論文では、添加分子を含まず高分子中の発色団の光吸収により誘起される爆蝕を「ニート高分子爆蝕」、添加分子の光吸収により誘起（増感）される爆蝕を「増感爆蝕」とよぶことにする。このとき、1982年のSrinivasanらの最初の報告（193 nmパルスによるＰＥＴの爆蝕）は、ニート高分子爆蝕に分類される。一方、増感爆蝕の最初の報告は、1982年のSrinivasanらの報告とほぼ同じ時期に、Nambaらによってなされた［７］。この報告はSrinivasanらの報告と独立に行われており、Nambaらのグループはそれ以前にも萌芽的研究報告を行っているので［８］、彼らのグループの研究も爆蝕に関して先駆的な寄与を行ったと評価されている［９］。

高分子フィルムのレーザー爆蝕は、上に示した発色団の光吸収より種々のエネルギー緩和過程を経て結合切断、分解生成物の飛散等に至り、最終的に高分子の巨視的形態変化が観測される現象と考えられ、その機構解明は光物理・光化学的に興味深い研究課題である。

１－２　高分子のレーザー爆蝕機構に関する研究状況

Srinivasanらの先駆的報告以後、レーザーにより誘起される高分子の形態変化を、加工技術などへの応用的観点からだけでなく、高強度のレーザーパルスを照射した時の光物理・光化学現象として研究した報告が増加した［１０］。こうした中で、高分子のレーザー爆蝕機構に関しては、これまで主に高分子鎖中の結合切断に注目して研究が行われてきた。これは、光吸収による分子内結合の切断が光化学の重要な課題の１つとして認識されていることの現われと考えることができる。またSrinivasanらのグループによる初期の研究報告において［２、３］、爆蝕における結合切断が「光化学的」であることが強調されたことも、結合切断に関する議論が盛んに行われた原因の１つと考えられる。

ここでは、まず爆蝕における結合切断機構の参考となる気相分子の光解離反応機構について簡単に述べた後、ニート高分子爆蝕、増感爆蝕の機構に関するこれまでの研究について概説する。

１－２－１：気相分子の光解離反応機構

光吸収により誘起される分子の結合切断に関する基礎的な知見は、気相分子の光解離反応の研究により得られている［１１、１２］。以下に、その代表的な３つの機構を示す。

（１）直接解離：分子が光吸収により、反発型のポテンシャルに励起され、分子振動のおおよそ１周期以内（10^{-13}秒程度）の時間でポテンシャルエネルギー曲面をかけおり、解離生成物となる過程を直接解離とよぶ。この機構で結合解離

（切断）する分子の例としては、ヨードメタンCH_3I（$CH_3I \rightarrow CH_3 + I$）があげられる。

（２）前期解離：分子が光吸収により、いったんポテンシャル極小をもつ励起状態に上がったのち、反発型のポテンシャルに移ってから解離生成物となる過程を、前期解離とよぶ。この機構で結合解離（切断）する分子の例としては、シリレンラジカルSiH_2（$SiH_2 \rightarrow Si + H_2$）があげられる。

（３）ホット分子機構：分子が光吸収により、ポテンシャル極小をもつ励起状態に上がったのち、内部変換などの緩和過程で生じた電子基底状態の高振動励起状態から反応が進み解離生成物を与える機構を、ホット分子機構とよぶ。このとき分子内振動再分配（Intramolecular Vibrational Redistribution、IVR）がきわめて速くおこり、反応の始状態である高振動励起状態は熱的に励起された分子と同じになっていると考えられる。この機構で結合解離（切断）する分子の例としては、アルキルベンゼン類（$C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}R \rightarrow C_6H_5\text{-}CH_2 + R$）があげられる。

上記の機構のうち、以下に示す高分子爆蝕機構における結合切断と関連があると考えられるのは、（２）の前期解離と（３）のホット分子機構である。

１－２－２：ニート高分子爆蝕機構に関する研究

１－１で述べたSrinivasanらの報告以来、ニート高分子爆蝕の対象として最もよく研究されてきた高分子はＰＭＭＡ、ＰＥＴ、ポリイミドである［２－５、１０、１３－３０］。これらの爆蝕の機構については、大きく分けて２つの説（光化学説および光熱説）が提唱されている［１０］。

ニート高分子爆蝕の光化学説は、Srinivasanらのグループが中心となって提唱された［２、３、１３－１６］。現在まで光化学説の定義について、あまり明確な記述は存在しないが、Srinivasanによる総説の中で結合切断機構について「光吸収により生成した電子励起状態から結合切断にいたる反応経路がありうる」という記述がみられる［１０、１４］。この記述等を参考に、本論文では光化学説を「光吸収により生成した発色団の電子励起状態のエネルギーが、特異的に高分子鎖中のある結合の切断に消費され、その余剰エネルギーにより分解生成物等が飛散する」とする説と考える。なお、上記の総説において生成した電子励起状態について極小をもつポテンシャル曲線を描いていることから、結合切断の反応経路として前期解離的な過程を考えることが可能であるが、この点については触れられていない。

光化学説を支持する実験結果として、以下の様な報告例がある。

（１）ＰＥＴの193 nm爆蝕後の表面の電子顕微鏡観察において、熱的損傷を示す証拠が見られない［２、３］。

（２）ＰＭＭＡの193 nmおよび248 nm爆蝕で生成物に違いがみられ、この原因として波長による結合切断の量子収率の違いが考えられる［１５］。

一方、ニート高分子爆蝕の光熱説は、Srinivasanらの最初の報告の直後より様々なグループにより提唱されている［１７－２２］。この説は、「光吸収により生成した発色団の電子励起状態が内部変換を経て緩和し、高分子の振動が励起され、高分子鎖の熱反応的な結合切断を経て分解生成物等が飛散する」とする説である。ここでの結合切断機構は、気相分子におけるホット分子機構に対応する機構と考えられる。

光熱説を支持する実験結果として、以下の様な報告例がある。

（１）248 nmパルス照射によるシリコン基板の加熱により、基板上のＰＭＭＡが分解することを示す時間分解反射率変化が測定された［２０］。

（２）ＰＥＴの308 nm爆蝕での生成物は、熱分解により得られる生成物と類似である［２２］。

現在までにＰＭＭＡ、ＰＥＴ、ポリイミドの爆蝕について、上記２つの説を直接的に実証する実験結果は得られていない。また、光吸収により生成した電子励起状態がさらに光吸収して生じた高励起状態より結合切断が開始するという説や［２３］、レーザーパルス初期における光吸収により生じた熱により光化学的結合切断の量子収率が高くなるとの説も提唱されており［１５］、議論はより複雑化している。しかし、ＰＥＴ、ポリイミドに対して193、248、308 nmパルス照射を行ったときの熱電対測定結果より、少なくとも爆蝕しきい値までのフルエンスでは吸収された光エネルギーがほぼ全て熱に変換されることが示されており［２５］、爆蝕を熱をあまり伴わない光エッチングであるとするSrinivasanらの初期の報告は否定されつつある。

また最近、高い光分解量子収率を有するトリアゼン発色団を主鎖中に含む高分子を合成し、その爆蝕を研究した報告がなされた［３１］。このような高分子の場合、上述の３つの高分子と本質的に異なり、主鎖中の結合切断が光化学的である可能性は高いと考えられる。

１－２－３：増感爆蝕機構に関する研究

増感爆蝕の手法によれば、レーザー励起波長に充分な吸収を有しない高分子を爆蝕させることができる。さらに、添加分子と高分子の組み合わせも比較的自由なため、さまざまな増感高分子の爆蝕が研究されてきた［３２－４６］。その爆蝕の機構については、これまで２つの説（光熱説および光分解説）が提唱されている。

増感爆蝕の光熱説は、「光吸収により生じた添加分子の電子励起状態のエネル

ギーが、内部変換によりその振動エネルギーに変換され、さらにそれが分子間振動エネルギー移動により、媒質である高分子の振動エネルギーとなり、高分子鎖の熱反応的な結合切断を経て分解生成物等が飛散する」とする説である。結合切断機構としては、ニート高分子爆蝕の光熱説と同様なホット分子機構に対応した過程が考えられる。ピレン［９］、テトラフェニルポルフィリン［３４］、IR-165［３５、３６］をＰＭＭＡに添加した試料等［３７－４１］の爆蝕がこの機構によるものと提唱されている。

増感爆蝕の光熱説を支持する実験結果として、以下の様な報告例がある。

（１）IR-165を添加したＰＭＭＡにおいて、IR-165を1064 nmパルス（30 ps）励起したとき、200 ps程度で分子間振動エネルギー移動が平衡に達することを示す実験結果が得られた［３５］。

（２）アントラセンを添加したポリスチレンの351nm爆蝕において、飛散したアントラセンの運動エネルギー分布がマックスウェル・ボルツマン分布で表わされ、熱エネルギーの交換が充分に起こっていると考えられる［３９］。

一方、増感爆蝕の光分解説は、「光吸収した添加分子が分解することによる低分子化合物ガスの生成により、高分子内部の圧力が上昇し、これにより高分子鎖の結合切断が誘起され、また生成ガスにより分解生成物等の飛散が誘起、促進される」とする説である。アクリジン［４２］、ティヌビン［４３］、トリアゼン誘導体［４４、４５］をＰＭＭＡに添加した試料の爆蝕がこの機構によるものと提唱されている。この機構による爆蝕については、高分子の分解（結合切断）の程度が低いことが示唆され［４３、４４］、生成ガスによる照射部分の飛散の誘起、促進が重要であることが強調されている［４４、４５］。添加分子の光分解については、アクリジンおよびティヌビンでは多光子吸収による分解が提唱され（これらの分子の分解過程は確認されていない）［４２、４３］、またトリアゼン誘導体はもともと励起波長での光分解量子収率が高い分子として選択されている［４４、４５］。

増感爆蝕の光分解説を支持する実験結果として、トリアゼン誘導体を添加したＰＭＭＡの308 nm爆蝕において、レーザー１パルスあたりのエッチング量が多い事は、生成したN_2ガスの効果であるとする報告がある［４５］。

増感爆蝕については、光熱説を支持する研究報告が多い。しかし、ごく最近においても双方の機構による爆蝕が報告されており［３８－４１、４５］、またこれら２つの説を直接的に実証する実験結果は得られておらず、その機構解明のためにさらに実験結果を積み重ねる必要があるのが現状である。

１－３　本研究の目的および論文の構成

１－１で述べたように、高分子のレーザー爆蝕は、発色団の光吸収により生成した電子励起状態の発光、イオン化、内部変換、振動緩和等による緩和を経て、高分子鎖の結合切断、分解生成物等の飛散に至る現象と考えられる。さらに高分子構造の多様性も加わり、そのレーザー爆蝕は研究対象として豊富な課題を含むとともに、また非常に複雑な現象である。このために１－２で示したニート高分子爆蝕および増感爆蝕の機構に関する４つの説についても、これを直接実証する実験的証拠を得ることは困難であると考えられる。このような現象の全貌を明らかにするためには、様々な視点から実験を行い、得られた結果を総合して考察を進めるよりほかはない。

いまこのような視点の１つとして、爆蝕過程をその開始より実時間で追跡しながら研究することを考える。これは、現象を原因から結果に向かって演繹的に研究する立場であり、結果（爆蝕後の表面観察や生成物分析など）に基づき爆蝕過程を考察する帰納的な研究手法とは対照的であるといえる。このような視点から高分子の爆蝕の研究を行うときに、最も重要な過程は発色団の光吸収である。すなわち、爆蝕の最も初期の過程は発色団の光吸収（原因）であり、爆蝕の機構によらず吸収された光エネルギーにより結合の切断を含む形態変化（結果）が生じることは明らかである。さらに、爆蝕を誘起させるような高強度のレーザーパルスを照射した場合、パルス幅内での時間経過につれて生成した過渡種（電子励起状態、反応中間体など）が光吸収することも充分考えられる［２３、４１］。したがって、このような発色団の電子状態の変化を考慮し、試料高分子による励起レーザーパルスの吸収を実測することは、きわめて重要であると考えられるが、そのような研究はほとんど行われていない［３０］。また光吸収の結果生じた発色団の過渡種は、パルス幅内での光吸収を含めて爆蝕初期におけるエネルギー緩和過程において重要な役割をはたしていると考えられる。したがって、これを検出しそのダイナミクスを明らかにすることは、重要な課題であると考えられるが、このような観点からの研究も充分に行われていない［６、４１、４６－４８］。

以上の事より、励起レーザーパルス幅（本実験では30 ns）と比較して充分な時間分解能をもって、発色団の光吸収および生成した過渡種のダイナミクスを研究することにより、ニート高分子爆蝕、増感爆蝕の両方で新たな知見をもたらすことが期待される。このためにはレーザー励起された試料部分に生じた過渡種を先に述べた高い時間分解能で検出する必要があり、このような条件を満たす測定手法は、時間分解分光法をおいて他にない。しかし一方で、ニート高分子の場合、発色団の分光学的データは必ずしも充分でなく、時間分解分光法により得られたスペクトルより過渡種を帰属することが困難であることが予想される。これと対

照的に増感高分子の場合には、自由な添加分子と高分子の組み合わせを選択できる。したがって、分光学的データが豊富にあり、光物理・光化学的性質がよく研究されている低分子化合物を注意深く選択し添加分子とすることで、光吸収にはじまる爆蝕の初期過程に関して有用な知見が得られるものと期待される。

そこで、本研究では以上に示した方針により研究を行う対象として増感爆蝕を選択した。そして、増感高分子の特長を生かし試料を調製し、種々の分光学的手法を用いることで、増感爆蝕における初期過程、すなわち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明らかにし、その後の形態変化に至るまでの諸過程（結合切断等）を考察するための基礎的知見を得ることを目的とした。このとき得られた増感爆蝕に関する様々な知見は、ニート高分子爆蝕の機構を考察するうえでも有用であると期待される。

媒質となる高分子は、以下に示す理由によりＰＭＭＡを選択した。

（１）ＰＭＭＡは、紫外・可視の広い波長範囲（250 nm以上）にわたって有意な吸収を持たず、添加分子の過渡種を分光学的に検出するのに適している。

（２）ＰＭＭＡは、汎用性の高い高分子であり、その増感爆蝕を研究することは応用的にも意義があると考えられる。

添加分子としては、ピレン、ビフェニル、５－ジアゾ－２，２－ジメチル－１，３－ジオキサン－４，６－ジオン（５－ジアゾメルドラム酸、ＤＭ）の３つを選択した。このうち、ピレン、ビフェニルについては、従来の光物理・光化学でよく研究されている代表的な芳香族分子であり、分光学的基礎データが豊富に存在することから選択した。またＤＭは、本研究で用いた励起レーザー波長（248 nm）において高い光分解量子収率を持ち、その光分解反応中間体であるケテンの吸収スペクトルが報告されているため［４９］、増感爆蝕に対する添加分子の光分解の効果（光分解説）を調べるのに好適な分子として選択した。

以下に本論文の構成を示す。

第１章では、本研究の行われた背景について述べ、その目的および行った内容について述べた。

第２章では、本研究で行った実験で用いた試薬、試料作製法および実験装置について示した。

第３章では、ピレンとビフェニルを添加したＰＭＭＡについて、エッチング深さおよび励起レーザー波長におけるパルス幅内での吸光度変化（過渡吸光度変化）を測定し、これらの分子の光吸収過程について調べた結果を示す。はじめに測定された過渡吸光度変化と形態変化（エッチング深さ）の関係について考察した。次にこの過渡吸光度変化を詳細に解析し、最近提唱された過渡種による「繰

り返し多光子吸収」機構に基づき、爆蝕誘起のためのエネルギー取得過程としての添加分子の光吸収過程について議論する。

第４章では、第３章で詳細に吸光度変化を調べたピレン添加ＰＭＭＡについて、時間分解発光および過渡吸収測定を行い、ピレン過渡種のダイナミクスおよび「繰り返し多光子吸収」への寄与について調べた結果を示す。まず得られた時間分解発光および過渡吸収スペクトルをピレンの過渡種に帰属し、その後に発光および吸収の生成減衰曲線から、高密度励起条件下における過渡種の生成、減衰機構や過渡種間相互作用について議論する。また、励起レーザー波長における過渡吸光度変化と各過渡種の生成減衰を比較することにより、「繰り返し多光子吸収」に関与する過渡種の検討を行う。

第５章では、ＤＭを添加したＰＭＭＡについて、エッチング深さ、励起レーザー波長（248 nm）における過渡吸光度変化、および過渡吸収スペクトルを測定し、増感爆蝕における添加分子の分解の効果および過渡種（光分解反応中間体）の光吸収の寄与について調べた結果を示す。さらに観測された試料表面の盛り上がり（スウェリング）と添加分子の分解や試料の膜厚、吸収係数との関係について検討する。最後に、ＤＭの光分解反応中間体であるケテンの「繰り返し多光子吸収」について議論する。

第６章では、本研究で得られた結果および明らかになった点を総括し、今後の課題を示した。

最後に、参考文献および発表論文の一覧を示した。

第２章　実験

２－１　試薬および試料作製方法

ビフェニル（ゾーン精製、東京化成）、５－ジアゾメルドラム酸（東京化成）は、そのまま用いた。ピレンについては、次の２種類のものを用いた：ピレン（特級、ナカライテスク）はそのまま用いた；ピレン（特級、和光純薬工業）は、ｎ－ヘキサンに溶解しシリカゲルカラムに２回通した後に、エタノール溶液から再結晶して精製した。いずれのピレンを用いた場合にも、実験結果に有意な差は見られなかった。

クロロベンゼン（99 %、和光純薬工業）は、硫酸と混ぜてよく振ってから無着色であることを確認し、水および水酸化ナトリウム水溶液で洗い、塩化カルシウムで乾燥させた後に、蒸留して精製した。ジクロロメタン（99.5 %、ナカライテスク）、メチルイソブチルケトン（99.5 %、和光純薬工業）、イソプロピルアルコール（99 %、同仁）は、そのまま用いた。

ＰＭＭＡ（重合度 ≒ 1000、クラレよりいただく）は、ベンゼンに溶解し、この溶液をメタノールに注ぐことにより再沈殿精製を数回おこない、凍結乾燥法により粉末状にしたものを使用した。

試料フィルムは、ＰＭＭＡまたはＰＭＭＡと添加分子をクロロベンゼン、ジクロロメタンなどの溶媒に溶かしたものを、石英基板上にキャストまたはスピンコートすることにより作製した。キャスト法により作製した試料とスピンコート法により作製した試料の一部は、室温で数時間真空乾燥した。それ以外のスピンコート法により作製した試料は、真空オーブン中（110 ℃）で15分以上真空乾燥した。

本実験における試料フィルムの添加分子濃度は、大体0.1～0.6 M程度である。このとき添加分子が均一に分散していると仮定して、その分子間距離は26～14 Åと計算される。

２－２　実験装置

２－２－１：基底状態の紫外可視吸収測定

吸収スペクトルの測定は、自記分光光度計（島津、UV-220またはUV-3100PC）を用いた。

２－２－２：レーザー爆蝕に関する各種測定

（Ｉ）試料へのレーザー照射

励起用光源にはKrFエキシマーレーザー（248 nm、Lambda Physik、

EMG201MSC）を用いた。このレーザーのパルス幅は、約30 nsであった。アパーチャーで整形後のレーザーパルスを、焦点距離20 cmの石英レンズにより集光し、試料に照射した。試料面におけるレーザーフルエンスの調節は、レーザー射出口前に透過率の異なる減光板を適当な組み合わせで設置することにより行った。レーザーパルスのエネルギー測定は、ジュールメーター（Gentec、ED-200）により行った。とくにことわりの無い限り、レーザー照射は1パルスずつ常に試料の未照射部分に対して行っている。これは、レーザー照射により変化した表面と次のレーザーパルスとの間に生じる新たな相互作用により、実験結果の解析が複雑になることを防ぐためである。

（Ⅱ）爆蝕後の表面形状の測定

爆蝕後の表面形状の測定には、表面粗さ計（Sloan、Dektak）を用いた。

（Ⅲ）励起レーザー波長（248 nm）における過渡吸光度測定

励起レーザー波長における試料の過渡吸光度は、2つのフォトダイオード（浜松ホトニクス、S1722-02）を用いて測定した（図2－1参照）。入射レーザーパルスの一部を石英板反射により取り出し、これを薬包紙を用いて減光した後に一方のフォトダイオードで検出した。試料透過後のレーザーパルスは、同様にして

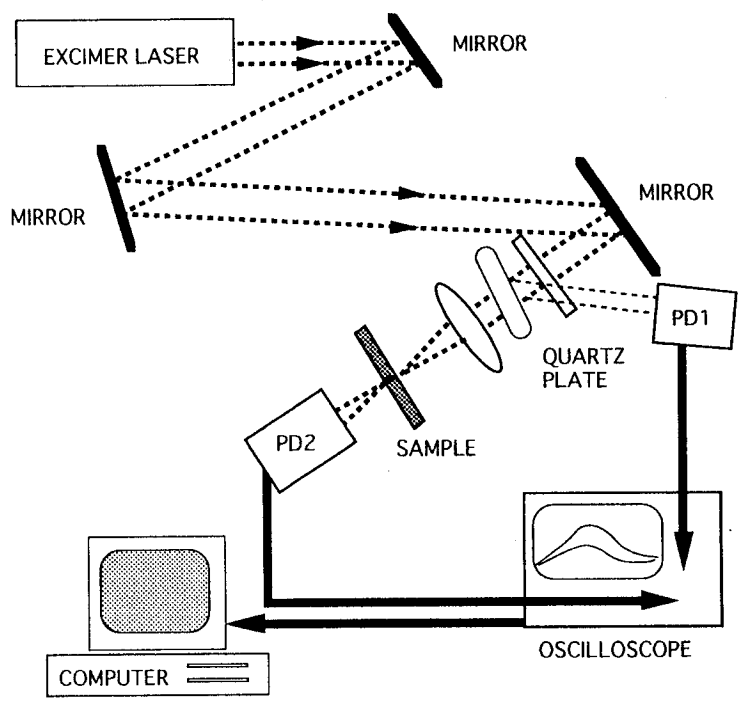


図2－1　レーザー励起波長における過渡吸光度測定装置。

もう一方のフォトダイオードで検出した。２つのフォトダイオードからの信号は、デジタルストレージオシロスコープ（Hewlett Packard、HP54510A）により取得した。パーソナルコンピューターを用いて２つの信号から、時間積分吸光度（レーザーパルス幅内での平均吸光度）および過渡吸光度を計算した。測定の時間分解能を確認するために、用いたフォトダイオードとオシロスコープの組合せにより、半値幅約30 psのレーザーパルスをモニターしたところ、半値幅4～5nsのパルスとして観測された。したがって本測定の時間分解能は、4～5nsと考えられる。

（Ⅳ）時間分解発光および過渡吸収測定

時間分解発光および過渡吸収測定は、図２－２に示すストリークカメラシステムにより行った。時間分解発光については、レーザー励起時の試料面より45度方向への発光を２枚のレンズでポリクロメーター（Jovin Yvon、HR-320）に入射して波長分解し、その後に２次元ＣＣＤカメラ（浜松ホトニクス、C3140）を装備したストリークカメラ（浜松ホトニクス、C2830）により時間分解して検出した。過渡吸収測定時のモニター光源には、パルス点灯させた150 Wまたは300 Wキセノンランプを用いた。モニター光は、試料の背後より石英基板背面に対し45度の角

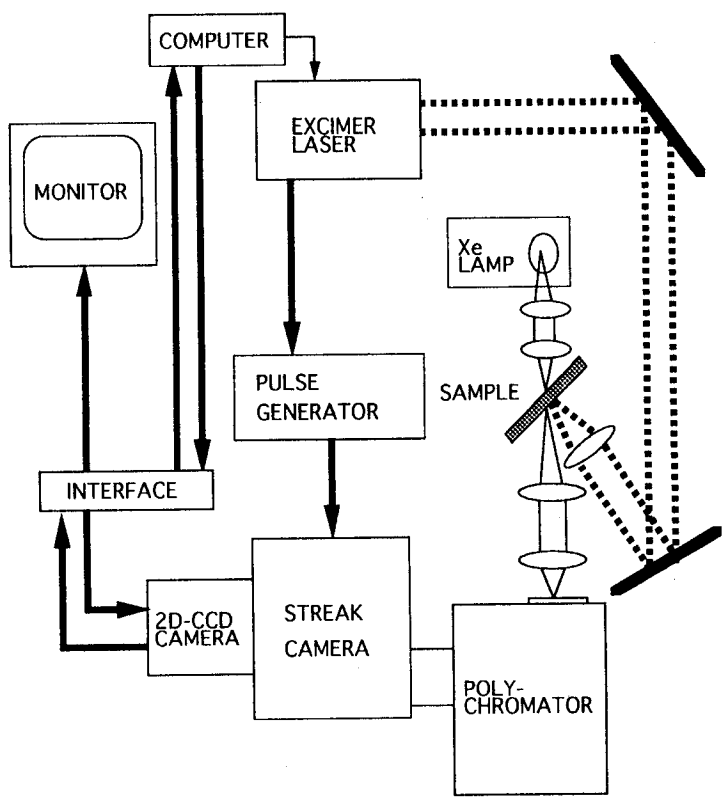


図２－２　時間分解発光および過渡吸収測定装置。

度で入射し、試料透過後のモニター光を、先に述べたストリークカメラシステムにより検出した。

本ストリークカメラシステムでは、発光あるいはモニター光は、波長および時間分解された画像データとして取得される。このとき画像の一方の軸は波長、他方の軸は時間に対応し、画像中のある点の輝度は、その点が対応する波長、時間での発光またはモニター光強度を示す。解析用に作成したコンピュータープログラムを利用して、発光取得時の画像データを任意の波長幅、時間幅で抽出することにより、そのゲート波長あるいはゲート時間での、発光生成減衰曲線あるいは時間分解発光スペクトルが得られる。また、試料励起時のモニター光画像データ（発光のみの画像データにより発光補正を行う）と試料非励起時のモニター光画像データより、過渡吸収画像データを作成することができる。この画像データより発光の時と同様に、任意のゲート波長、ゲート時間での過渡吸収生成減衰曲線および過渡吸収スペクトルが得られる。本実験では、これらの画像データ取得に、３回以上の積算を行っている。

図４－５、４－６、４－８のデータを取得した時に用いた200 nsレンジによる測定が、本研究における最高速の測定である。このとき、浜松ホトニクスの検査報告書より、ストリークカメラ自体は約2 nsの時間分解能を有すると考えられる。しかし、パルスジェネレーターにより電気的に同期をとっているストリークカメラと励起レーザーパルスとのジッターが、同じ実験条件で±2 ns程度存在することを確認しており、測定の時間分解能はこれにより制限されていると考えられる。

第３章　増感レーザー爆蝕における光吸収のフルエンス依存性

３－１　序

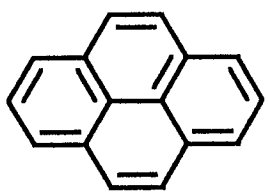
第１章（１－３）で、ニート高分子爆蝕、増感爆蝕によらず、試料高分子による励起レーザーパルスの吸収を実測することの重要性について述べた。このためには、試料透過後の励起レーザーパルス強度をモニターすればよい。そして試料透過後のレーザーパルスの時間波形を解析することにより、試料の過渡吸光度変化を求めることができる。

この過渡吸光度変化と関連して、増感高分子には１つの重要な特徴が存在する。それは、ニート高分子と比較して発色団（添加分子）濃度が低いことである。具体的には、ニート高分子の場合、通常１つのモノマー単位当り１個以上の発色団が存在することに対し、増感高分子の場合、添加分子の濃度が高い場合でもモノマー単位10個に対して１個以下の発色団（添加分子）が存在するに過ぎない［７］。この特徴に加えて、増感の目的でレーザー励起波長でのモル吸光係数が大きい分子を添加分子として選択するので、爆蝕に必要とされる高強度レーザーパルスによる励起を行った場合、添加分子は容易に励起され、その基底状態の枯渇（depletion）とそれに伴う過渡種の顕著な生成が予想される。そして結果として、励起レーザーパルス波長での試料の吸光度（吸収係数）も変化しやすいと考えられる。したがって増感爆蝕において、この試料の過渡吸光度変化を測定することは特に重要であると考えられる。

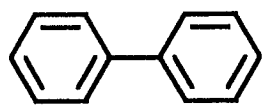
そこで本章では、光物理・光化学的性質のよく知られた芳香族分子ピレン、およびビフェニルを添加したＰＭＭＡを試料とし、その光吸収のフルエンス依存性を調べた。具体的には、２つのフォトダイオードを用いて試料入射前後のレーザーパルスを観測することにより、各フルエンスでの試料のレーザー光吸収を直接的に観測し、その過渡吸光度変化をもとめた。また２つの試料フィルムの吸収係数をほぼ同一にして作製することで、過渡吸光度変化の形態変化に対する影響を定性的に調べた。そして得られた過渡吸光度変化を解析することにより、高励起光強度下での添加分子の光吸収の特徴を調べた。さらにその結果を、ごく最近提唱された添加分子の過渡種による「繰り返し多光子吸収」の概念に基づき考察し、この機構の有効性を実証した［５０、５１］。

３－２　試料

本実験で用いた試料は、ＰＭＭＡをピレンまたはビフェニルと共にクロロベンゼンに溶解し、石英基板上にスピンコート法により作製した。とくにエッチング深さと過渡吸光度変化を測定した試料については、吸収係数を同一にすることに注意を払った。このとき作製したピレン添加ＰＭＭＡおよびビフェニル添加ＰＭＭＡの添加分子濃度および吸収係数は、それぞれ0.094 mol/l、0.32 μm^{-1}と0.095 mol/l、0.34 μm^{-1}であった（３－５での議論のために意識してビフェニル添加ＰＭＭＡの吸収係数をやや大きくした）。また、これらの試料の膜厚はともに2.4 μmであった。レーザー照射前後の吸収スペクトル測定に用いたピレン添加ＰＭＭＡおよびビフェニル添加ＰＭＭＡの添加分子濃度、膜厚、吸収係数はそれぞれ0.13 mol/l、2.1 μm、0.38 μm^{-1}および0.12 mol/l、1.7 μm、0.41 μm^{-1}であった。



ピレン



ビフェニル

３－３　エッチング深さのフルエンス依存性

図３－１に、ピレン添加ＰＭＭＡおよびビフェニル添加ＰＭＭＡフィルムのエッチング深さのフルエンス依存性を示す。ＰＭＭＡニートフィルムの爆蝕しきい値は、1100 mJ/cm^{2}と報告されている［５２］。一方、図よりピレン添加ＰＭＭＡのしきい値は210 mJ/cm^2、ビフェニル添加ＰＭＭＡのしきい値は320 mJ/cm^{2}であり、明らかに２つの芳香族分子の添加は爆蝕を増感している。しかし、ほぼ吸収係数を同一にしたにもかかわらず、ピレン添加ＰＭＭＡの方がしきい値が低い。またしきい値以上での２つのフィルムのフルエンス依存性も異なり、フルエンスの増加に伴うビフェニル添加ＰＭＭＡのエッチング深さの増加は、ピレン添加ＰＭＭＡに比べて大きい。そして２つの試料とも1000 mJ/cm^{2}付近より上のフルエンス領域では、エッチング深さの飽和傾向が見られる。

以上にあげたエッチング深さのフルエンス依存性は、以下のレーザー励起波長での過渡吸光度測定の結果より定性的に説明される。

３－４　レーザー励起波長（248 nm）における過渡吸光度測定

図３－２は、得られたフォトダイオードの信号より計算した、ピレン添加ＰＭＭＡおよびビフェニル添加ＰＭＭＡの時間積分吸光度のフルエンス依存性である。

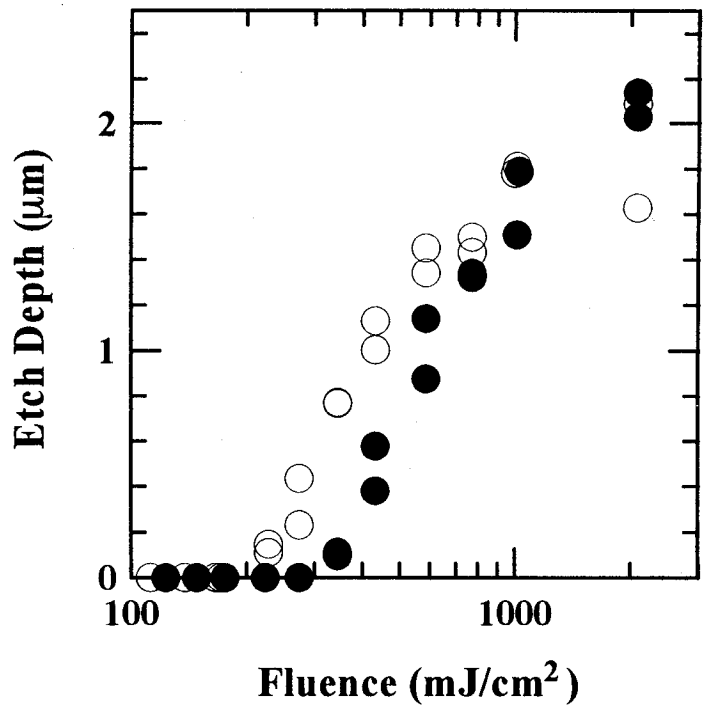


図３－１　ピレン添加ＰＭＭＡ（白丸）およびビフェニル添加ＰＭＭＡ（黒丸）のエッチング深さのフルエンス依存性。

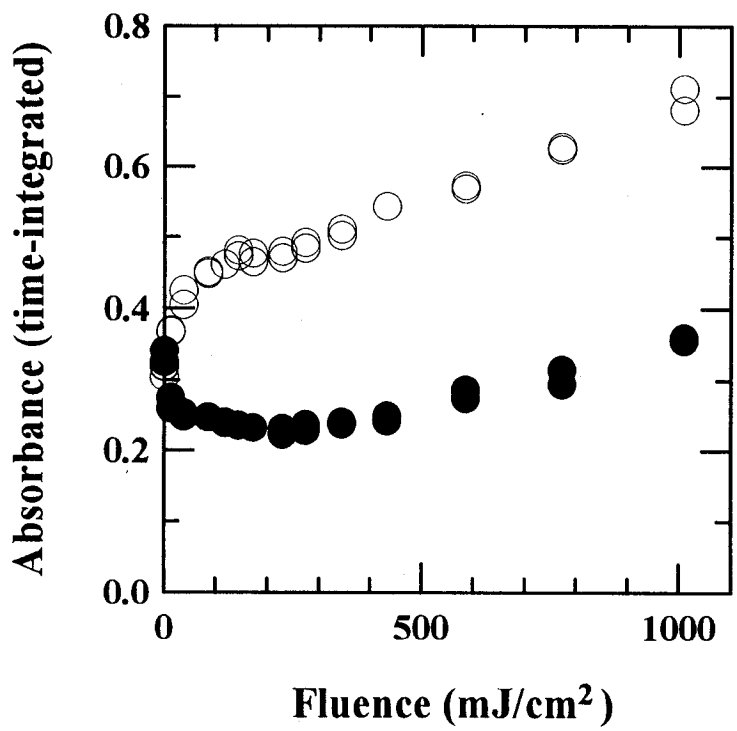


図３－２　ピレン添加ＰＭＭＡ（白丸）およびビフェニル添加ＰＭＭＡ（黒丸）の時間積分吸光度（248 nm）のフルエンス依存性。

２つの試料フィルムのフルエンス依存性は、大きく異なっている。ピレン添加ＰＭＭＡの吸光度は、0から数十mJ/cm^{2}の範囲で急に増加し、その後しきい値までゆっくりと増加する。ビフェニル添加ＰＭＭＡのしきい値以下の吸光度変化は、ほぼこれと逆のフルエンス依存性を示す。しかし、しきい値のすぐ下のフルエンス領域では、フルエンス増加にともないわずかな吸光度の増加が見られ、完全に逆の依存性とはいえない。

このしきい値までに見られる吸光度変化は、明らかに添加分子に依存しており、つまり媒質のＰＭＭＡでなく、添加分子の光吸収過程が変化していることを示す。このような変化は、３－１でも述べたように添加分子の過渡種が生成し、結果として添加分子の電子状態、振動状態が変化したことによると考えられる。このような過渡種として考えられるものは、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、アニオンなどがあげられる。これらの過渡種を検出し、そのダイナミクスを明らかにするためには、時間分解発光および過渡吸収測定が必要である。ピレン添加ＰＭＭＡの過渡種については、第４章でこれらの分光法を用いて検出しその過渡吸光度変化への寄与を論ずる。これまでの研究例と第４章の結果から［６］、ピレン添加ＰＭＭＡ、ビフェニル添加ＰＭＭＡとも、パルス幅内で添加分子のS_1、T_1が検出されており、またピレン添加ＰＭＭＡではカチオンも検出されている。したがって少なくともこれらの過渡種は、観測された吸光度変化に関与していると考えられる。

図３－２において、しきい値より上のフルエンスでは、ピレン添加ＰＭＭＡ、ビフェニル添加ＰＭＭＡの両方で、フルエンス増加にともなった時間積分吸光度の単調増加が見られる。この増加の原因を含め吸光度変化についてさらに知見を得るため、得られたフォトダイオードの信号より、試料フィルムのパルス幅内における過渡吸光度変化を計算した。その結果を図３－３、３－４に示す。

図３－３は、ピレン添加ＰＭＭＡの各フルエンスにおける過渡吸光度変化である。0.2 mJ/cm^{2}では、パルス幅内で吸光度は一定で、その値は分光光度計で得られたものに等しい。80 mJ/cm^{2}では、パルス幅内で吸光度はゆっくりと増加し、さらにしきい値よりすこし上の270 mJ/cm^{2}でも同様な（しかし少し立ち上がりが速く大きめの）吸光度の増加が見られる。これらの単調な吸光度の増加は、先に述べた添加分子の過渡種の生成に対応すると考えられる。これに対し、しきい値よりかなり上の590 mJ/cm^{2}では、パルスの前半では同様な吸光度の増加が見られる一方で、パルスの途中より新たな増加成分が見られるようになる。さらにフルエンスを上げて1000 mJ/cm^{2}にすると、この新たな成分の立ち上がりは顕著かつ速くなる。このような吸光度の突然の立ち上がりは、励起レーザー波長あるいは他の波長での爆蝕しきい値以上での吸光度測定でしばしば観測され［６、２７、

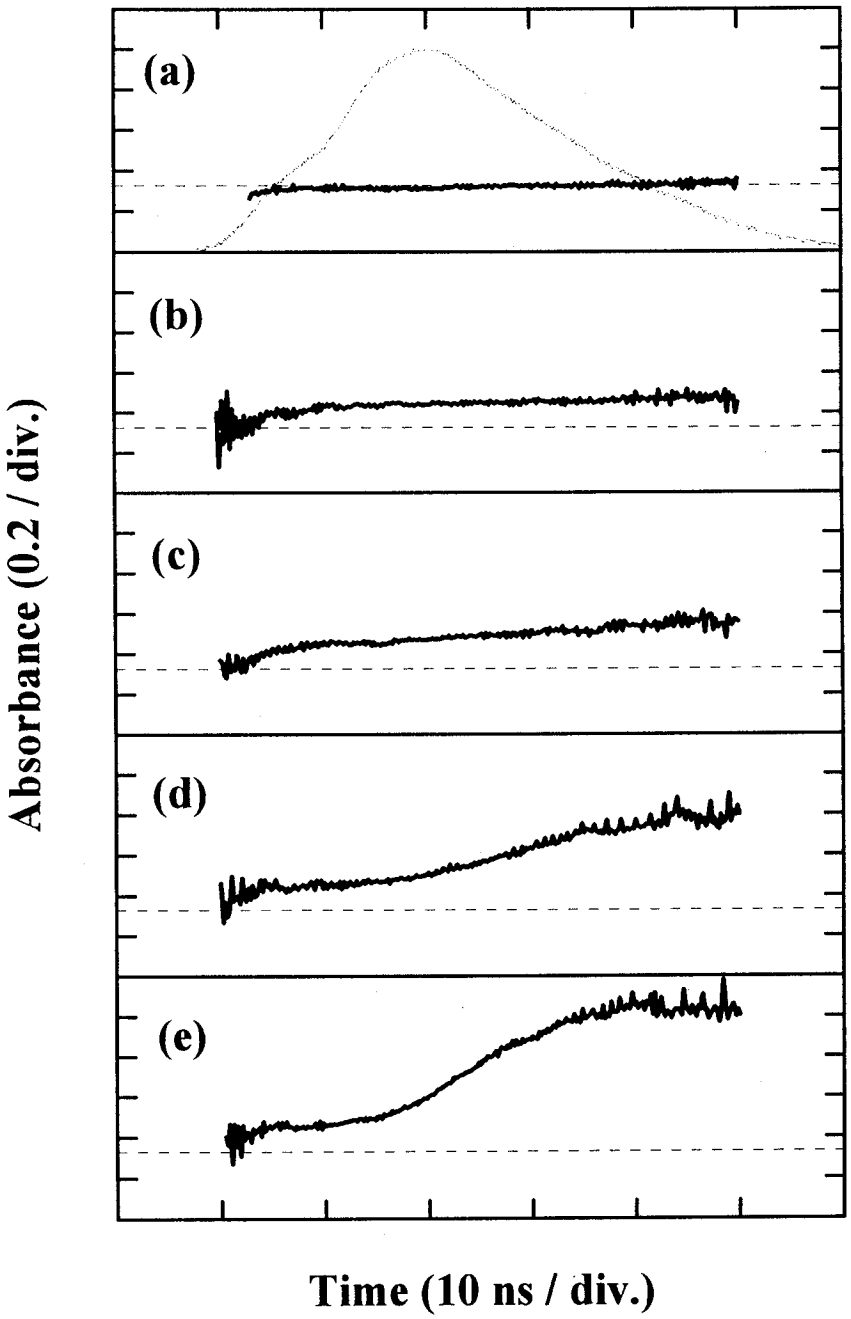


図３－３　レーザー励起波長（248 nm）におけるピレン添加ＰＭＭＡの過渡吸光度変化。（ａ）0.2 mJ/cm^2、（ｂ）80 mJ/cm^2、（ｃ）270 mJ/cm^2、（ｄ）590 mJ/cm^2、（ｅ）1000 mJ/cm^2。図中の点線は、分光光度計で測定したレーザー照射前の吸光度を示す。レーザーパルスの時間波形は（ａ）に示した。

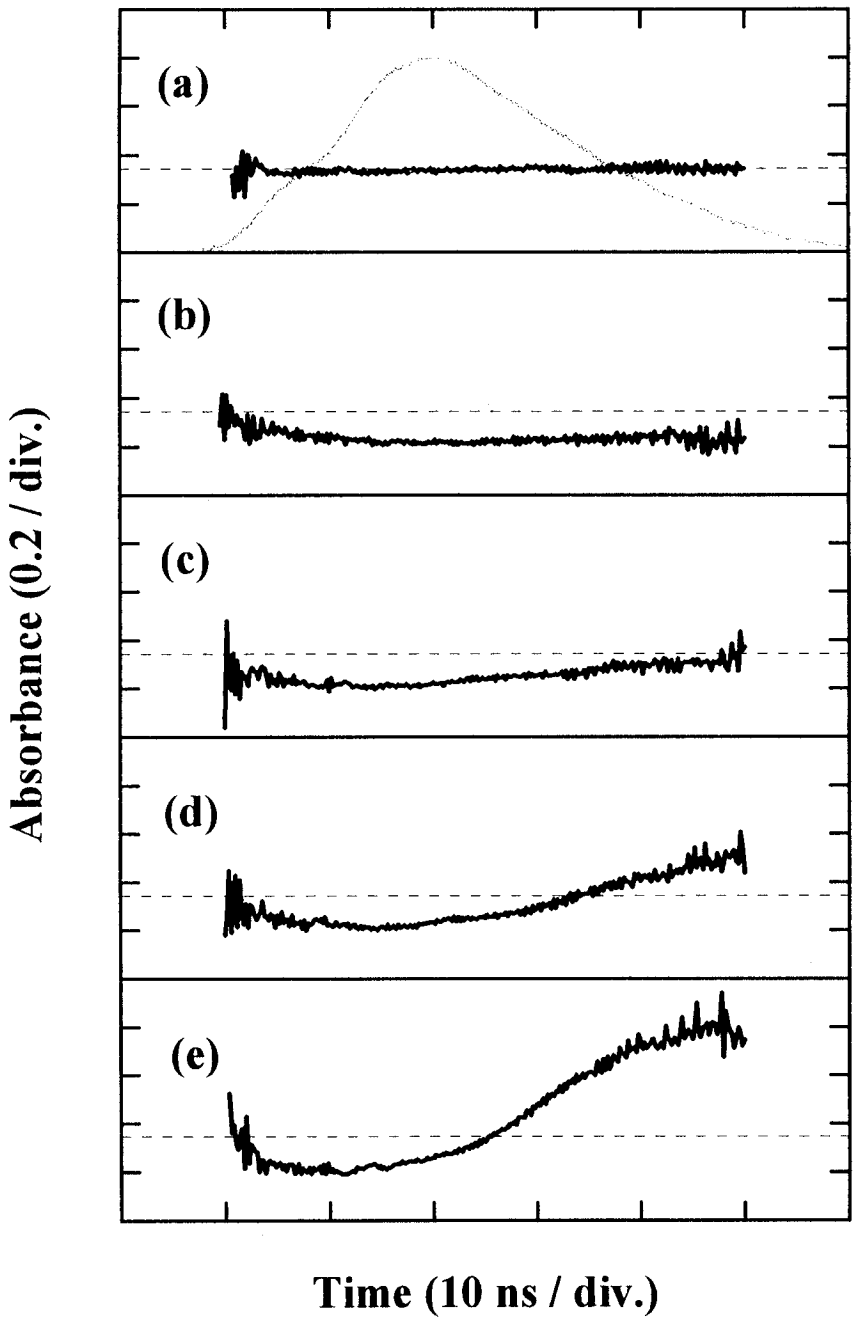


図３－４　レーザー励起波長（248 nm）におけるビフェニル添加ＰＭＭＡの過渡吸光度変化。（ａ）0.2 mJ/cm^2、（ｂ）230 mJ/cm^2、（ｃ）370 mJ/cm^2、（ｄ）590 mJ/cm^2、（ｅ）1000 mJ/cm^2。図中の点線は、分光光度計で測定したレーザー照射前の吸光度を示す。レーザーパルスの時間波形は（ａ）に示した。

３６、４６］、それらの実験結果より試料内部での分解物あるいは気泡生成によるレーザーパルスの散乱に帰属される。そして、590 mJ/cm^{2}にくらべて1000 mJ/cm^{2}での吸光度の立ち上がりが早くなることから、フルエンスの増加にともなって上述のような形態変化の開始が早くなっていると考えられる。図に示した以外のいくつかのフルエンスで測定した結果とあわせて、ピレン添加ＰＭＭＡでは300 mJ/cm^{2}以上のフルエンスでこの形態変化がパルス幅内で始まるようになると考えられる。

図３－４は、ビフェニル添加ＰＭＭＡの各フルエンスにおける過渡吸光度変化である。0.2 mJ/cm^{2}では、ピレン添加ＰＭＭＡと同様にパルス幅内で吸光度は一定である。230 mJ/cm^{2}では、パルスの中央付近まで吸光度が減少した後に、後半部でわずかな上昇が見られる。このフルエンスはしきい値以下であり、後で示す250 mJ/cm^{2}照射後の吸収スペクトルからも、この吸光度の上昇が形態変化などによるレーザーパルスの散乱でないことは確かである。これは、パルスの前半では基底状態に比べモル吸光係数が小さい過渡種が生成し、後半ではそれよりモル吸光係数の大きい過渡種の生成または基底状態の回復がおこっていることを示す。370 mJ/cm^2、590 mJ/cm^2、1000 mJ/cm^{2}としきい値以上でフルエンスを上げてゆくと、先に述べた過渡種生成による吸光度の減少とその回復に続いて、ピレン添加ＰＭＭＡでも見られたレーザーパルスの散乱による吸光度上昇がおこり、その始まりはフルエンスとともに早くなることがわかる。ビフェニル添加ＰＭＭＡの場合、吸光度の回復とレーザーパルスの散乱による見かけの吸光度上昇がなめらかにおこるため、ピレンＰＭＭＡほど散乱の立ち上がりは明確ではない。

以上をまとめると、ピレン添加ＰＭＭＡとビフェニル添加ＰＭＭＡの過渡吸光度変化は、添加分子の過渡種生成または分解物、気泡生成によるレーザーの散乱に起因し、このパルス幅内での散乱がフルエンスとともに早くなるために、図３－２の時間積分吸光度の高フルエンス領域の依存性が見られると考えられる。

３－５　過渡吸光度変化のエッチング深さにおよぼす影響

励起波長での吸収係数（α）が変化しないとき、試料表面にフルエンス（F）のレーザーパルスが照射されている場合の深さxでのレーザーのフルエンスF_xは次式で表わされる。

$$F_x = F\exp(-\alpha x) \qquad (3\text{-}1)$$

このとき深さxの位置のごく薄い層の単位体積当りに吸収されるエネルギー量E_xは

$$E_x = \alpha F_x \tag{3-2}$$

で表わされる。さらに単位体積当り、あるエネルギー量E_{th}以上吸収された層は爆蝕すると仮定すると、しきい値以上でのエッチング深さdは式３－１、３－２より次式で表わされる［１７、３０、５３］。

$$d = \frac{1}{\alpha}\ln F + \frac{1}{\alpha}\ln\left(\frac{\alpha}{E_{th}}\right) \tag{3-3}$$

ここで第２項は定数であるから、この式の意味するところは上で述べた近似が成り立つ場合には、フルエンスの対数とエッチング深さが傾き$1/\alpha$の直線関係になるということである。実際には、試料の深い部分ほど飛散するために多くのエネルギーを要すると考えられ、また本実験では試料の吸収係数はフルエンスにより変化し、しかもその変化には深さ分布が考えられるなど本式を定量的に用いることは難しい。しかし、吸収された光エネルギーにより形態変化が誘起されることは明らかであり、この式の本質であるレーザーの浸み込み深さが、エッチング深さを支配するという考えにしたがって、定性的に本実験結果を説明することができる。

ピレン添加ＰＭＭＡがビフェニル添加ＰＭＭＡにくらべて低いしきい値を持つのは、励起レーザー波長での吸光度の増加のため光エネルギーの吸収量が増えたためと考えられる。またビフェニル添加ＰＭＭＡのエッチング深さがピレン添加ＰＭＭＡにくらべフルエンスの増加にともなって大きく増加するのは、フィルムの吸収係数が下がってレーザーの浸み込み深さが増大したためと考えられる。これは式３－３において傾き$1/\alpha$が大きくなることに相当する。また1000 mJ/cm^{2}付近より上のフルエンスでエッチング深さに飽和傾向が現われるのは、レーザーの散乱が顕著に起こり、フィルムに有効にエネルギーが吸収されないためと考えられる［２７］。

励起波長での過渡吸光度変化がレーザー光の浸み込み深さを変えるために、上述のようなフルエンス依存性が現われることは以前から指摘されていたが［３０］、同一条件で試料の過渡吸光度変化とエッチング深さを測定することにより、そのことが初めて実験的に直接示された［５０］。

３－６　過渡吸光度測定結果の解析

図３－２の時間積分吸光度より、試料に吸収された248 nm光子の総数が計算できる。一方試料中の添加分子の総数も、その濃度と膜厚より計算できる。したがってこれら２つの値より、あるフルエンスで添加分子１個当りが吸収する248 nm

光子の数が簡単に計算できる。図３－５は、350 mJ/cm^{2}以下のフルエンスにおけるピレン添加ＰＭＭＡおよびビフェニル添加ＰＭＭＡについての計算結果を示したものである。このフルエンス領域ではレーザーパルスの散乱の影響はないと考えられる。図より爆蝕しきい値で添加分子であるピレンは約13個、ビフェニルは約12個もの248 nm光子を吸収することがわかる［５０、５１］。これは爆蝕に必要とされるエネルギー取得過程が、通常のニート高分子の場合とくらべて低い濃度の発色団（添加分子）によりなされる増感高分子に特有の現象と考えられる。たとえばポリイミドの248 nm爆蝕において、しきい値で発色団１個当りが吸収する光子数はたかだか0.6個程度である［２９］。また本実験で用いているＰＭＭＡの比重は室温で1.19 g/cm^3［５４］、モノマーであるメチルメタクリレートの分子量は100.1、そして発色団はこのモノマー単位中のエステル基である。これより媒質のＰＭＭＡ自身の発色団濃度は12 mol/lと概算される。これは本実験で用いている２つの試料の発色団（添加分子）濃度の約130倍であり、爆蝕しきい値でニートＰＭＭＡが同じ量の248 nm光子を吸収したとしても、やはり発色団１個当り0.1個程度の光子を吸収することにしかならない。

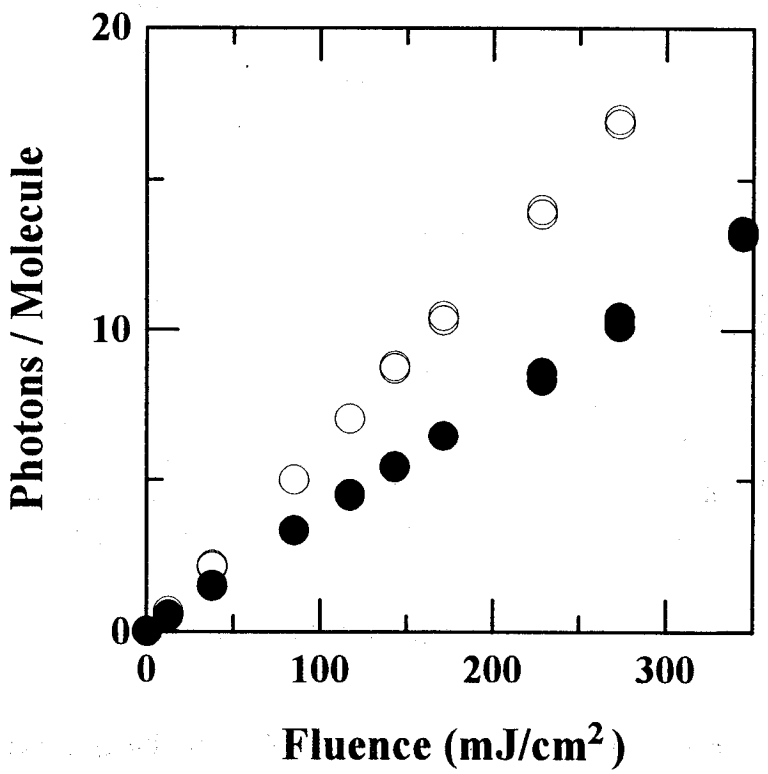


図３－５　ピレン添加ＰＭＭＡ（白丸）およびビフェニル添加ＰＭＭＡ（黒丸）の添加分子１個当りの平均吸収光子数（248 nm）のフルエンス依存性。

この特徴的な多光子吸収について調べるため、図３－３、３－４のデータをレーザーパルスの時間波形に基づき、以下のように解析した。すなわち図３－３、３－４では時間に対して試料の吸光度を表示しているが、このプロットを任意の時間までに照射された総フルエンスに対し、その時間での試料の吸光度をプロットした形に変換した。図３－６は、図３－３ｂ、ｄ、ｅのデータ、すなわちピレン添加ＰＭＭＡの80 mJ/cm^2、590 mJ/cm^2、1000 mJ/cm^{2}における過渡吸光度変化を変換し、上述の総フルエンスに対し過渡吸光度をプロットしたものである。図３－６ａは低フルエンス領域、図３－６ｂは高フルエンス領域までを示したものだが、３つの異なるフルエンスのデータから得られたプロットが非常によい一致

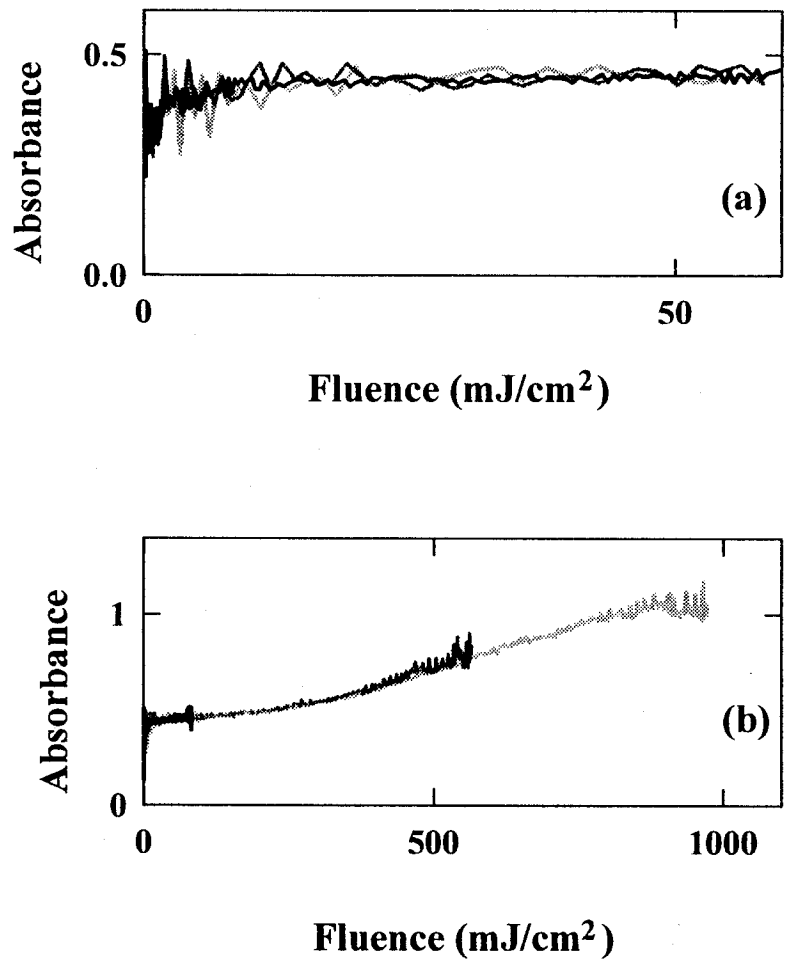


図３－６　各照射フルエンスにおいて、任意の時間までに照射された総フルエンスとその時間でのピレン添加ＰＭＭＡの過渡吸光度。黒色、灰色、灰白色の線は、それぞれ図３－３の80 mJ/cm^2、590 mJ/cm^2、1000 mJ/cm^{2}での過渡吸光度変化を変換して得られたプロットをあらわす。（ａ）は低フルエンス領域、（ｂ）は高フルエンス領域までを示したものである。

を示している。図３－７は、４つの照射フルエンス（80 mJ/cm^2、230 mJ/cm^2、590 mJ/cm^2、1000 mJ/cm^2）の場合において、任意の時間までに照射された総フルエンスに対し、その時間でのレーザーパルスの強度をプロットしたものである。これは、レーザーパルスの時間波形をフルエンスに対する波形に変換したものと考えることができる。この図より各照射フルエンスにおいて、ある時間までに照射された総フルエンスが同一でも、その時間でのレーザーパルス強度は大きく異なることがわかる。そして図３－６とあわせて、ある時間におけるピレン添加ＰＭＭＡの光吸収は、その時間でのレーザーパルス強度よりもその時間までに照射された総フルエンスに依存することがわかる。つまりしきい値での約13個の光子吸収は、同時多光子吸収でなく段階的多光子吸収である［５１］。一方、図３－

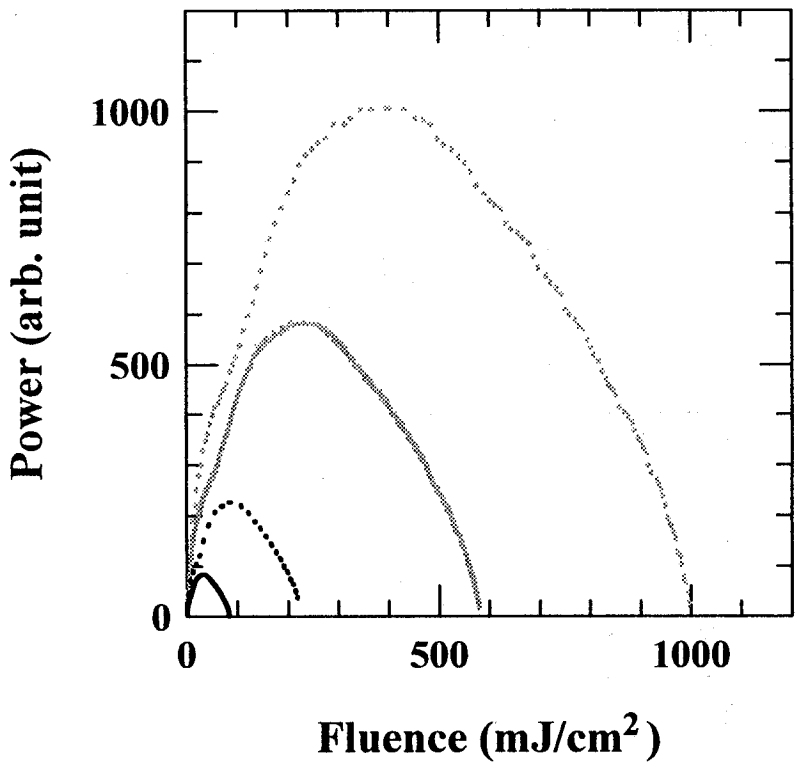


図３－７　各照射フルエンスのレーザーパルスにおいて、任意の時間までに試料に照射された総フルエンスとその時間でのレーザーパルスの強度。黒色の実線と点線、および灰色の実線と点線は、それぞれ80 mJ/cm^2、230 mJ/cm^2、590 mJ/cm^2、1000 mJ/cm^{2}におけるプロットを示す。

8は、図３－４ｂ、ｄ、ｅのデータ、すなわちビフェニル添加ＰＭＭＡの230 mJ/cm^2、590 mJ/cm^2、1000 mJ/cm^{2}における過渡吸光度変化を変換したものである。ここでも３つのプロットは、しきい値より上の400 mJ/cm^{2}付近まではよく一致している。したがってビフェニル添加ＰＭＭＡの光吸収もこの領域では総フルエンス依存であり、しきい値でのビフェニル１個当り約12個の光吸収も段階的多光子吸収であることがわかる。ピレン、ビフェニルは代表的な芳香族分子であり、以上の結果は芳香族分子を添加した高分子の少なくともしきい値付近までの光吸収過程は、強くフルエンスに依存することを示唆していると考えられる。

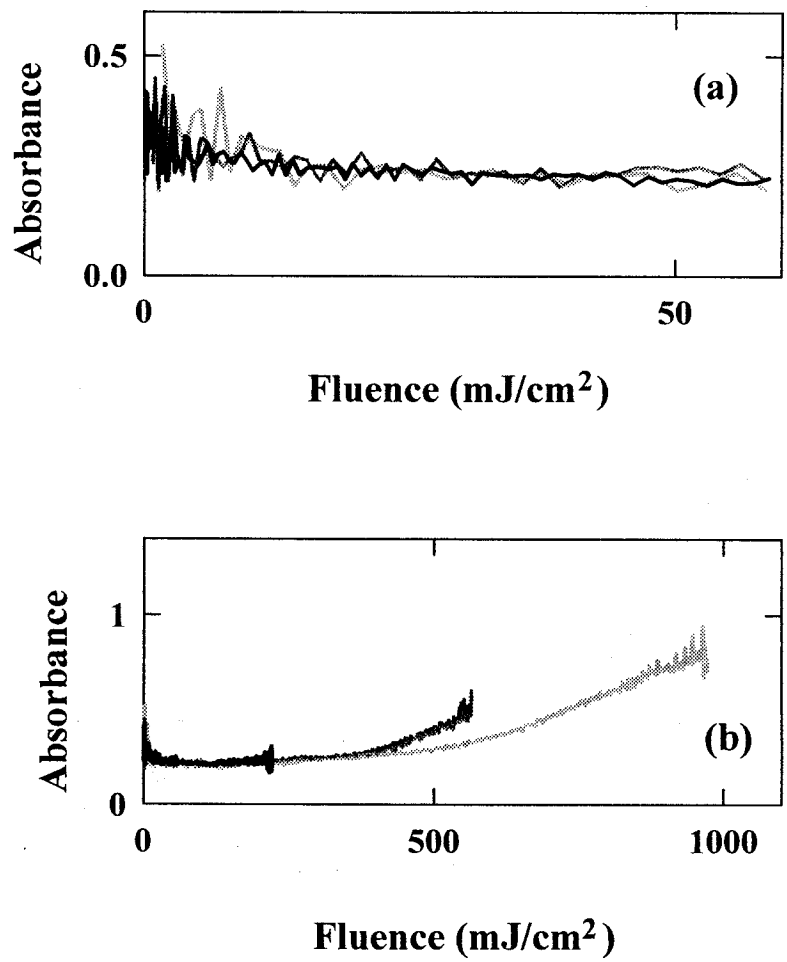


図３－８　各照射フルエンスにおいて、任意の時間までに照射された総フルエンスとその時間でのビフェニル添加ＰＭＭＡの過渡吸光度。黒色、灰色、灰白色の線は、それぞれ図３－４の230 mJ/cm^2、590 mJ/cm^2、1000 mJ/cm^{2}での過渡吸光度変化を変換して得られたプロットをあらわす。（ａ）は低フルエンス領域、（ｂ）は高フルエンス領域までを示したものである。

図３－６のピレン添加ＰＭＭＡの300 mJ/cm^{2}以上のプロットでの新たな増加成分はレーザーパルスの散乱に対応するものと考えられるが、これもよい一致を示している。一方図３－８のビフェニル添加ＰＭＭＡでは散乱の始まりが明確でないが、明らかに図の400 mJ/cm^{2}以上で、590 mJ/cm^{2}と1000 mJ/cm^{2}の過渡吸光度から得られたプロットにずれが生じている。後で示すように、添加分子であるピレン、ビフェニルはともに光エネルギーを吸収し、高分子の振動エネルギーに変換する役割のみを担っていると考えられる。したがって、両高分子フィルムの形態変化が添加分子に依存して変わるとは考えにくい。両者の結果から考えて、芳香族分子を添加した高分子の増感爆蝕では、形態変化もある程度フルエンス依存性を示すが、しきい値付近までの光吸収過程に比べると、その依存の度合いは弱いと考えられる。

３－７　添加芳香族分子の安定性

３－６で添加分子のピレンまたはビフェニルが、１個当りしきい値付近で10個以上の光子を吸収することを示した。248 nmの光子１個のエネルギーは5.0 eVであり、炭素原子間二重結合（Ｃ＝Ｃ）の平均結合エネルギー（6.3 eV）を目安に考えると［５５］、きわめて大きなエネルギーが１個の分子に吸収されていることになる。このような条件でのこれらの分子の安定性は興味深い問題である。そこで形態変化による散乱などの影響を避けるためしきい値より少し下のフルエンスで試料を照射し、その前後の吸収スペクトルを比較することでこの問題を調べた。

図３－９は150 mJ/cm^{2}照射前後でのピレン添加ＰＭＭＡの吸収スペクトルである。このフルエンスではピレン１個当り平均約9個の248 nm光子を吸収している。照射前のスペクトル（灰色の線）にくらべて、照射後のスペクトル（黒の実線）はわずかにブロードになっており、スペクトルのピークでは吸光度はわずかに減少している。また一方で、すその方では逆に吸光度はわずかに増加している。しかし全体としてのスペクトルの特徴は変化していない。すなわち照射前後のスペクトルは、同じ振動構造を持ち、同じ波長にスペクトルピークを持つ。このことより照射後の吸収スペクトルの変化は、分解などのピレンの振電状態の大きな変化に起因するのではなく、ピレンの微小な変化（凝集体形成など）や媒質のＰＭＭＡとの相互作用の微小な変化（側鎖のカルボニル基の配向の変化など）に起因するものと考えられる。図より、スペクトルピークの１つである337 nmでの照射前後の吸光度は1.070、0.900である。これらの値の比を単純に計算すると、初めに添加したピレンのうち少なくとも84 %は分解せずに安定に存在していると考えられる。一般に吸収スペクトルのブロード化は、そのピークでのモル吸光係数

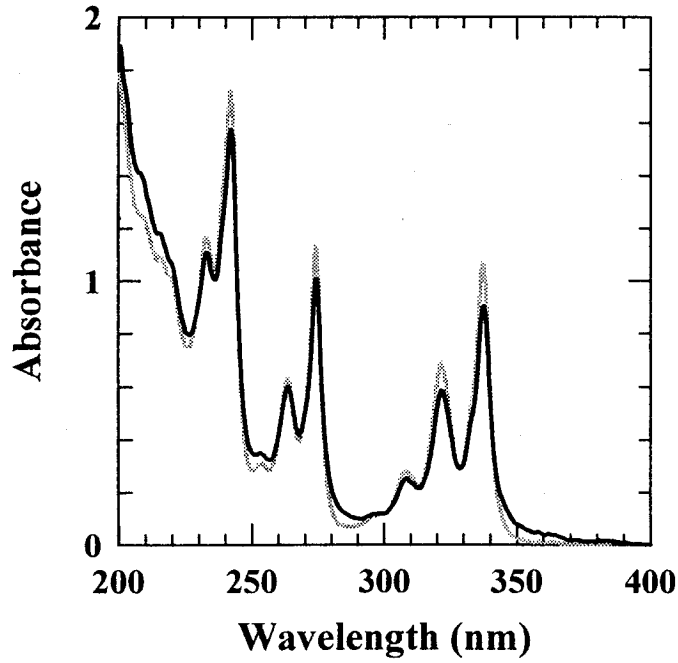


図３－９　ピレン添加ＰＭＭＡのレーザー照射による吸収スペクトル変化。灰色および黒色の線は、それぞれ150 mJ/cm²照射前後の吸収スペクトルを示す。

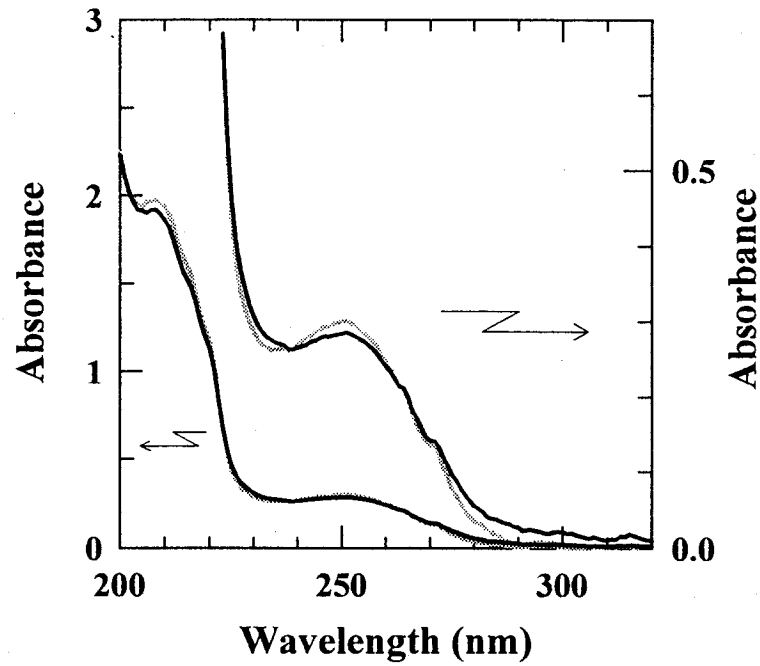


図３－１０　ビフェニル添加ＰＭＭＡのレーザー照射による吸収スペクトル変化。灰色および黒色の線は、それぞれ250 mJ/cm²照射前後の吸収スペクトルを示す。スペクトル全体を見るために吸光度の軸の最大値を3にしたプロットと、250 nm付近の吸収スペクトルを見るために吸光度の軸の最大値を0.7にしたプロットの両方を示してある。

の減少につながるので、上に示した見積もりよりもさらに多数のピレンが分解せずに残っている可能性がある。

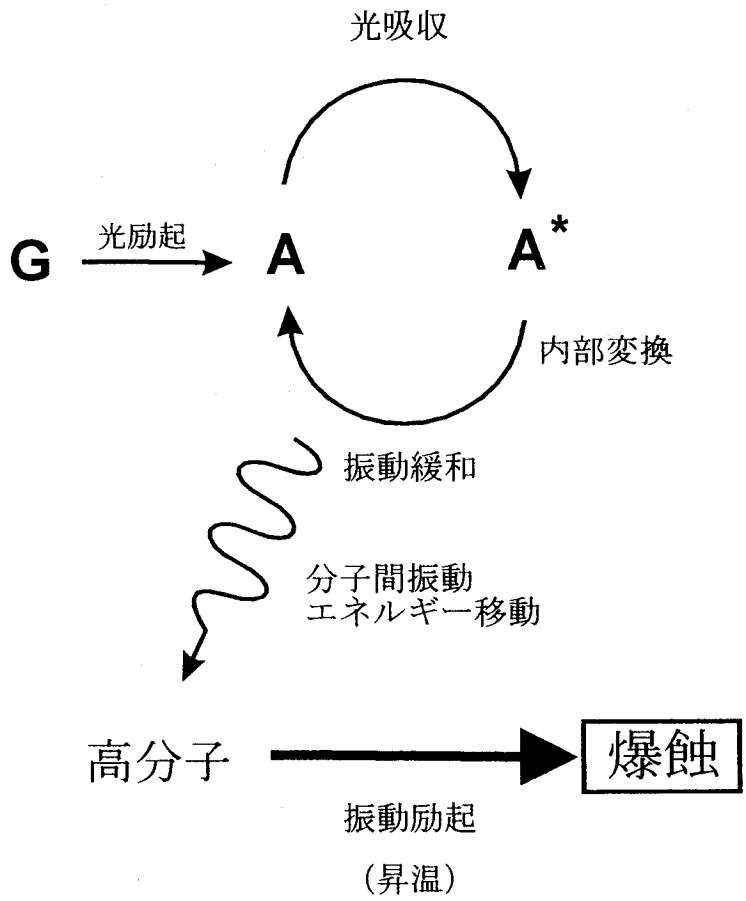
図３－１０は250 mJ/cm^{2}照射前後でのビフェニル添加ＰＭＭＡの吸収スペクトルである。このフルエンスではビフェニル１個当り平均約9個の248 nm光子を吸収している。この試料場合も、照射後のスペクトルのわずかなブロード化や振動構造の保存などピレン添加ＰＭＭＡと同様の結果が得られている。そして吸収スペクトルのピークの251 nmでの照射前後の吸光度は0.301、0.285であり、ピレン添加ＰＭＭＡの場合と同様な計算から、少なくとも初めに添加したビフェニルの95 %は、分解せずに残っていると考えられる。

以上のように、しきい値より少し下のフルエンスでのレーザー照射前後の吸収スペクトル測定より、ピレン、ビフェニルともに１個当り平均10個程度の248 nm光子を吸収した後も、かなりの割合で安定に存在していることが明らかになった［５１］。次節３－８で、この実験結果をよく説明することのできる添加分子の光吸収機構について述べる。

３－８　添加分子の過渡種による繰り返し多光子吸収

上でみたように248 nmの光子を10個以上吸収しながらも分解しないことから考えて、添加分子であるピレンおよびビフェニルは吸収したエネルギーを効率よく媒質である高分子（ＰＭＭＡ）に放出しているものと推察される。スキーム３－１に示した、添加分子の過渡種による「繰り返し多光子吸収」機構によれば、この実験結果をうまく説明できる［３９、４１］。

いま添加分子の基底状態（Ｇ）が光励起の結果として、ある過渡種（Ａ）になっているとする。このＡとして考えられるのは、添加分子のＳ$_1$、Ｔ$_1$、カチオン、アニオンなどである。通常これらの過渡種がさらに光吸収して生成する高い励起状態Ａ*（Ｓ$_n$、Ｔ$_n$、カチオンおよびアニオンの励起状態など）は、ナノ秒レーザーパルスの時間幅にくらべて非常に短い寿命をもつとされている。Ａ*がきわめて速い緩和によりＡに戻ることにより、添加分子の過渡種Ａはパルス幅内で繰り返し光子を吸収することが可能と考えられる。一方、Ａ*のＡへの緩和は、速い内部変換とそれに続く振動緩和から成る。内部変換は分子の電子励起エネルギーが振動エネルギーに変換される過程であり、振動緩和は分子の振動エネルギーが分子間振動エネルギー移動により媒質の振動エネルギーに変換されてゆく過程である。第１章（１－２－３参照）で述べたように、ＰＭＭＡに添加したIR-165色素を1064 nmパルス（30 ps）で励起した場合に、200 ps程度で分子間振動エネルギー移動が平衡に達することを示す実験結果が得られている［３５］。したがって、上記の機構によりパルス幅内で高分子の高速な振動励起（昇温）が可能



スキーム３－１

と考えられる。また上にあげた以外の過渡種（振動励起された基底状態や反応中間体など）であっても、その光励起状態から高速な緩和により元の状態（過渡種）の回復がおこれば、「繰り返し多光子吸収」を行うと考えられ、スキーム３－１のAに含んでよい。実際に第５章では、添加分子の光分解反応中間体による「繰り返し多光子吸収」を議論する。

以上が添加分子の過渡種による「繰り返し多光子吸収」機構の概略であるが、このモデルによれば添加分子が安定に多光子吸収を行うことやその多光子吸収が段階的なものであることなどをうまく説明することができる。この説は初めアントラセンを添加したポリスチレンの351 nm爆蝕で飛行時間型質量分析を行った際、アントラセンが分解せずに検出され、またその光吸収が多光子的なものであることを示唆する結果が得られたために提唱された［３９］。本研究は、添加分子の段階的多光子吸収を実験的に確認し、「繰り返し多光子吸収」機構の有効性を実証した初めての例である［５０、５１］。

このモデルは、パルス幅内での高分子の振動励起を含み、光熱説の１つと考えられる。いま上記の過程が効率よく進み、吸収された光エネルギーが全て高分子

の昇温に消費されると仮定する（ちなみにこの仮定がほぼ正しいことは、最近明らかになりつつある）［５６］。このとき図３－２に示した時間積分吸光度から、爆蝕しきい値での試料フィルム内部の平均温度を計算することは可能である。いまピレン添加ＰＭＭＡとビフェニル添加ＰＭＭＡのしきい値における時間積分吸光度は、それぞれ0.47と0.23であり、これと膜厚およびフルエンスから試料内部での単位体積当りの平均吸収エネルギーはそれぞれ590 J/cm^3、550 J/cm^{3}と計算される。さらにＰＭＭＡの比重を1.19 g/cm^{3}とし、その比熱の値として25（室温）、100、120、180、240、300 ℃で、それぞれ1.42、1.72、2.05、2.38、2.35、2.50 J/(g・K)を用いて計算すると［５４］、ピレン添加ＰＭＭＡとビフェニル添加ＰＭＭＡの平均温度はそれぞれ530 K、520 Kとなる。これらの値は、アントラセン添加ポリスチレンフィルムを351 nmレーザーパルス（しきい値より少し低いフルエンス）で照射したときの表面温度の見積もり（550 K）と近い値になっており［３９、４１］、非常に粗い計算ではあるが、爆蝕しきい値ではナノ秒時間領域でこの程度の温度まで昇温していると推測される。

ナノ秒時間領域での高分子の昇温の確認（温度の測定）や、あるいは「繰り返し多光子吸収」による高分子の昇温に続く、爆蝕過程の進行の詳細を明らかにすることは今後の課題である。

３－９　高分子の過渡種の光吸収への寄与

最後に、高分子の過渡種の光吸収への寄与について、ＰＭＭＡを例として考察する。

先に述べたようにＰＭＭＡの発色団の濃度（C_{chrom}）は、12 mol/lである。そして発色団であるエステル基のモル吸光係数（ε_{chrom}）は、第５章で示すＰＭＭＡの吸収係数（$\alpha_{PMMA} = 1.7 \times 10^2$ cm^{-1}）と上記の濃度から6 M^{-1}cm^{-1}である。このときＰＭＭＡの発色団の248 nmでの光吸収への寄与の目安は、$\varepsilon_{chrom}C_{chrom}$（72 cm^{-1}）で与えられる。ちなみに本実験で用いたピレンの248 nmのモル吸光係数（ε_{PY}）は、実測より1.5×10^4 M^{-1}cm^{-1}という値が得られている。本研究でのピレン濃度（C_{PY}）は第３章、第４章を通じて、0.1 mol/l程度でありその光吸収への寄与は、$\varepsilon_{PY}C_{PY} = 1500$ cm^{-1}と見積られる。また、これよりピレン添加ＰＭＭＡではほとんどの光子をピレンが吸収し、ＰＭＭＡ自身の吸収は無視できることがわかる。したがって、ＰＭＭＡの過渡種の生成も少なく、その光吸収への寄与も少ないと考えられる。

次にＰＭＭＡニートフィルムの場合について考えてみる。３－６の議論に基づき、このフィルムの発色団１個当り0.1個の248 nm光子を吸収したときに爆蝕がおこると仮定する。これは言い換えると、発色団10個に１個の割合で光吸収すると

仮定することにあたる。いまＰＭＭＡの発色団であるエステル基で、光吸収後に比較的長寿命の過渡種Ｘが生成すると考える。このＸとしては、この発色団のT_1などが考えられる。そしてこのＸのモル吸光係数（ε_X）を1000 $M^{-1}cm^{-1}$と仮定する。一般に励起状態では、基底状態よりも長波長部に吸収を有し得ることや、248 nmはＰＭＭＡの基底状態の光吸収の長波長端に位置することから考えて、仮定した値を持つ過渡種の生成は充分期待できる。このとき、この過渡種ＸがC_X = 0.1 mol/l、つまり発色団120個に１個の割合で生成した場合を考える。このとき$\varepsilon_X C_X$ = 100 cm^{-1}であり、すでに基底状態の発色団よりも248 nmにおける光吸収への寄与が大きくなる。このように考えると、この過渡種Ｘの生成は励起波長に有意なモル吸光係数を有する「過渡発色団生成」と見なすことができる。ＰＭＭＡが爆蝕するために、もともとの発色団が10個に１個の光子を吸収する必要があると仮定した場合、過渡種の爆蝕に対する寄与は非常に大きいと考えられる。

上記のＰＭＭＡを例にとった考察より、励起波長に充分な吸収係数を有しない高分子については、その過渡種の光吸収の爆蝕への寄与が期待される。同様な考えは、励起波長で吸収を有しない高分子の極短（フェムト、ピコ秒）レーザーパルスによる爆蝕でも有効であると考えられる［５７］。この場合の爆蝕は、極短レーザーパルス特有の高いピークパワーによる多光子吸収により誘起されるとして説明されてきた。しかし、もともと多光子吸収断面積は小さく、最初の多光子吸収により上で述べたような「過渡発色団生成」が起きれば、その後はこの「過渡発色団」による光吸収の寄与が大きくなることは充分考えられる。

以上の考察により、添加分子だけでなく高分子の過渡種による光吸収を考慮することも、今後の爆蝕研究において重要であると考えられる。

３－１０　まとめ

本章では選択した添加分子（ピレンまたはビフェニル）に依存して励起レーザー波長での試料（ピレン添加ＰＭＭＡ、ビフェニル添加ＰＭＭＡ）の吸光度がパルス幅内で変化することを示した。そして、この過渡吸光度変化により、試料内へのレーザーパルスの浸み込み深さが変化し、結果として形態変化（エッチング深さ）に影響を与えることも示した。観測された過渡吸光度変化は、添加分子の過渡種生成によるものと考えられ、これを解析した結果、添加分子は段階的多光子吸収により、しきい値付近で平均10個以上の光子を吸収していることが明らかとなった。一方で、分光光度計によるレーザー照射前後の吸収スペクトル測定結果から、前述のような多数個の248 nm光子を吸収した後も、ほとんどの添加分子は分解せずに安定に存在していることが分かった。過渡種の光吸収とその後の速い内部変換と振動緩和に基づく「繰り返し多光子吸収」機構によれば、添加分子

が段階的多光子吸収を行うことや、その後に添加分子が安定に存在することをうまく説明することができる。

さらにp－ターフェニル、*N*, *N*, *N*', *N*' －テトラメチル－p－フェニレンジアミン（ＴＭＰＤ）を添加したＰＭＭＡについて過渡吸光度変化を測定した結果から、これらの添加分子もパルス幅内で複数個の248 nm光子を吸収することが明らかになっている［５６、５８］。また本実験では、248 nmのみを励起波長としたが、他の波長を用いた場合でも、その波長に充分な吸収を有する過渡種が生成すれば、「繰り返し多光子吸収」機構により同様な多光子吸収を行うことが可能であると考えられる。したがって、過渡種の「繰り返し多光子吸収」機構は増感爆蝕で一般に有効であると期待される。

第４章　増感レーザー爆蝕における添加分子の過渡種のダイナミクス

４－１　序

第３章では、励起波長での試料の吸光度がパルス幅内で変化することを実際に示し、過渡種の光吸収への寄与を示唆した。また添加分子が１個当り平均10個以上の248 nm光子を吸収してもほとんど分解しないことを、過渡種による「繰り返し多光子吸収」機構で説明した。しかし、この過渡種を検出しそのダイナミクスを明らかにし、さらに爆蝕に必要なエネルギーを取得するための光吸収に対する過渡種の寄与を明らかにするためには、時間分解発光および過渡吸収測定を行う必要がある。またこの時、生成した過渡種間の相互作用など、高密度励起時の添加分子の興味ある光物理・光化学過程が見いだされることが期待される。

第３章ではピレン添加ＰＭＭＡおよびビフェニル添加ＰＭＭＡを試料として用いたが、本章では特にピレン添加ＰＭＭＡについて詳細に調べるものとする。これは、ピレンについて過去の分光学的データが豊富な事に加えて、以下に述べる実験上の理由による。すなわち実際の発光および吸収測定を考えたとき、形態変化をともなう爆蝕では１回の測定ごとに照射面を変える必要があり、１回の測定ごとにできるだけ多くのデータを取得し、これを積算することが理想である。この観点から、本研究で用いたストリークカメラシステムが１回に観測できる波長範囲（幅200 nm）に、第３章で述べた代表的な過渡種（S_1、T_1、カチオン、アニオン）の発光または吸収が観測されるピレンは、本章の目的に最も好適な添加分子の１つと考えられる。本章では、ピレン添加ＰＭＭＡの248 nmレーザー励起時の時間分解発光および過渡吸収測定を行い、上記の過渡種を検出し、その関与する光物理・光化学諸過程を議論する。また検出された過渡種の特にパルス幅内でのダイナミクスを明らかにし、「繰り返し多光子吸収」への寄与を考察する。

４－２　試料

本実験で用いた試料は、ＰＭＭＡをピレンと共にクロロベンゼンに溶解し、石英基板上にスピンコートにより作製した。作製されたピレン添加ＰＭＭＡの添加分子濃度、膜厚、吸収係数はそれぞれ0.11±0.02 mol/l、2.2±0.2 μm、0.35±0.03 μm^{-1}であった。

４－３　時間分解発光および過渡吸収スペクトル

図４－１にピレン添加ＰＭＭＡの２つのフルエンス（40 mJ/cm^2、440 mJ/cm^2）での時間分解発光スペクトル（黒線）を示す。灰色の線は0.09 mJ/cm^{2}で得られた

時間積分発光スペクトルであり、通常の蛍光光度計で得られる蛍光スペクトルとの類似性からピレンの蛍光スペクトル（S_1）に帰属される。これらの灰色の線で示したスペクトルは、本研究で用いたストリークカメラにより取得した通常のピレンの蛍光の参照スペクトルと考えることができる。一方、40 mJ/cm^2、440 mJ/cm^{2}の２つのフルエンスで観測される時間分解発光スペクトル（黒線）もピレンの蛍光に帰属されると考えられるが、その形状の特徴はフルエンス、ゲート時間に依存して異なっている。なお本実験では480 nm付近のピレンのエキシマー蛍光は観測されていない。40 mJ/cm^{2}の２つのゲート時間（-20～0 ns、0～20 ns）でのスペクトルは、ややブロード化している点と振動バンド比の違いを除けば、参照スペクトルに類似の形状である。一方440 mJ/cm^{2}では、参照スペクトルと比較

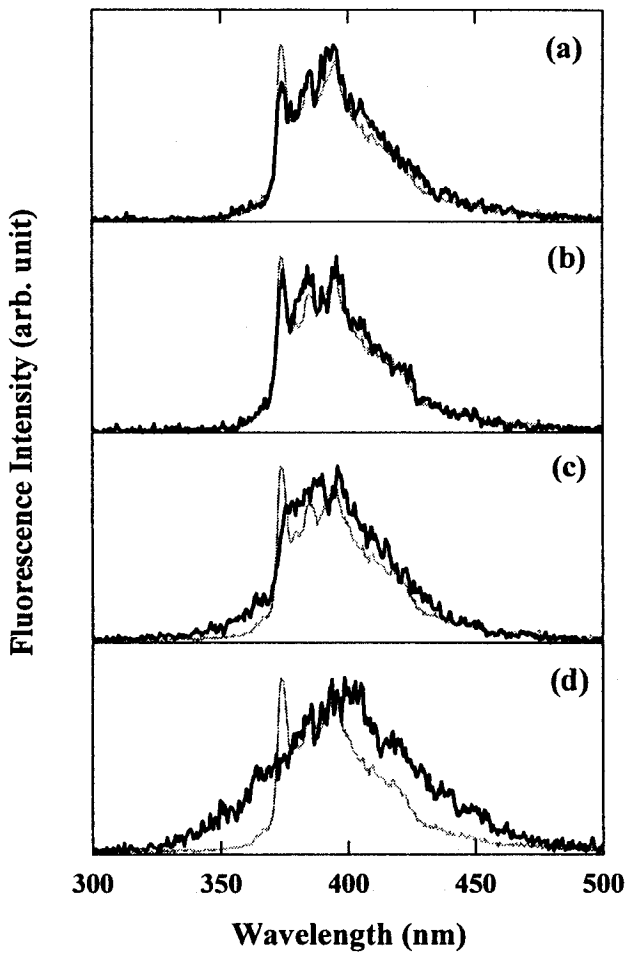


図４－１　ピレン添加ＰＭＭＡの時間分解発光スペクトル。黒色の線は、以下のフルエンスおよびゲート時間で得たスペクトルを表わす：（ａ）40 mJ/cm^2、-20～0 ns（ｂ）40 mJ/cm^2、0～20 ns（ｃ）440 mJ/cm^2、-20～0 ns（ｄ）440 mJ/cm^2、0～20 ns。灰色の線は、0.09 mJ/cm^{2}での時間積分スペクトルを示す。

して違いがはっきりしてくる。-20～0 nsでは、スペクトルはブロード化し振動構造がほぼ失われている。0～20 nsのスペクトルでは、このブロード化と振動構造の消失がより顕著になってくる。そしてスペクトルは、明らかにレッドシフトしている。以上にあげた高フルエンス照射時の蛍光スペクトルに見られる３つの特徴は、分子の分光学的研究の中でしばしば観測されてきた高振動励起状態の分子のスペクトル（本論文ではホットスペクトルとよぶ）の特徴に等しい［５９、６０］。通常蛍光のホットスペクトルは、分子のS_1が大きな振動余剰エネルギーを持つ場合に観測される。しかし液体や高分子などの媒質中の分子については、速い振動緩和過程のためにこのホットスペクトルは観測されない。しかし媒質自身が高温であれば、その中の分子は高い振動余剰エネルギーを持つことが可能である。したがって図４－１ｃ、ｄのスペクトルは媒質であるＰＭＭＡが高温になっていることを示し、第３章で述べた「繰り返し多光子吸収」機構によりＰＭＭＡがパルス幅内で高速に昇温するという考察を支持する［５１］。

図４－２ａ～ｄにピレン添加ＰＭＭＡの２つのフルエンス（40 mJ/cm^2、440 mJ/cm^2）での過渡吸収スペクトルを示す。また図の最上部には、文献［６１］より引用したピレンのS_1、T_1、カチオン、アニオンの吸収スペクトルを示した。過渡種の吸収スペクトルの形状およびピーク位置等は、媒質に依存して微妙に変化するものの、これらのスペクトルは本実験での過渡吸収スペクトルを解析する時の参照スペクトルと考えることができる。図４－２ａ（40 mJ/cm^2、10～30 ns）のスペクトルは、365 nm、415 nm、450 nm付近にピークを持つ。参照スペクトル、および過去の分光学的基礎データより［６１－６４］、これらの吸収ピークはそれぞれピレンのS_1、T_1、カチオンに帰属される。またスペクトルは、これら３つの過渡種の吸収が重なることによりブロード化している。ピレンのS_1は、468 nm付近にも吸収ピークを有するが［６１、６２、６４］、図４－２ａのスペクトルにはこのピークは見られない。これは468 nmでのS_1のモル吸光係数が365 nmでの値の３分の１程度と考えられることと［６１］、隣接するカチオンの吸収の裾と重なるためと考えられる。またピレンのアニオンは492 nm付近に強い吸収ピークを持つが［６１］、図のスペクトルでは観測されていない。ピレンアニオンのモル吸光係数は、5×10^4 M^{-1}cm^{-1}であり、450 nmでのカチオンの値（4×10^4 M^{-1}cm^{-1}）よりも大きい［６１、６４］。したがって、もしアニオンがカチオンと同程度生成しているとすると、492 mn付近に明確な吸収ピークが観測されるはずである。実際にはこの吸収ピークは観測されていないので、カチオン生成時にピレンより放出された電子の大部分は、他のピレン分子ではなく媒質であるＰＭＭＡにエステルアニオンラジカルとしてトラップされているものと考えられる。*N*, *N*, *N*', *N*'－テトラメチル－*p*－フェニレンジアミン（ＴＭＰＤ）

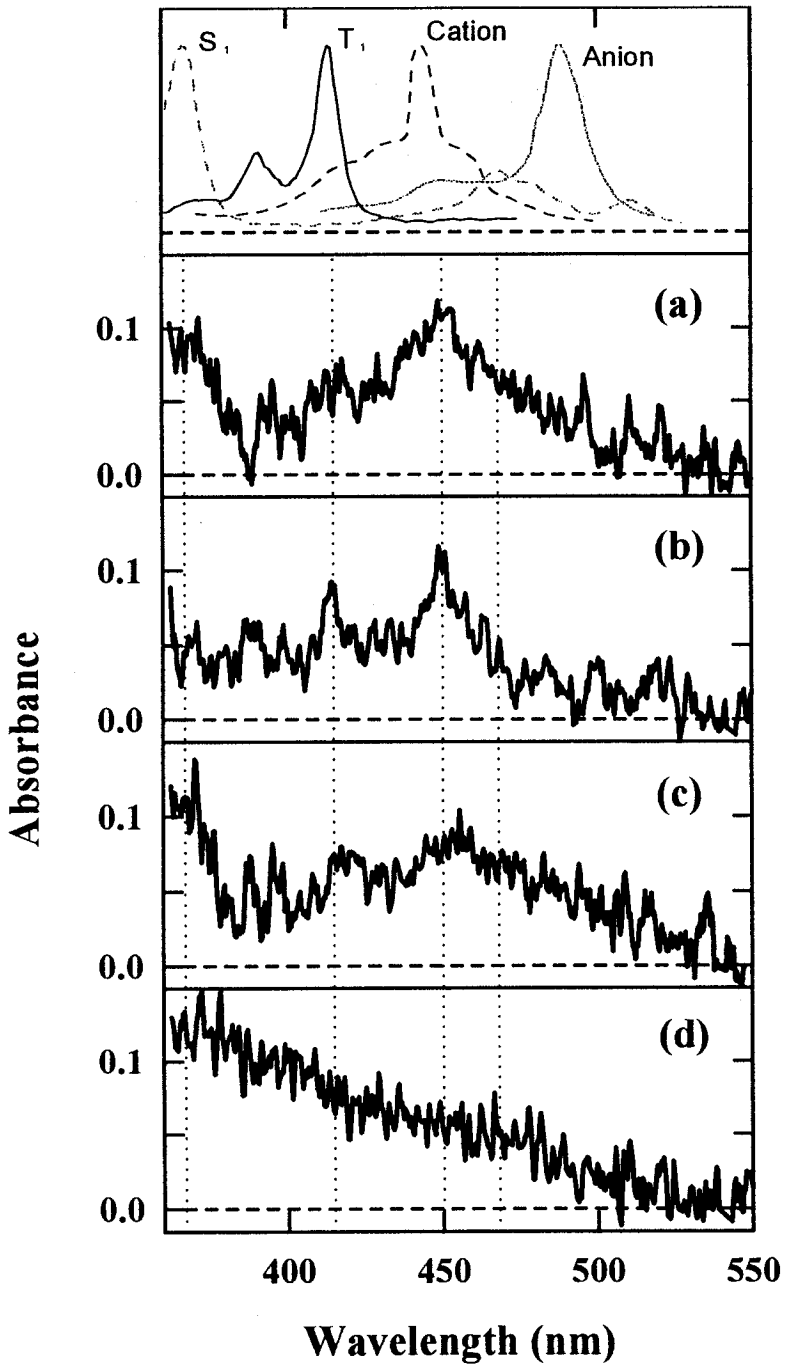


図４－２　ピレン添加ＰＭＭＡの過渡吸収スペクトル。スペクトルの取得は、以下のフルエンスおよびゲート時間で行った：（ａ）40 mJ/cm^2、10～30 ns（ｂ）40 mJ/cm^2、40～60 ns（ｃ）440 mJ/cm^2、-20～0 ns（ｄ）440 mJ/cm^2、10～30 ns。図の最上部には、参照スペクトルとして文献［６１］より引用したピレンのS_1（灰色の破線、溶媒：シクロヘキサン）、T_1（黒色の実線、溶媒：シクロヘキサン）、カチオン（黒色の破線、溶媒：CF_3CO_2H-BF_3H_2O）、アニオン（灰色の実線、溶媒：テトラヒドロフラン）の吸収スペクトルを示した。（ａ）～（ｄ）中の点線は、S_1については参照スペクトルの吸収ピーク位置（367 nm、468 nm）を示し、またT_1、カチオンについては本実験での吸収ピーク位置（415 nm、450 nm）を示したものである。

および*N*, *N*, *N'*, *N'*－テトラメチルベンジジン（ＴＭＢ）をＰＭＭＡに添加した場合の生成カチオンの安定性から、ＰＭＭＡが電子捕獲能を有することが確認されており、上記の考えを支持している［６５］。40 mJ/cm^{2}の遅い時間領域（40～60 ns、図４－２ｂ）では、S_1が減衰した結果T_1とカチオンの吸収ピークが明確になり、その存在がより明確になっている。

440 mJ/cm^{2}の早い時間領域（-20～0 ns、図４－２ｃ）では、図４－２ａのスペクトルと類似の吸収スペクトルが得られている。これより上に述べたピレンの３つの過渡種が、フルエンス増加の結果すでにこの時間領域で生成していることがわかる。このフルエンスの10～30 ns（図４－２ｄ）では、図４－２ａ～ｃのスペクトルと全く特徴が異なるスペクトルが観測されている。このスペクトルは、短波長側に向かって吸光度が単調増加している。これと非常によく似たスペクトルは、*p*－ターフェニル添加ＰＭＭＡ、ビフェニル添加ＰＭＭＡ、ニートＰＭＭＡの爆蝕時における過渡吸収測定でも確認されている［６、４６］。その際観測されたスペクトルの特徴が、添加分子の存在に依存せず、むしろ爆蝕にともなう形態変化と関連づけられることから、分解物や気泡によるモニター光の散乱によるみかけの吸収に帰属されている。ピレン添加ＰＭＭＡの場合、300 mJ/cm^{2}以上のフルエンスではこのような形態変化がパルス幅内で始まることを第３章で示した。したがって図４－２ｄのスペクトルも上記のモニター光の散乱によるものと考えられる。

４－４　ＰＭＭＡ中ピレンの過渡種のダイナミクス

（Ｉ）最低励起一重項状態（S_1）のダイナミクス

図４－３に、相対的に低フルエンス照射時のピレン添加ＰＭＭＡの発光（350～450 nm）の生成減衰曲線を示す。この曲線は、ピレンの蛍光（S_1）の生成減衰に対応するものと考えられる。なお、本章での蛍光生成減衰曲線を得る時の積分波長範囲は、実験条件により全ての生成減衰曲線で同一ではない。しかし、このことが実験結果やその考察に本質的な影響を与えないことは確認している。図４－３ａの0.09mJ/cm^{2}での生成減衰曲線は、指数関数型の減衰として解析でき、これより寿命として360 nsという値が得られた。この値は本研究以前に報告されたＰＭＭＡ中でのピレンの蛍光寿命（380 ns）とほぼ同一であり［６６］、このフルエンスではピレンのS_1は通常の単分子的減衰過程、すなわち輻射遷移（蛍光）と無輻射遷移（項間交叉、内部変換など）により減衰していると考えられる。一方フルエンスを6 mJ/cm^2、20 mJ/cm^{2}と上げてゆくと、S_1の減衰が速くなってゆき、生成減衰曲線のピークが早い時間へとシフトしてゆく。そして、20 mJ/cm^{2}では生成したS_1の大部分が、パルス幅内で減衰してしまう。

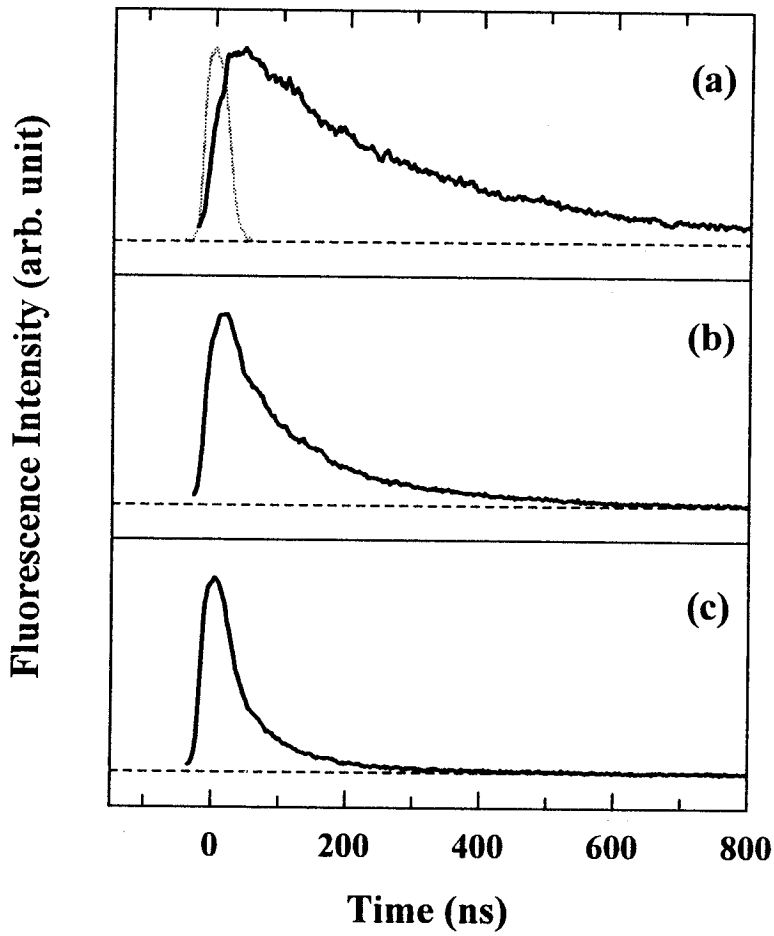


図４－３　相対的に低フルエンス照射におけるピレン添加ＰＭＭＡの発光（350～450 nm）生成減衰曲線。黒色の線は、以下のフルエンスで得た生成減衰曲線である：（ａ）0.09 mJ/cm^2、（ｂ）6 mJ/cm^2、（ｃ）20 mJ/cm^2。（ａ）の灰色の線は、同じ実験条件で取得したレーザーパルスの時間波形である。

照射光強度の増加にともなう速いS_1の減衰の原因として第一に考えられるのは、「S_1-S_1消失」過程である。S_1-S_1消失は、はじめアントラセン結晶を高照射光強度で励起した場合の発光収率の低下を説明するために提唱された［６７］。ピレンの場合には、77 Kの剛体溶媒中での詳細な蛍光減衰の解析より、そのS_1-S_1消失は双極子－双極子相互作用によるFörster型エネルギー移動で起こる事が明らかとなっている［６８］。このタイプのS_1-S_1消失は$S_1+S_1 \rightarrow S_1+S_n$という式であらわすことができる。この消失過程によるS_1の減衰が、通常の単分子的減衰と競争し、かつ拡散律速の２分子的減衰過程と近似的に見なせる場合には、S_1の減衰過程を次の速度式であらわすことができる。

$$\frac{d[S_1]}{dt} = -k_1[S_1] - k_2[S_1]^2 \qquad (4\text{-}1)$$

ここでk_1は通常の励起光強度条件下での単分子的減衰の速度定数であり、蛍光寿命の逆数に等しい。一方、k_2は$S_1 - S_1$消失による2分子的減衰の速度定数である。いまS_1の濃度を蛍光強度Fにおきかえ（k_2の値もそれに応じて変わる）、上式を積分変形すると次式が得られる。

$$\frac{1}{F} = \left(\frac{1}{F_0} + \frac{k_2}{k_1}\right)\exp(k_1 t) - \frac{k_2}{k_1} \qquad (4\text{-}2)$$

ここでF_0は時間0における蛍光強度である。この式の意味は、蛍光の逆数（$1/F$）が$\exp(k_1 t)$と直線関係になることである。蛍光減衰曲線よりこの2つの量を計算しプロットすることは容易であり、実際にいくつかの系において上記の直線関係が見いだされ、4－1式に基づく$S_1 - S_1$消失過程の存在が明らかになっている［69］。図4－4aに0.3 mJ/cm^2、0.6 mJ/cm^2、1.3 mJ/cm^{2}での蛍光（310～500 nm）生成減衰曲線を解析した結果を示す。なお、本実験ではこのプロットを作成する際に、式4－1に含まれていない光励起過程の影響をのぞくため、時間50 nsを改めて0 nsとしてこの時間以降のデータのみを解析に用いた。図4－4aに示した3つのフルエンスの蛍光は、0.09 mJ/cm^2（図4－3a）での減衰と比較して、明らかに速く減衰しており（図では示していない）、一方で図4－4aのプロットがほぼ直線になっていることから、観測された速い減衰は上に述べた$S_1 - S_1$消失によるものと考えられる。ここで興味深いことは、ピレン添加PMMAではエキシマーが観測されないことより、図4－4aに示したナノ秒時間領域では、拡散によるピレン分子同士の衝突は起きないと考えられることである。これら3つのフルエンス程度の光照射では、PMMAの温度上昇はほとんどないと考えられ、PMMA中の拡散が促進されている可能性はない。したがって、S_1はPMMA中に分散固定したピレン分子間でのエネルギー移動により、PMMA中を移動しているものと考えられる。

図4－4bには、図4－3b、cの6 mJ/cm^2、20 mJ/cm^{2}での蛍光減衰曲線を、同様に解析した結果を示した。6 mJ/cm^{2}では、プロットの初めの部分よりわずかな曲がりが見られる。20 mJ/cm^{2}では、この曲がりが明確になっており、このことから図4－3b、cの速いS_1の減衰は上で示した単純な$S_1 - S_1$消失による減衰機構では説明できない。

図4－5はさらにフルエンスを上げたときの、蛍光（350～450 nm）生成減衰曲線である。図の3つのフルエンス（50 mJ/cm^2、160 mJ/cm^2、290 mJ/cm^2）では、S_1はパルス幅内でほぼ減衰してしまい、図4－3の低フルエンスの場合と比較してフルエンス依存性はそれほど大きくないように見える。結論から先にいうと、

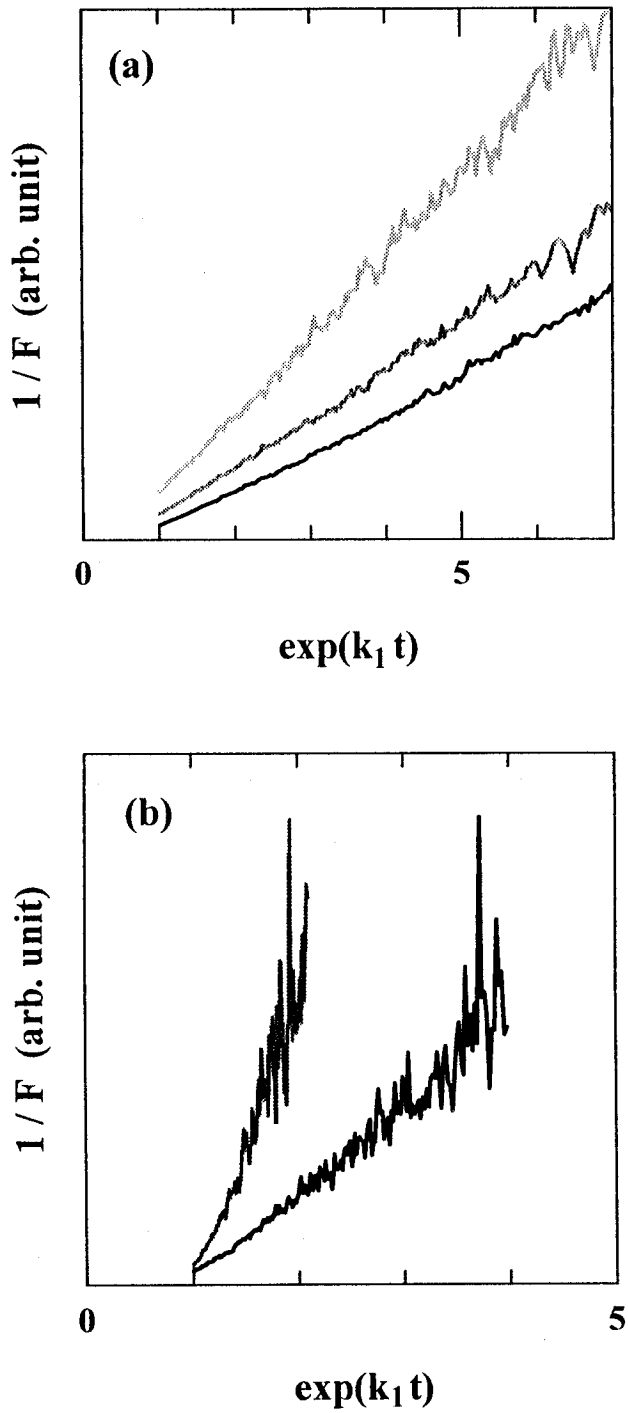


図４－４　ピレン添加ＰＭＭＡでのS_1-S_1消失の解析。k_1は、単分子的減衰の速度定数、Fは蛍光強度を表わす。（ａ）黒色、灰色、灰白色の線は、それぞれ0.3 mJ/cm^2、0.6 mJ/cm^2、1.3 mJ/cm^{2}の蛍光（310～500 nm）生成減衰曲線を解析して得られたプロットである。（ｂ）黒色および灰色の線は、図４－３に示した6 mJ/cm^2、20 mJ/cm^{2}の蛍光生成減衰曲線を解析して得られたプロットである。

S_1のダイナミクス（特にパルス幅内）を高フルエンス領域において明らかにすることはできなかった。これは、以後T_1あるいはカチオンのダイナミクスを議論する中で示されることであるが、S_1が関与する過程（たとえば$S_1 - S_1$消失、$T_1 - T_1$消失、S_1の光吸収によるT_1およびカチオンの生成など）が非常に多く複雑だからである。したがって、以下の議論ではS_1のダイナミクスの詳細を明らかにするかわりに、高密度励起条件下では数多くの光物理・光化学的過程がS_1と関係して起こることを具体的に示すことにする。

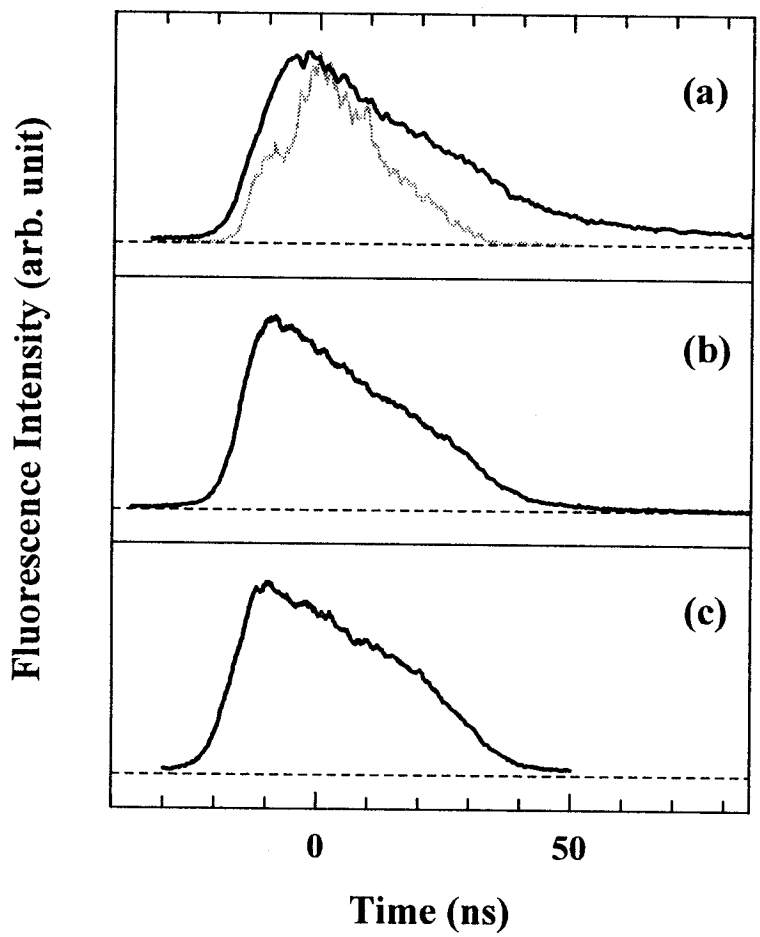


図4－5　相対的に高フルエンス照射におけるピレン添加PMMAの発光（350～450 nm）生成減衰曲線。黒色の線は、以下のフルエンスで得た生成減衰曲線である：（a）50 mJ/cm^2、（b）160 mJ/cm^2、（c）290 mJ/cm^2。（a）の灰色の線は、同じ実験条件で取得したレーザーパルスの時間波形である。

（Ⅱ）最低三重項状態（T_1）のダイナミクス

図４－６に、各フルエンスにおける410～420 nm（T_1の吸収ピークに対応）における過渡吸収生成減衰曲線を示す。この曲線は、主としてピレンのT_1の生成減衰に対応するものと考えられる。このT_1の生成減衰のフルエンス依存性は、先に見たS_1と同様である。すなわちフルエンスを上げてゆくにつれて、T_1の減衰が速くなっている。また、290 mJ/cm^{2}の20 ns以降で新たな増加成分が見られるが、これは分解生成物や気泡によるモニター光の散乱に帰属される。通常の低照射光強度励起の場合、項間交叉によるピレンのT_1の生成は、300～400 nsで起こる。さらにこの場合、生成したT_1寿命は200 μs程度である［７０］。これらを考慮すると、図４－６の生成減衰曲線で見られる速いT_1生成あるいはその速い減衰は興味深い問題である。

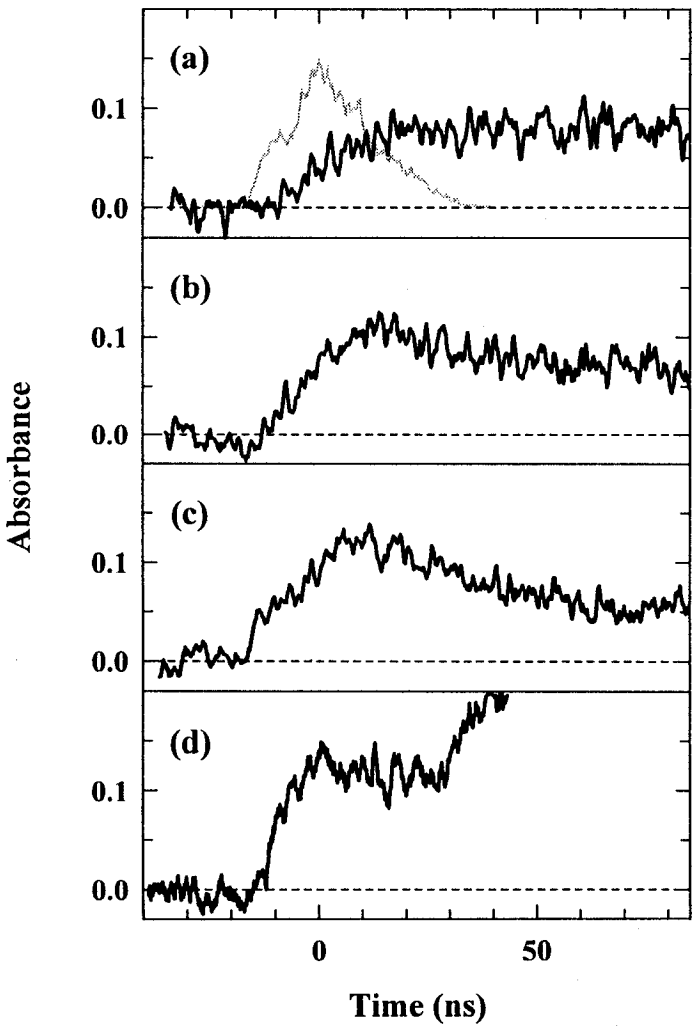


図４－６　ピレン添加ＰＭＭＡの過渡吸収（410～420 nm）生成減衰曲線。黒色の線は、以下のフルエンスで得た生成減衰曲線である：（ａ）50 mJ/cm^2、（ｂ）120 mJ/cm^2、（ｃ）150 mJ/cm^2、（ｄ）290 mJ/cm^2。（ａ）の灰色の線は、同じ実験条件で取得したレーザーパルスの時間波形である。

芳香族分子の速いT_1生成は、これまでパルスラジオリシスとレーザー分光の両手法によって盛んに研究されてきた問題である［６４、７１－７５］。これらの研究を参考にして、本実験において観測された速いT_1生成の機構として考えられるのは、次の３つの機構である。

（１）ピレンカチオンと電子（アニオン）の再結合

（２）$S_1 + S_1 \rightarrow 2T_1$であらわされる$S_1 - S_1$消失

（３）ピレンの高励起状態からの生成

過程１は、飽和炭化水素中での放射線照射実験で観測されたピコ秒からナノ秒時間領域にかけてのT_1生成を説明するために提唱されたものである［７１、７２、７４］。過程２は、*in vivo*の光合成単位の蛍光減衰曲線の解析の際に提唱されたものである［７６］。過程３は、アントラセン結晶の蛍光の磁場および励起波長依存性を説明するために提唱されたものである［７７］。そして本実験の場合、過程３のピレンの高励起状態は、S_1の248 nm光子吸収により生成可能と考えられる。

過程１は、後に議論する図４－８の445～455 nm（カチオンの吸収ピークに対応）の過渡吸収生成減衰曲線を解析することにより容易に否定される。いま50 mJ/cm^{2}での生成減衰曲線（図４－８ａ）を例にとって考える。これによれば、50 mJ/cm^{2}ではレーザーパルス終了後も、カチオンがパルス幅内と大きく変わらない濃度で存在していることがわかる。もし過程１が速いT_1生成の主過程であれば、T_1の生成速度はカチオンの濃度と強い相関を持つはずであり、図４－８ａから考えてパルス終了後も観測可能な程度にT_1生成が見られるはずである。しかし、図４－６ａの50 mJ/cm^{2}での生成減衰曲線によれば、パルス終了後にT_1の生成は見られない。したがって、本実験で観測された速いT_1生成は過程１によるものではない。

残り２つの過程を検証するために、簡単なシミュレーションを行った。過程２をS_1の拡散衝突律速と考え、これによるT_1の生成速度はS_1の濃度の２乗に比例すると仮定した。また一方、過程３については、S_1が248 nmの光子を吸収して生成した高励起状態からただちにT_1が生成すると考え、その速度は光吸収の速度、すなわちS_1の濃度に励起光強度を乗じたものに比例すると仮定した。実際には、過程２による生成速度は観測された蛍光強度の２乗に比例するとし、過程３による生成速度は観測された蛍光強度とレーザーパルス強度を乗じたものに比例するとして計算を行った。図４－７にその結果を示す。図４－７ａの黒の点線および実線は、それぞれ過程２および過程３に基づき、図４－５ａのレーザーパルスの時間波形および蛍光生成減衰曲線を用いて50 mJ/cm^{2}でのT_1生成をシミュレーションしたものである。図４－７ａの灰色の線は、図４－６ａの生成減衰

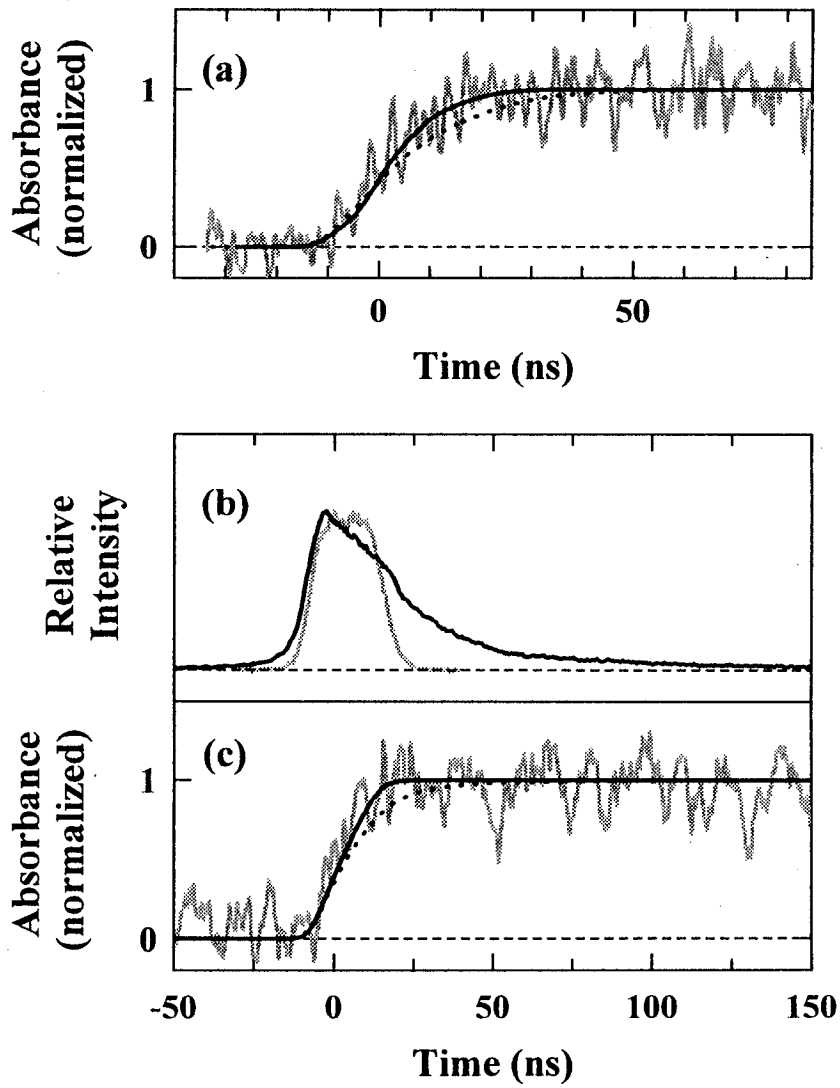


図４－７　ＰＭＭＡ中のピレンの速いT_1生成についての解析。（ａ）灰色の線は、図４－６ａの過渡吸収生成減衰曲線（410～420 nm、50 mJ/cm^2）を規格化して示したものである。黒色の点線および実線は、それぞれ$S_1+S_1 \rightarrow 2T_1$および$S_1+h\nu \rightarrow T_1$の過程によるT_1生成をシミュレーションしたものである。シミュレーションには、図４－５ａに示した50 mJ/cm^{2}における蛍光生成減衰曲線とレーザーパルスの時間波形を用いた。（ｂ）黒色および灰色の線は、それぞれ30 mJ/cm^{2}における蛍光（330～500 nm）生成減衰曲線とレーザーパルスの時間波形を示す。（ｃ）灰色の線は、30 mJ/cm^{2}での過渡吸収生成減衰曲線（410～420 nm）を規格化して示したものである。黒色の点線および実線は、それぞれ$S_1+S_1 \rightarrow 2T_1$および$S_1+h\nu \rightarrow T_1$の過程によるT_1生成をシミュレーションしたものである。シミュレーションには、（ｂ）に示した30 mJ/cm^{2}における蛍光生成減衰曲線とレーザーパルスの時間波形を用いた。

曲線を規格化してプロットしたものである。図より、過程３に基づきシミュレーションした実線の方が、実測の過渡吸収の生成減衰曲線をよく再現することが分かる。同様な結果は、30 mJ/cm^{2}の場合にも得られている（図４－７ｂ、ｃ）。図４－７ｂの灰色と黒の線は、それぞれ実験で得たレーザーパルスの時間波形と蛍光（330～500 nm）生成減衰曲線である。図４－７ｃの黒の点線と実線は、それぞれ過程２および過程３に基づき、図４－７ｂのレーザーパルスの時間波形および蛍光生成減衰曲線を用いて30 mJ/cm^{2}でのT_1生成をシミュレーションしたものである。図４－７ｃの灰色の線は、410～420 nmにおける過渡吸収生成減衰曲線を規格化してプロットしたものである。ここでもやはり過程３に基づきシミュレーションした実線の方が、実測の過渡吸収の生成減衰曲線をよく再現していることが分かる。以上２つのシミュレーションの結果より、本実験で観測された速いT_1生成はS_1の光吸収により生じたピレンの高励起状態よりおこることが示唆された。

上記のシミュレーションは、レーザーパルスの強度およびS_1濃度が試料内で一定と仮定した場合の計算結果にあたり、実際にはこれら２つの量は深さ方向に分布を持つと考えられるので、本実験における過程３によるT_1生成についてはまだ推測の域を出ない。しかし、図４－７ｃの30 mJ/cm^{2}におけるシミュレーション結果の特徴（過程３に基づくT_1生成はレーザーパルス幅内で完了し、一方過程２に基づく生成はパルス終了後も続く）は、上記の２つの量の分布とは無関係である。すなわち、過程３に基づくT_1の生成がパルス幅内で終了するのは計算方法より明らかであり、また過程２に基づく生成がパルス後も続くことは、S_1がパルス後も存在している（蛍光がパルス後にも見られる）ことに起因すると考えられる。実測のT_1生成は、パルス幅内で終了しており、この点からも過程３によるT_1生成が支持される。

以上より本実験では、過程３が観測された速いT_1生成の機構として示唆された。しかし注意すべき点は、過程３による生成が正しいとしても、それが唯一の速いT_1生成の機構ではないことである。たとえば参考文献［６４］によれば、液体炭化水素中のピレンを266 nmの高強度ピコ秒パルスで励起した時に見られる速いT_1生成は、パルス終了後にも見られ、またその生成はピレン濃度が低い時には観測されない。そしてこの結果は、明らかに過程３によるT_1生成では説明不可能である。つまり項間交叉以外の過程による速いT_1生成には、複数の経路が存在すると考えられる。今回観測された速いT_1生成の詳細を明らかにするためには、上記のシミュレーションのみでは不充分であり、またカチオンの吸収の裾の影響を考慮する必要もあるなど、さらに実験を重ねる必要があると考えられる。しかし、少なくとも本研究は、今後の光化学における興味ある課題のひとつ

である「速いT_1生成」に対し、有用な知見の１つを与えたと言える［５１］。

ここまではT_1の速い生成について延べてきたが、同じく観測されているナノ秒時間領域における速いT_1の減衰も興味深い現象である。そしてこれまでの研究結果に基づき［５６、７８］、この速いT_1の減衰は、媒質であるＰＭＭＡの温度上昇による活性化されたT_1-T_1消失によるものと考えられる。このようなT_1-T_1消失過程の存在は、温度を77 Kから300K付近まで上昇させた時に、ＰＭＭＡ中に分散させた芳香族分子の燐光の減衰が速くなることから明らかとなっていた［７８］。そしてこのT_1-T_1消失の活性化は、温度上昇による溶質芳香族分子の拡散律速衝突の増加によるものと結論された。ごく最近、ＰＭＭＡ中に分散させたビフェニルおよびｐ－ターフェニルのT_1減衰の温度依存性およびレーザーフルエンス依存性を調べることにより、芳香族分子を添加分子として用いた場合、吸収された光エネルギーの大部分が熱となって高分子の温度を上昇させ、それに伴ってT_1-T_1消失が活性化されることが明らかになりつつある［５６］。第３章の図３－５から、ピレン添加ＰＭＭＡについてフルエンスの増加に伴って吸収エネルギーも増加することが明らか（ただしレーザーパルスの散乱がおきないフルエンス領域に限る）であり、したがって試料の温度もフルエンスの増加に伴って上昇すると考えられる。そしてフルエンスの増加に伴いピレンの拡散速度も上昇しT_1-T_1消失もより活性化されるため、図４－６のT_1減衰のフルエンス依存性が現われると考えられる。また、S_1-S_1消失も拡散速度の上昇により同様に活性化されるはずであり、この活性化は図４－３、４－５で見られるS_1の減衰の一因となりうると推測される。

（Ⅲ）カチオンのダイナミクス

図４－８に、各フルエンスにおける445～455 nm（カチオンの吸収ピークに対応）での過渡吸収生成減衰曲線を示す。この曲線は、主としてピレンのカチオンの生成減衰に対応するものと考えられる。このカチオンの生成減衰のフルエンス依存性は、先に見たT_1と同じである。すなわちフルエンスを上げてゆくにつれて、カチオンの減衰が速くなっている。また、290 mJ/cm^{2}では分解生成物、気泡によるモニター光の散乱が観測されている。カチオンの生成過程はT_1同様興味深い問題である。一般に芳香族分子のカチオンは、S_1またはT_1経由の２光子吸収により生成可能である［６５、７９］。ガス相におけるピレンのイオン化ポテンシャルは7.5 eVであり［８０］、ＰＭＭＡ中での値はエステル基の電子親和力（1.9 eV程度）のためこれより小さいと考えられる［６５ｂ、８１］。基底状態を基準にしたピレンのS_1、T_1のエネルギーレベルは、それぞれ3.6 eV、2.1 eVであり［８２］、248 nmの光子１個のエネルギーは5.0 eVである。以上の数値よ

り、エネルギー的にはS_1経由、T_1経由のどちらの２光子吸収でも、カチオン生成は可能である。しかし、（Ⅱ）でも述べたように本実験におけるピレンのT_1生成はS_1経由の２光子吸収によると考えられ、したがって少なくともパルスの前半においてはT_1はカチオンの前駆体とはなりえない。つまりパルス内の早い時間領域では、カチオンはS_1経由の２光子吸収により生成すると考えられる。このとき、（Ⅱ）の過程３によるT_1生成の場合と同じシミュレーションにより、445～455 nmにおける過渡吸収の立ち上がりが再現可能と考えられるが、実際には良い一致が得られなかった。これはS_1がカチオンより早く生成し、この吸収の裾（ピークは468 nm付近）が445～455 nmにおける過渡吸収の立ち上がりに影響するためと考えられる。一方、パルスの後半ではT_1は充分生成しているので、

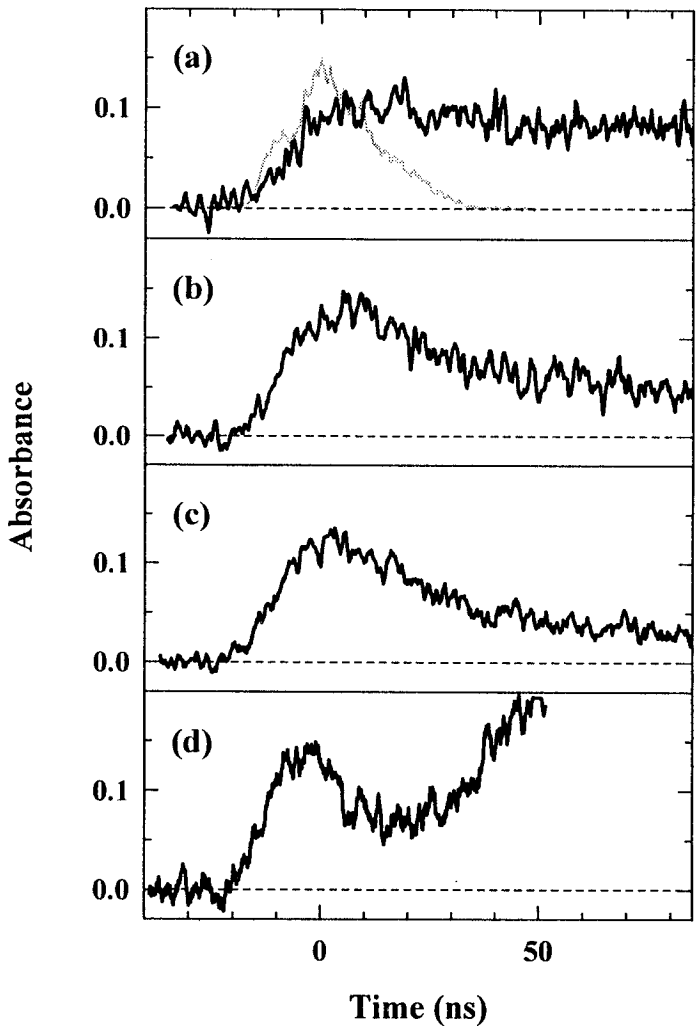


図４－８　ピレン添加ＰＭＭＡの過渡吸収（445～455 nm）生成減衰曲線。黒色の線は、以下のフルエンスで得た生成減衰曲線である：（ａ）50 mJ/cm^2、（ｂ）120 mJ/cm^2、（ｃ）150 mJ/cm^2、（ｄ）290 mJ/cm^2。（ａ）の灰色の線は、同じ実験条件で取得したレーザーパルスの時間波形である。

T_1経由のカチオン生成も可能と考えられる。これら2つの経路のカチオン生成に対する寄与の詳細については、さらに実験を重ねる必要があり、現在のところ明らかでない。

図4－8で見られるカチオンの速い減衰も、興味深い現象である。PMMA中のカチオンは、その電子親和力によりある程度安定と考えられる［65］。観測された速い減衰は、前述の活性化$T_1 - T_1$消失との類推から、媒質であるPMMAの温度上昇による活性化されたカチオンと電子（アニオン）の再結合によると考えられる。PMMA中のTMPDおよびTMBのカチオンについて、温度上昇による再結合の活性化が確認されており［65a、65c］、上記の解釈を支持している。この再結合が、同一のピレンより生じたカチオンと電子の再結合（対再結合）であるか否かについては、より遅い時間領域でのカチオン濃度の微細な変化を測定する必要があり、本実験で得られる過渡吸収生成減衰曲線はそこまでの精度を有しないので、この問題はここでは論じない。

（Ⅳ）過渡種生成の定量的解析

図4－9aに、レーザー照射により生じた過渡種（S_1、T_1、カチオン）の最大濃度のフルエンス依存性を示す。3つの濃度とも深さ方向の分布を平均した量となっている。

T_1とカチオンの最大濃度は、それぞれ410～420 nmおよび445～455 nmでの過渡吸収生成減衰曲線のピークでの値より計算した。このピークでの吸光度をA_{MAX}、過渡種のモル吸光係数をε（$M^{-1}cm^{-1}$）、膜厚をd（cm）とすると、求める最大濃度C_{MAX}は次式で表わされる。

$$C_{MAX} = \frac{A_{MAX}}{1.14\,\varepsilon\, d} \qquad (4\text{-}3)$$

ここで右辺分母の係数1.14は、45°入射条件のときスネルの法則を用いて計算すると試料中でのモニター光路長が1.14dとなることによる。なお、空気、PMMAの屈折率の値としてそれぞれ1、1.49を用いている［54］。またT_1およびカチオンのモル吸光係数の値としてそれぞれ3×10^4 $M^{-1}cm^{-1}$、4×10^4 $M^{-1}cm^{-1}$を用い［61、63、64］、膜厚dの値は2.2 μmを用いた。過渡種の吸収の重なりを無視して計算を行っているので、得られた結果は多少大きめの見積もりになっていると考えられる。

S_1の最大濃度は、蛍光（310～500 nm）の生成減衰曲線のピーク値に、以下に示す方法で得た校正係数を乗じることにより計算した。校正係数の取得については、まず充分低強度の0.09 mJ/cm^{2}照射時の蛍光生成減衰曲線を取得し、ピークで

のカウント数を求めた。次に、このフルエンスではピレンのS_1のパルス幅内での減衰は無視でき（図４－３ａ参照）、試料の吸光度変化も無視できるから（図３－３ａ参照）、試料に吸収される光子数は計算可能であり、このときのS_1濃度も吸収光子数より計算できる。そしてこのS_1濃度をピークカウント数で割ることにより目的の校正係数を得た。

図４－９ａの３つの過渡種の最大濃度は、同様のフルエンス依存性を示してい

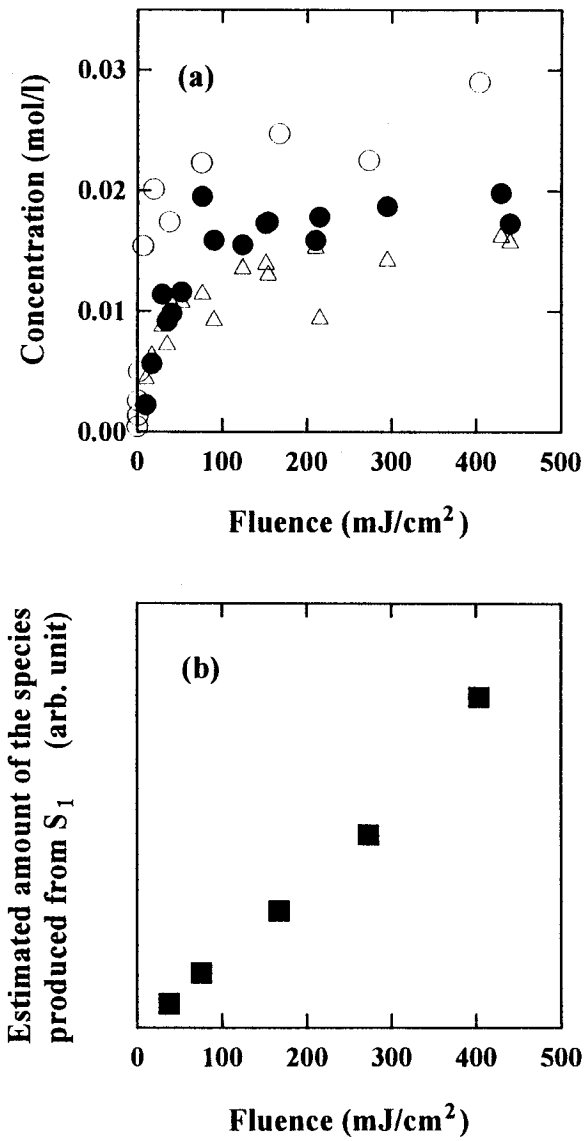


図４－９　（ａ）ピレンの過渡種の最大濃度のフルエンス依存性。白丸、黒丸、および白三角は、それぞれS_1、T_1、およびカチオンの最大濃度を表わす。（ｂ）図中の黒四角は、S_1の248 nm光子吸収により生じるピレンの高励起状態より生成する過渡種の総生成量を示す。

る。すなわち数十mJ/cm^{2}までの領域では、フルエンスの増加と共に最大濃度も増加し、それ以上のフルエンスでは飽和傾向が見られる。この飽和傾向は、S_1－S_1消失、T_1－T_1消失、カチオン－電子（アニオン）再結合などの減衰過程の存在のためと考えられる。とくにT_1とカチオンについては、その生成量をS_1経由の２光子吸収による生成と仮定して、見積もり可能である。パルス内でS_1の248 nm光子吸収により生成する過渡種の総生成量（A）は、ある時間（t）における試料内のS_1の存在量を$A_{S1}(t)$、レーザーパルス強度を$I(t)$として（ともに深さ方向の分布は無視）、次式の右辺の積分に比例する。

$$A \propto \int_{-\infty}^{+\infty} A_{S1}(t) I(t) dt \qquad (4\text{-}4)$$

実際の計算では、$A_{S1}(t)$に比例する量として時間 t の蛍光強度を用い、$I(t)$は測定したレーザーパルスの時間波形より計算した。図４－９ｂに見積もりの結果を示す。図より明らかに、S_1経由の２光子吸収により生成する過渡種の総生成量はフルエンスにほぼ比例する形で増加している。これより少なくともT_1およびカチオンの最大濃度の飽和傾向は、フルエンスの増加に伴いその生成が飽和するためではなく、上述のような各種減衰過程のためと考えられる。

（Ｖ）過渡種生成のダイナミクスのまとめ

ここまでに示した実験結果および議論により、ピレン添加ＰＭＭＡを高強度レーザーパルスで照射した際には、パルス幅内およびパルス終了後において、さまざまな光物理・光化学過程が存在することが明らかとなった。そして、それら諸過程において媒質であるＰＭＭＡの温度上昇が重要であることが示された［５１］。これは、光吸収の結果生じる熱を無視できる従来の低照射光強度条件下の光物理・光化学過程とは大きく異なる特徴である。また、図４－３、４－５、４－６、４－８に示したように、検出された３つの過渡種（S_1、T_1、カチオン）の生成減衰挙動を実験的に得ることができた。この生成減衰挙動は、これらの過渡種の「繰り返し多光子吸収」への寄与を論ずるうえで欠かすことのできないものである。一方で、得られた生成減衰挙動に関与する過程が複数存在し密接に関係するため、それらの詳細を明らかにすることはできなかった。たとえば、ＰＭＭＡの温度はパルス幅内で光吸収により大きく変化すると考えられるが、これによりピレンの拡散速度もパルス幅内で大きく変化し、これに関与する諸過程（T_1－T_1消失など）もパルス幅内でその速度定数が大きく変化するであろう。これらも含めて過渡種の生成減衰挙動の詳細を明らかにすることは今後の課題と考えられる。

４－５　ピレンの過渡種の繰り返し多光子吸収への寄与

検出されたピレンの過渡種の繰り返し多光子吸収への寄与を論ずるために、図４－１０に示すように、150 mJ/cm^{2}における試料の248 nmにおける過渡吸光度変化と３つの過渡種の濃度の時間変化（S_1は160 mJ/cm^{2}での濃度変化）を比較した。S_1、T_1、カチオンの濃度曲線（図４－１０ｂ～ｄ）は、それぞれ図４－５ｂ、図４－６ｃ、図４－８ｃの生成減衰曲線より、４－４（Ⅳ）で述べたものと同じ方法により計算した。図４－１０ｅには、３つの過渡種濃度の総和を示した。理想的には、各過渡種の248 nmにおける吸光度を得られた濃度とモル吸光係数から計算し、それらの値を比較することで光吸収への寄与を論ずるべきである。しか

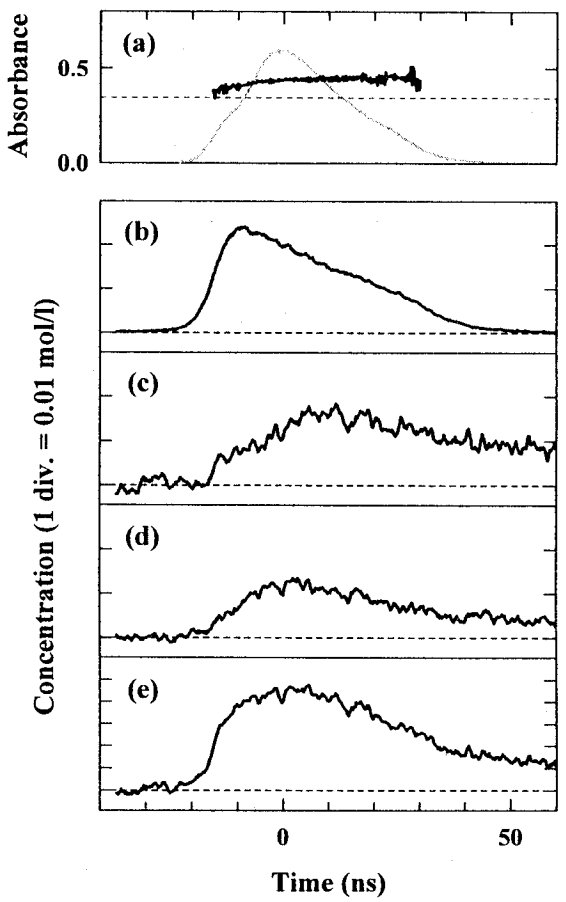


図４－１０　ピレン添加ＰＭＭＡの248 nmにおける過渡吸光度変化とピレンの過渡種の濃度変化の比較。フルエンスはS_1の場合（160 mJ/cm^2）をのぞいて、150 mJ/cm^{2}である。（ａ）の黒色の実線、点線および灰色の線は、それぞれ248 nmにおける過渡吸光度変化、分光光度計で測定した照射前の試料の248 nmにおける吸光度、および同じ実験条件で取得したレーザーパルスの時間波形を示す。（ｂ）～（ｄ）中の実線は、それぞれ図４－５ｂ、４－６ｃ、４－８ｃの生成減衰曲線より計算したS_1、T_1、カチオンの濃度変化曲線である。（ｅ）中の実線は、３つの過渡種の濃度の総和の変化曲線である。

し、基底状態の吸収のためこれらの過渡種の248 nmにおけるモル吸光係数を求めることはきわめて困難であり、それぞれの過渡種による吸光度を計算することは不可能である。

しかし、実際には図４－１０ａ～ｅに示した吸光度および濃度変化を単純に比較することにより重要な結論が得られる。いまピレンの初期添加濃度をC_g mol/l、膜厚をd cm、基底状態の248 nmにおけるモル吸光係数をε_g $M^{-1}cm^{-1}$とする。このとき生成する過渡種の濃度と248 nmにおけるモル吸光係数をそれぞれC_k mol/l、ε_k $M^{-1}cm^{-1}$ （k = 1, 2, 3…）とすれば、試料の248 nmでの吸光度Abs_{248}は次式で表わされる。

$$Abs_{248} = \varepsilon_g C_g d + \sum_{k=1}^{n} (\varepsilon_k - \varepsilon_g) C_k d \qquad (4\text{-}5)$$

この式の意味するところは、ある過渡種が生成した時、その過渡種のモル吸光係数が基底状態の値より大きければ吸光度増加に寄与し、小さければ吸光度減少に寄与するということである。図４－１０で試料の248 nmでの吸光度は30nsまで徐々に上昇するが、検出された３つの過渡種の濃度はそれ以前にすでに減少し始めている。もし、これら３つの過渡種と通常の基底状態のピレンのみが存在し、248 nmの光を吸収すると仮定した場合、４－５式より３つの過渡種の減少にともなって、吸光度は未励起時の値に近づく必要がある。したがって、検出された過渡種と通常の基底状態のみでは、明らかに測定された248 nmでの過渡吸光度変化を再現することは不可能である。

図４－１０ｅによれば、３つの過渡種濃度の総和は0.05 mol/lを越えることはなく、それ以外のピレンは基底状態を含めた別の状態にあることになる。そして、この時間分解分光法で検出されない分子種の中に、観測されている248 nmでの過渡吸光度上昇そして繰り返し多光子吸収に寄与するものがあると考えられる［５１］。現在のところこうした分子種として考えられるものとして、ピレンの振動励起された基底状態や第３章（３－７）で述べた微小変化したピレンの基底状態があげられる。しかし、これらの分子種のパルス幅内での生成量は明らかでなく、現在のところ248 nmにおける過渡吸光度上昇に対する寄与は不明瞭である。

第３章の図３－６は、この過渡吸光度上昇に関与する分子種を明らかにするうえで重要な示唆を与える。すなわち図の示すところによれば、吸収された248 nm光子の量により試料の吸光度が決定されている。つまり吸光度変化に関与する分子種の生成は、吸収された248 nm光子の量に支配されるということである。これより、吸光度変化に関与する分子種はすべて光吸収とそれに続くきわめて速い緩和過程により生成し、結果として図３－６の特徴を与えていると考えられる。

現時点では、時間分解分光法で検出されない分子種の中に、248 nmでの吸光度上昇そして繰り返し多光子吸収に寄与するものが存在することが指摘できるのみである。この点について、5－ジアゾメルドラム酸（ＤＭ）をＰＭＭＡ添加したフィルムの248 nm爆蝕では、光吸収を行う分子種はＤＭの基底状態とＤＭの分解により生成するケテンであることや、繰り返し多光子吸収にケテンが寄与することが示唆されている（詳細は次章で述べる）。本実験で示されたピレンの未検出の分子種による光吸収は、増感爆蝕における光吸収過程としてのみならず、高密度励起条件下での分子の光物理・光化学過程としても興味深い。

4－6　まとめ

本章では、第３章の実験でも用いたピレン添加ＰＭＭＡに対し時間分解発光および過渡吸収測定を行い、パルス幅内およびパルス終了後におけるピレンの過渡種のダイナミクスを調べた。その結果、爆蝕しきい値以下のフルエンスですでにパルス幅内にピレンのS_1、T_1、カチオンが生成していることを示した。そして、ピレンの蛍光スペクトルのブロードニングとレッドシフトより、添加分子であるピレンのみならず媒質であるＰＭＭＡも高温になっていることが示された。また、過渡吸収の生成減衰曲線の解析により、T_1、カチオンがS_1の光吸収により生じたピレンの高励起状態より生成することを示唆した。ただし、パルスの後半でT_1が充分に生成している場合には、T_1の光吸収によりカチオンが生成する可能性を否定できない。T_1、カチオンの減衰は、媒質であるＰＭＭＡの昇温による活性化されたT_1-T_1消失およびカチオン－電子（アニオン）再結合であることを示唆した。S_1については、比較的低フルエンスの場合には通常の輻射遷移（蛍光）と無輻射遷移（項間交叉、内部変換など）に加えてS_1-S_1消失による減衰を考えることで、その減衰挙動を説明できた。しかし、高フルエンス時には、S_1の生成、減衰過程が数多く存在し、それらを観測結果から詳細に明らかにすることはできなかった。たとえば、高フルエンス時にはS_1の生成過程として、基底状態の光吸収の他にT_1-T_1消失による生成が考えられる。またこのときの減衰過程としては、通常の輻射遷移、無輻射遷移に加えて、S_1-S_1消失、光吸収によるT_1およびカチオン生成が考えられる。またこのS_1-S_1消失もＰＭＭＡの昇温により活性化されている可能性がある。検出された３つの過渡種の最大生成量はフルエンスの増加とともに飽和傾向を示したが、これは上にあげた種々の減衰過程によるものと考えられる。

ここで示した過渡種のダイナミクスは、他の添加分子（とくに芳香族分子）についても観測される可能性が高く、たとえばビフェニル添加ＰＭＭＡについては、実際にS_1、T_1のフルエンス増加に伴う速い減衰が観測されている［６］。した

がって、ここで得られた知見は、ピレンのみならず他の分子を添加した高分子についても、その爆蝕を含めた高密度励起時の光物理・光化学諸過程を理解するために有用であると考えられる。

また、上記の解析をもとに取得した3つの過渡種の生成減衰挙動を、励起レーザー波長での過渡吸光度変化と比較した結果、時間分解分光法で検出された過渡種のみで観測された励起波長での過渡吸光度変化を説明できず、未検出のピレンの分子種が光吸収に関与することが明らかとなった。本研究のような高密度励起条件下での分子の光吸収に関する研究例は少なく、この未検出のピレンの光吸収種を検出、特定することは、光物理・光化学的に興味深い課題である。

第５章　増感レーザー爆蝕における添加分子の光分解

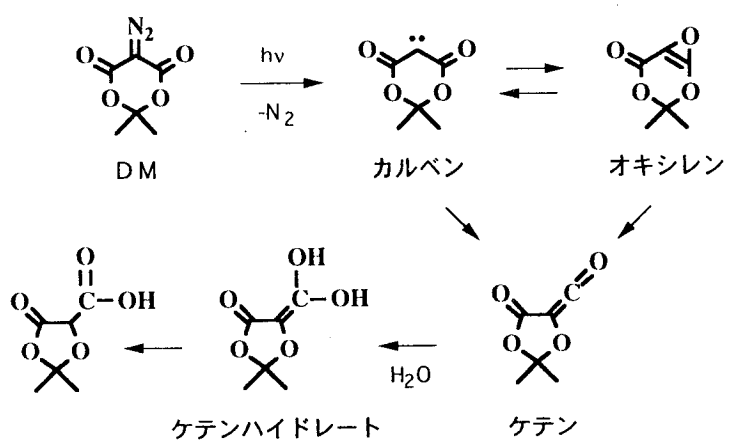
５－１　序

第１章でも述べたように、増感レーザー爆蝕の機構については、光分解説と光熱説が提唱されてきた。第３章において、芳香族分子を添加した場合、その光分解は起こりにくいことが示され、増感爆蝕において添加分子の分解は必ずしも必要でないことが示唆された。

そこで本章では、248 nm光照射で高い分解量子収率を持つ５－ジアゾメルドラム酸（ＤＭ）をＰＭＭＡに添加し、添加分子の光分解が効率よく起こる条件にして、その増感爆蝕に対する効果について調べた。

増感爆蝕の光分解説では、添加分子の分解による低分子化合物ガスの生成により、高分子内部圧力が上昇し、これにより結合切断、あるいは照射部分の飛散が誘起され爆蝕に至る（１－２－３参照）。したがって分解によって生じた低分子化合物の量が、爆蝕を支配する主要因であると考えられる。一方、光熱説によれば、添加分子が光励起、内部変換の後に振動緩和する過程で、高分子の温度が上昇し熱反応的に結合切断が誘起され爆蝕に至る（１－２－３参照）。したがって吸収された光エネルギーの量が、爆蝕を支配する主要因であると考えられる。高分子内部における上記の２つの量（分解生成物および吸収されたエネルギーの量）を計測し、これらと形態変化（爆蝕しきい値およびエッチング深さ）との関係を調べることにより、増感爆蝕における光分解説と光熱説を検証することが可能と考えられる。本研究以前に、これら２つの量を同時に測定し形態変化と関連づけて考察した例はない［３７、８３］。

レーザー照射により試料に吸収されたエネルギー量は、第３章で詳述した試料透過後のレーザーパルスを観測することにより容易に測定することができる。一



スキーム５－１

方、光分解により生じた低分子化合物の量を見積るためには、添加分子が光吸収後に分解する過程を明らかにする必要がある。今回用いたＤＭの場合、スキーム５－１に示したカルベン、オキシレン、ケテン、およびケテンハイドレート（カルボン酸エノール）がその光分解過程における中間体として考えられる［８４］。

本研究では、過渡吸収スペクトル測定と励起レーザー波長における過渡吸光度測定により、この反応過程を観測し、光分解説における「爆蝕誘起ガス」と考えられる窒素（N_2）の発生量を見積った。

本章ではこれらの実験結果に基づき、添加分子の光分解の効果および過渡種（光分解反応中間体）の光吸収の爆蝕への寄与について議論する。

５－２　試料

本実験で用いた試料は、ＰＭＭＡまたはＰＭＭＡとＤＭのジクロロメタン溶液を石英基板上にスピンコートまたはキャストして作製した。試料はＤＭの濃度および膜厚の効果を調べるために６種類作製した。それらの試料の略称とＤＭ濃度、膜厚、吸収係数の値を以下の表５－１にまとめておく。

表５－１：第５章で用いた試料

試料名[a]	作製方法	DM濃度 (M)	膜厚 (μm)	吸収係数[b] (cm^{-1})
DM／PMMA（高、薄）	スピンコート	0.61	1.8	1.3×10^4
DM／PMMA（中、薄）	スピンコート	0.36	1.6	7.9×10^3
DM／PMMA（低、薄）	スピンコート	0.15	1.5	5.6×10^3
DM／PMMA（低、厚）	キャスト	0.14	36	測定不可能[c]
PMMA（薄）	スピンコート	0	1.5	1.7×10^2
PMMA（厚）	キャスト	0	35	1.8×10^2

[a] 括弧の中にＤＭの濃度と膜厚の分類を示した。本実験ではスピンコートにより薄膜、キャストにより厚膜を作製している。

[b] 励起レーザー波長（248 nm）での値である。

[c] 膜厚が大きいため248 nmでの吸光度が非常に大きくなり測定不可能であった。

５－３　形態変化の５－ジアゾメルドラム酸濃度依存性

図５－１ａにＤＭ／ＰＭＭＡ（低、薄）、そして図５－１ｂにＤＭ／ＰＭＭＡ（中、薄）およびＤＭ／ＰＭＭＡ（高、薄）のエッチング深さのフルエンス依存性を示す。３つのフィルムについて、照射するレーザーパルスのフルエンスを形態変化の見られない低い値より増加していったときに、まず照射表面の盛り上がりが観測された。図において負の値が、この照射表面の上昇をあらわす。同様な現象はＰＭＭＡニートフィルムの248 nm爆蝕［４］、ポルフィリン添加ＰＭＭＡの351 nm爆蝕などでも観測されており、「スウェリング」と名付けられている［３４］。本章では、この「スウェリング」という言葉に対し、照射表面がまわりにくらべて低くなっている場合には、「エッチング」という言葉を用いることにする。いままでのスウェリング観測に共通している点は図５－１の場合も含めて、照射するレーザーパルスのフルエンスを上げていったときに、まずスウェリングが見られ、さらにフルエンスをあげてはじめてエッチングが見られることである。また、308 nm光照射に対し高い分解量子収率を有するトリアゼン誘導体を添加したＰＭＭＡフィルムでスウェリングが観測されており、光分解の結果生じたN_2ガスがスウェリングを誘起することが示唆されている［４５］。本実験ではＤＭの特徴を生かし、光分解のスウェリングに対する効果についても調べた。

図５－１においてＤＭ／ＰＭＭＡ（低、薄）のスウェリングのしきい値は650 mJ/cm^{2}である。一方、ＤＭ／ＰＭＭＡ（中、薄）のしきい値は120 mJ/cm^2 、ＤＭ／ＰＭＭＡ（高、薄）のしきい値は40 mJ/cm^{2}となっており、スウェリングのしきい値はＤＭの濃度増加によって低くなる。このＤＭの濃度効果は、エッチングのしきい値についても同様であった。すなわちＤＭ／ＰＭＭＡ（低、薄）のしきい値が800 mJ/cm^{2}であるのに対して、ＤＭ／ＰＭＭＡ（中、薄）では400 mJ/cm^2、ＤＭ／ＰＭＭＡ（高、薄）では200 mJ/cm^{2}である。また、スウェリング時の最大変位量は逆の傾向を示している。ＤＭ／ＰＭＭＡ（高、薄）については150 mJ/cm^{2}付近において最大変位量が1.4 μmであるのに対し、ＤＭ／ＰＭＭＡ（中、薄）では200 mJ/cm^{2}付近で1.9 μmであり、ＤＭ／ＰＭＭＡ（低、薄）では700 mJ/cm^{2}付近でほぼ11 μmという大きな値となっている。

以上の結果をまとめると、ＤＭの添加によりスウェリングおよびエッチングが増感されていることはしきい値の低下より明らかである。しかし、一方でスウェリングの最大変位量はＤＭ濃度の増加にしたがって減少しており、スウェリングを促進する要因の中にＤＭの濃度と負の相関を持つものがあることが分かる。

５－４　過渡吸収測定による光分解反応中間体の検出

上記の形態変化観察で見られた増感の機構を解明するためには、５－１でも述

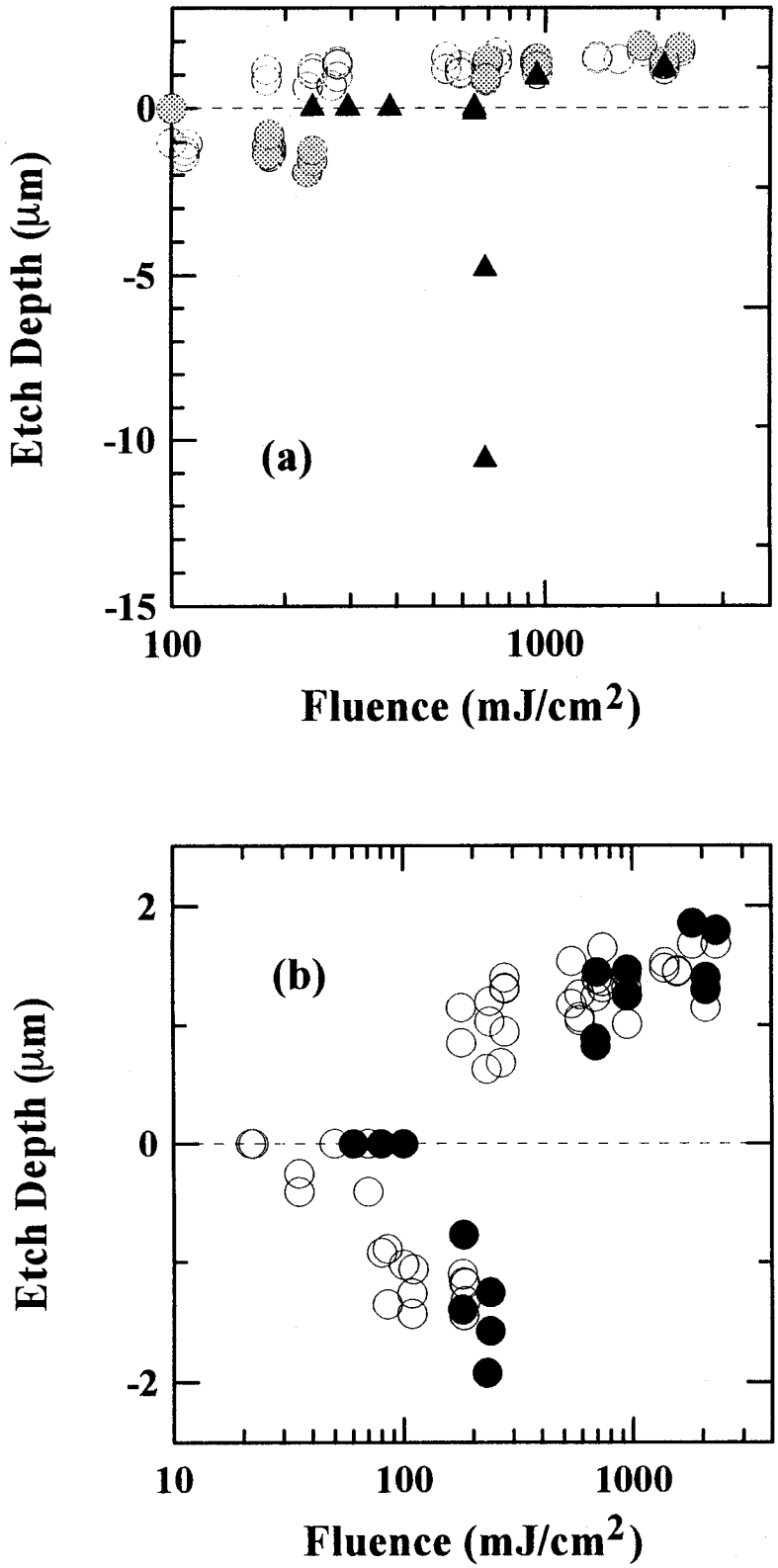


図５－１　DM添加PMMA薄膜のエッチング深さのフルエンス依存性。（ａ）黒の三角はDM／PMMA（低、薄）のデータ。参考のためにDM／PMMA（中、薄）、DM／PMMA（高、薄）のデータを薄い黒丸と白丸で示した。（ｂ）DM／PMMA（中、薄）、DM／PMMA（高、薄）のデータをそれぞれ黒丸と白丸で示した。

べたようにＤＭの光分解過程を調べることが必要である。このことから光分解反応中間体検出のため、ＤＭ／ＰＭＭＡ（高、薄）について248 nm励起時の過渡吸収スペクトル測定を行った。

図５－２ａ、ｂは20 mJ/cm^{2}照射時の過渡吸収スペクトルである。なおＤＭの蛍光は観測されなかった。ほぼ励起レーザーパルス幅内と考えられる0～40 nsにおけるスペクトル（ａ）と、より遅い時間領域（400～440 ns）におけるスペクトル（ｂ）の形状はよく一致している。よって２つの過渡吸収スペクトルは、同一の過渡種によるものであり、しかもその過渡種の寿命は少なくともサブマイクロ秒以上であると結論される。これらのスペクトルと同様のスペクトルは、以前ＤＭを添加したＰＭＭＡについてマイクロ秒時間分解過渡吸収測定により観測されている。このとき観測された280 nm付近にピークを持つ過渡吸収スペクトルは、フィルム中の水含量の増加にともない速く減衰することからスキーム５－１のケテンに帰属された［４９］。

スキーム５－１の分子構造からもわかるように、ケテンは２つの酸素原子と３つの炭素原子の合計５つの原子に分布するπ電子雲をもっており、280 nm付近に吸収を持ち得ると推測される。逆に他の中間体のπ電子雲のひろがりはこれに比べて小さいため、ケテンにくらべて短波長側に吸収をもつと考えられる。以上の考察と図５－２ａ、ｂから、観測された時間領域（0～440 ns）では他の中間体は存在せず、ケテンのみが存在していると結論した。

このケテン生成のダイナミクスは、図５－２ｃの275～285 nmでの過渡吸収の生成減衰曲線で示される。図からケテンの生成は、総生成量の大半を生じパルス幅内で完了する速い成分とパルス終了後の付加的な遅い成分とから成ることが分かる。より遅い時間領域まで過渡吸収を測定した結果から、この付加的な遅い生成は数マイクロ秒のうちに完了し、その後少なくとも40 μsまでは減衰しないことが明らかとなっている。この観測結果は、ケテンがＰＭＭＡ中で比較的安定であることを示し、本研究以前に行われた報告と一致する［４９］。ＤＭの光分解のモデルシミュレーションを行った結果から、観測された速い成分は光吸収により生成した励起状態から直接ケテンが生成する過程に対応し、遅い成分はこの光励起状態からのケテン生成以外の過程に対応することが示唆された。このことについては、後で議論する。

ＤＭはｏ－ジアゾケトンとよばれる一連の化合物の一種であり、このｏ－ジアゾケトン類がN_2を放出し、炭素原子が1,2転移してケテンが生成する反応（Wolff転移）は、光化学の興味ある問題として研究されてきた［４９、８４－８９］。Wolff転移における、中間体としてのカルベンまたはこれと平衡関係にあると考えられるオキシレンの有無は、これらの研究のなかでもっとも多くの議論をよんで

きた問題である。本実験では中間体としてケテンのみが検出されており、ＤＭの光分解の機構としては、以下の２つが考えられる。

（１）光吸収後ＤＭからN_2の脱離と炭素原子の転移がほぼ同時に（協奏的に）進行する［８４、８９］。

（２）光吸収後カルベンまたはオキシレンなどの中間体が生成し、つづいて炭素原子の転移する過程が測定装置の時間分解能を上回る速度で進行する。

これについて明らかにするためには、より時間分解能の高い測定法すなわちピコ秒またはフェムト秒過渡吸収測定を行う必要があるが、技術的に紫外領域（200～300 nm）でのモニター用連続光発生が現在のところ困難なため、今後の課題と考えられる。

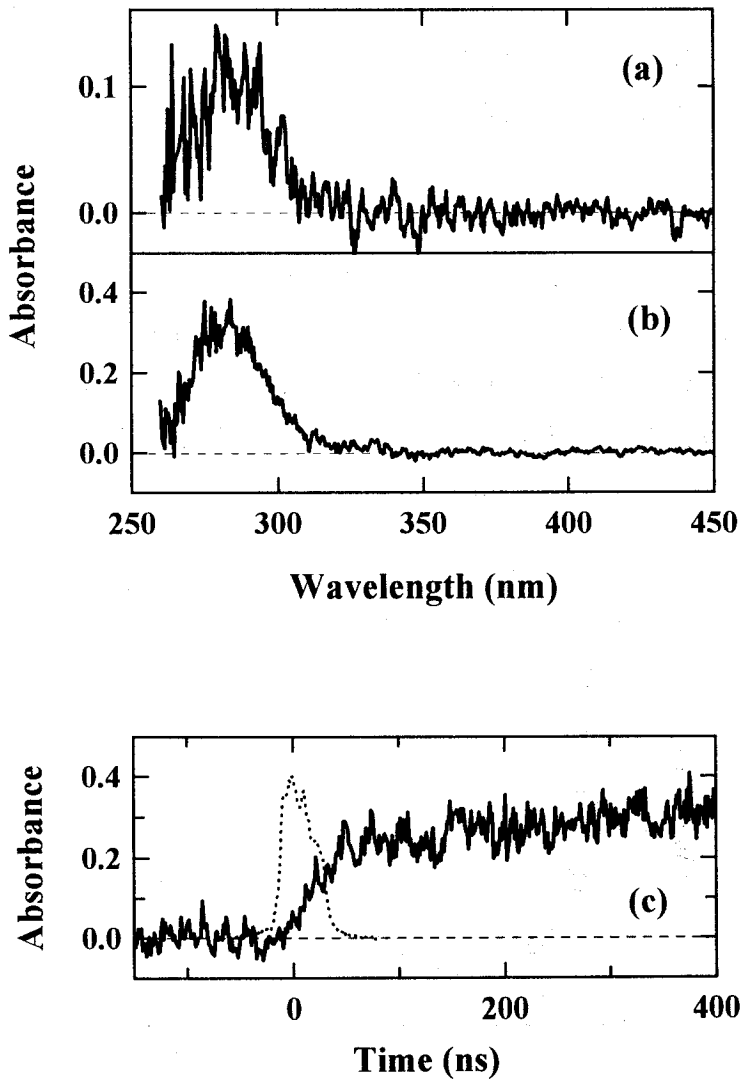


図５－２　20 mJ/cm^{2}におけるＤＭ／ＰＭＭＡ（高、薄）の過渡吸収。（ａ）、（ｂ）はそれぞれ0～40 ns、400～440 nsでの過渡吸収スペクトル。（ｃ）は275～285 nmでの過渡吸収の生成減衰曲線。レーザーパルスの時間波形もここに示した。

５－５　励起レーザー波長における過渡吸光度測定

過渡吸収スペクトルおよびその生成減衰曲線によれば、パルス幅内でＤＭは分解しケテンが生成する。したがって励起レーザー波長である248 nmでの吸光度もパルス幅内で変化すると考えられる。これについて第３章でも行ったフォトダイオードを用いた透過レーザーパルス強度測定により過渡吸光度変化を求め、ＤＭの光分解過程を観測した。またこの測定結果を解析することにより５－１で述べた試料に吸収されたエネルギー量を求めることができる。

図５－３にＤＭ／ＰＭＭＡ（低、薄）、ＤＭ／ＰＭＭＡ（中、薄）およびＤＭ／ＰＭＭＡ（高、薄）の248 nmにおける時間積分吸光度のフルエンス依存性を示す。時間積分吸光度はフルエンスに依存して大きく変化し、その依存性は３つのフィルムで同様である。すなわち、数百mJ/cm^{2}まで吸光度は減少し、その後フルエンスの増加にともないゆっくりと増加する。

こうした吸光度変化についてより詳しい情報を得るためには、過渡吸光度変化をしらべることが必要である。図５－４ａ～ｃに、３つのフルエンスにおけるＤＭ／ＰＭＭＡ（高、薄）の過渡吸光度変化を示す。どのフルエンスにおいてもパルス幅内での吸光度の減少が見られるが、その減少はフルエンスが大きくなるほど速くなっている。この吸光度の減少はＤＭの分解に対応するものと考えられる。そして740 mJ/cm^{2}では、パルスの中間付近で一定の値をとったのちに、パルスの後半部分で新しい増加成分があらわれる。観測をおこなっているフルエンスはスウェリング、エッチングのしきい値（40 mJ/cm^2、200 mJ/cm^2）よりはるか上であ

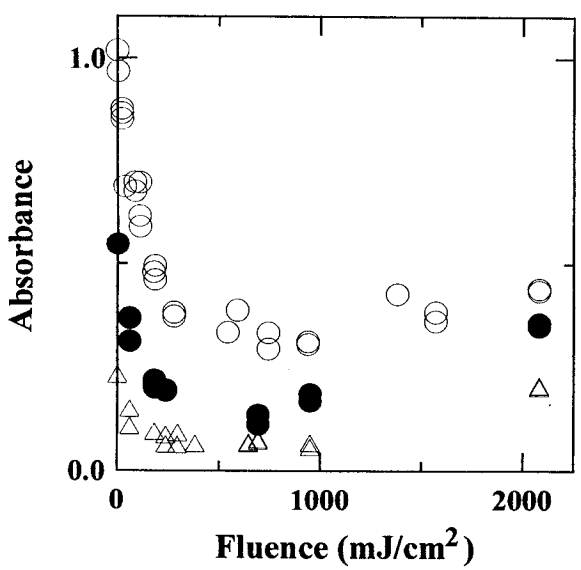


図５－３　ＤＭ添加ＰＭＭＡ薄膜の時間積分吸光度のフルエンス依存性。
白三角、黒丸、白丸はそれぞれＤＭ／ＰＭＭＡ（低、薄）、
ＤＭ／ＰＭＭＡ（中、薄）、ＤＭ／ＰＭＭＡ（高、薄）のデータを示す。

り、この増加成分は第３章でも述べた爆蝕中に生ずる気泡や分解物による散乱と考えられる。図には示していないが、さらにフルエンスを上げてゆくと、この増加成分の立ち上がりはより速くなってゆく。これはフィルムの形態変化がより速い時間から始まるようになることを示し、このことが図５－３の積分吸光度の高フルエンス領域でのゆっくりとした吸光度増加につながっていると考えられる。こうしたパルスの散乱は、ＤＭ／ＰＭＭＡ（低、薄）、ＤＭ／ＰＭＭＡ（中、薄）、ＤＭ／ＰＭＭＡ（高、薄）についてそれぞれ1000 mJ/cm^2、700 mJ/cm^2、500 mJ/cm^{2}以上のフルエンスで顕著になってくる。

ＤＭ／ＰＭＭＡ（高、薄）の740 mJ/cm^{2}照射時の過渡吸光度変化でも見られたように、フルエンスが大きい場合にパルスの途中で吸光度一定（０でない）の成分が観測される。図５－４ｃの690 mJ/cm^{2}でのＤＭ／ＰＭＭＡ（低、薄）の過渡吸光度変化はその顕著な例である。この場合フィルムの吸光度は早い時間領域で減少し、その後パルス終了まで一定のままである。後に示すＤＭの光分解のシミュレーションより、この吸収一定の成分をケテンによる光吸収と考えることで、全ての過渡吸光度測定結果をうまく説明できることが分かった［８３］。

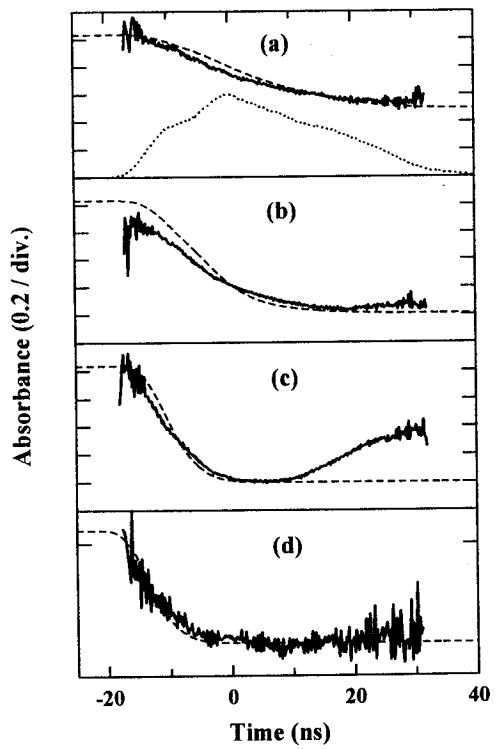


図５－４　レーザー励起波長（248 nm）における過渡吸光度変化。実線は実験で得られた過渡吸光度変化、破線はシミュレーションで得られた過渡吸光度変化をあらわす。（ａ）ＤＭ／ＰＭＭＡ（高、薄）、80 mJ/cm^2、（ｂ）ＤＭ／ＰＭＭＡ（高、薄）、280 mJ/cm^2、（ｃ）ＤＭ／ＰＭＭＡ（高、薄）、740 mJ/cm^2、（ｄ）ＤＭ／ＰＭＭＡ（低、薄）、690 mJ/cm^2。レーザーパルスの時間波形は（ａ）に示した。

５－６　５－ジアゾメルドラム酸の光分解量子収率

次節で詳述するＤＭの光分解のモデルシミュレーションで必要となるＤＭの光分解の量子収率を、５－５でも用いた過渡吸光度測定法により求めた。以下にその方法と結果を簡単に述べる。

まずＤＭ／ＰＭＭＡ（高、薄）および光学系を固定したままで、同じ部分に適当な時間間隔をあけて2 mJ/cm^{2}パルスを連続的に照射し、１０発目ごとにフォトダイオードを利用した過渡吸光度測定をおこなった。ここでパルスのフルエンス（2 mJ/cm^2）が小さいために、パルス幅内での吸光度変化は充分小さい。したがってこの測定は、分光光度計による吸光度測定と近似的に等しく考えることができる。

また別に、300 mJ/cm^{2}照射後のＤＭ／ＰＭＭＡ（低、薄）の248 nm付近の吸収スペクトルを測定したところ、その形状は未照射のＰＭＭＡ（薄）のものとよく一致した。したがってＤＭまたはＰＭＭＡの光反応生成物が248 nmに有意な吸収を持たないことが確認された。

よって2 mJ/cm^{2}パルス照射により測定したフィルムの吸光度から、ＤＭの分解量が計算できる。この分解量は、もともとの吸光度と測定された吸光度の差を、248 nmにおけるＤＭのモル吸光係数（$\varepsilon_{DM} = 9300\ M^{-1}cm^{-1}$）と膜厚（$d = 1.8\ \mu m$、表５－１参照）で割ることで求めることができる。また同時にフォトダイオードによる測定結果を利用して、得られたＤＭの分解量に対するフィルムの吸収エネルギーを計算することができる。こうして得られた吸収エネルギー量とＤＭの分解量をプロットすると直線関係が得られ、この直線の傾きからＤＭの248 nmにおける光分解量子収率（Φ_1）として0.62という値が得られた［８３］。次節のシミュレーションには、この値を用いた。

５－７　５－ジアゾメルドラム酸の光分解のシミュレーション

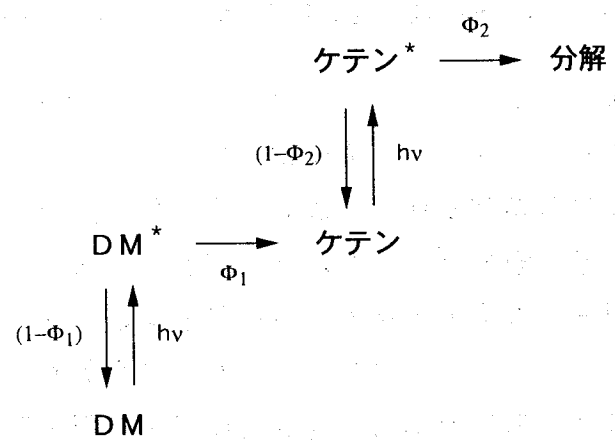
本研究では、とくに励起レーザーパルス幅内におけるＤＭの光分解についてより多くの知見を得るために、以上の実験結果に基づきスキーム５－２であらわされるモデルを考え、これに従いシミュレーションを行った。

このモデルでは、まずＤＭの248 nmの光子の吸収により生じた励起状態ＤＭ*は量子収率$\Phi_1 = 0.62$でケテンとN_2に分解するものとする。ここで、過渡吸収スペクトル測定でケテン以外の過渡種を観測できなかったことから、ケテンの前駆体は存在しないものと仮定する。この仮定は、ＤＭのWolff転移がすばやく協奏的におこるとみなすことに相当する。また、ＤＭの蛍光が観測されなかったことから、ＤＭ*は収率0.38（$1 - \Phi_1$）で無輻射遷移により基底状態に戻るとする。

次に生成したケテンの光吸収について考える。なおケテンと同時に生成する

N_2のモル吸光係数は、レーザー励起波長（248 nm）においてほぼ0であるので、その光吸収は無視してよい。ケテンの光吸収については、図５－４が重要な示唆をあたえる。高フルエンス時（図５－４ｃ，ｄ）において、248 nmの吸収がパルスの前半で減少し、その後パルスの途中より一定になる現象が見られた。これはＤＭの高い分解収率より考えて、観測された時間領域でＤＭがすべて分解し、結果として生じたケテンが光吸収を行っていると仮定すれば説明できる。この仮定に基づくと、吸収一定の時間領域におけるケテンの濃度は、ＤＭの初期濃度に等しいと考えることができる。このとき、観測された一定の吸光度と照射前の吸光度の比と、先に示したＤＭの248 nmにおけるモル吸光係数（ε_{DM}）から、ケテンのモル吸光係数（ε_{ket}）として1860 $M^{-1}cm^{-1}$（ＤＭの５分の１）という粗い見積もりが得られる。実際のシミュレーションではε_{ket}の値をパラメーターとして、この見積もりの付近で変化させて最適値を求めた。

ケテンの光吸収により生じた励起状態ケテン*については、２つの反応経路を考えた。１つはさらに分解する経路であり、もう１つは無輻射遷移によりケテンにもどる経路である。ここでケテンにH_2Oが付加しケテンハイドレートになる過程は秒単位の反応であると考えられるので［４９］、いま考えているパルス幅内の過程としては無視することができる。ケテンの光分解については、熱分解実験からの類推より［８６］、一酸化炭素（ＣＯ）とアセトンにまで分解する可能性が示唆されている。もしこの分解が実際に起こるとするすると、その過程において多数の中間体を考慮しなければならない。しかし、５－４でも述べたように、ケテンのひろがったπ電子雲が、280 nm付近、そしていま問題にしている248 nm



スキーム５－２

での光吸収で重要であると考えられる。ケテンの光分解は、このひろがったπ電子構造を破壊すると考えられるから、このとき生成する中間体について248 nmで吸収を持たないと考えることは妥当である。この仮定にしたがえば、ケテン*の分解のみ考慮すればよい。ここではケテン*は収率（Φ_2）で分解し、残りは無輻射遷移（収率1 -Φ_2）によりケテンにもどるものとする。実際に行ったシミュレーションでは、このΦ_2はパラメーターとして変化させた。

以上のモデルにもとづき、シミュレーションは次のように行った。図５－４ａにも示したように、励起レーザーパルスの時間波形は実験的に求められている。この時間波形を時間幅20 psの矩形パルスの集合として近似する。またフィルムについては、厚さ$\Delta d = 2\times 10^{-7}$ cm （0.002 μm）の薄層にわけるものとする。そして計算は、ベールの法則に基づいて行う。すなわち、試料薄層をI mol/cm^{2}の光子を含む矩形パルスが透過する時、薄層に吸収される光子の量（ΔI）は次のようにして計算される。

$$\Delta I = I\left(\ln 10\times\varepsilon_{DM}[DM]+\ln 10\times\varepsilon_{ket}[ketene]+\alpha_{PMMA}\right)\Delta d \qquad (5\text{-}1)$$

ここでＰＭＭＡの248 nmにおける吸収係数（α_{PMMA}）は170 cm^{-1}とした（表５－１参照）。ＰＭＭＡの過渡種の吸収は、ＰＭＭＡのもともとの吸収（α_{PMMA}）が小さいために、その生成は少ないと考え無視した。光吸収とそれに続く分解のため、薄層のＤＭおよびケテン（ketene）の濃度は以下のように変化する。

$$\Delta[DM] = -1000\times\ln 10\times\varepsilon_{DM}[DM]\Phi_1 I \qquad (5\text{-}2)$$

$$\Delta[ketene] = 1000\times\ln 10\times\left(\varepsilon_{DM}[DM]\Phi_1 - \varepsilon_{ket}[ketene]\Phi_2\right)I \qquad (5\text{-}3)$$

ここで重要な点は、式５－１、２、３においてε_{ket}、Φ_2のみがパラメーターであることである。他の記号（ε_{DM}など）の値は、本節以前の部分ですでに述べた。また、試料の膜厚とＤＭの初期濃度は、表５－１の値を用いた。

シミュレーションでは、矩形パルスが次々に試料に照射されると考えて、それぞれのパルスが各薄層を透過するときの光吸収量およびＤＭ、ケテンの濃度変化を、上述の３つの式にしたがって計算した。また計算された各パルスの試料入射前後の強度より、そのパルスに対応した遅延時間での試料の吸光度、すなわち過渡吸光度が得られた。各矩形パルスの時間幅が20 psであることから、このように計算を行うことは、スキーム５－２の各過程がこの時間幅で完了するとの仮定に相当する。したがってこのシミュレーションは、５－４の過渡吸収測定で確認された速いケテン生成に対応するものと考えられる。

２つのパラメーターの値を変えてシミュレーションを行った結果、$\varepsilon_{ket} = 1700$ $M^{-1}cm^{-1}$、$\Phi_2 = 0$で試料の過渡吸光度変化をよく再現することができた（図５－４破線参照）。図においてシミュレーションで得られた過渡吸光度変化は、ｂの前半部分とｃの後半をのぞいてよく一致している。このうちｂの前半部分は、この時間領域での弱いフォトダイオードの信号によって生ずる誤差と考えられる。またｃの後半の増加成分は、すでに述べたようにレーザーパルスの散乱に起因するものである。したがって行ったシミュレーションは、全般的には、濃度、膜厚、フルエンス条件が異なる４つの過渡吸光度変化をよく再現しているといえる。またこのことから、ここで用いたモデルがよい近似でＤＭの光分解を記述していると考えてよい［８３］。

モデル中でのＤＭのWolff転移は、ＤＭの光励起により誘起される。そして結果としてのケテン生成は、先に述べたように速いケテン生成に対応すると考えられる。そこでこの反応を「光Wollf転移」とよぶことにする。そして、時間幅20 psの内にスキーム５－２の各過程が完了するという仮定のもとで行ったシミュレーションが、よく実験結果を再現していることより、この「光Wolff転移」は、ナノ秒以下の高速な反応であることが推測される。しかし、一方で過渡吸光度測定の時間分解能（第２章参照）がそれほど高くないことから、この推測を確認するためには、５－４後半で述べたような高速分光を行う必要があると考えられる。また、このシミュレーションは暗に励起レーザーパルス後にＤＭ*などの電子励起状態が存在しないことを示している。したがって、過渡吸収測定で観測された遅いケテン生成は、電子励起状態より生ずる反応ではないと考えられる。この遅いケテン生成の原因については、現在のところまだ明らかでない部分が多い。１つの可能性としては、光吸収により生じた熱によるケテン生成が考えられる。

シミュレーションにおいて、ケテンの光分解の量子収率（Φ_2）の値については、以下のように検討した。一般にΦ_2の値を増加させると、シミュレーションにより得られる過渡吸光度曲線は、実験的に得られた曲線から、時間軸の方向へ（つまり0に）向かって外れてゆく。その例を図５－５として示す。灰色の実線は、図５－４ｄで示したＤＭ／ＰＭＭＡ（低、薄）の690 mJ/cm^2での過渡吸光度曲線（実測）と同じものである。また、黒の実線は、同じく図５－４ｄで示した$\Phi_2 = 0$の場合のシミュレーション曲線と同じものである。黒の破線は$\Phi_2 = 0.1$の場合のシミュレーション曲線である。そしてこれ以上Φ_2の値が増加すると実測の曲線からのずれはさらに大きくなる。このことから、Φ_2は少なくとも0.1より小さいと考えられる。そしてシミュレーションの結果では、$\Phi_2 = 0$の場合が一番よく実測曲線を再現しているので、以後はこの値をケテンの光分解の量子収率として用いることにする。これはケテンが光分解しないと考えることに等しい。しかし一方

で、シミュレーションの性質から考えて、ケテンが分解または反応し、もとのケテンと同程度の吸収係数を与える中間体を生成している可能性を完全に否定することはできない。しかし、前述のπ電子雲のひろがりと光吸収との関係についての考察から、そのような中間体の生成は難しいと考えられる。

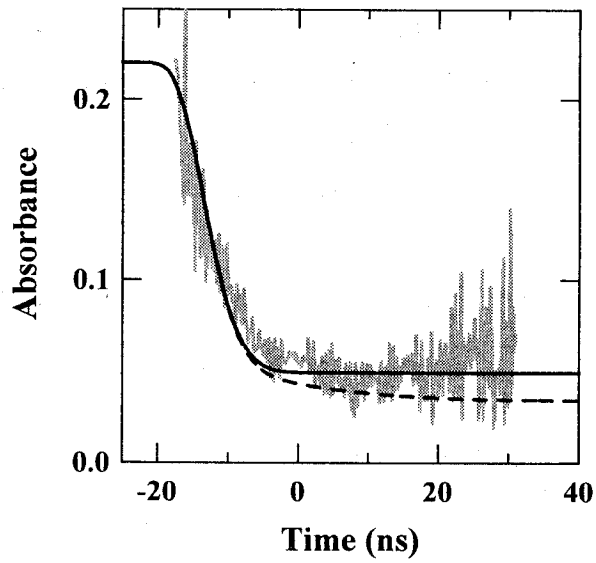


図５－５　Φ_2の値の変化がシミュレーションの結果に与える影響。ＤＭ／ＰＭＭＡ（低、薄）、690 mJ/cm^{2}での例を示す。灰色の実線は実験で得られた過渡吸光度変化、黒の実線はシミュレーション（$\Phi_2 = 0$）で得られた過渡吸光度変化をあらわす。これらは、図５－４ｄで示したものと等しい。黒の破線は、$\Phi_2 = 0.1$としてシミュレーションしたときに得られた過渡吸光度変化である。

５－８　添加分子の光分解の効果（増感爆蝕機構の検証）

これまでに得られた結果をもとに、本節では増感爆蝕における添加分子の分解および光吸収に注目して、増感爆蝕機構について議論する。５－１でも述べたように、これまでの研究より提唱されてきた２つの説（光分解説、光熱説）を検証するためには、添加分子の分解による生成ガス量と試料フィルムの吸収エネルギー量を見積ることが重要である。この見積もりは、励起波長（248 nm）での過渡吸光度と５－７でその有効性を確認したシミュレーションの結果とをあわせて解析することにより可能となる。

本実験においては、光分解説での「爆蝕誘起ガス」と考えられるＮ$_2$の生成量とＤＭの分解量は等しい（スキーム５－１参照）。シミュレーションよりε_{ket}の値として1700 M^{-1}cm^{-1}が得られているので、レーザーパルス内での吸光度減少から単位体積当りのＤＭの分解量を求めることができる。実際には、パルス終了時の過渡吸光度はフォトダイオードの信号が小さすぎて測定不可能であるため、遅

延時間25 nsでの値をかわりに用いた。また、高フルエンス時には、図５－４ｃで示されるように25 nsですでにパルスの散乱が起こっている。このような場合には、パルス途中で吸光度が最低になっている部分の値をかわりに用いた。図５－６に、ＤＭ／ＰＭＭＡ（低、薄）、ＤＭ／ＰＭＭＡ（中、薄）、ＤＭ／ＰＭＭＡ（高、薄）について、過渡吸光度測定結果の解析より得られたＤＭの分解量を、３つの記号で示した。図の３つの曲線は、シミュレーションによるものである。試料の深さ方向でのレーザー光強度の違いに起因して、ＤＭの分解量も深さ方向に分布を持つ。ここで示したＤＭの分解量はその平均の値である。ＤＭの分解量について実験的に得られた値とシミュレーションにより得られた値は、ＤＭ／ＰＭＭＡ（高、薄）での僅かなずれをのぞいてよく一致している。

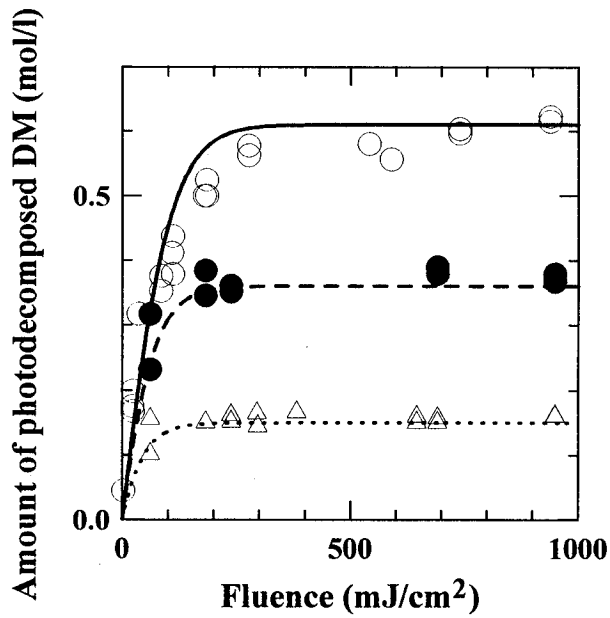


図５－６　レーザーパルス幅内におけるＤＭの単位体積当りの光分解量のフルエンス依存性。記号は過渡吸光度測定結果から計算したもの。また曲線はシミュレーションにより得られたもの。白三角と点線はＤＭ／ＰＭＭＡ（低、薄）、黒丸と破線はＤＭ／ＰＭＭＡ（中、薄）、白丸と実線はＤＭ／ＰＭＭＡ（高、薄）のデータをあらわす。

一方、試料の単位体積当りの吸収エネルギー量は、時間積分吸光度（図５－３）とシミュレーションの両方から求めることができる。ただし時間積分吸光度を用いた計算において、レーザーパルスの散乱の影響が大きくなると考えられるフルエンスのデータはのぞいた。こうして得られた結果を図５－７に示す。ここで示す吸収エネルギー量も、深さ方向での分布の平均値である。図５－７におい

てもシミュレーション曲線は、実験的に見積った値とよい一致を示している。しかし、ここで用いたシミュレーションには、レーザーパルスの散乱の寄与が含まれていない。したがって、散乱が顕著になると考えられるフルエンス（５－５参照）では、真の吸収エネルギー量はシミュレーションで得られた値より小さくなると考えられる。

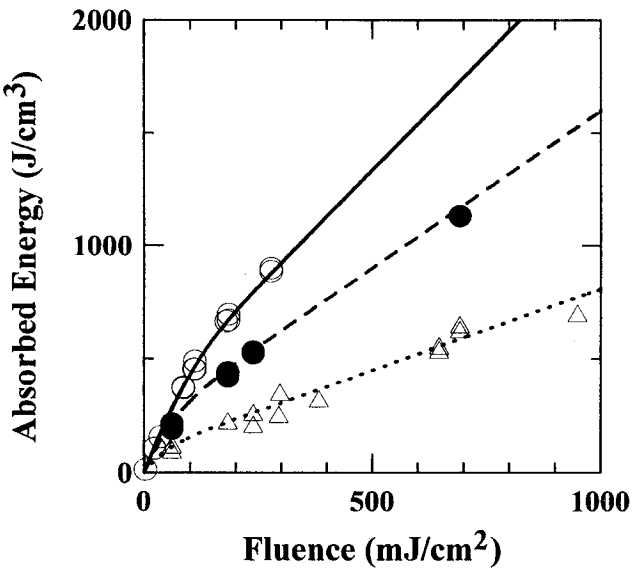


図５－７　ＤＭ添加ＰＭＭＡフィルムの吸収エネルギー量のフルエンス依存性。記号は時間積分吸光度から計算したもの。また曲線はシミュレーションにより得られたもの。白三角と点線はＤＭ／ＰＭＭＡ（低、薄）、黒丸と破線はＤＭ／ＰＭＭＡ（中、薄）、白丸と実線はＤＭ／ＰＭＭＡ（高、薄）のデータをあらわす。

増感爆蝕の機構を議論するために、特にレーザーパルス終了時にほとんどのＤＭが分解しているフルエンスに注目する。図５－６を参考にして、ＤＭ／ＰＭＭＡ（低、薄）、ＤＭ／ＰＭＭＡ（中、薄）、ＤＭ／ＰＭＭＡ（高、薄）について、それぞれ100 mJ/cm^2、100 mJ/cm^2、200 mJ/cm^{2}以上では、パルス終了時にＤＭの９０％以上が分解している。もし爆蝕増感の主過程が、添加分子の分解によるものであれば、これらのフルエンス以上で試料フィルムのエッチング深さは飽和傾向を示すと考えられる。図５－１ｂのＤＭ／ＰＭＭＡ（高、薄）の場合には、問題の200 mJ/cm^{2}までに大きな形態変化が生じており、その後フルエンスの増加にともないエッチング深さもゆっくりと増加する。このゆっくりとした増加は、先に述べた光分解説の根拠となる飽和傾向に対応しているようにみえる。しかし、

この考えは図５－１のＤＭ／ＰＭＭＡ（低、薄）、ＤＭ／ＰＭＭＡ（中、薄）のエッチング深さのフルエンス依存性を考察することにより否定される。これらのフィルムではＤＭの９０％が分解する100 mJ/cm^{2}でまったく形態変化が見られない。形態変化（スウェリング、エッチング）は、これよりも高いフルエンス領域で生じている。図５－６、７より明らかなように、このフルエンス領域では、ＤＭの分解量はほとんど増加せず、これに対し吸収エネルギー量はフルエンスの増加とともに増えてゆく。このことは試料の吸収エネルギー量が、形態変化を支配していることをあらわし、したがって光熱説を支持している［８３］。

現時点で添加分子の分解の爆蝕に対する寄与を、まったく否定することはできない。しかし、本実験結果により、添加分子の分解が爆蝕増感の主過程である可能性は否定された［８３］。

５－９　現像によるレーザー照射後の試料の評価

レーザー照射後の表面の化学的性質について知見を得るため、ＤＭ／ＰＭＭＡ（高、薄）について現像を行った。現像液には、メチルイソブチルケトンとイソプロピルアルコール（３：１）の混合液を使用し、レーザー照射後の試料を現像液に１分間浸積することで現像を行った。現像液は照射面を選択的に溶解し、その結果は図５－８に示した。図の白丸は現像前、黒丸は現像後の試料面のエッチング深さをあらわしている。図より明らかなようにスウェリングが見られるフル

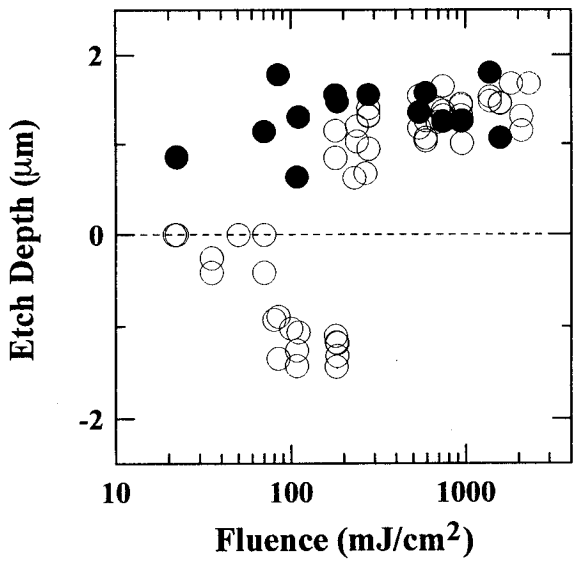


図５－８　レーザー照射後のＤＭ／ＰＭＭＡ（高、薄）に対する、メチルイソブチルケトン＋イソプロピルアルコール（３：１）１分現像の効果。白丸は現像前、黒丸は現像後のエッチング深さを示す。

エンスにおいて、現像後ほぼレーザー照射部分全体が現像液で溶解されている。また現像前は形態変化が観測されなかったフルエンス（20 mJ/cm^{2}付近のデータ）でも、やはり照射部分の溶解が見られる。同様の結果は、ＰＭＭＡニートフィルムの248 nm爆蝕でも得られている［４］。現像液に溶解される部分では、ＰＭＭＡがオリゴマーなどの低分子量化合物に分解していると考えられる。この実験から、エッチング、スウェリングの見られるフルエンスはもとより、それらのしきい値以下でもレーザー照射によるＰＭＭＡの分解が生じていることがわかる。

５－１０　膜厚の効果（その１：スウェリングの機構）

５－８の考察より、以前に提唱された添加分子の分解によるスウェリングの誘起は否定された。このスウェリングについて、さらに知見を得るためにその膜厚依存性を調べた。その結果を図５－９に示す。

図５－９ａは、ＤＭ／ＰＭＭＡ（低、薄）およびＤＭ／ＰＭＭＡ（低、厚）のエッチング深さのフルエンス依存性を示す。ここでＤＭ／ＰＭＭＡ（低、薄）のデータは、図５－１ａのものと同一である。２つのフィルムはＤＭ濃度はほぼ等しく、膜厚が大きく異なっている（表５－１参照）。700 mJ/cm^{2}以下のフルエンスでは、膜厚が大きいＤＭ／ＰＭＭＡ（低、厚）のスウェリングのしきい値（380 mJ/cm^2）が、膜厚の小さいＤＭ／ＰＭＭＡ（低、薄）の値（650 mJ/cm^2）に比べて小さくなっている点をのぞけば、ほぼ同様のフルエンス依存性を示していると言える。これに対して900 mJ/cm^{2}以上では、フルエンス依存性に大きな違いが見られる。ＤＭ／ＰＭＭＡ（低、薄）ではほぼ1 μmのエッチングが見られるのに対し、ＤＭ／ＰＭＭＡ（低、厚）では11～12 μmに達するスウェリングが見られる。同様のフルエンス依存性は、膜厚の異なる２つのＰＭＭＡニートフィルムでも見られる（図５－９ｂ）。ただしニートフィルムの場合、薄膜はスウェリングを示さず、また厚膜では700 mJ/cm^{2}付近でわずかなエッチングが見られている。ＤＭを含まないＰＭＭＡ（厚）で顕著なスウェリングが見られることから、ＤＭの光分解がスウェリング誘起の主過程である可能性は否定される。その一方で、ＰＭＭＡ（薄）でスウェリングが見られないことから、スウェリングは、試料の膜厚に大きく依存することがわかる。

図５－９ａ、ｂの2000 mJ/cm^{2}付近の結果は特に重要である。すなわちこのフルエンスで薄膜が1 μm程度エッチングされていることから、厚膜の場合も表面より同程度の厚さの層が除去されていると考えられる。一方このフルエンスで厚膜については、顕著なスウェリングが見られている。したがってスウェリングは、いま述べた1 μmの層よりは、少なくとも内部に起因することがわかる。

レーザー照射により、５－９で述べたようなＰＭＭＡの分解が充分生じ、しか

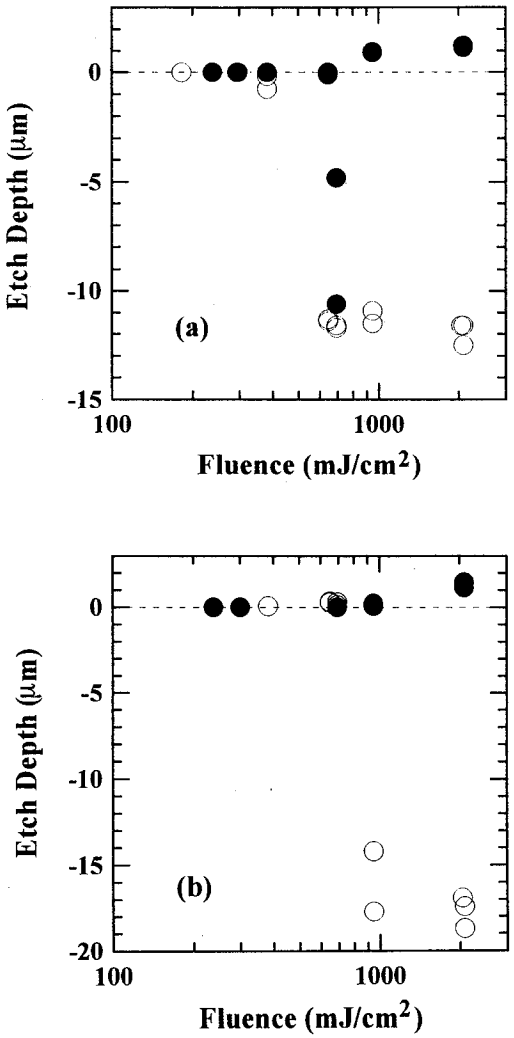


図５－９　ＤＭ添加ＰＭＭＡおよびＰＭＭＡニートフィルムのエッチング深さのフルエンス依存性に対する膜厚の効果。（ａ）黒丸と白丸はそれぞれＤＭ／ＰＭＭＡ（低、薄）、ＤＭ／ＰＭＭＡ（低、厚）のデータを示す。（ｂ）黒丸と白丸はそれぞれＰＭＭＡ（薄）、ＰＭＭＡ（厚）のデータを示す。

も分解物が充分な余剰運動エネルギーを持つ場合、分解物は表面から除去されエッチングが見られると考えられる。そしてスウェリングについては、レーザーエネルギーの吸収が充分でなく、試料の大部分で充分な分解および余剰運動エネルギーが生じていないと考えれば説明できる。すなわちもともとの試料のごく表面付近は、充分なエネルギーを吸収し分解の後に飛散するが、それより内部ではそのエネルギーが充分でないために、飛散することができずに膨張し新たな表面を形成すると考えることができる。

このようにスウェリングでは、試料の表面より奥深い部分でのレーザー光吸収による分解が重要である［８３］。したがってスウェリングは、試料の膜厚のみならずレーザー光の浸み込み深さを決定する吸収係数にも依存すると考えられる。実際に、図５－１でスウェリングの最大変位量は、試料の初期吸収係数（ＤＭの

初期濃度）が小さいほど大きく、これはレーザーの浸み込み深さの増加に対応していると考えられる。同様な吸収係数依存性は、ポルフィリンを添加したＰＭＭＡフィルムの351 nm爆蝕でも観測されている［３４］。

５－１１　膜厚の効果（その２：熱伝導の影響）

図５－９では、ＤＭの添加、非添加にかかわらず薄膜が形態変化しないフルエンスで厚膜は形態変化している。このことは爆蝕が高分子の昇温により誘起されると考えれば説明できる。石英基板上の薄膜に対して、厚膜の表面の同じ厚さの層はＰＭＭＡ基板上にあるとみなすことができる。このときＰＭＭＡに比べて石英の熱伝導度は大きいため、厚膜における仮想的な表面層に対し、石英基板上の薄膜はレーザー励起後より速く冷却するはずである。逆に厚膜の仮想表面層ではこれと比較して長く高温が保たれ、ＰＭＭＡの昇温後の爆蝕過程（熱分解等）の進行を助けるであろう。そしてその結果として、厚膜の形態変化のしきい値が下がったと考えられる。最近、石英およびＰＭＭＡ基板上に作製したビフェニル添加ＰＭＭＡフィルムにしきい値以下の248 nmパルスを照射し、その熱膨張過程を時間分解干渉画像により計測した例がある［３８］。このときＰＭＭＡ基板上の試料フィルムの膨張が、より長く持続することが観測されており、これも上で述べた熱伝導度の違いに起因すると考えられ、本実験の結果を支持する。

５－１２　光分解反応中間体による繰り返し多光子吸収

最後にＤＭを添加したＰＭＭＡにおける、過渡種の「繰り返し多光子吸収」について考察する（第３、４章参照）。５－７で詳述したシミュレーションにより、ケテンの光吸収が示唆され、またそのモル吸光係数も見積ることができた。ケテンがパルス幅内で分解しないと考え（５－７参照）、このシミュレーションを利用してＤＭの基底状態およびケテンが吸収する平均光子数を計算することは可能である。図５－１０の黒の曲線は、ＤＭ／ＰＭＭＡ（低、薄）についての900 mJ/cm^{2}以下での計算結果である。図に示したフルエンス領域で、この試料についてはレーザーパルスの散乱の寄与は無視できる（５－５参照）。図よりＤＭの基底状態は、光分解するまでに平均1.6個の光子を吸収することがわかる。一方、生成したケテンの吸収光子数はフルエンスの増加とともに増加し、900 mJ/cm^{2}でケテンは平均6.6個もの光子を吸収することがわかる。また、ＤＭ／ＰＭＭＡ（中、薄）、ＤＭ／ＰＭＭＡ（高、薄）についてもほぼ同様の吸収光子数曲線（灰色、灰白色）が得られる。一方で、同じエッチング深さが観測されるフルエンスは、ＤＭの初期濃度の増加にしたがい明らかに減少する（図５－１参照）。よってＤＭの初期濃度の増加にともない、ケテンの光吸収の形態変化への寄与は減少する。

しかし、図５－１０でも明らかなように、ＤＭの初期濃度が高い場合でも高フルエンス領域では、ケテンはＤＭの基底状態以上に光子を吸収し、爆蝕のためのエネルギー取得に寄与すると考えられる。

上記の考察に関して、ケテンがパルス幅内で分解せず多光子吸収を行うことの実験的証拠は今のところ得られていない。この点について調べるためには、ケテンが多光子吸収を行うと予測される高フルエンス時におけるパルス幅内での過渡吸収スペクトル測定を行う必要がある。しかし、本実験で用いたストリークカメラシステムによる測定では、そのような条件において250～300 nmで、モニター光よりもレーザーパルスの散乱による迷光の信号の方が大きくなり、パルス幅内での過渡吸収スペクトル測定は困難である。したがってケテンの「繰り返し多光子吸収」を実証することは今後の課題である。しかし、ＤＭ、ＰＭＭＡの光反応による最終生成物は248 nmに有意な吸収を持たない（５－６参照）ので、ケテンまたはその他の光分解反応中間体が光吸収を行っていることは明らかである。すなわちＤＭのような光分解量子収率が高い分子を添加した場合にも、芳香族分子を添加した場合同様に過渡種の光吸収が爆蝕を誘起させるために重要であると考えられる［８３］。

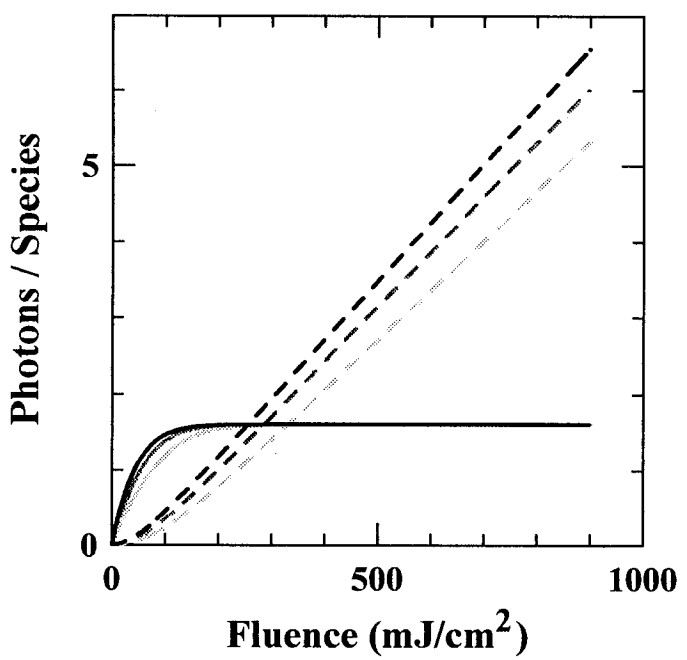


図５－１０　シミュレーションにより得られたＤＭの基底状態（実線）およびケテン（破線）の平均吸収光子数。黒、灰、灰白色の曲線はそれぞれＤＭ／ＰＭＭＡ（低、薄）、ＤＭ／ＰＭＭＡ（中、薄）、ＤＭ／ＰＭＭＡ（高、薄）の計算結果を示す。

５－１３　まとめ

本章では、増感レーザー爆蝕における添加分子の光分解の効果について述べた。添加分子として用いたＤＭは、励起レーザー波長（248 nm）における光分解量子収率が高い分子である。試料の吸収エネルギーおよび試料内に発生する低分子化合物ガス（N_2）の量を見積るために、過渡吸収スペクトル測定および励起レーザー波長における過渡吸光度測定によりＤＭの光分解過程について調べた。その結果、光吸収したＤＭが量子収率0.62で分解し、生成したケテンが光吸収を行うとするモデルが得られ、これにより励起波長での過渡吸光度測定の結果をうまく説明することができた。また、ＤＭの光吸収直後の励起状態よりケテンが生成する過程（光Wolff転移）は、ナノ秒以下の高速反応であると推測された。得られた光分解モデルより見積った吸収エネルギー量、ＤＭの分解量（N_2の発生量に等しい）とエッチング深さのフルエンス依存性を比較したところ、添加分子の光分解は増感爆蝕において重要ではないことが明らかとなり、光分解説よりも光熱説を支持する結果が得られた。また、光分解反応中間体であるケテンが「繰り返し多光子吸収」を行うことが示唆され、光分解量子収率が高いＤＭを添加した場合でも、その過渡種（光分解反応中間体）の光吸収が重要であることが示された［８３］。一方、ＤＭ添加ＰＭＭＡではスウェリングが観測されているが、このスウェリングについても添加分子の光分解の効果は少ないことが明らかとなった。ニートＰＭＭＡとの比較やエッチング深さの膜厚依存性を調べた結果、試料の膜厚や吸収係数に依存して、膜内の比較的奥の部分では、高分子の分解およびその後の余剰運動エネルギーが充分でないため、この部分が飛散しきれず膨張した結果スウェリングが観測されることが分かった。

第6章総括

本研究では、増感レーザー爆蝕の初期過程－添加分子の光吸収と生成した過渡種のダイナミクスーを各種時間分解分光法を用いて調べた。その結果、添加分子の過渡種（電子励起状態、反応中間体など）が関与する段階的多光子吸収が、形態変化を誘起するためのエネルギー取得過程として重要であることを示した。またこの多光子吸収は、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」機構で説明できることを示した。さらに高密度励起時における添加分子の光物理・光化学諸過程についても言及した。以下に、本研究で得られた結果を要約し、今後の検討事項についてまとめる。

第3章では、まず増感爆蝕の形態変化が、試料の過渡吸光度変化に依存することを示した。この依存性は、定性的にはレーザーパルスの浸み込み深さの変化と分解生成物や気泡によるレーザーパルスの散乱で説明できる。添加分子として今回選んだピレン、ビフェニルは、しきい値付近でパルス幅内に1分子当り平均10個以上の248 nm光子を吸収し、しかもその大部分が照射後も安定に存在していることが確認された。またその多光子吸収が段階的なものであることも実証した。これらの実験結果は、添加分子の過渡種による「繰り返し多光子吸収」機構で説明され、この機構の有効性をはじめて実証した。またこの「繰り返し多光子吸収」に関連して高分子自体の過渡種の光吸収への寄与についても考察した。

第4章では、高密度励起条件下におけるＰＭＭＡ中ピレンの過渡種のダイナミクスを時間分解分光法により得たデータに基づき議論した。爆蝕しきい値以下のフルエンスより、ピレンのS_1、T_1、カチオンがパルス幅内で生成することを示した。これらの過渡種の減衰過程として、S_1-S_1消失、T_1-T_1消失、カチオン－電子（アニオン）再結合などが考えられ、またこれらの減衰過程は光吸収による温度上昇に強く影響されることを指摘した。得られた過渡種の生成減衰と248 nmにおける過渡吸光度変化を比較することにより、光吸収に関与する上記過渡種以外の分子種の存在が明らかとなった。

第5章では、ＤＭ添加ＰＭＭＡの248 nm爆蝕について、エッチング深さ、ＤＭの分解量および試料の吸収エネルギー量それぞれのフルエンス依存性より、増感爆蝕において添加分子の分解は主要な過程でなく、むしろ光分解反応中間体（ケテン等）の光吸収が重要であることが明らかとなった。そして、ケテンが光分解しないと仮定した場合の「繰り返し多光子吸収」について論じた。また、形態変化の膜厚依存性から、スウェリングについての描像が得られた。すなわち、表面付近の分解生成物が飛散する一方でそれよりも内部の分解生成物が充分な余剰運

動エネルギーを持たないため、結果として内部の分解生成物は飛散し切れず膨張し新たな表面を形成すると考えられる。

以上に本研究で明らかになった点をまとめたが、これらの結果より導かれる今後の研究課題は大きく分けて２つあると考えられる。１つは高分子のレーザー爆蝕に関する課題であり、もう１つは爆蝕研究より派生した高密度励起条件下における分子の光物理・光化学に関する課題である。

まず高分子のレーザー爆蝕に関する課題としては、以下の２つの課題が考えられる。

（１）高分子の昇温およびその後の爆蝕の進行：本研究で論じた「繰り返し多光子吸収」機構によれば、高分子はパルス幅内で高速に振動励起され昇温すると考えられる。この昇温過程を確認することや、昇温した高分子内で進行する諸過程を調べることは、本研究に続く爆蝕の発展的研究として特に重要であると考えられる。たとえば、高分子の分解（結合の切断）に注目したとき、レーザー励起時の高分子の昇温過程の詳細を明らかにし、かつその際に得られる分解生成物を従来の熱分解生成物のデータと比較することで、爆蝕過程についてはもちろんのこと、過渡的高温状態での化学反応の進行についても有用な知見が得られることが期待される。

（２）ニート高分子爆蝕における発色団の過渡種の寄与：第３章でも示したように、通常ニート高分子の爆蝕では、発色団の過渡種の光吸収に対する寄与は少ないと考えられる。しかし基底状態の励起波長におけるモル吸光係数が小さい場合には、生成した過渡種が光吸収に大きく寄与する可能性がある。適当な高分子を選び、励起波長における過渡吸光度測定を行うことで、上記の点について確認可能である。また、励起波長に有意な（１光子）吸収係数を有しない高分子に対して、高いピークパワーを持つ極短レーザーパルスを照射したときの爆蝕についても、同時多光子吸収により生成した過渡種の１光子吸収を考慮して研究する必要があると考えられる。

次に、高密度励起条件下での分子の光物理・光化学に関する課題としては、次の２つが考えられる。

（１）分子の高励起状態：本研究でピレンのT_1、カチオンがS_1の光吸収により生じたピレンの高励起状態より生成することを示唆した。第４章で述べたように、S_1が248 nm光子を吸収することによりピレンのイオン化ポテンシャルよりも高いエネルギーレベルの励起状態が生成する。このような高励起状態からのイオン化を利用した分光法や質量分析法が盛んに用いられているが、本研究の場合も含めて、イオン化そのものの機構は明らかでない。これは、そのような高エネルギ

ーレベルでは、状態密度が非常に大きくそれらの相互作用の結果としての「高励起状態」の性質があまりよく分かっていないからである。現在比較的低いエネルギー状態（基底状態、S_1、T_1など）の性質についてはかなり明らかとなっており、その一方で、研究が困難であることは予想されるものの、ピレンを含めた分子の高励起状態の研究は、興味深い課題と考えられる。

（２）未検出の光吸収種：ピレンの分光学的に優れた特質を生かして、過渡種の生成減衰挙動を明らかにし、励起波長での過渡吸光度変化と比較した結果、今回用いた時間分解分光法で検出されない分子種が光吸収に関与することが明らかとなった。この未検出の分子種は、光吸収とそれに続く速い緩和過程により生成することが示唆されている。この未検出の分子種を含めた高密度励起条件下での分子の光吸収過程の研究も、今後の光物理・光化学研究の１つの課題と考えられる。

参考文献

[1] 「レーザーの科学（人工の光が生む可能性）」　沓名宗春　著、日本放送出版協会　(1993).

[2] R. Srinivasan and V. Mayne-Banton, Appl. Phys. Lett., **41** (1982) 576.

[3] R. Srinivasan and W. J. Leigh, J. Am. Chem. Soc., **104** (1982) 6784.

[4] R. Srinivasan, B. Braren, and K. G. Casey, J. Appl. Phys., **68** (1990) 1842.

[5] R. Srinivasan, Appl. Phys. A, **56** (1993) 417.

[6] H. Fukumura, E. Takahashi, and H. Masuhara, J. Phys. Chem., (in press).

[7] 村原正隆、河村良行、豊田浩一、難波　進、レーザー科学研究、(1982) 151.

[8] (a) 河村良行、豊田浩一、難波　進、レーザー研究、**8** (1981) 941. (b) Y. Kawamura, K. Toyoda, and S. Namba, Appl. Phys. Lett., **40** (1982) 374. (c) Y. Kawamura, K. Toyoda, and S. Namba, J. Appl. Phys., **53** (1982) 6489.

[9] T. J. Chuang, H. Hiraoka, and A. Mödl, Appl. Phys. A, **45** (1988) 277.

[10] R. Srinivasan and B. Braren, Chem. Rev., **89** (1989) 1303.

[11] 「大学院　物理化学（中）」　妹尾学、広田襄、田隅三生、岩澤康裕　編、講談社サイエンティフィク　(1992).

[12] N. Nakashima and K. Yoshihara, J. Phys. Chem., **93** (1989) 7763.

[13] G. M. Davis, M. C. Gower, C. Fotakis, T. Efthimiopoulos, and P. Argyrakis, Appl. Phys. A, **36** (1985) 27.

[14] R. Srinivasan, Science, **234** (1986) 559.

[15] R. Srinivasan, B. Braren, D. E. Seeger, and R. W. Dreyfus, Macromolecules, **19** (1986) 916.

[16] R. Srinivasan, Phys. Rev. Lett., **60** (1988) 381.

[17] J. E. Andrew, P. E. Dyer, D. Forster, and P. H. Key, **43** (1983) 717.

[18] G. Koren and J. T. C. Yeh, J. Appl. Phys., **56** (1984) 2120.

[19] J. H. Brannon, J. R. Lankard, A. I. Baise, F. Burns, and J. Kaufman, J. Appl. Phys., **58** (1985) 2036.

[20] D. Dijkkamp, A. S. Gozdz, T. Venkatesan, and X. D. Wu, Phys. Rev. Lett., **58** (1987) 2142.

[21] T. Venkatesan, A. S. Gozdz, X. D. Wu, and D. Dijkkamp, Phys. Rev. Lett., **60** (1988) 382.

[22] P. E. Dyer, G. A. Oldershaw, and J. Sidhu, J. Phys. Chem., **95** (1991) 10004.

[23] (a) R. Srinivasan and B. Braren, Appl. Phys. Lett., **53** (1988) 1233. (b) R. Srinivasan and B. Braren, J. Appl. Phys., **68** (1990) 1837.

[24] P. E. Dyer and R. Srinivasan, Appl. Phys. Lett., **48** (1986) 445.

[25] (a) P. E. Dyer and J. Sidhu, J. Appl. Phys., **57** (1985) 1420. (b) G. Gorodetsky, T. G. Kazyaka, R. L. Melcher, and R. Srinivasan, Appl. Phys. Lett., **46** (1985) 828.

[26] R. Srinivasan, B. Braren, and R. W. Dreyfus, J. Appl. Phys., **61** (1987) 372.

[27] G. Koren, Appl. Phys. Lett., **50** (1987) 1030.

[28] G. Koren, Appl. Phys. B, **46** (1988) 147.

[29] R. Sauerbrey and G. H. Pettit, Appl. Phys. Lett., **55** (1989) 421.

[30] G. H. Pettit and R. Sauerbrey, Appl. Phys. Lett., **58** (1991) 793.

[31] Th. Lippert, J. Stebani, J. Ihlemann, O. Nuyken, and A. Wokaun, J. Phys. Chem., **97** (1993) 12296.

[32] (a) H. Masuhara, H. Hiraoka, and K. Domen, Macromolecules, **20** (1987) 450. (b) H. Masuhara, H. Hiraoka, and E. E. Martinero, Chem. Phys. Lett., **135** (1987) 103. (c) H. Hiraoka, T. J. Chuang, and H. Masuhara, J. Vac. Sci. Technol. B, **6** (1988) 463.

[33] H. Masuhara and H. Fukumura, Polymer News, **17** (1991) 5.

[34] H. Fukumura, N. Mibuka, S. Eura, and H. Masuhara, Appl. Phys. A, **53** (1991) 255.

[35] S. Chen, I.-Y. S. Lee, W. A. Tolbert, X. Wen, and D. D. Dlott, J. Phys. Chem., **96** (1992) 7178.

[36] I.-Y. S. Lee, X. Wen, W. A. Tolbert, D. D. Dlott, M. Doxtader, and D. R. Arnold, J. Appl. Phys., **72** (1992) 2440.

[37] B. R. Arnold and J. C. Scaiano, Macromolecules, **25** (1992) 1582.

[38] (a) H. Furutani, H. Fukumura, and H. Masuhara, Abstracts of *The 6th Symposium on Unconventional Photoactive Solids*, Leuven (1993) 124. (b) H. Fukumura, H. Furutani, and H. Masuhara, Abstracts of *PME Symposium*, Kawasaki (1993) 30. (c) H. Furutani, H. Fukumura, and H. Masuhara, Appl. Phys. Lett., (in press).

[39] H. Fukumura, N. Mibuka, S. Eura, H. Masuhara, and N. Nishi, J. Phys. Chem., **97** (1993) 13761.

[40] X. Wen, D. E. Hare, and D. D. Dlott, Appl. Phys. Lett., **64** (1994) 184.

[41] H. Fukumura and H. Masuhara, Chem. Phys. Lett., **221** (1994) 373.

[42] R. Srinivasan, B. Braren, R. W. Dreyfus, L. Hadel, and D. E. Seeger, J. Opt. Soc. Am. B, **3** (1986) 785.

[43] R. Srinivasan and B. Braren, Appl. Phys. A, **45** (1988) 289.

[44] M. Bolle, K. Luther, J. Troe, J. Ihlemann, and H. Gerhardt, Appl. Surf. Sci., **46** (1990) 279.

[45] Th. Lippert, A. Wokaun, J. Stebani, O. Nuyken, and J. Ihlemann, Angew. Makromol. Chem., **213** (1993) 127.

[46] H. Fukumura, K. Hamano, and H. Masuhara, Chem. Lett., (1993) 245.

[47] H. Masuhara, S. Eura, H. Fukumura, and A. Itaya, Chem. Phys. Lett., **156** (1989) 446.

[48] H. Fukumura, K. Hamano, S. Eura, H. Masuhara, H. Ito, T. Sakakibara, and M. Matsuda, Chem. Phys. Lett., **194** (1992) 203.

[49] M. A. Winnik, F. Wang, T. Nivaggioli, Z. Hruska, H. Fukumura, and H. Masuhara, J. Am. Chem. Soc., **113** (1991) 9702.

[50] H. Fujiwara, T. Hayashi, H. Fukumura, and H. Masuhara, Appl. Phys. Lett, **64** (1994) 2451.

[51] H. Fujiwara, H. Fukumura, and H. Masuhara, J. Phys. Chem., (submitted).

[52] 福本英樹、卒業論文、大阪大学　(1993).

[53] T. F. Deutsch and M. W. Geis, J. Appl. Phys., **54** (1983) 7201.

[54] J. Brandrup and E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, 3rd Ed., Jhon Wiley & Sons (1989) Chapter V.

[55] S. H. Pine, J. B. Hendrickson, D. J. Cram, and G. S. Hammond, *Organic Chemistry*, 4th Ed., McGraw-Hill (1981) 85.

[56] 林　隆志、修士論文、大阪大学　(1994).

[57] R. Srinivasan, E. Sutcliffe, and B. Braren, Appl. Phys. Lett., **51** (1987) 1285.

[58] 福本英樹、藤原久志、福村裕史、増原　宏、光化学討論会要旨集、札幌 (1993) 109.

[59] D. C. Astholz, L. Brouwer, and J. Troe, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **85** (1981) 559.

[60] (a) B. Stevens and E. Hutton, Mol. Phys., **3** (1960) 71. (b) N. A. Borisevich and V. V. Gruzinskii, Dokl. Akad. Nauk Belorussk. SSR,　**7** (1963) 309. (c) K. F. Freed and A. Nitzan, J. Chem. Phys., **73** (1980) 4765. (d) C. S. Parmenter, Faraday Discuss. Chem. Soc., **75** (1983) 7. (e) R. E. Smalley, Ann. Rev. Phys. Chem., **34** (1983) 129. (f) K. Shan, Y. J. Yan, and S. Mukamel, J. Chem. Phys., **87** (1987) 2021.

[61] H. Schomburg, Ph.D. Thesis, Göttingen (1975).

[62] (a) Y. Nakato, N. Yamamoto, and H. Tsubomura, Chem. Phys. Lett., **2** (1968) 57. (b) M.F.M. Post, J. Langelaar, and J.D.W. van Voorst, Chem. Phys. Lett., **10** (1971) 468.

[63] R. Bensasson and E. J. Land, Trans. Faraday Soc., **67** (1971) 1904.

[64] H. Miyasaka, H. Masuhara, and N. Mataga, J. Phys. Chem., **94** (1990) 3577.

[65] (a) A. Tsuchida, M. Nakano, M. Yoshida, M. Yamamoto, and Y. Wada., Polm. Bull. **20** (1988) 297. (b) M. Yamamoto, A. Tsuchida, and M. Nakano, MRS Int. Meeting Adv. Mater., **12** (1989) 243. (c) A. Tsuchida, M. Nakano, and M. Yamamoto, In *polymers for*

Microelectronics, Y. Tabata, I. Mita, S. Nogami, K. Horie, and S. Tagawa Eds., Kodansha (1990) 541.

[66] N. Mataga, H. Obashi, and T. Okada, Chem. Phys. Lett., **1** (1967) 133.

[67] N. A. Tolstoi and A. P. Abramov, Soviet Phys. Solid State, **9** (1967) 255.

[68] N. Nakashima, Y. Kume, and N. Mataga, J. Phys. Chem., **79** (1975) 1788.

[69] (a) A. Bergman, M. Levine, and J. Jortner, Phys. Rev. Lett., **18** (1967) 593. (b) H. Masuhara and N. Mataga, Chem. Phys. Lett., **7** (1970) 417.

[70] (a) 「増感剤」　徳丸克巳、大河原信　編、講談社サイエンティフィク (1987). (b) I. Carmichel and G. L. Hug, J. Phys. Chem. Ref. Data, **15** (1986) 1.

[71] J. K. Thomas, K. Johnson, T. Klippert, and R. Lowers, J. Chem. Phys., **48** (1968) 1608.

[72] F. S. Dainton, M. B. Ledger, R. May, and G. A. Salmon, J. Phys. Chem., **77** (1973) 45.

[73] S. Tagawa, M. Washio, Y. Tabata, and H. Kobayashi, Radiat. Phys. Chem., **19** (1982) 277.

[74] C. D. Jonah and M. C. Sauer Jr., Chem. Phys. Lett., **90** (1982) 402.

[75] H. Masuhara, J. A. Tanaka, N. Mataga, M. Sisido, S. Egusa, and Y. Imanishi, J. Phys. Chem., **90** (1986) 2791.

[76] G. S. Beddard and G. Porter, Biochim. Biophys. Acta, **462** (1977) 63.

[77] G. Klein, R. Voltz, and M. Schott, Chem. Phys. Lett., **16** (1972) 340.

[78] F. E. El-Sayed, J. R. MacCallum, P. J. Pomery, and T. M. Shepherd, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, **75** (1979) 79.

[79] Y. Taniguchi, Y. Nishina, and N. Mataga, Bull. Chem. Soc. Japan, **45** (1972) 2923.

[80] M. J. Meot-Ner, J. Phys. Chem., **84** (1980) 2716.

[81] B. K. Janousek and J. I. Brauman, In *Gas Phase Ion Chemistry*, Vol. 2, M. T. Bower Ed., Academic (1979) Chapter 10.

[82] J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, Jhon Wiley & Sons (1970).

[83] H. Fujiwara, Y. Nakajima, H. Fukumura, and H. Masuhara, J. Phys. Chem., (submitted).

[84] J. Andraos, Y. Chiang, C.-G. Huang, A. J. Kresge, and J. C. Scaiano, J. Am. Chem. Soc., **115** (1993) 10605.

[85] K.-P. Zeller, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1975) 317.

[86] S. L. Kammula, H. L. Tracer, P. B. Shevlin, and M. Jones Jr., J. Org. Chem., **42** (1977) 2931.

[87] T. Shibata, K. Koseki, T. Yamaoka, M. Yoshizawa, H. Uchiki, and T. Kobayashi, J.

Phys. Chem., **92** (1988) 6269.

[88] K. Tanigaki and T. W. Ebbesen, J. Phys. Chem., **93** (1989) 4531.

[89] M. Barra, T. A. Fisher, G. J. Cernigliaro, R. Sinta, and J. C. Scaiano, J. Am. Chem. Soc., **114** (1992) 2630.

発表論文リスト

以下の発表論文１、２、３は、それぞれ参考文献の５０、５１、８３にあたる。

1. "Each dopant can absorb more than ten photons: Transient absorbance measurement at excitation laser wavelength in polymer ablation"
H. Fujiwara, T. Hayashi, H. Fukumura, and H. Masuhara
Appl. Phys. Lett., **64** (1994) 2451.

2. "Laser ablation of a pyrene-doped poly(methyl methacrylate) film: Dynamics of pyrene transient species by spectroscopic measurements"
H. Fujiwara, H. Fukumura, and H. Masuhara
J. Phys. Chem., (submitted).

3. "Laser ablation dynamics of a poly(methyl methacrylate) film doped with 5-diazo Meldrum's acid"
H. Fujiwara, Y. Nakajima, H. Fukumura, and H. Masuhara
J. Phys. Chem., (submitted).

謝辞

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり、終始懇切丁寧に御指導頂きました大阪大学工学部増原宏教授に謹んで感謝の意を表します。また本論文を細部に至るまで御校閲頂き、有益な御助言を頂きました大阪大学工学部興地斐男教授、同大学産業科学研究所岩崎裕教授、ならびに同大学工学部福村裕史講師に心より御礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり、有益な御助言ならびに多大な御助力を頂き、とくに私の大阪大学大学院工学研究科への転入学に関して御尽力頂きました京都工芸繊維大学繊維学部板谷明教授に心より御礼申し上げます。

エキシマーレーザーを使用させて頂きました日電アネルバ（株）、表面粗さ計の使用に関して種々の便宜をはかって頂きました大阪大学レーザー核融合研究センター高木勝研究員、高分子表面レーザー化学反応測定装置による予備実験において御助力頂きました日本原子力研究所高崎研究所大阪支所河西俊一主任研究員に心より感謝致します。

本研究における実験結果の考察に関して有益な御助言を頂きました大阪大学産業科学研究所田川精一教授、京都工芸繊維大学繊維学部宮坂博助教授、京都大学工学部土田亮助手、トロント大学化学科Mitchell A. Winnik教授に深く感謝致します。

本論文作成に関して数々の御配慮を頂きました広島市立大学情報科学部石渡孝教授に深く感謝致します。

本研究の遂行にあたり日々有益な御助言を頂きました大阪大学工学部笹木敬司助手、朝日剛助手に深く感謝致します。また本研究の遂行に多くの御協力を頂いた林隆志氏（現　神戸製鋼）、福本英樹氏、中島芳紀氏（現　キヤノン）はじめ大阪大学工学部応用物理学科増原研究室の皆様に心から感謝致します。皆様の温かい御支援なしに本研究は成立しえませんでした。

そして最後に、時にバッカスの恩恵を受けながら、研究その他のことについて語り励まし合った同期生である深澤憲正氏（現　川村理化学研究所）に心より感謝致します。