

Title	Nanometer Dynamics of Laser-induced Expansion/Contraction and Ablation of Urethane-urea Copolymer Film
Author(s)	多田, 拓司
Citation	大阪大学, 2004, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/45874">https://hdl.handle.net/11094/45874</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏 名	多 田 拓 司
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 9 0 2 7 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 16 年 9 月 30 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	Nanometer Dynamics of Laser-induced Expansion/Contraction and Ablation of Urethane-urea Copolymer Film (ウレタン-ウレア共重合ポリマーフィルムのレーザー誘起膨張・収縮とアブレーションのナノメートルダイナミクス)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 増 原 宏  (副査) 教 授 岩 崎 裕      教 授 谷 田 純      助 教 授 朝 日 剛 助 教 授 影 島 賢 巳      助 教 授 菅 誠 一 郎

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文では、ポリマーフィルムの高強度短パルスレーザー誘起形態変化の機構の実験的解明を行った。試料として光化学過程が深く研究されているアゾベンゼン発色団を側鎖に有するウレタン-ウレア共重合ポリマーフィルムに注目して研究を行った。光源としてナノ秒エキシマーレーザー、波長可変ナノ秒レーザーシステムを用い、励起レーザー波長の違いと形態変化の関係を調べた。ナノ秒パルスレーザーで誘起される形態変化をナノ秒干渉画像計測法により 10 ns の時間分解能、20 nm の空間分解能で調べるとともに、形態変化が誘起される条件下のアゾベンゼン発色団の光化学過程をフェムト秒、ナノ秒時間分解吸収分光測定法により直接的に明らかにした。これらの結果を合わせ、比較することにより、レーザー誘起形態変化の機構を考察した。

第 1 章では、本研究の背景、目的、意義を述べた。

第 2 章では、本研究で用いた実験手法についてまとめた。

第 3 章では、形態変化が誘起される高強度励起条件下において時間分解吸収分光法によりアゾベンゼン発色団の光化学過程を明らかにした。ナノ秒パルスレーザー励起の場合には、レーザー光照射中にアゾベンゼン発色団の光異性化反応が誘起されること、また一つの発色団が励起レーザーパルス幅のタイムスケールで数個の光子を吸収していることを示した。これは、光異性化反応により生成したシス体が光子を吸収することを示唆しており、これらの結果からトランス-シストランスの繰り返し光異性化反応や、トランス体またはシス体による繰り返し多光子吸収により光子エネルギーが効率よく熱に変換されると考察した。

第 4 章では、励起光強度がレーザーアブレーション閾値以下のときに誘起される、試料フィルム表面のナノメートルオーダーの膨張とその収縮ダイナミクスについてまとめた。最大膨張量の励起波長依存性や励起光強度依存性から、試料フィルム表面の膨張を高速熱膨張とガラス-ゴム相転移の観点から説明することに成功した。さらに、膨張量の減衰ダイナミクスは光エネルギーを吸収した試料フィルム表面層からフィルム内部への熱拡散と、フィルムから石英基板への熱散逸による試料フィルムの温度低下過程を反映していることを明らかにした。

第 5 章では、励起光強度がレーザーアブレーション閾値以上のときに誘起される形態変化についてまとめた。励起

波長が短くなるにつれて、レーザー光照射中に生成したシス体の光分解によりレーザーアブレーションの機構が光熱過程から光化学過程にシフトしたと考察した。

第6章では本研究を総括し、今後の展望について述べた。

### 論文審査の結果の要旨

高強度短パルスレーザーと物質の相互作用の結果誘起される微小な形態変化現象は、ナノメートルオーダーの半導体パターニングや微細加工や製膜などの基本的プロセスをなしており、動的計測法によるその機構解明は極めて重要な研究課題となっている。本論文は、光化学過程がよく調べられているアゾベンゼン発色団を側鎖に有するウレタン-ウレア共重合ポリマーフィルムを試料として取り上げている。ナノ秒干渉画像計測を行うことにより10 nsの時間分解能でナノメートルオーダーの形態変化を観測するとともに、形態変化が誘起されている条件下において時間分解吸収分光測定を行うことにより、アゾベンゼン発色団の光化学過程を明らかにしている。さらに励起波長を変えることにより、形態変化ダイナミクスを励起光のしみ込み深さや光子エネルギーの関数としても調べた結果を合わせ考察し、その機構を明らかにしたものである。主な成果を以下にまとめる。

(1)ナノ秒パルスレーザー誘起膨張・収縮ダイナミクスの機構を、アゾベンゼン発色団の光異性化反応、それに伴う励起光のしみ込み深さの変化、試料フィルムのガラス-ゴム相転移を含む熱膨張の各観点から深く考察している。レーザー加熱により試料フィルム表面は約30 nsでガラス状態からゴム状態に相転移し、100 nm程度熱膨張していること示している。さらにこのナノメートルオーダーの熱膨張が、アゾベンゼンのシス体とトランス体が励起レーザーパルス幅内で繰り返し多光子吸収することによる光熱変換によりもたらされることを示している。また試料フィルムの膨張・収縮ダイナミクスから試料フィルム表面層のナノ秒温度上昇・冷却過程に関する知見を求めている。

(2)パルスレーザー強度をさらに高くすると誘起されるレーザーアブレーションの機構を、アゾベンゼン発色団の光異性化反応・光分解反応や噴出物の飛散ダイナミクスから明らかにしている。その結果、励起光の波長が可視域の場合には、励起波長が短くなるにつれてレーザー光照射中に生成したシス体が光分解することを示し、それにともないレーザーアブレーションの機構が光熱過程から光化学過程にシフトするという励起波長依存メカニズムを提案している。

以上のように本論文では、高強度短パルスレーザー照射によって誘起される高分子フィルムの電子励起からナノメートルオーダーの形態変化に至る時間発展を観測し、レーザー誘起形態変化現象の機構解明を行っている。本論文で得られた知見は応用物理学、特に高分子の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。