

氏 名	片山 茂
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第320号
学位授与の日付	平成15年7月25日
学位授与の要件	学位規程第3条第3項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科 機能科学専攻
学位論文題目	Study on Formation and Analysis of Structures Induced in Polymeric and Amorphous Materials by Irradiation of Near-infrared Femtosecond Laser Pulse (主査)
審査委員	教授 堤 直人 教授 板谷 明 教授 宮田 貴章

### 論文内容の要旨

本論文は全8章から構成されている。

第1章では、本研究の背景と本研究に関連する技術内容・研究事例並びに本研究の目的・概要について述べた。

第2章では、本研究に用いたフェムト秒パルスレーザー照射装置、照射方法、形成された誘起構造の同定・観察方法、回折特性評価方法、マイクロレンズ効果の評価方法などの実験手法を述べた。

第3章では、ポリ(メチル・メタアクリレート/エチルアクリレート・ブチルアクリレート)(P-MMA/EA・BA)ブロック共重合体を含む異なったガラス転移温度( $T_g$ )を有する種々の高分子材料を、近赤外フェムト秒パルスレーザー照射用サンプルとして選択し、高分子材料に形成される誘起構造が高分子材料の $T_g$ や照射エネルギーと相関があることを示した。

第4章では、(PMMA/EA・BA)ブロック共重合体中の格子状誘起構造と照射条件との相関性を検討し、透過型回折格子としての回折特性を評価した。

第5章では、アントラセン誘導体などの色素を分散した高分子材料中の格子状誘起構造形成が、照射レーザーの二光子吸収波長(400 nm)における色素の吸収特性が高く、蛍光の量子収率が低い場合には、増強されることを示した。

第6章では、隆起状誘起構造がマイクロレンズ効果を示すこと並びに隆起状誘起構造からメッキ法である擬似Lithographie Galvanformung und Abformung(LIGA)法によりマザーメタル金型を作製し、複製出来ることを示した。また、PCの表面上の隆起状誘起構造の形成メカニズムを、照射条件と形成される隆起状誘起構造との相関について、光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡(SEM)、微分干渉顕微鏡、光干渉顕微鏡などによる観察で明らかにした。

第7章では、( $In_2O_3+1wt\% TiO_2$ )フィルムやポリシラン薄膜をコーティングした高分子フィルムでの誘起構造が、フェムト秒パルスレーザーの焦点スポットから $30\ \mu m \sim 100\ \mu m$ 離れた位置に誘起されることを示した。これらの誘起構造制御を焦点スポットからの距離と二光子吸収確率の相関やプラズマ発生の寄与などから考察を行った。

第8章では、全体の結果を総括し、近赤外フェムト秒パルスレーザー照射により高分子材料中

に形成される誘起構造は、無機ガラス材料の場合と比較して、約  $1/10$  から  $1/100$  の低照射エネルギーで形成可能であり、無機ガラス材料の場合には見られない表面隆起状やサブミクロの析出粒子からなる格子状など特異な誘起構造の形成が可能であることを示した。また、高いピークパワーを有するフェムト秒パルスレーザーの照射においては、使用するレーザーの二光子励起波長に相当する波長領域において吸収を有する染料を高分子材料中に分散した系やポリシラン薄膜を高分子材料表面に設置した系では、染料添加効果や薄膜設置効果が観察されたことや、焦点スポットから  $30 \mu m$  から  $100 \mu m$  離れた位置においてもフェムト秒パルスレーザーの照射の誘起構造形成に対する影響があることが確認されたことを示した。

### 論文審査の結果の要旨

本申請者は世界に先駆けて初めて高分子材料やアモルファス材料へのフェムト秒レーザー照射による誘起構造形成、ならびに得られた成果の光学的応用を視野に入れた研究を行った。形成された周期的な誘起構造はレーザー光の進行方向へ最大  $200 \mu m$  にも達する屈折率変調格子を形成することを示した。また、材料表面に誘起されるすり鉢状構造ならびに釣鐘状構造は高分子材料のガラス転移温度と密接に関係していることを見出し、その構造形成のメカニズムを検討した。特にレーザー光の連続照射にもかかわらず、材料表面での周期的な釣鐘状構造の形成は誘起構造形成過程に負の feedback が作用する散逸過程が強く関与していることを示した。得られた誘起周期構造を利用する回折格子形成、マイクロレンズへの応用ならびにオプティカルファイバへの回折格子構造の書き込みなど本研究手法を用いた新たな光学デバイスの創製法を提案している。

以上の結果は、近赤外フェムト秒パルスレーザー照射により高分子材料中に形成される誘起構造について、無機ガラス材料中の誘起構造との相違点並びにその特異性を明らかにしたものであり、高分子材料の本質に関わる基礎的な研究的側面のみならず光学機能部材などへの応用の可能性などの産業的側面に対しても重要な知見を提供しうるものと考えられる。

本論文の内容は全て申請者を筆頭著者とする次の 7 報の論文に報告されている。第 4 報目の論文はアメリカ物理学会の *Applied Physics Letters* に掲載されたものであるが、これが同学会の先導的研究 (frontier research) に焦点を絞り紹介する *Virtual Journal of Ultrafast Science* に選ばれ Internet 上に公開されていることを付記する。

#### 公表論文

- 1) S. Katayama, M. Horiike, K. Hirao and N. Tsutsumi. "Structures Induced by Irradiation of Femto-Second Laser Pulse in Polymeric Materials." *J. Polym. Sci. Part B: Polym Phys.*, **40** pp.537-544 (2002).
- 2) S. Katayama, M. Horiike, K. Hirao and N. Tsutsumi. "Diffraction Measurement of Grating Structure Induced by Irradiation of Femtosecond laser Pulse in Acrylate Block Copolymers." *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41** pp.2155-2162 (2002).
- 3) S. Katayama, M. Horiike, K. Hirao and N. Tsutsumi. "Structure Induced by Irradiation of Femtosecond Laser Pulse in Dyed Polymeric Materials" *J. Polym. Sci. Part B: Polym Phys.*, **41** pp.2800-2806 (2002).
- 4) S. Katayama, M. Horiike, T. Nakamura, K. Hirao and N. Tsutsumi. "Femtosecond laser induced

- crystallization and permanent relief grating structures in amorphous inorganic ( $\text{In}_2\text{O}_3 + 1 \text{ wt\% TiO}_2$ ) films." *Appl. Phys. Lett.*, **81** pp.832-834 (2002).
- 5) S. Katayama, M. Horiike, M. Urairi, K. Hirao and N. Tsutsumi. "Structures induced in polysilane and thin polysilane layer coated polymer films by irradiation of femto-second laser pulse" *Chem Phys. Lett.* **373** pp. 140-145 (2003).
- 6) S. Katayama, M. Horiike, M. Urairi, K. Hirao and N. Tsutsumi. "Laser Molding in Polymeric Materials Using Femto-second Laser Pulse and Replication via Electroforming" *Opt. Rev.*, in press.
- S. Katayama, M. Horiike, K. Hirao and N. Tsutsumi. "Bell-shaped Upheaval Structure on Surface of Polycarbonate by Irradiation of Femto-second Laser Pulse." *Jpn. J. Appl. Phys.* (submitted)