

Title	レーザー爆蝕の分子機構
Author(s)	藤原, 久志; 福村, 裕史; 増原, 宏
Citation	大阪大学低温センターだより. 1993, 81, p. 13-16
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/9894
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

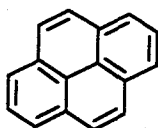
Osaka University

レーザー爆蝕の分子機構

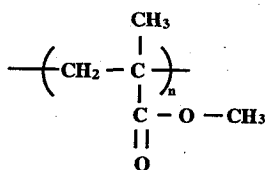
工学部 藤原久志・福村裕史・増原 宏 (吹田4655)

1. はじめに

高分子表面にしきい値以上の強度を持つレーザーパルス照射すると、衝撃音と共に分解物が飛散し穴があく。この現象をレーザー爆蝕 (Laser Ablation) といい、現象過程を必要としない非接触の表面加工法として広く応用が検討され、その機構についても興味を持たれるようになった。我々は、光化学的性質 (励起状態や中間体のエネルギー準位、吸収スペクトル、寿命等) が既知の低分子化合物をドープした高分子フィルムを試料として選び、時間分解分光測定等により爆蝕機構の分子論的解明をめざしてきた。本稿では、ピレン (Py) を 2 wt% ドープしたポリメタクリル酸メチル (PMMA) フィルム (Py/PMMA) に KrF エキシマーレーザー (波長 248nm、パルス幅 30ns) を照射した場合を例にとり^{1,2)}、各種測定法から得られる情報について述べ、それをもとに我々が考えている爆蝕機構のモデルを紹介する³⁾。



Py



PMMA

2. ピレンをドープした高分子フィルムのレーザー爆蝕

ピレンは有機分子の中で最も蛍光寿命が長く、また蛍光スペクトルの振動構造はマイクロ極性のプローブとなる。さらに励起状態、イオン状態、ラジカル状態の分光学的性質もよく知られている。従ってこの分子をドープしたフィルムのレーザー爆蝕過程の研究は分子機構の解明に極めて有効と考え、その研究に取り組んできた。

2-1. 吸光度の励起光強度依存性

レーザー爆蝕を起こす強い励起光を照射した場合、基底状態の分子のみでなく生成した様々な過渡種も光吸収に関与する為、系の吸光度が変化すると予想される。我々はこの吸光度変化が機構解析に重要と考え、励起レーザーパルスの試料透過後の強度を

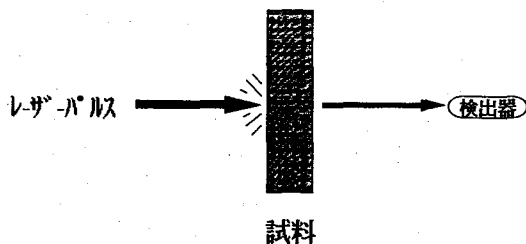


図1 レーザーパルスによる吸光度測定の様式図

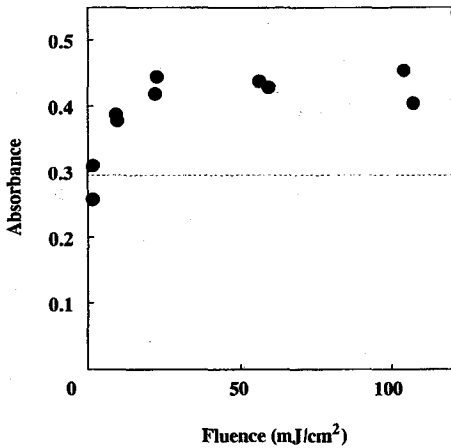


図2 Py/PMMAの吸光度の励起光強度依存性
点線は、定常光により測定した吸光度を示す。

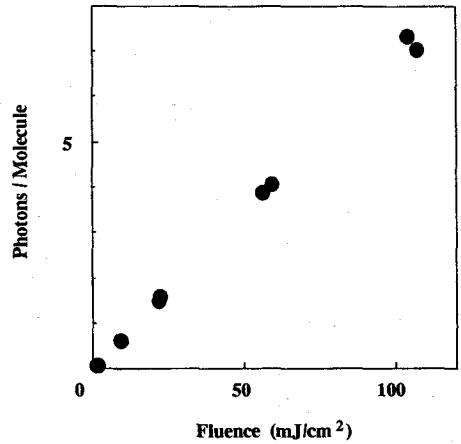


図3 Py 1分子当りに吸収される光子数の励起光強度依存性

測定する事により (図1参照)、吸光度の励起光強度依存性を調べた (図2)。なお、Py/PMMAの爆蝕しきい値は、 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 程度である。図を見ると、爆蝕しきい値よりもかなり低い励起光強度で飽和傾向を示すものの、励起光強度が増加するにつれて系の吸光度が増加している。これは、光吸収により生じたピレンの過渡種が基底状態に比べて効率良くレーザーパルスを受取る為と結論される。また図3は、図2のデータから計算したピレン1分子当りが吸収する248nmの光子の数である。爆蝕しきい値の $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ では、ピレン1分子当り平均7個もの光子を受取していることが分かる。

2-2. 過渡吸収スペクトル

レーザー爆蝕時に系に生じるピレンの過渡種を直接測定し同定する上で、過渡吸収測定は極めて有効である。図4はその一例である。なお、図中に示した各時間は、試料面に到達するレーザーパルスの強度が最大になる時間を0 nsとして示してある。-20~0 nsのスペクトルでは、最低励起一重項状態 (S_1 状態)、最低励起三重項状態 (T₁状態)、及びカチオン (Py^+) の吸収が重なって見られている。従って、これら3つの過渡種が光吸収に関与すると考えられる。次にこれらの過渡種が減衰した10~30 nsでは、短波長ほど吸収が強く長波長側へすそを引くスペクトルが見られる。これは分解物等によりモニター光が散乱された為^{4,5)}と考えられ、この時間で既に爆蝕が始まっている事を示す。

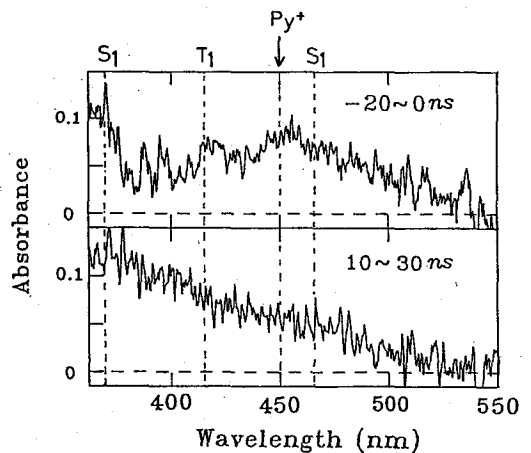


図4 Py/PMMAの過渡吸収スペクトル (励起光強度: $400\text{mJ}/\text{cm}^2$)。図中の点線は各過渡種の吸収のピーク位置を示す。

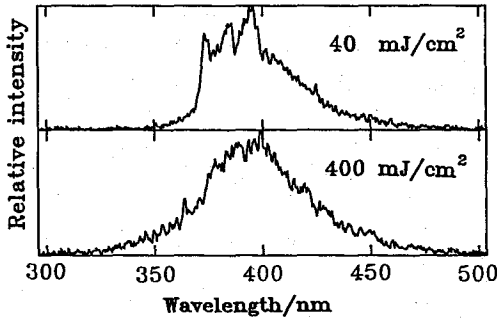


図5 Py/PMMAの時間分解発光スペクトル
(時間：-10~10ns)

エネルギーを放出し速やかに緩和する為に、最低振動単位からの蛍光のみが観測される。しかし、熱浴であるマトリックス高分子自体が高温になっている場合、高振動単位に分布する励起状態ドープ分子の比率が増加する為に、高振動単位からの蛍光が重なって観測されるようになると考えられる。

2-4. 爆蝕機構のモデル

以上の実験結果から、生成した過渡種が光吸収に関与し、かつ一個のドープ分子が複数個の光子を吸収する様な爆蝕機構のモデルを考えなくてはならない。図6のモデルはこうした要請から我々が提案するものである。図中のGは基底状態のドープ

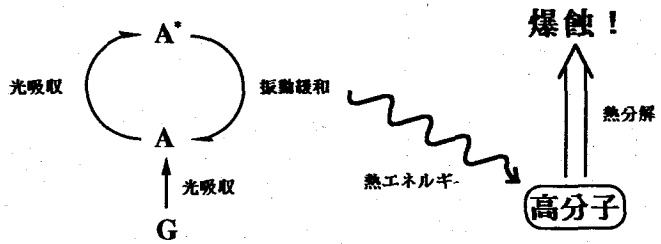


図6 爆蝕機構のモデル

分子（ここではピレン）を示す。Aは光吸収により生ずるドープ分子の過渡種を表し、Py/PMMAの場合にはS₁状態、T₁状態、及びPy⁺がAに相当する。A*は光吸収により生じるAの励起状態を表す。A*が振動緩和により失活する際に、マトリックス高分子に熱エネルギーが与えられる。レーザー爆蝕時には、励起パルス幅内でこの過程が複数回繰り返され、マトリックス高分子が高温になり（2-3参照）、最終的には熱的に高分子鎖が切断され爆蝕に至るものと考えている。このモデルでは、ドープ分子の過渡種をいわば光熱変換ポンプと見なしている。ちなみに図2のデータから爆蝕しきい値の100mJ/cm²における表面近傍（~0.1μm）の温度を近似計算すると、約200℃という値が得られる。この程度の温度でPMMAはモノマー単位まで熱分解することが知られており⁷⁾、上述の爆蝕機構モデルを支持している。

3. おわりに

本稿では、Py/PMMAの爆蝕のみに話題を絞って議論を進めてきた。しかし、2-4で示した爆蝕機構のモデルは、広く一般のドープ系高分子についても成り立つことが明らかに成りつつある⁸⁾。この時、光吸収に関与する過渡種（図6のA）の種類や吸光度の励起光強度依存性は、個々のドープ分子に

2-3. 時間分解発光スペクトル

図5は、時間分解発光スペクトルの励起光強度依存性の一例である。どちらの励起光強度の場合にもピレンの蛍光が観測されているが、400mJ/cm²のスペクトルはブロードになっている。こうした蛍光のブロード化は、ドープ分子及びマトリックス高分子が共に極めて高温になった為に、ホットバンドが生じていると考えれば説明できる⁶⁾。通常、光励起されたドープ分子は、熱浴であるマトリックス高分子にその振動余剰

よって異なる。また、通常の高分子の爆蝕についてもいわゆる発色団基（例えばポリスチレンではフェニル基）をドーブ分子と等価に見なす事によって、本モデルで説明できる可能性がある。以上のような見地に立ってさらに実験を進め、本稿で示した爆蝕機構のモデルを様々な場合について立証し、その一般性を確認する事が我々の今後の課題の一つである。

参考文献

- 1) 藤原、福村、増原 光化学討論会 IA301 (東京 1992)
- 2) 藤原、福村、増原 固体・表面光化学討論会 118 (浜松 1992)
- 3) 福村、増原 分子構造総合討論会 2B13 (京都 1992)
- 4) 高橋、福村、増原 光化学討論会 IA101 (京都 1990)
- 5) 高橋、福村、増原 第40回高分子学会年次大会 III-19-g05 (京都 1991)
- 6) H. Fukumura, K. Hamano, S. Eura, H. Masuhara, H. Ito, T. Sakakibara, and M. Matsuda, Chem. Phys. Lett. **194**, 203 (1992)
- 7) J. Brandrup and E. H. Immergut, Polymer Handbook, 3rd ed. (Wiley, New York 1989)
- 8) H. Fukumura, N. Mibuka, S. Eura, and H. Masuhara, Appl. Phys. A, **53**, 255 (1991)