

ホットドメイン形成による高分子のレーザー爆蝕



研究ノート

福村 裕史*

Laser Ablation of Polymeric Materials Due to Hot Domain Formation

Key Words : Laser ablation, Polymer, Dynamics, Sensitizer

1. ま え が き

固体表面に強いパルスレーザーを集光すると、破裂音と共に表面のエッチングが起る。この現象は爆蝕（アブレーション）として知られており、レーザーによる材料加工法として応用されはじめた。高分子の場合、用いるレーザー光の波長、強度、パルス幅、繰り返し周波数、雰囲気ガス、高分子の種類等の要因により、エッチングされた表面の形態、付着物の量などが変化する。このため加工技術として確立するためには、爆蝕のメカニズムを良く理解する必要がある。また、レーザー光照射が高分子固体の形態変化をもたらす現象自体が、光物理・光化学の多くの問題をはらんでおり興味深い研究テーマである。

我々の研究グループは種々の時間分解測定法を用いて、爆蝕時における高分子の表面形態と高分子内部に含まれる芳香族分子の電子状態を調べてきた^{1,2)}。芳香族分子はレーザー光を吸収し高分子の爆蝕を引き起こすので、一種の増感剤と考えることができる³⁾。この場合、光励起状態のエネルギー準位、発光および吸収スペクトル、失活速度等が良く調べられている芳香族分子を用いることにより、爆蝕過程における

電子励起状態の役割を知ることができる。ここでは、時間分解測定により得られた結果に基づいて増感爆蝕のメカニズムについて解説する。

2. 時間分解形態観察

光照射によってエッチングが起る時間スケールを調べるため、撮像用のモニター光としてレーザー励起蛍光を用い爆蝕過程の観察を行った⁴⁾。時間分解能はモニター光の時間幅で決まり、30 ns 以下である。空間分解能は10 μm 程度であるので、エッチングが起るようすを直接観測するのは困難であるが、分解生成物の飛散の様子を捉えることができる。一例として、ビフェニルを増感剤として用いたPMMAの爆蝕時の様子を図1に示す。このように、高分子表面からの飛散物が撮像可能であるので、高分子マトリックスが完全に分解せず、 μm オーダーの粒子として飛び出しているものと考えられる。この照

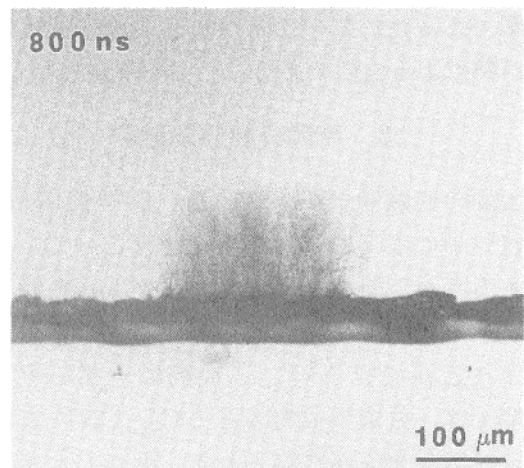
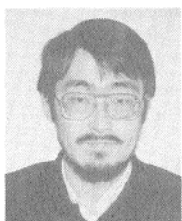


図1 高分子表面の爆蝕時におけるナノ秒時間分解画像



*Hiroshi FUKUMURA
1953年3月15日生
1983年東北大学大学院・理学研究
科博士課程卒業
現在、大阪大学工学部応用物理学
科、講師、理学博士、光化学・光
物理
TEL 06-877-5111 (内線 4655)

射光強度においては、表面の変化は励起後 50 ns 程度から顕著となり、10 μ s 後まで物質の飛散は続く。このような表面変化の時間遅れは、表面における熱反応過程を示唆している。

空間分解能をさらに高めるため、光干渉画像をナノ秒の時間分解能で撮像する新しい計測法を開発した⁵⁾。干渉計の光源には Nd³⁺:YAG レーザーの 2 倍波 (532 nm) を用いており、時間分解能は 10 ns 以下である。表面に垂直方向の変位を数 10 nm オーダーの分解能で調べることができる。この手法を用いることによって、レーザー爆蝕のしきい値以下でも、高分子表面が過渡的に膨張し、収縮して再びもとの表面に戻る様子が初めて観測された。

表面膨張の起こりは始める時間は、レーザー光強度に依存して早くなる。しきい値を越えている場合には、50 ns 後付近に干渉縞が見られなくなり、表面の平滑度が失われた。この時間は先の通常の画像観察で得られたものと合致しており、高分子の分解・飛散の時間スケールが明らかとなった。しきい値以下の場合には、表面膨張は μ s 以上にわたり続いている。この膨張の原因として、光分解による低分子化合物の生成がもたらす体積膨張と、単純な高分子の熱膨張の二つの可能性が有る。そこで、ピフェニルを含まない PMMA 板と石英板の二つを基板として用い、その上にコートされたピフェニル含有高分子フィルムの膨張、収縮過程を調べた⁶⁾。その結果、熱伝導の良い石英板上では 20 ms で元の平面に復元するのに対し、熱伝導の悪い PMMA 上では、120 ms 後でも表面は膨らんだままであった。このことから、表面の過渡的膨張が熱によるものであることが明らかとなった。

3. 時間分解分光測定

表面の形態変化が起るとき、高分子内部の光吸収分子にはどのような変化が起こっているのだろうか。時間分解発光スペクトルを測定すれば、蛍光状態と発光性分解生成物の挙動を調べることができる^{7,8)}。一般的に、高い照射光強度では、分解生成物である C₂, CN などからのラジカル発光が観測される。しかしながら、しきい値付近ではエッチングが起るにもかかわ

らず、これらの発光は観測されない。むしろ、通常の蛍光が観測される場合が多いが、蛍光寿命は照射光強度の増加につれて短くなる傾向がある。幾つかの光吸収分子においては蛍光スペクトルがブロードになり、分子がホットになっていることを示唆している⁹⁾。このとき、蛍光スペクトルの短波長端の強度の時間変化を調べてみると、レーザーのパルス幅内で増加してることがわかった。これは光吸収分子だけがホットな状態になっているのではなく、高分子マトリックスを含めたある領域が、ホットになっていく過程を示しているものと考えられる。このようにマトリックス自体が熱くなっていると考えれば、時間分解吸収スペクトル測定により観測される三重項状態の失活速度が、照射光強度の増大と共に早くなる実験事実とも矛盾しない^{10,11)}。

飛行時間型質量分析を用いて、固体表面から飛び出す分子種の質量と運動エネルギーを調べることができる。アントラセンを分散させたポリスチレンを 351 nm のレーザーで照射した場合、しきい値付近における検出分子種は、未分解・中性のアントラセンが主であった¹²⁾。運動エネルギー分布はマックスウエル・ボルツマン分布により表わすことができ、同種の分子間では熱エネルギーの交換が十分に起こっていることがわかった。

4. 爆蝕のメカニズム

以上の実験結果より、爆蝕時には高分子表面近傍が 500-1000K に達し、高分子の相変化、熱分解反応、物質の飛散、低分子の拡散、種々の熱散逸過程が競合して起るものと考えられる。高分子鎖の切断が末端から起るか、ランダムに起るかという切断様式も温度に依存するので、これも通常の熱反応とは異なる生成物を与える

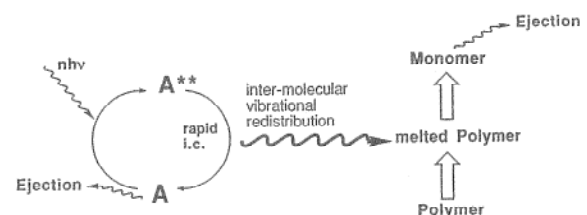


図2 増感による高分子のレーザー爆蝕機構

要因であろう。このように、固体の分子集団が瞬時に高温になった状態を表わす言葉として“ホットドメイン”が適当ではないかと考えている。エネルギー収支計算をすると、ホットドメイン形成に必要な光子数は1個の増感剤分子あたり数10個に相当する。これは、増感剤分子の電子励起状態における光吸収と無輻射緩和の繰り返しによって説明できると考えている(図2)¹³⁾。

5. あとがき

時間分解測定を用いることによって、爆蝕の機構が明らかとなってきた。ホットドメイン形成は今のところ確実であると考えられるが、繰り返し光吸収に関与する具体的な振動・電子励起状態はまだ推測の域を出ていない。ホットドメインの物性および反応も今後の高速時間分解測定によって明らかになるものと期待される。

参 考 文 献

- 1) Masuhara, H., Fukumura, H., *Polymer News*, 17, 5 (1991).
- 2) Fukumura, H., Masuhara, H., *J. Photopolym. Sci. Tech.*, 5, 223 (1991).
- 3) Fukumura, H., Mibuka, N., Eura, S., Masuhara, H., *Appl. Phys.*, A53, 255, (1991).
- 4) 高橋英一, 福村裕史, 増原 宏, 第40回高分子学会年会, III-19-g05 (1991).
- 5) 古谷浩志, 福村裕史, 増原 宏, 光化学討論会要旨集, IA302 (1992).
- 6) 古谷浩志, 福村裕史, 増原 宏, 第42回高分子学会年会, III-8-13 (1993).
- 7) Fukumura, H., Nakaminami, H., Eura, S., Masuhara, H., Kawai, T., *Appl. Phys. Lett.*, 58, 2546 (1991).
- 8) Fukumura, H., Hamano, K., Eura, S., Masuhara, H., Ito, H., Sakakibara, I., Matsuda, M., *Chem. Phys. Lett.*, 194, 203 (1992).
- 9) 身深暢子, 福村裕史, 増原 宏, 光化学討論会要旨集, B107 (1990).
- 10) 林 隆志, 藤原久志, 福村裕史, 増原 宏, 光化学討論会要旨集, 1B128 (1993).
- 11) Fukumura, H., Hamano, K., Masuhara, H., *Chem. Lett.*, 245 (1993).
- 12) Fukumura, H., Mibuka, N., Eura, S., Masuhara, H., Nishi, N., *J. Phys. Chem.*, 97, 13761 (1993).
- 13) Fukumura, H., Masuhara, H., *Chem. Phys. Lett.*, in print.

