

自由電子レーザー転写法によるバイオマテリアルのマーキング

鈴木 薫* (日本大学)

Free Electron Laser Induced Forward Transfer Method of Biomaterial for Marking

Kaoru Suzuki* (Nihon University)

Biomaterial, such as chitosan, poly lactic acid, etc., containing fluorescence agent deposited onto biology hard tissue, such as teeth or fingernail of dog or cat, or sapphire substrate by free electron laser induced forward transfer method for direct write marking. Spin coated biomaterial with fluorescence agent of rhodamin-6G or zinc phthalochyamine target on sapphire plate was ablated by free electron laser (resonance absorption wave length of biomaterial : 3380 nm). The influence of the spin coating temperature on hardness and adhesion strength of biomaterial is particularly studied. Effect of resonance excitation of biomaterial target by turning free electron laser was discussed to damage of biomaterial, rhodamin-6G or zinc phthalochyamine for direct write marking

キーワード：マーキング, バイオマテリアル, 自由電子レーザー転写

Keywords : Direct write marking, Biomaterial, Free electron laser induced forward transfer

1. はじめに

バイオマテリアルとは医療や歯科分野において、生きている細胞や組織と接触して用いることや、生体に移植することを目的とした材料⁽¹⁾のことである。要件としては組織反応による炎症や体外排除が無いことを指標として種々の金属やセラミック、プラスチックなど広く素材が探求され、インプラントや医療用具、薬物送達用材料、組織代替材料、人工臓器などが開発されている。動物から抽出された原料をもとに人工材料を作る場合には、コラーゲン繊維やキチン・キトサン膜、牛骨などの生物バイオマテリアルと、水酸化アパタイト人工骨やポリ乳酸などの化学的に合成された非生物バイオマテリアルが存在する。この内で、蟹や蝦の殻などに含まれる動物性の食物繊維であるキチンから処理・抽出したキトサンは生体適合性の高い人口皮膚や縫合糸及び生体接着剤⁽²⁾として、トウモロコシなどの植物を原料とした生分解性樹脂であるポリ乳酸⁽³⁾は薬物送達用ゲルや人工肝臓の骨格及び食品包装材・熱接着剤などとして一般的に用いられている。この両者を本研究では生体硬組織上に接着してマーキングを施す時の原料溶媒とした。

生体硬組織⁽⁴⁾とは動物の骨⁽⁵⁾や歯、爪、角などを言い、貝の殻や真珠などもその一種である。犬や猫などのペットにおける血統や飼い主及び牛や豚などの家畜における飼育環境などの情報は耳標装着や ISO 規格マイクロチップ (11784, 11785) の皮下への埋め込みなどによって記録され

ているが、動物愛護の観点から問題視されており、無血で非破壊な個体識別法の開発が求められている。そこでペットや家畜の爪や歯などの表面にマーキングを施し、個体の識別を行う方法が検討⁽⁶⁾されている。この時に生体硬組織の表面を傷付けることはできなく、生体に直接触れるため無毒でなければならない。一般的なマーキングの方法であるインクジェット法では毒性のある速乾性のインクを用いており、レーザーマーキング法では微小な穴を空ける破壊型であるため適していない。そこで任意の溶媒を所定のパターンに転写できるレーザー転写法⁽⁷⁾を用い、溶媒の固有な分子振動に共鳴吸収する波長を選択し、最適な波長を特定するために自由電子レーザーを光源としている。ここで、キトサンとポリ乳酸の硬度や密着力を評価し、マーキングにおける適性を検討した。また、生体硬組織の発する生体蛍光とキトサンやポリ乳酸の蛍光は似通った波長であるため、識別用蛍光剤として可視光領域は液体レーザー媒質の Rhodamin6G を、近赤外光領域は六員環と五員環が四方向から -N や -NH で結合した中心に Zn が配位した Zinc phthalocyanine を添加し、視認性について検討している。

2. 実験装置と方法

キトサンやポリ乳酸などのバイオマテリアルにより生体硬組織の表面にマーキングを施す方法として図 1 に示したレーザー誘起前方転写 (Laser Induced forward Transfer : LIFT) 法⁽⁷⁾を用いた。LIFT 法は、レンズで集光したレーザー光をベースプレート上にスピコートされた材料に照射し、間隔 80 μm で対向する基板側に転写するものである。光源には日本大学量子科学研究所電子線利用研究施設

* 日本大学 理工学部
〒101-8308 東京都千代田区神田駿河台 1-8-14
Nihon University, College of Science and Technology, ,
1-8-14, Kanda-surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo 101-8308

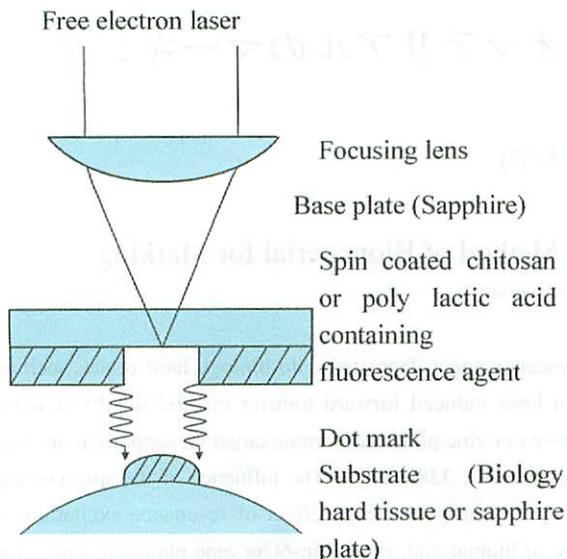


図 1 自由電子レーザー誘起前方転写装置の概略図

Fig.1 Schematic diagram of free electron laser induced forward transfer (FELIFT) method.

(Laboratory for Electron Beam Research and Application Institute of Quantum Science, Nihon Univ. : LEBRA-IQS-NU)に作製された自由電子レーザー(Free Electron Laser : FEL)を用い⁽⁹⁾、直線型電子線形加速器の電子エネルギーは 40~125 MeV, 電子ビームのパルス幅: 20 μ s, 電子ビームのパンチ長: 3.5 ps, 加速周波数: 2856 MHz, 繰返し周波数: 1~12.5 Hz, クライストロン: 30 MW \times 2 段, アンジュレータ: ハルバック式 (全長: 2400 mm, 最大磁束密度: 1.2 T), 発振波長: 0.8~6 μ m, ミクロパルスは 80 MHz で駆動され約 500 fs 幅のパルス列が 1600 shots でマクロパルスを構成している。発振波長としてはバイオマテリアルの C-H 伸縮振動に共鳴する 3.38 μ m を選択した。生物性バイオマテリアルの一種であるキトサン (Chitosan) は蟹や蝦などの殻などに含まれる動物性の食物繊維であるキチンから処理・抽出され、キトサンのアミノ基を化学修飾させて水溶性としたキトサン誘導体 (大日精化工業、ダイキトサンコート G、硬化温度: 200 $^{\circ}$ C) を用いた。非生物性バイオマテリアルの一種であるポリ乳酸 (Poly lactic acid : PLA) はトウモロコシを原料として醗酵によりブドウ糖から乳酸化したポリ乳酸水分散体 (ミヨシ油脂、PL-2000、硬化温度: 90 $^{\circ}$ C、平均粒径: 2 μ m) を用いた。ベースプレートにはこの波長を透過するサファイア基板にバイオマテリアルまたはバイオマテリアルに可視光領域の液体レーザー媒質用蛍光剤である Rhodamin6G (Rh6G) を添加したものと、近赤外光領域の蛍光剤である Zinc phthalocyanine (Zn-PC) を添加したものをスピコートして用いた。スピコート後の造膜温度による硬度特性をダイナミック超微小

硬度計 (島津製作所、DUH-201S) によって、密着力特性をマイクロクラッチテスター (CSM Inc., MST) によって測定した。マーキングを行ったベースプレート側、基板側におけるバイオマテリアル又は蛍光剤添加バイオマテリアル及び犬や猫・牛の爪や歯などの生体硬組織の一種を Photoluminescence (PL : 金門製作所, He-Cd レーザ; IK5251R-C + 分光計器, ATRAS-25) 測定、赤外分光光度計 (FT-IR : 島津製作所, FT-IR8900) により定性分析を行い評価した。

3. 実験結果と検討

〈3.1〉バイオマテリアルの硬度と付着強度特性

図 2 はキトサンとポリ乳酸をサファイア基板にスピコートし、その後の造膜温度を常温から 250 $^{\circ}$ C まで変化させたときの押し込み硬度の測定結果である。これは試料に三角錐圧子 (稜間角: 115 $^{\circ}$) を押し込む過程で、押し込み深さを計測し変形抵抗を測定することで薄膜の表面強度を評価するものである。キトサンは造膜温度が 200 $^{\circ}$ C で押し込み硬度が最大となり、ポリエチレンテレフタレート (PET) の約 10 倍の硬度が得られ、非常に硬いことが分かる。ポリ乳酸は造膜温度が 100 $^{\circ}$ C 付近で押し込み硬度が最大となり、PET と同程度の硬度であることが判明した。

基板とバイオマテリアルとの密着力を測定するために、図 3 に示したマイクロクラッチテスターによって測定した。この時に、摩擦力と摩擦係数が僅かに増加し、押し込み深さが僅かに減少する加重閾値: Tc1 は膜が削れ始めていることを示している。更に加重を増して加重閾値: Tc2 にすると、摩擦力と摩擦係数が急激に振動し、押し込み深さも急激

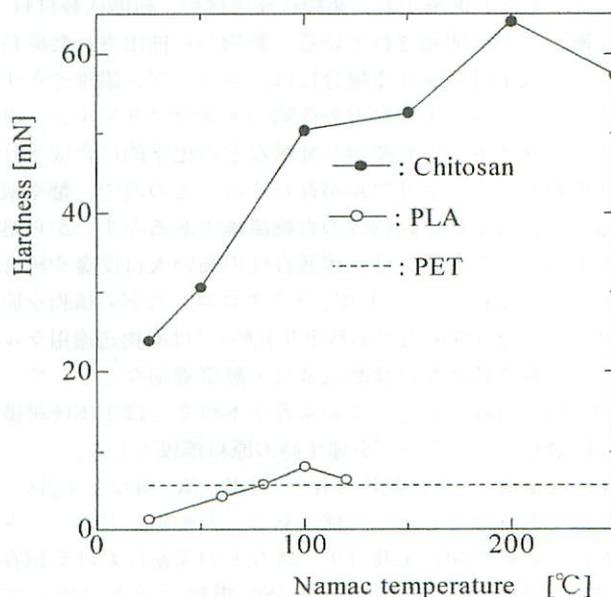


図 2 バイオマテリアルの造膜温度に対する押し込み硬度特性

Fig.2 Namac temperature dependence of dynamic hardness of biomaterials.

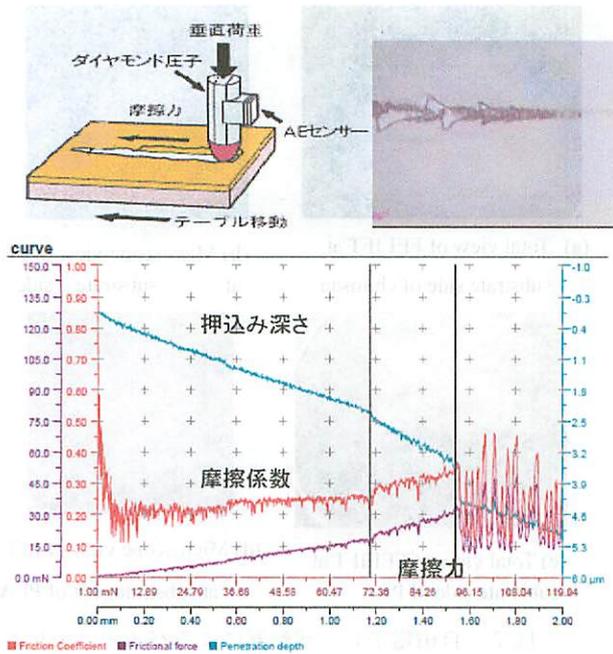


図3 マイクロスクラッチテスターによる密着力測定結果の一例

Fig.3 Sample data of adhesion strength by measuring micro scratch tester.

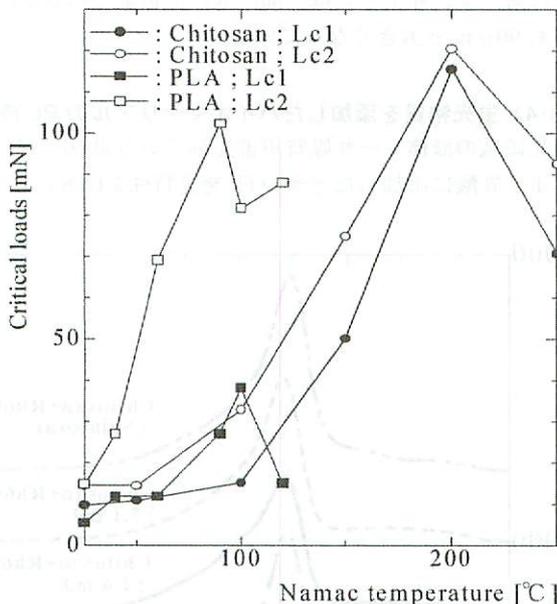


図4 バイオマテリアルの造膜温度に対する密着力特性
Fig.4 Namac temperature dependence of adhesion strength of biomaterial.

に減少する点では写真から剥離が起きていることが分かる。図4はバイオマテリアルの造膜温度に対する密着力特性を示している。キトサンは造膜温度が200°Cで膜が削れ始める加重閾値：Tc1と膜の剥離が起きる加重閾値：Tc2が最大となっている。両者の差は少ないため、キトサンは表面が硬く、削れ始めると直ぐに剥離に至ることが分かる。これに対して、ポリ乳酸では造膜温度が90~100°C付近でTc1

とTc2が最大となっている。しかし両者の差は非常に大きく、ポリ乳酸は表面が軟らかいため直ぐに削れ始めるが、剥離し難く密着性に優れている。ポリ乳酸は熱可塑性であるため、高温状態で溶融し付着しやすくなったものと考えられる。キトサンはカチオン性のポリマーであるため、生体硬組織のケラチンなどのアニオン性蛋白質と強く結合するため密着力が強いことが予想されるが、本稿では基板がサファイアであるためその性質が発揮されていないものと思われる。

〈3.2〉 バイオマテリアルと生体硬組織の光学特性

図5はキトサンとポリ乳酸及び生体硬組織の内犬と猫の爪においてFT-IR特性を測定した結果である。ポリ乳酸の場合、1750 cm⁻¹にはC=Oの伸縮振動による吸収が、2960 cm⁻¹にはC-Hの伸縮振動による吸収が、3300 cm⁻¹にはO-Hの伸縮振動による吸収が確認されている。ポリ乳酸をサファイアベースプレートにスピンコートした直後ではこれらの吸収に加えて2000 cm⁻¹から4000 cm⁻¹にかけて緩やかな吸収が存在し、90°Cに加熱して硬化させたときにはこれが消失している。キトサンでは、2960 cm⁻¹のC-H伸縮振動による吸収が小さくなり、3465 cm⁻¹の-NH₂伸縮振動による吸収が加わっている。犬と猫の爪では水分が多いためかO-Hの伸縮振動による吸収は大きい、C-Hの伸縮振動の吸収は小さい。よってポリ乳酸では波数：2960 cm⁻¹、即ち波長：3.378 μmを、キトサンではこの波長に加えて波数：3465 cm⁻¹、即ち波長：2.886 μmを自由電子レーザーにおいて選択すれば爪へのFELIFT時の損傷は少ないものと予想される。

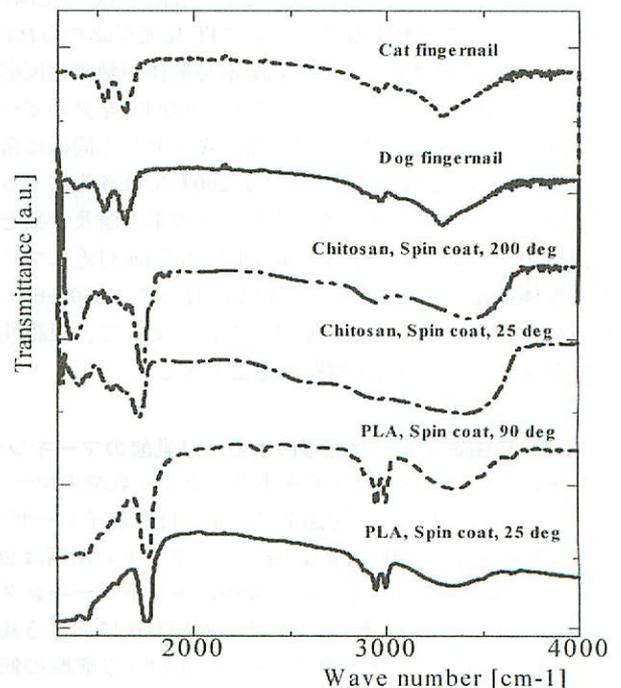


図5 バイオマテリアルと生体硬組織のFT-IR特性
Fig.5 FT-IR property of biomaterial and biology hard tissue.

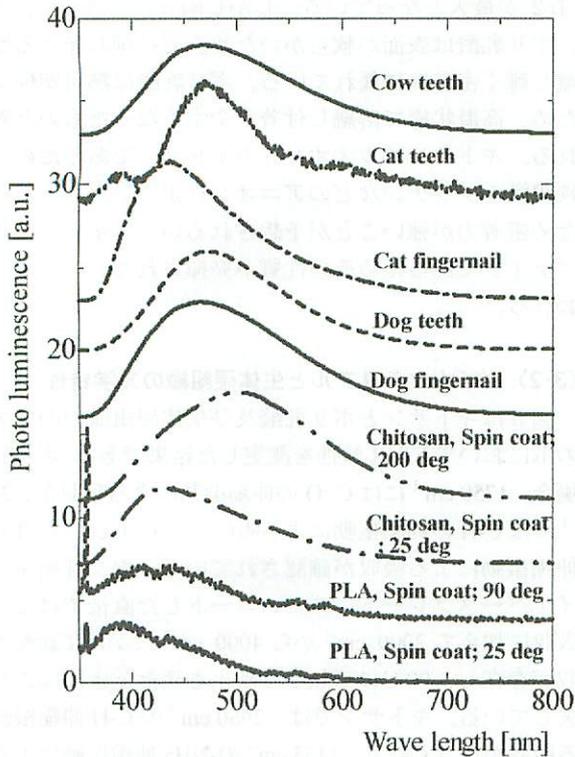


図6 バイオマテリアルと生体硬組織の PL 特性
Fig.6 Photoluminescence property of biomaterial and biology hard tissue.

図6はスピンコートしたキトサンとポリ乳酸及び生体硬組織である犬や猫・牛の爪や歯の PL 測定を行った結果である。スピンコートした直後におけるポリ乳酸の PL 発光は 390 nm 付近にピークを有するブロードな PL 発光が認められた。これを 90°C に加熱するとポリ乳酸水分散体が熱硬化反応を起こし結晶化が進展するため、ブロードな PL 発光のピークは 430 nm 付近へとシフトしている。キトサンも同様に常温では 430 nm に認められるピークが 200°C では硬化によって 500 nm へとシフトしている。また、犬の爪と歯及び猫と牛の歯は 465~470 nm 付近に、猫の爪は 435 nm 付近にブロードな生体発光のピークを有している。従って、350~600 nm 付近の生体が発する蛍光を避けることによって、視認性の良好なマーキング用蛍光物質を選定できる。

〈3・3〉自由電子レーザー転写によるポリ乳酸のマーキング

自由電子レーザー転写によりキトサンとポリ乳酸のマーキングを行った結果の一例を図7に示す。自由電子レーザーのエネルギーを 1.2~17 mJ の範囲とし、ドットの間隔は 200 μm、3×3 mm の正方形で、3~7カ所にドットマーキングを行った。図7の(a)と(b)はキトサンの転写後における基板側の8倍と64倍の拡大写真で、(c)と(d)はポリ乳酸の転写後における基板側の拡大写真である。照射エネルギーを高くすると膜厚が厚くなっていることが分かる。基板側にポリ乳酸は円形に転写され、その直径は約 30 μm であった。

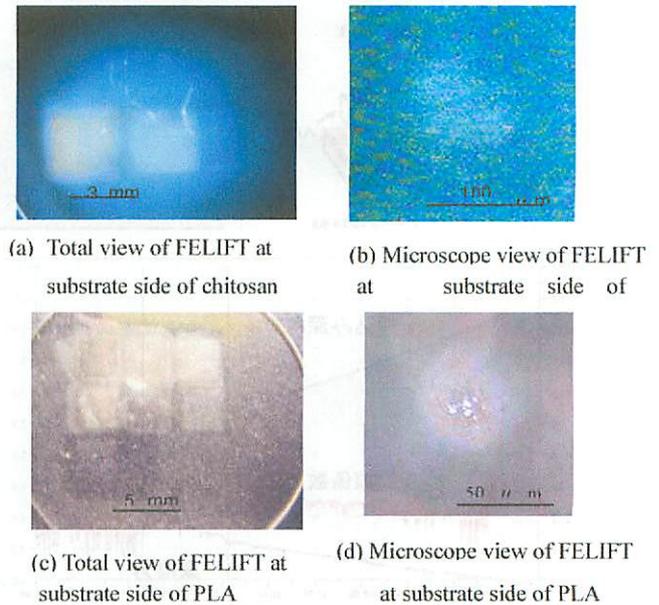


図7 自由電子レーザー転写によるバイオマテリアルマーキングの顕微鏡写真

Fi.7 Microscope view of marking pattern of biomaterial by FELIFT.

これに対して、キトサンは一部が欠けた状態で転写され、直径も 90 μm と大きくなっている。

〈3・4〉蛍光物質を添加したバイオマテリアルの PL 特性
可視光領域の液体レーザー媒質用蛍光剤である Rh6G をキトサンとポリ乳酸に添加したときの PL 発光特性を図8に示す。

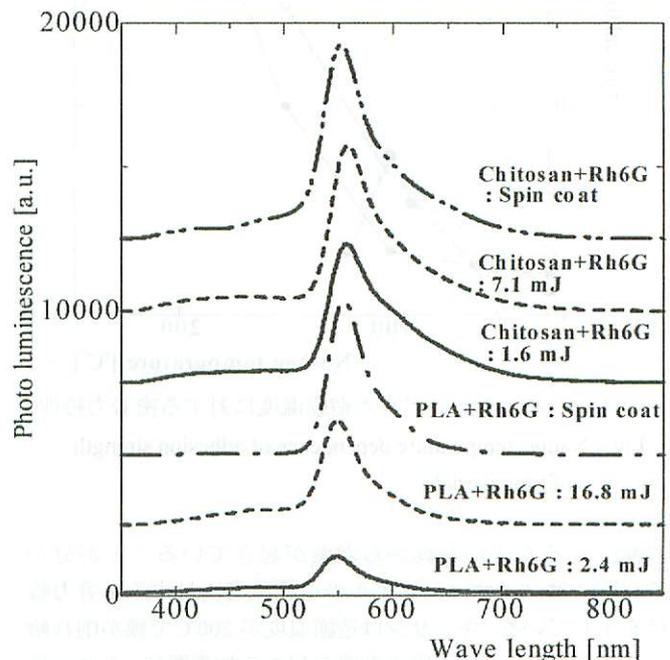


図8 Rh6G を添加したバイオマテリアルの PL 特性
Fig.8 Photoluminescence property of biomaterial containing Rh6G

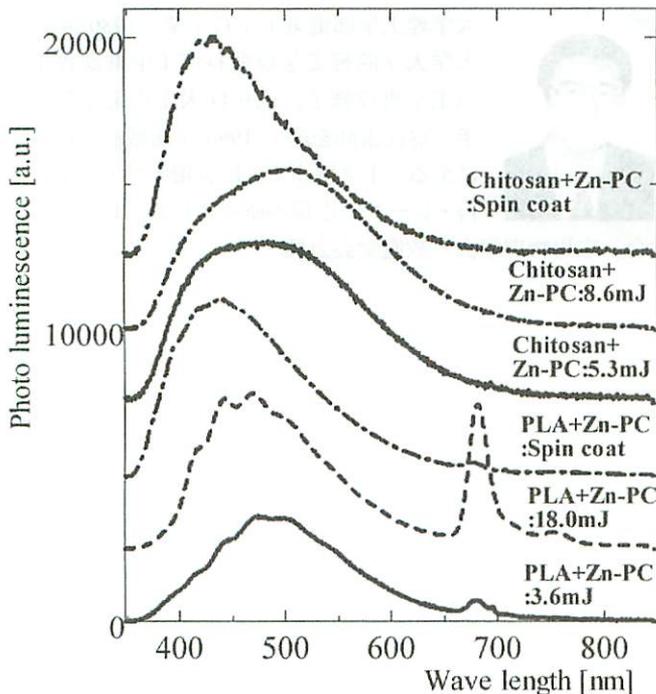


図9 Zn-PCを添加したバイオマテリアルのPL特性
Fig.8 Photoluminescence property of biomaterial containing Zn-PC

Rh6Gを添加したキトサンとポリ乳酸をスピコートした直後のベースプレート側では430 nm付近にキトサンのブロードなピークが僅かに、400 nm付近にポリ乳酸のブロードなピークが非常に小さく観測される。これに加えて、非常に高強度なRh6Gの蛍光が550 nm付近に観測される。自由電子レーザーでLIFTを行った後の基板上に転写されたマークではブロードなPL発光のピークがキトサンでは450 nm付近へ、ポリ乳酸でも470 nm付近へとシフトしており、熱硬化反応が起こっているものと思われる。また、自由電子レーザーのエネルギーを大きくすると550 nm付近に観測されるRh6Gの蛍光は増大し膜が厚くなる傾向を示しており、この程度のエネルギーではRh6Gの損傷は起こらないことが分かる。Rh6Gは液体レーザー用の媒質として知られ蛍光の発光効率が高く、自由電子レーザーによるLIFTにおける損傷にも耐えることが判明した。また、キトサンやポリ乳酸及び生体硬組織などの生体蛍光ピーク波長は似通っているが蛍光の強度が非常に強く識別が可能であった。しかし、劇物であるため毒性が強いため生体硬組織へのマーキングには不適である。

図9は炭素の六員環と五員環が四方向から-Nや-NHで結合した中心にZnが配位したフタロシアニン構造⁽¹⁰⁾を有するZn-PCをキトサンやポリ乳酸に添加したときのPL発光特性である。Zn-PCは近赤外光の領域である700 nm付近で発光する蛍光剤であるため、400~600 nmに存在する生体蛍光との識別が容易である。また、平面的なC-H結合の構造をしているため直線的なC-H結合を有する蛍光材料よりも

損傷に強いのではないかと考えて、これをキトサンやポリ乳酸に添加した。Zn-PC添加ポリ乳酸をスピコートした直後のベースプレート側では430 nm付近にポリ乳酸水分散体のブロードなピークに加えて、680 nm付近にZn-PCによる非常に微弱な蛍光が観測される。これに対して、自由電子レーザーでLIFTを行った後の転写されたマークでも680 nm付近にPL発光は検出されるが、その強度はレーザーの照射エネルギーに対して強くなり、損傷に非常に強いことが分かる。このように、Zn-PCは自由電子レーザーの波長をポリ乳酸のC-H伸縮振動に共鳴する $3.38 \mu\text{m}$ を選択したとしても、炭素の六員環と五員環が四方向から-Nや-NHで結合した中心にZnが配位した平面的な結合をしているため損傷に強い構造となっている。また、350~600 nm付近に存在する生体が発する蛍光を避けることができるため、視認性の良好なマーキング用蛍光物質であることが分かる。しかし、Zn-PCをキトサンに添加した場合には、キトサンの発する蛍光のほうがZn-PCよりも強いためにZn-PCの蛍光がほとんど観測されていない。

4. まとめ

生体硬組織の表面を傷つけ付けること無く、無毒なバイオマテリアルであるキトサンとポリ乳酸をマーキングのマトリクス原料とし、生体蛍光との識別用蛍光剤を任意に添加して所定のパターンに転写できるレーザー転写法を用い、バイオマテリアルのC-H伸縮振動に共鳴吸収する波長($3.38 \mu\text{m}$)を選択できる自由電子レーザーを光源として直描ドットマーキングを行った。そのとき、ドットの間隔は $200 \mu\text{m}$ 、 $3 \times 3 \text{ mm}$ の正方形にマーキングが可能であり、基板側に転写されたキトサンの直径は $90 \mu\text{m}$ で、ポリ乳酸の直径は約 $30 \mu\text{m}$ であった。また、犬や猫・牛の歯や爪などの生体硬組織による生体蛍光とキトサンやポリ乳酸の蛍光は似通った波長であるため、識別用蛍光剤として可視光領域は液体レーザー媒質のRhodamin6Gを、近赤外光領域はZn-PCを添加した結果、Rh6Gは蛍光の発光効率が高く自由電子レーザーによるLIFTにおける損傷にも耐えるが、バイオマテリアルや生体硬組織の蛍光ピーク波長が似通っていることが判明した。これに対して、炭素の六員環と五員環が四方向から-Nや-NHで結合した中心にZnが配位したフタロシアニン構造を有するZn-PCをポリ乳酸に添加したときには680 nm付近にPL発光が確認され、生体蛍光との識別も容易であると同時に、自由電子レーザーによるLIFTにおける熱損傷に耐えるため、視認性の良好なマーキング用蛍光物質であることが判明した。しかしキトサンに添加した場合には、キトサンの発する蛍光のほうがZn-PCよりも強いためにZn-PCの蛍光がほとんど観測されていないため、近赤外光領域で蛍光の発光効率の高い蛍光物質の探求が必要である。

生体硬組織にバイオマテリアルをマーキングする場合に、密着力や耐久性が問題となる。ポリ乳酸は熱可塑性であるため、レーザー転写時にはアブレーションにより高温状

態で溶融し付着しやすくなったものと考えられる。しかし、表面硬度はキトサンの1/6程度と低いことや、動物の歯などにマーキングした場合には唾液内の消化酵素によって消化されてしまう。これに対して表面硬度が高く、キトサンはカチオン性のポリマーであるため、生体硬組織のケラチンなどのアニオン性蛋白質と強く結合するため密着力が強いことが予想される。また、消化酵素によって分子間の結合が切れない動物性の食物繊維であるため口腔内での耐性は高いが、生体の酵素リゾチウムで最終的には分離消滅するため、レーザ転写法によるマーキングの媒質に用いる生分解性高分子としては有用である。

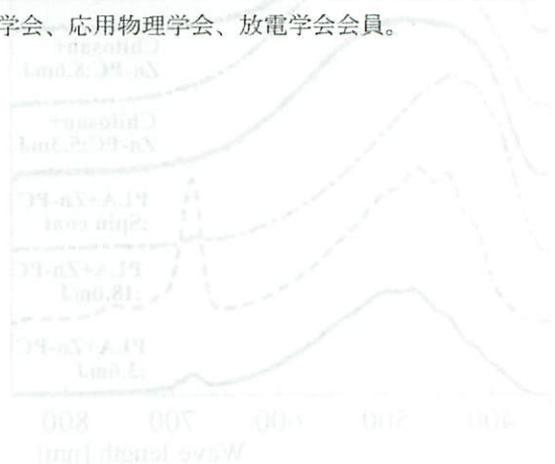
謝辞

本件を委託していただいた(株)カムデンの岡村信太郎社長と、実験に協力していただいた学生の胡桃聡君・山岸徹君に感謝いたします。また、試料を提供していただいた大日精化工業㈱の山南隆徳博士とミヨシ油脂㈱の関係各位に感謝します。本研究は学術フロンティア推進事業「可変波長高輝度単色光源の高度利用に関する研究」とハイテクリサーチセンター「アトムテクノロジーを指向したナノ構造融合化材料の創製」による研究成果である。

文 献

- (1) 田畑泰彦編著：「バイオマテリアル」コロナ社，pp.25-34 (2003)
- (2) M. Ishikawa： “Photocrosslinkable Chitosan Hydrogel as a Wound Dressing and a Biological Adhesive” , Trends in Glycoscience and Glycotechnology, Vol.14, pp.331-341 (2002)
- (3) R. Gattin, A. Copinet, C. Bertrand, and Y. Couturier： “Comparative biodegradation study of starch-and poly lactic acid-based materials”, J. Polymers and the Environment, Vol.9, No.1, pp.11-17 (2002)
- (4) 松本歯科大学大学院硬組織研究グループ：「Hard Tissue 硬組織研究ハンドブック」松本歯科大学出版会，pp.335-386 (2005)
- (5) Tuan Vo-Dinh： “Biomedical Photonics HANDBOOK”，CRC PRESS, pp.833-854 (2003)
- (6) D. A. Stark, and P. M. Kulesa： “Photoactivatable green fluorescent protein as a single-cell marker in living embryos”, Developmental Dynamics, Vol.233, No.3, pp.983-992 (2005)
- (7) J. Bohandy, B. F. Kim, F. J. Adrian, and A. N. Jette： “Metaldeposition at 532 nm using a laser transfer technique”, J. Appl. Phys., Vol.63, No.4, pp.1158-1162 (1968)
- (8) A. L. Mercado, C. E. Allmond, J. G. Hoekstra, and J. M. Fitz-Gerald： “Pulsed laser deposition vs. matrix assisted pulsed laser evaporation growth of biodegradable polymer thin films”, Appl. Phys. A, Vol.81, No.3, pp.591-599 (2005)
- (9) K. Suzuki： “Phosphorus doped diamond-like carbon films deposited by plasma-assisted free electron and ArF laser ablation method”, Proceedings of SPIE, 5713 (2005) 610-617
- (10) J. Frabian： “Near-Infrared absorbing dyes”, Chem. Rev., Vol.92, pp.1197-1226 (1992)

鈴木 薫 (正員) 1955年2月11日生。1978年日本大学理工学部電気工学科卒業。1980年同大学大学院理工学研究科博士前期課程電気工学専攻修了。同年同大学理工学部助手。専任講師を経て1996年助教授、現在に至る。工学博士。主に放電工学・電気材料・レーザ応用の研究に従事。レーザ学会、応用物理学会、放電学会会員。



放電学会誌

放電研究

**Journal of The Institute of Engineers
on Electrical Discharges in Japan**

ナノ秒パルスX線源の出力とエネルギースペクトル

森啓、片倉雅之、吉田仁紀、大竹康之、田中晋介
多田宏治、馬場恵一、鈴木薫、佐藤昌憲

Energy spectrum and power of nano second pulse X-ray source

**Akira Mori, Masayuki Katakura, Yoshinori Yoshida,
Yasuyuki Ohtake, Shinsuke Tanaka, Kouji Tada,
Keiichi Baba, Kaoru Suzuki, Masanori Satoh**

**Volume 50, Number 1
March 2007, pp.2-6**

放電学会

The Institute of Engineers on Electrical Discharges in Japan

ナノ秒パルス X 線源の出力とエネルギースペクトル

会員 森 啓(日本大学) 非会員 片倉 雅之(ニコン)

非会員 吉田 仁紀(日立製作所) 非会員 大竹 康之(ニコン)

非会員 田中 晋介(富士通日立プラズマディスプレイ) 非会員 多田 宏治(NTT ソフトウェア)

非会員 馬場 恵一(石川島播磨重工業) 会員 鈴木 薫(日本大学)

非会員 佐藤 昌憲(駒澤大学)

Energy spectrum and power of nano second pulse X-ray source

Akira Mori, Member, (Nihon University) Masayuki Katakura*, non member (Nikon),

Yoshinori Yoshida*, non member (HITACHI), Yasuyuki Ohtake*, non member (Nikon),

Shinsuke Tanaka*, non member (Fujitsu-Hitachi plasma display), Kouji Tada*, non member (NTT software),

Keiichi Baba*, non member (IHI), Kaoru Suzuki*, Member (Nihon University),

Masanori Satoh, non member (Komazawa University)

Abstract: X ray is widely used in the photograph for the non-destruction inspection and a crystal analyzer. In recent years, it is expected to apply to an X ray microscope whose X ray source must be point source and short pulse width. We used the flash X ray source which is generated at the impulse of high voltage discharge. This method obtained point source and expected short width pulse. It is treated in narrow room because the equipment is compact and simple.

In this paper, the X ray output with the electrical discharge circuit of this X ray source was examined. Moreover, the change in the energy distribution of the output X rays was examined. The result of X ray pulse width and energy spectrum is affected by capacitance, inductance and discharge length. The pulse width is obtained to be 20 nano second. Energy spectrum is measured from 40keV to 50keV.

Key words: Nano second pulse X-ray, Discharge Condition, Pulse width, Spectrum

1. はじめに

X 線は医療撮影、非破壊検査、結晶解析など医療から工業に至るまで多岐にわたり用いられている。特に短パルス幅の X 線は持続時間が極めて短いという特性を利用して近年では結晶構造解析 X 線顕微鏡、高速現象短時間の写真撮影に応用され、電子発生源、レーザーの予備放電、プリント配線パターンの形成などに応用が広がっている。これらの応用では、微小点光源でパルス幅の短い X 線源が必要である。これらを実現する点光源で短パルス幅の X 線源は、従来用いられていたような熱陰極型の X 線管では実現が困難である。またエネルギー広がり小さいことも重要となっている。

X 線管以外にもガスパフ Z ピンチやレーザー誘起金属プラズマ X 線源、プラズマフォーカスなどの短時間に硬 X 線を発生させる方法が研究されている。これらの方法は比較的装置が大型であると同時に、波長域、パルス幅は様々である。またエネルギー広がり小さい放射光は大型装置を必要としているため研究室レベルでは利用が困難である。

そこで我々はパルス放電する際に発生する X 線に着目し 1)-4)、小型のナノ秒パルス X 線源を試作した²⁾⁻⁸⁾。この方式では線源は放電した電子が衝突する微小な領域であり放電回路のコントロールでナノ秒オーダーのパルスを制御できることが期待できる。本論では線源の短パルス化を目的として電源回路と X 線出力の関係を調べるとともに発生する X 線のエネルギー分布を測定しその特徴を調べた。その結果について報告する。

2. 実験装置と方法

Fig.1 に実験装置の概略を示す。電源は単相変圧器で調整された電圧を変圧器と倍電圧整流回路で直流高電圧にしたものを用いた。ギャップ間隔の調整でスイッチとし、パルス放電できるようにしてある。なお測定条件としてコンデンサ充電電圧を 50 kV で一定とした。キャパシタンスは回路中のコンデンサ C_m を調整することで、インダクタンスはケーブルの長さ及び断面積を変えることで調整した。

放電用のベルジャーは側面が厚さ 6mm のパイレックスガラス製、底面が ABS 樹脂製であり、内部を 0.13Pa(1mTorr)

に排気している。その中に設置した陰極はニッケル製の平板電極、陽極は融点の高いタングステン製の針状電極を用いた。陰極表面に高電界を加えることで陰極より冷陰極放出が生じ電子群が陽極に向かって加速される。この加速電子が陽極に衝突し、エネルギーを失うことでX線を発生する。陰極の位置は上下に変動できる構造とし陽極・陰極間の距離を調整できるようにしてある。特に断りのない限り電極間隔は6mmで使用した。

電圧の測定は3000:1の分圧器で取り出した電圧を確認し、電流波形はロゴスキーコイル・カレント・モニタ(Peason Electronics 製、110A;時定数20ns)を用いた。放電発光はホト

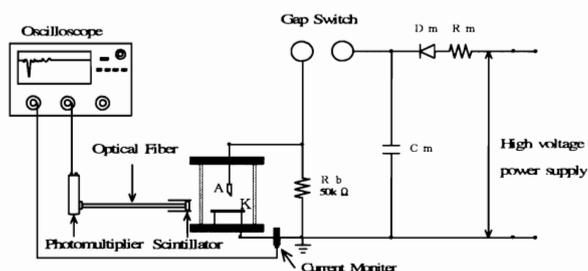
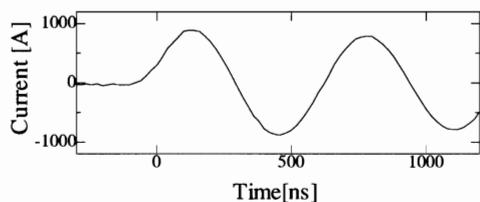
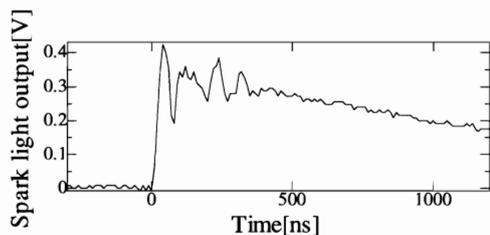


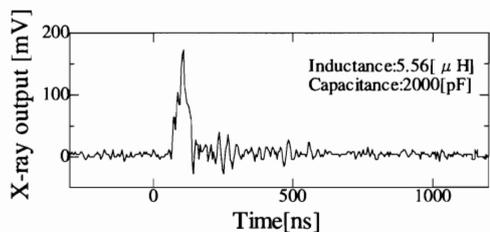
Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus



(a) Discharge current



(b) Light output



(c) X-ray output

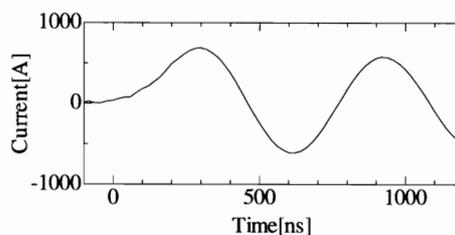
Fig.2 Waveform of discharge current, light output and X-ray output

トランジスタにて測定した。発生したX線は陽極から10cm離れたところに黒紙で外部の光を遮光したシンチレータ(応用光研株式会社製、NE142)を設置し、その発光を光ファイバで低ノイズ場に伝達し、光電子倍增管(浜松ホトニクス製、R928)で電圧に変換してオシロスコープ(Tektronix 製 TDS-540)測定した。

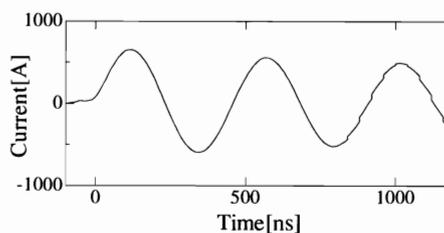
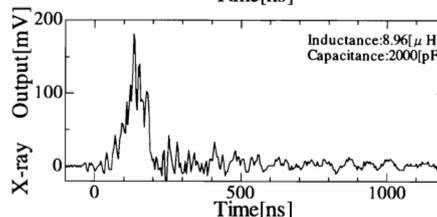
3. 実験結果と検討

3.1 各波形の観測結果

Fig.2 に観測された放電電流波形、放電による発光波形及びX線波形の一例を示す。回路の条件はコンデンサ容量2000pF、ケーブル等により発生するインダクタンス成分5.56 μ Hである。放電電流が流れ、プラズマの発光が確認された後65ns遅れてX線が発生していることが確認された。X線のパルス幅(半値全幅)は57nsであった。放電電流波形を見ると減衰振動を起しているがこれは放電回路が等価的



(a) Inductance 8.96 μ H, Capacitance 2000pF



(b) Inductance 5.56 μ H, Capacitance 1000pF

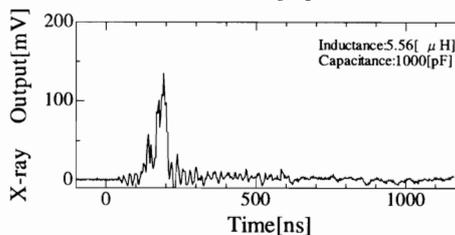


Fig.3 Waveform of Current and X-ray output

に RLC 直列回路になっている為であると考えられる。また X 線パルスの発生は 1 回の操作で 1 回の発生と制御しやすくなっている。なお、放電間隔は充電時間の問題もあり最短でも 1 秒程度必要になっている。

Fig.3 に回路のインダクタンス成分やコンデンサ容量を変化させた際の放電電流波形と X 線パルス波形を示す。回路のコンデンサ容量やインダクタンス成分により放電電流の周期や最大値が変化し、発生する X 線のパルス幅や波高値が変化することが認められた。

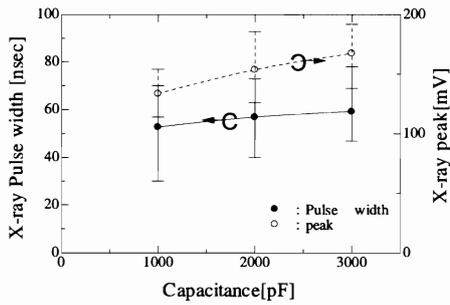


Fig.4 Effective of capacitance and x-ray pulse

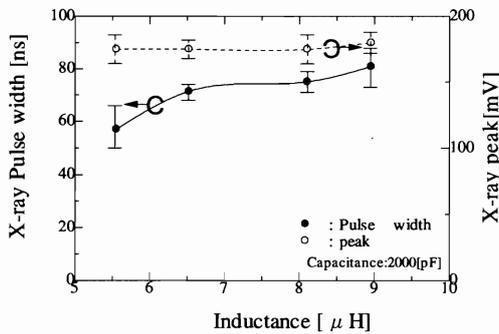


Fig.5 Effective of inductance and x-ray pulse

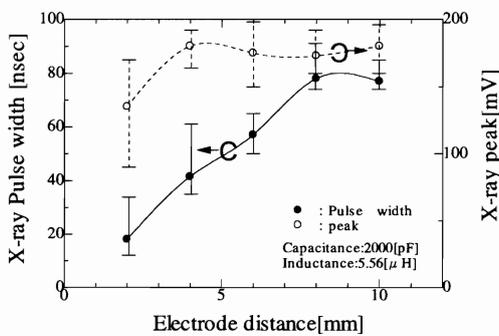


Fig.6 Effective of discharge gap and x-ray pulse

3-2 放電回路と X 線出力の関係

Fig.4 に放電回路のコンデンサ容量を変化させた際の発生する X 線パルスのパルス幅と波高値の特性を示す。ケーブル等により発生するインダクタンス成分 $5.59 \mu\text{H}$ である。コンデンサの容量が大きくなるにつれ長パルス幅、高波高値になることが判明した。しかしキャパシタンスが 3 倍に

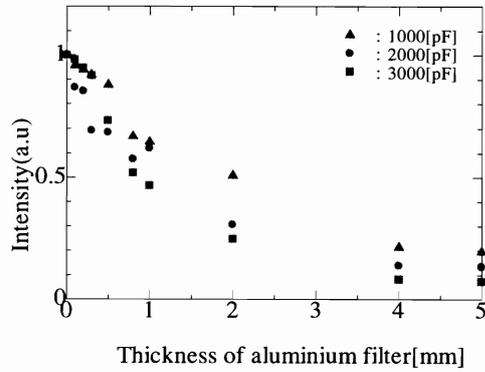


Fig.7 Penetration characteristic of aluminum filter

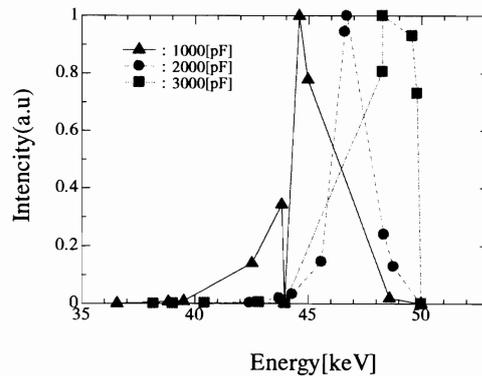


Fig.8 Effective of capacitance and energy spectrum

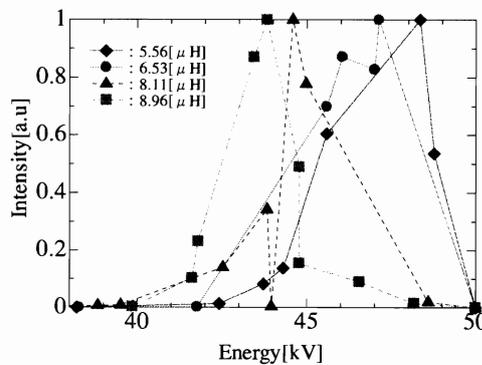


Fig.9 Effective of capacitance and energy spectrum

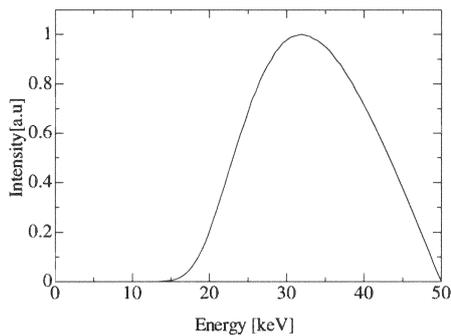


Fig.10 Example of heat cathode type X-ray source spectrum

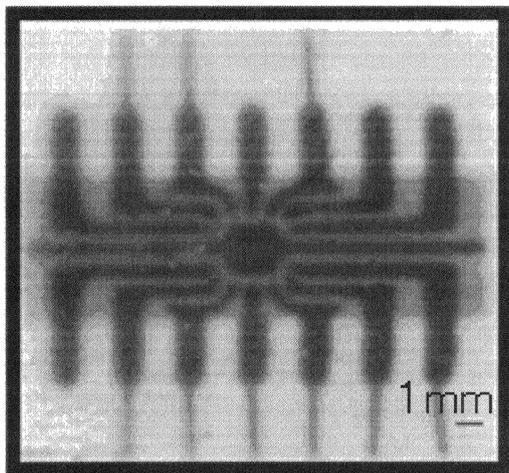


Fig.11 Example of X-ray imaging

も増加したにもかかわらず、波高値の増加分は 1.05 倍に過ぎなかった。回路の時定数などを考慮すれば予想外に変化は少ないと言える。

Fig.5 にコンデンサ容量を 2000pF でインダクタンス成分を変化させた際の発生する X 線パルスのパルス幅と波高値の特性を示す。インダクタンス成分を変化させても波高値に大きな変化は見られなかったが、パルス幅はインダクタンス成分を大きくするほど長くなることが判明した。インダクタンスが大きくなると急激な電流の変化が逆起電力で抑えられることが関係しているものと思われる。

キャパシタンス 2000pF、インダクタンス 5.56 μ H の条件で電極間隔を変えて発生する X 線パルスのパルス幅と波高値の特性を調べた結果を Fig.6 に示す。構造上 2mm までしか近づけられなかった。電極間隔を短くするほど短パルス幅、高波高値のパルスが得られ、最短で 20ns の幅のパルスを得ることが確認された。また電極間隔を変えることで発生 X 線のパルス幅を他の要素に比べ広い範囲で制御することも判明した。

3.3 X 線のエネルギー分布

これまででは発生する X 線パルスの強度特性について調査してきたが、利用する際にはその X 線のエネルギー分布を把握することが重要になってくる。そのため発生した X 線を厚さの異なる 10 種類のアルミニウムフィルタに通してその透過光強度をそれぞれシンチレータと光電子増倍管の組み合わせにより同時に測定し、発生する X 線のエネルギー分布を調べた²⁾。

Fig.7 にコンデンサ容量を変化させた場合のアルミニウムフィルタの透過特性を示す。この結果から半価層を求めると最大エネルギーは 45keV~48keV と推測される。また波長分布を求めた結果を Fig.8 に示す。コンデンサ容量が増加するに従いエネルギー分布が高エネルギー側にシフトすることが判明した。

インダクタンスの大きさを変化させたときのエネルギー分布を求めた結果を Fig.9 に示す。インダクタンス成分が大きくなるにつれ発生する X 線のエネルギー分布は低エネルギー側にシフトしていることが判明した。

また Fig.10 はタングステンターゲットの熱陰極型 X 線源において 50kV で放電した場合のエネルギー分布の計算結果を示している。発生した X 線をベルジャーと同じ厚さ 6mm のパイレックスガラスを透過させた値で計算している。計算によるスペクトル分布と比較すると本方法の方が単色性の強い X 線が得られた。

3.4 発生した X 線を用いた撮影結果

発生した X 線を用いて IC チップ(SN7408)を撮影した結果を Fig.11 に示す。条件はキャパシタンス 2000pF、インダクタンス 5.56 μ H であり、10 回照射した。フィルムは富士フィルムの SuperHR? A を、増感紙(蛍光体)は HR-8 用いた。10 回の照射で IC 内の配線をはっきりと捉えられることがわかる。リード線の薄い金属での吸収が大きく、厚いプラスチックケースを透過していることからエネルギーが数十 keV 辺りの領域であることも裏付けている。

4. まとめ

本研究の結果より

- ・研究室レベルの装置でパルス幅が最短 20ns の X 線パルスを得られることが確認された。
- ・放電回路のキャパシタンス、インダクタンス及び電極間隔を調整することで発生する X 線パルスのパルス幅及び波高値を制御できる。
- ・発生する X 線のエネルギー分布はキャパシタンスやインダクタンスによって調整できることが判明した。また熱陰極型に比べて単色性が強いことが明らかになった。

今後の課題としては発生する X 線の強度を強くするとともに現在光電子増倍管の出力電圧で示している波高値の値を実用単位で表せるように校正する必要があると考えている。また、本方法で得られた X 線を撮影等に用いる際の鮮鋭度などの検討も行っていきたいと考えている。

5. 謝辞

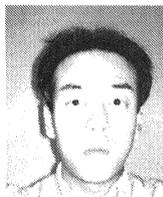
本研究を行うにあたり有益な御助言を賜りました本学の故升谷孝也名誉教授、故中田順治教授、谷山哲哉教授に深甚の謝意を表します。最後に、実験に協力していただいた高橋千春、吉越鉄太郎、小林孝次、山本正弘、中川卓哉、村田慎治郎、本多邦也、故萩原健史、羽馬隆、若井悟、太田孝一、加川裕理、本多豪、茂木秀樹の各氏を始めとする放電・レーザ研究室の方々に深く感謝いたします。

文 献

- 1) Eiichi Sato, Satoshi Kawasaki, Hiroshi Isobe, Kei Takahashi, Toru Yanagisawa, Haruo Obara and Yutaka Ohta: "A method for determining the relative response of the Element of a thermoluminescence dosimeter", Ann Rep Iwate Med U Sch Lib Arts Sci, Vol.23, pp.17-21(1988)
- 2) 富永昌治: 「X線スペクトル分布推定のための新しい計算法」, Radioisotopes, Vol.33, pp.423-430(1984)
- 3) J.Hubbel: Int. J. Applied Radio Isotopes, Vol.33, p.1269 (1982)
- 4) H.Karamer and H. Seggern: "The determination of X-ray spectra from attenuation data", Nuclear instruments and Methods, Vol.213, pp373-380(1983)
- 5) 田中晋介, 鈴木薫, 谷山哲哉, 中田順治: 「フラッシュ X線に関する基礎研究」, 平成 8 年電気学会全国大会, No.1, p120(1997)
- 6) 早川直樹他: 真空中不平等電界下における放電開始特性と放電形態の光学的観測、1996 年電気学会論文集
- 7) 大竹康之, 吉田仁紀, 鈴木薫, 中田順治: 「フラッシュ X線に関する基礎研究」平成 11 年電気学会全国大会, No.1, p115(1999)
- 8) 片倉雅之, 吉田仁紀, 鈴木薫, 中田順治: 「フラッシュ X線に関する基礎研究」, 平成 12 年電気学会全国大会, No.1, p296(2000)



吉田 仁紀 1976 年 9 月 18 日生。1999 年日本大学工学部電気工学科卒業。2001 年同大学大学院理工学研究科前期課程電気工学専攻修了。現在(株)日立製作所勤務。応用物理学会会員。



大竹 康之 1974 年 6 月 8 日生。1997 年日本大学工学部電気工学科卒業。1999 年同大学大学院理工学研究科前期課程電気工学専攻修了。現在(株)ニコン勤務。



田中 晋介 1973 年 2 月 7 日生。1995 年日本大学工学部電気工学科卒業。1997 年同大学大学院理工学研究科前期課程電気工学専攻修了。現在富士通日立プラズマディスプレイ(株)勤務。



多田 宏治 1994 年日本大学工学部電気工学科卒業。1996 年同大学大学院理工学研究科前期課程電気工学専攻修了。現在(株)NTT ソフトウェア勤務。



馬場 恵一 1970 年 3 月 19 日生。1993 年日本大学工学部電気工学科卒業。1995 年同大学大学院理工学研究科前期課程電気工学専攻修了。現在(株)石川島播磨重工業勤務。



鈴木 薫 1955 年 2 月 11 日生。1978 年日本大学工学部電気工学科卒業。1980 年同大学大学院理工学研究科博士前期課程電気工学専攻修了。理工学部助手、専任講師を経て 1996 年助教授、現在に至る。工学博士。主に放電工学・電気材料・レーザ応用の研究に従事。レーザ学会、応用物理学会、放電学会会員



森 啓 1996 年日本大学工学部電気工学科卒業。2001 年同大学大学院理工学研究科後期課程電気工学専攻修了。工学博士。現在理工学部量子科学研究所 PD。加速器と自由電子レーザ、X線に関する研究に従事。レーザ学会、応用物理学会、放電学会会員。



片倉 雅之 2000 年日本大学工学部電気工学科卒業。2002 年同大学大学院理工学研究科前期課程電気工学専攻修了。現在(株)ニコン勤務。応用物理学会、放電研究グループ会員。



佐藤 昌憲 1954 年 3 月 31 日生。1976 年日本大学工学部電気工学科卒業。1978 年同大学大学院理工学研究科博士前期課程電気工学専攻修了。1980 年駒澤大学助手。専任講師、助教授、を経て 2000 年教授。現在に至る。主に X線線量の測定や中性子散乱の研究に従事。医学物理学会会員。

Disperse Red 1 acrylate/ブチルメタクリレート共重合ポリマーの合成と物性

芝池 真理子*¹・横山 純子*¹・伊掛 浩輝*¹・清水 繁*¹
栗田 公夫*¹・清水 洋平*²・鈴木 薫*²

(受付 2006 年 4 月 3 日・審査終了 2006 年 6 月 10 日)

要 旨 光機能性材料として注目されているアゾ基とアクリレート基とを有する Disperse Red 1 acrylate (DR1A, 2-エチル 4,4'-ニトロフェニルアゾフェニルアミノエチルエステル) とブチルメタクリレート (BMA) との共重合ポリマーを合成した。共重合ポリマーは数平均分子量 1.14×10^4 程度で、分散度は 1.64 程度であった。また、この共重合ポリマーにおける BMA の側鎖の影響を調べるため、DR1A とメチルメタクリレート (MMA) との共重合ポリマーも合成した。これらの共重合ポリマーの基礎的光学物性として直線偏光の Ar⁺ レーザーを用いた照射実験を行ったところ、どちらも光応答性が見られた。また、溶液中における応答速度は側鎖が短い DR1A 分子間隔が長い DR1A/MMA のほうが分子運動の制約が小さくなるために光応答が速かった。Ar⁺ レーザーを照射しているときの吸収波長を測定したところ、レーザー照射時には共重合ポリマー中のアゾ基がトランス体からシス体へと転移を起こしていることがわかった。

1 緒 言

アゾ基を有するポリマーは光機能性材料として光記録装置、光学的スイッチ、ホログラフィー、光 IC など多くの分野で注目されている。これらはアゾ基のトランス-シス幾何異性化反応を利用し、スイッチングや光配向制御に応用したものである^{1,2)}。このようなアゾ基をポリマー中に取り込むことによって、光配向制御かつ成形可能な光応答性高分子材料が期待できる。Xie らはアゾ基とアクリレート基とを有する Disperse Red 1 acrylate (DR1A, 2-エチル 4,4'-ニトロフェニルアゾフェニルアミノエチルエステル) とメチルメタクリレート (MMA) の共重合ポリマーとの合成を行った¹⁾。また Brown らは DR1A/MMA 共重合ポリマーのアゾ含有量を変化させ、フィルム状態で直線偏光の Ar⁺ レーザーを照射し、He-Ne レーザーをプローブ光とした光応答実験の研究を行っている。その結果、配向特性は共重合ポリマー中のアゾ基の配列に依存するとしている³⁾。

筆者らは、DR1A を MMA に比べ側鎖が長いブチルメタクリレート (BMA) と共重合することにより光応答部位であるアゾ基どうしの空間が広がるために、MMA

とは異なる光応答性の変化が期待できると考えた。そこで本研究では、DR1A と BMA との共重合ポリマーおよび、DR1A と MMA との共重合ポリマーの合成を行い、溶液中での光応答性を直線偏光の Ar⁺ レーザーにより測定を行い検討した。

また、共重合ポリマーの光応答時の構造を解明するため、共重合ポリマー溶液中で Ar⁺ レーザー照射時の紫外-可視分光計測定を行い、側鎖のアゾ基のシス-トランス転移について検討した⁴⁾。

2 実 験

2.1 DR1A/BMA 共重合ポリマーの合成

合成方法は Natansohn らの合成法¹⁾に準じて行った。未精製の DR1A (Sigma-Aldrich, Inc. 製) と蒸留精製した BMA (関東化学(株)製) を脱水トルエン (関東化学(株)製) 3 mL に溶解した。この溶液に、開始剤として α, α' -アゾビスイソブチロニトリル (AIBN; 関東化学(株)製) を 3.67 mol% 加え、ガラス管に移し 5 分間窒素置換を行ったのち封管した。その後、60°C の恒温水槽中で 4 日間反応させた^{1,2)}。合成したポリマーはメタノールによって沈殿させ、メンブレンフィルターによりろ過し回収した。全モノマー濃度は 0.5 M とし、また、仕込みモノマーのモル比は、DR1A : BMA = 17 : 83 とした。

2.2 DR1A/MMA 共重合ポリマーの合成

DR1A/BMA 共重合ポリマーの合成と同様の方法で

*¹ 日本大学理工学部物質応用化学科 (☎101-8308 東京都千代田区神田駿河台 1-8-14)

*² 日本大学理工学部電気工学科 (☎101-8308 東京都千代田区神田駿河台 1-8-14)

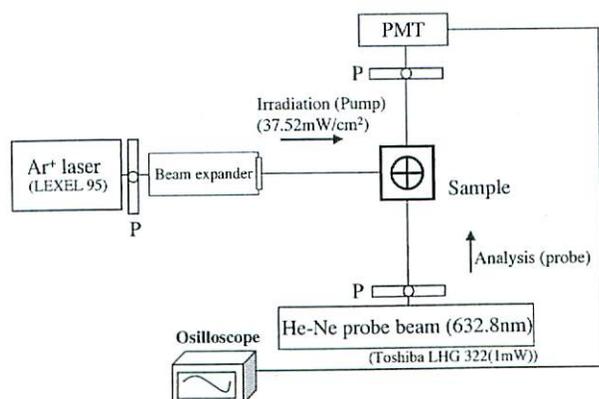


Figure 1. Experimental setup for the measurement of the photoinduced orientation of copolymers. P: polarizer and PMT: photo multiplier.

行った。MMA(関東化学(株)製)は蒸留精製したものを使用した。仕込みモノマーのモル比は、DR1A : MMA = 17 : 83 とした。

2.3 共重合ポリマーの合成評価測定

合成した共重合ポリマーの分子量測定には、高温 GPC 装置(東ソー(株)製, HLC-8121 GPC/HT)を用いた。展開溶媒にはテトラヒドロフラン(THF)を、GPC カラムには TOSOH TSKgel G2000H_{HR}(20) HT/GMH_{HR}-HHT を使用した。検量線は標準ポリスチレンを用いて作成した。

組成決定は、JEOL JNM-GX400 装置(日本電子(株)製)による 400 MHz ¹H NMR 測定で行った。溶媒を重クロロホルム(CDCl₃)とし、試料濃度 8 w/v% (試料 0.04 g/溶媒 0.5 mL)、基準物質にテトラメチルシラン(TMS)を用い室温で測定を行った。

2.4 共重合ポリマーの光応答測定

照射レーザーの波長を、共重合ポリマーの紫外-可視分光光度測定((株)島津製作所製, UV-2500PC)により求めた。測定試料は、共重合ポリマーの THF 溶液を使用し、最大の吸光度が 0.25~0.35 となる濃度に調製した。

光応答測定は直線偏光の Ar⁺ レーザー (LEXEL LASER, INC. MODEL 95 ION LASER) を試料に照射し、それと垂直方向にプローブ光として直線偏光の He-Ne ビーム(632.8 nm, (株)東芝 LHG 322 (1 mW)) を入射させ、その透過光を測定した(Figure 1)^{5),6)}。測定試料にはテトラヒドロフラン(THF)(試薬特級, 関東化学(株)製)を溶媒とした 0.04 wt% 共重合ポリマー溶液を使用した。

2.5 レーザー照射時の吸収波長測定

レーザー照射時の吸収波長測定は直線偏光の Ar⁺ レーザーを試料に照射し、それと垂直方向に Xe ランプ(CL 300BUV) を入射させその透過光を CCD 分光器(Stellar Net Inc. EPP2000C-50)で測定した(Figure 2)。測定試料

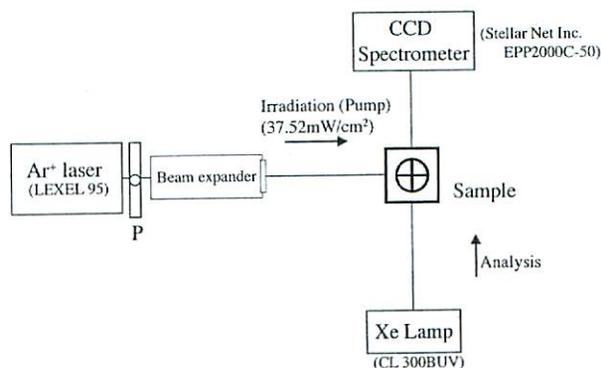


Figure 2. Experimental setup for the measurement of the absorption spectra of copolymers.

には THF を溶媒とした 2.0×10^{-3} wt% 共重合ポリマー溶液を使用した。

3 結果および考察

3.1 共重合ポリマーの合成評価

合成した共重合ポリマーの収率を Table 1 に示す。収率は DR1A/BMA 共重合ポリマーが 74%, DR1A/MMA 共重合ポリマーが 56% であった。

合成した共重合ポリマーの ¹H NMR 測定より求めた組成を Table 1 に示す。また、DR1A/BMA 共重合ポリマーの ¹H NMR 測定結果を Figure 3 に示す。ピーク位置は次の通りである: δ (ppm) 0.943(10/A, D), 1.388~1.908(14, 15/B, E), 3.939(9, 11/C), 4.104~4.198(12), 6.824(7), 7.902(3, 6), 8.313(2)。

DR1A/BMA 共重合ポリマーの組成は、DR1A の芳香族(2, 3, 6, 7)と脂肪族(9, 11)の積分値と BMA のアルキル基(C)の積分値から求めた。DR1A/MMA 共重合ポリマーについても同様に、DR1A の芳香族(2, 3, 6, 7)と脂肪族(9, 11)の積分値と MMA の側鎖メチル基の積分値から組成を求めた²⁾。

共重合ポリマーのポリスチレン換算による数平均分子量、重量平均分子量、分散度を Table 1 に示す。

3.2 共重合ポリマーの光学特性

紫外-可視分光光度測定結果を Figure 4 に示す。実線が DR1A/BMA 共重合ポリマー、破線が DR1A/MMA 共重合ポリマーである。最大吸収波長は DR1A/BMA 共重合ポリマーが 472 nm, DR1A/MMA 共重合ポリマーが 473 nm で、約 400 nm から 550 nm にかけて吸収を示した。これよりレーザー照射による光応答測定では照射ビームに共重合ポリマーの最大吸収波長に近い、514 nm と 488 nm の直線偏光の Ar⁺ イオンレーザーを使用した。また、He-Ne ビームの波長である 632.8 nm は共重合ポリマーの吸収をもたない領域であるためプローブ光として適していることがわかった。

Table 1. Characterization of copolymer

Sample	In feed DR1A (mol%)	In copolymer DR1A (mol%) ^{a)}	Yield (%)	$M_n^{b)}$	M_w^b	$M_w/M_n^{b)}$
DR1A/BMA	17.0	18.0	74	1.14×10^4	1.87×10^4	1.64
DR1A/MMA	17.0	15.0	56	7.3×10^3	1.31×10^4	1.79

a) Determined by ¹H NMR. b) Determined by GPC.

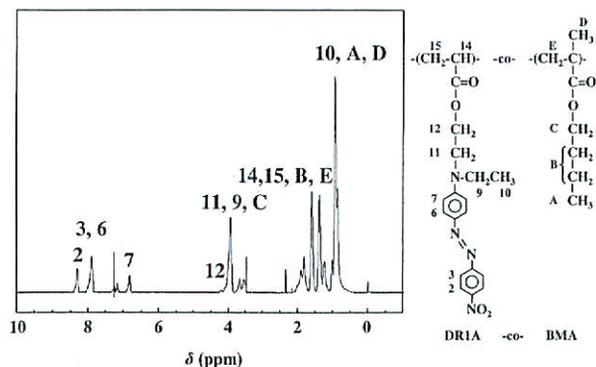


Figure 3. ¹H NMR spectrum of DR1A/BMA copolymer in CDCl₃.

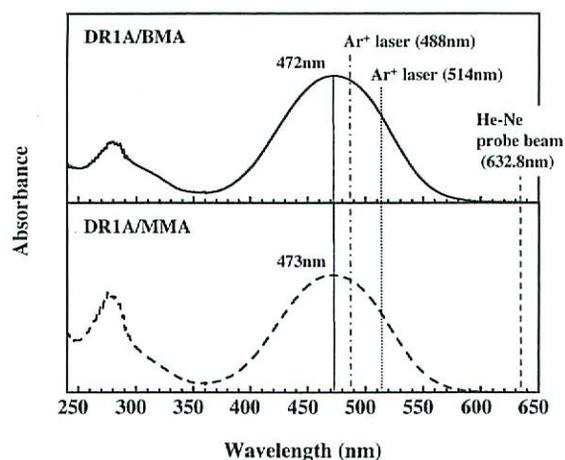


Figure 4. UV-Visible absorption spectra of copolymers.

Figure 5 に 514 nm の Ar⁺ レーザーを使用した光応答測定の結果を示す. 上が DR1A/BMA 共重合ポリマー, 下が DR1A/MMA 共重合ポリマーである. 測定開始後 10 秒(A)で Ar⁺ レーザー照射を開始し, 測定開始後 50 秒(B)で Ar⁺ レーザー照射を停止した. 照射開始とともに, 透過率は急激に増加し, 20 秒程度で一定となった. その後照射を停止すると透過率は減少し 30 秒で照射前の状態に戻った. これは, Ar⁺ レーザーを照射することによって, 共重合ポリマー内のアゾ基に応答が起き, 配向しているためと考えられる.

照射時および停止時の速度定数を, Figure 5 の透過率から次式の Biexponential function からレーザー照射時

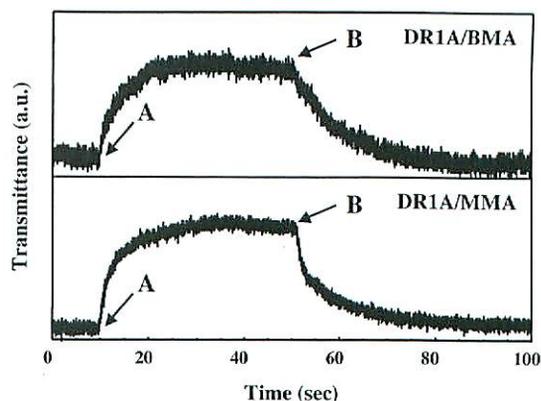


Figure 5. Typical writing curves for copolymers. A = linearly polarized laser (writing beam) is turned on; B = writing beam is turned off ($\lambda = 514$ nm).

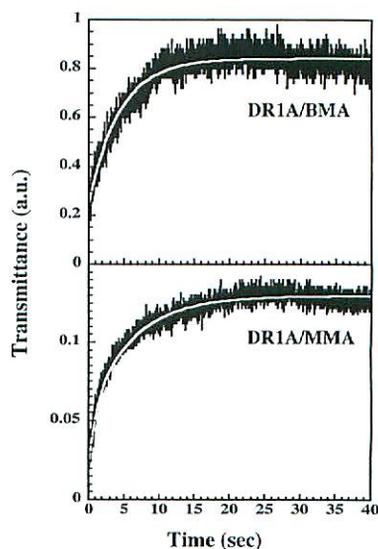


Figure 6. The writing data and the fitting curve by Eq. (1) for two copolymers.

を式(1), レーザー停止時を式(2)によって求めた^{6),7)}.

$$y = A(1 - \exp(-k_a t)) + B(1 - \exp(-k_b t)) \quad (1)$$

$$y = C \exp(-k_c t) + D \exp(-k_d t) + E \quad (2)$$

y は透過率, k_a, k_b, k_c, k_d は速度定数, t は時間, A, B, C, D は定数である. E はバックグラウンド強度である. 上式によりフィッティングしたカーブを Figure 6,

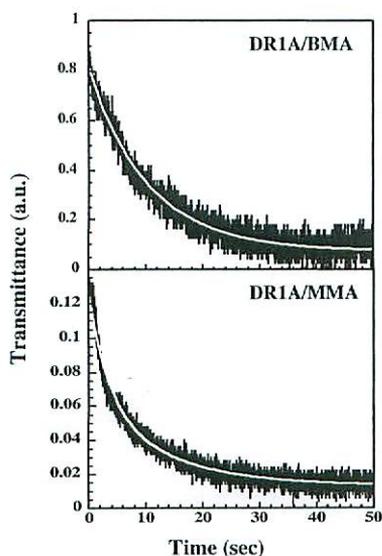


Figure 7. Decay data after the writing beam was turned off and the fitting curve by Eq. (2) for two copolymers.

Table 2. Rate constants and normalized constants at $\lambda=514$ nm.

	DR1A/BMA (514 nm)	DR1A/MMA (514 nm)
k_a (S ⁻¹)	0.23	1.00
k_b (S ⁻¹)	0.23	0.16
$A_n^{a)}$	0.5	0.28
$B_n^{a)}$	0.5	0.72
k_c (S ⁻¹)	0.17	0.30
k_d (S ⁻¹)	0.09	0.08
$C_n^{a)}$	0.09	0.49
$D_n^{a)}$	0.82	0.41
$E_n^{a)}$	0.09	0.10

^{a)} $A_n = A/(A+B)$; $B_n = B/(A+B)$; $C_n = C/(C+D+E)$; $D_n = D/(C+D+E)$; $E_n = E/(C+D+E)$

Figure 7 に示す。Figure 6 はレーザー照射時、Figure 7 はレーザー停止時である。またそのときの速度定数およびパラメーターを Table 2 に示す。レーザー照射によるアゾ基の応答は k_a , k_c に表れており k_b , k_d には側鎖の動きと熱ゆらぎによる影響が表れている⁶⁾。レーザー照射時、停止時の速度定数 k_a , k_c は共に DR1A/MMA 共重合ポリマーのほうが値は大きく応答が速かった。これは MMA のほうが BMA に比べて側鎖が短く、NMR 測定から求めた共重合ポリマーの組成比からもわかるように、DR1A 1 mol に対して BMA 4.5 mol, MMA 5.5 mol と DR1A/MMA 共重合ポリマーのほうが DR1A 分子間隔が約 20% 長い。このため、分子運動の制約が小さくなり、溶液中ではポリマー鎖中のアゾ基が応答しやすくなると考えられる。

同様の測定を Ar⁺ レーザーの波長を 488 nm に変化さ

Table 3. Rate constants and normalized constants at $\lambda=488$ nm.

	DR1A/BMA (488 nm)	DR1A/MMA (488 nm)
k_a (S ⁻¹)	0.28	1.42
k_b (S ⁻¹)	0.28	0.15
$A_n^{a)}$	0.5	0.30
$B_n^{a)}$	0.5	0.70
k_c (S ⁻¹)	0.38	1.28
k_d (S ⁻¹)	0.03	0.17
$C_n^{a)}$	0.48	0.20
$D_n^{a)}$	0.48	0.72
$E_n^{a)}$	0.04	0.08

^{a)} $A_n = A/(A+B)$; $B_n = B/(A+B)$; $C_n = C/(C+D+E)$; $D_n = D/(C+D+E)$; $E_n = E/(C+D+E)$

せて行った。そのときの応答速度定数を式(1)、式(2)の Biexponential function から求めた。これらの応答速度定数およびパラメーターを Table 3 に示す。いずれの共重合ポリマーもレーザー照射時、停止時の速度定数 k_a , k_c の値は 488 nm を照射したときのほうが大きく、応答は速い。これは 488 nm のほうが共重合ポリマーの最大吸収波長に近い波長のために応答が速くなると考えられる。

3.3 レーザー照射時の光学構造

3.2 節で述べたように、共重合ポリマーの光応答はアゾ基の応答によるものであるが、この時のアゾ基の構造変化を調べるために Ar⁺ レーザー照射時の吸収波長を測定した。その結果を Figure 8 に示す。実線がレーザー照射前、一点鎖線はレーザー照射中、破線はレーザー停止後の吸収波長である。レーザー照射前に比べ、レーザー照射時には 472 nm 付近の吸収ピークに減少が見られ、350 nm 付近の吸収が増加した。レーザー停止後にはそれぞれの吸収の増減は照射前の位置に戻った。このことは Ar⁺ レーザーを照射すると共重合ポリマー鎖中のアゾ基がトランスからシスに転移をしていることを示している⁸⁾。よって、共重合ポリマーは Ar⁺ レーザーを照射することによりアゾ基がトランス-シス転移を起こし配向が引き起こされる。

4 結 論

光応答性をもつ DR1A/BMA および DR1A/MMA 共重合ポリマーを合成した。レーザー照射による光応答測定では DR1A/MMA 共重合ポリマーのほうが応答が速い。これは BMA に比べ MMA のほうが側鎖が短いうえ、DR1A 分子間隔が長いために分子運動の制約が小さくなるためである。また、レーザー照射による光応答測定はいずれの共重合ポリマーにおいても 488 nm を照射したときのほうが応答が速かった。これは共重合ポリ

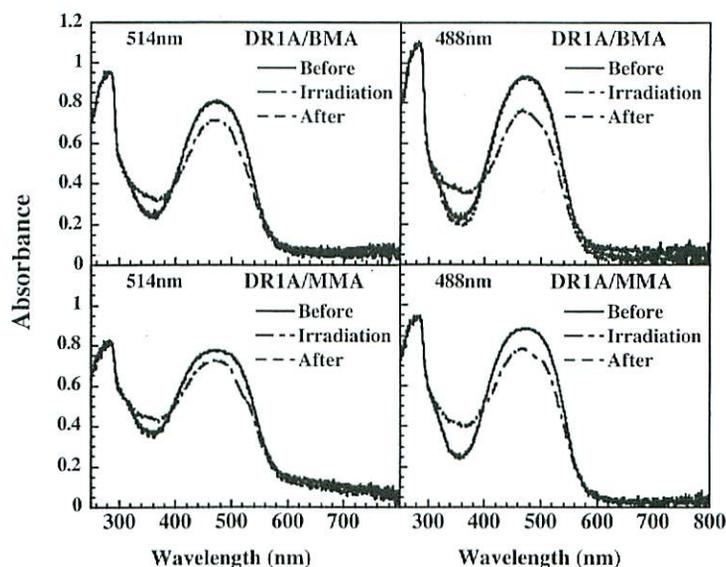


Figure 8. Absorption spectra of copolymers.

マーの最大吸収波長に近い波長を照射したほうが応答が速くなるためである。これらの共重合ポリマーの配向はレーザー照射によりポリマー内のアゾ基がトランス-シス転移することにより引き起こされる。

文 献

- 1) A. Natansohn, P. Rochon, J. Gosselin, and S. Xie, *Macromolecules*, **25**, 2268 (1992).
- 2) S. Xie, A. Natansohn, and P. Rochon, *Macromolecules*, **27**, 1885 (1994).
- 3) D. Brown, A. Natansohn, and P. Rochon, *Macromolecules*, **28**, 6116 (1995).
- 4) 芝池真理子, 横山純子, 伊掛浩輝, 清水 繁, 栗田公夫, 清水洋平, 鈴木 薫, レーザー学会学術講演会第26回年次大会講演予稿集, (2006年2月, さいたま市), p. 188.
- 5) R. Loucif-Saïbi, K. Nakatani, and J. A. Delaire, *Chem. Mater.*, **5**, 229 (1993).
- 6) O. K. Song, C. H. Wang, and M. A. Pauley, *Macromolecules*, **30**, 6913 (1997).
- 7) X. Meng and A. Natansohn, *Polymer*, **38**, 2677 (1997).
- 8) S. Makita, A. Saito, M. Hayashi, S. Yamada, K. Yoda, J. Otsuki, T. Takido, and M. Seno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73**, 1525 (2000).

Synthesis and Physical Properties of Poly(Disperse Red 1 acrylate-co-butyl methacrylate)

Mariko SHIBAIKE^{*1}, Junko YOKOYAMA^{*1}, Hiroki IKAKE^{*1}, Shigeru SHIMIZU^{*1}, Kimio KURITA^{*1}, Yohei SHIMIZU^{*2}, and Kaoru SUZUKI^{*2}

^{*1}Department of Materials and Applied Chemistry, College of Science and Technology, Nihon University (Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo 101-8308, Japan)

^{*2}Department of Electrical Engineering, College of Science and Technology, Nihon University (Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo 101-8308, Japan)

The synthesis and characterization of random copolymers of Disperse Red 1 acrylate (DR1A, 2-ethyl-4,4'-nitrophenyl azophenyl ester) and butyl methacrylate (BMA) or methyl methacrylate (MMA) have been carried out. The copolymers exhibit the orientation of azobenzene groups through photochemical *trans-cis* isomerization in tetrahydrofuran solution with linearly polarized argon ion laser. The response rate was estimated by using a biexponential equation. The response rate of the DR1A/BMA copolymer was found to be slower than that of DR1A/MMA copolymer.

KEY WORDS DR1A/BMA Copolymer / DR1A/MMA Copolymer / Response Rate / *Trans-cis* Isomerization /

(Received April 3, 2006; Accepted June 10, 2006)

[*Kobunshi Ronbunshu*, **63**(9), 621–625 (2006)]

レーザー誘起熱弾性振動による金属疲労の検出

森 啓, 岩佐 信一, 北村 重人, 鈴木 薫

日本大学 (〒101-8308 東京都千代田区神田駿河台1-8)

The Detection of Metal Fatigue by Laser-Induced Thermal Vibration

Akira MORI, Shinichi IWASA, Shigeto KITAMURA, and Kaoru SUZUKI

Nihon University, 8-14, Kanda-Surugadai 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 101-8308

(Received June 4, 2004)

A fundamental study of a nondestructive detection method for metal fatigue in sheet materials with simple equipments was performed by using laser-induced thermal vibration. In the experiments, changes in amplitude of laser induced thermal vibration were found around the target portion. This position corresponded to the site where analysis indicated that the stress concentrated. Precise measurements of the vibrations can be applied to analyze two-dimensional stress distributions. In this paper, we measure the amplitude of vibration on a metal sample by the laser-induced thermal vibration and analyze the stress distribution by finite element method when stress was added to the load. We examine the relation between the site of large amplitude place and concentration of stress.

Key Words: Laser-induced thermal vibration, Amplitude of vibration, Metal fatigue, Finite element method, Stress distribution

1. まえがき

金属材料, 特に鋼鉄は自動車の鋼板など荷重が繰り返しかかる場所に多用されている. このような場所においては当初堅牢な材料であっても長期間の使用で繰返し荷重がかかることにより金属疲労が蓄積し, クラックへと進展し問題を引き起こす. 設計段階で, 長期の使用による金属疲労の影響を考慮しているが, 実際には想定外の影響を受けるなどするため材料の金属疲労の進み具合を非破壊で検査することが必要となっている.

金属疲労の検査法として, 現在疲労試験器を用いる方法, AE(Acoustic Emission)法やX線を用いた撮影法などがある. しかし, 疲労試験器を用いる方法やAE法は実際に負荷を加えて観測する必要があり, X線を用いた撮影法は取り扱いが簡便でないという問題がある.

そこで, 著者等は熱弾性振動を用いて金属疲労の蓄積を非破壊検査する方法の開発を目的として研究を行っている. この方法は熱源となる炭酸ガスレーザーを変調し試料表面の微小領域に照射してその部分の温度を周期的に変化させる. レーザー照射時の熱膨張と, レーザー非照射時の収縮の繰返しにより, 試料が周期的に歪むことで熱弾性振動が生じる. この振動の振幅が照射位置の試料の状態により生じる違いを圧電素子で測定することで試料の様子を調べる方法である¹⁻³⁾.

炭酸ガスレーザーを熱源に用い, 検出器は圧電素子であることからX線を用いる方法より取り扱いは容易であり

非破壊で内部の状態を検査できる利点を有すると考えられる. これまでに材料内の空洞を非破壊で検出する事が確認されている^{4,5)}. 金属疲労の蓄積はマイクロクラックの生成・拡大であり, マイクロクラックの変化による材料の強度変化を熱弾性振動の振幅変化として捉えられると考えた. しかし, 実際に応力のかかる位置と振動の振幅の関係など解明を要する点が多い.

そこで, あらかじめ繰返し荷重を加えることで疲労を蓄積させた試料を用いてレーザー誘起熱弾性振動の振幅の分布を測定した. また, 繰返し荷重を加える際の試料に加わる応力の分布を解析した. 本論では, 両方の結果を比較することで応力の集中する場所と振動振幅の相関を調べ, 本方法の基礎的な検討を行った結果を報告する.

2. 熱弾性振動による金属疲労の測定方法と試料

実験装置をFig. 1に示す. 電源を3.9 kHzで変調した炭酸ガスレーザー(波長: 10.6 μm , 出力: 15 W)を集光レンズ(三重光学製, 材質: ZnSe, 焦点距離: 40 mm)で試料表面に垂直照射する. 集光レンズと試料の距離は金属表面が焦点になるように調整した. これは分解能が高く, 発生する振幅が最も大きくなる距離である. 試料はX軸方向の両端を試料台により両側で支え, レーザー照射で生じる熱弾性振動を裏面に接触されている圧電素子(トーキン製, 材質PZT, 圧力のかかる面の直径20 mm厚さ10 mmの

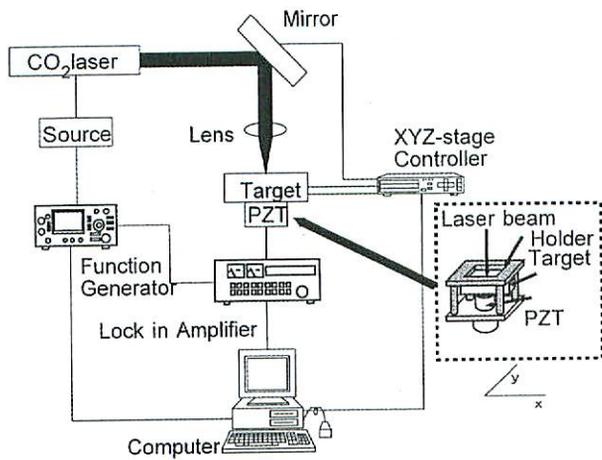


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

円柱状)で検出しロックインアンプ(NF回路ブロック製, 5610B)で増幅して測定する。測定はレーザー照射を開始してから発生する振動が一定となった後に行った。また試料台はスライドステージ(OPTEC社製, PD-630)により動かせるようにし、照射位置を変えたときの振動振幅分布を2次元的に測定できるようにした。圧電素子は容量直列の駆動方式とし、ヒステリシスに対する補償を行った。なお、レーザー照射位置は圧電素子の圧力のかかる面の中央に来るように調整してある。

測定に用いた試料の形状をFig. 2に示す。試料の材質は鋼鉄(SPCE)で長さ70 mm、幅25 mm、厚さ0.4 mmの板2枚を中心でスポット溶接したものを用いた。スポット溶接の条件は直径5.6 mm、溶接電流4800 A、溶接時間0.14 secである。この試料の片側を固定した後に反対側にFig. 3に示すような1周期が20 msで荷重の大きさ1.0 kNの正弦波状引っ張り加重を270000回片振り荷重で加えることで事前に金属疲労を加えた。尚、試料は276307回荷重を加えたときに破壊(表面から断裂したひびが200 μm 以上となった)した。

測定に際しては振動モードを明確化するため試料の溶接部を切断して金属板を1枚にし、face D側の板を用いた。切断した試料の表面側(Fig. 2中のface C)を上にしてレーザーを照射し、反対側の試料裏面(Fig. 2中のface D)に圧電素子を接触させて行った。熱弾性振動の測定は試料を動かしてFig. 2におけるx方向は0.2 mm間隔で、y方向は1 mm間隔で行った。

3. 結果と検討

3.1 熱弾性振動を用いた測定結果

Fig. 4にレーザー誘起熱弾性振動を用いて荷重を加えることで金属疲労を与えた試料を測定した結果を示す。図はFace Cから見た分布である。Fig. 4 (a)は荷重を加える前の試料を測定した結果で、Fig. 4 (b)は荷重を加えた後の試料を測定した結果である。図の横軸がFig. 2におけるx方向、縦軸がy方向を示し、図中に溶接部を丸印で示した。各測定点での最大振幅の値は数値化され等高線で表示している。測定範囲は溶接部が測定領域にはいるよう

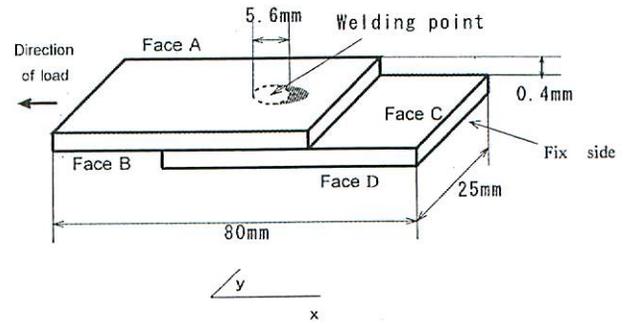


Fig. 2 The test piece.

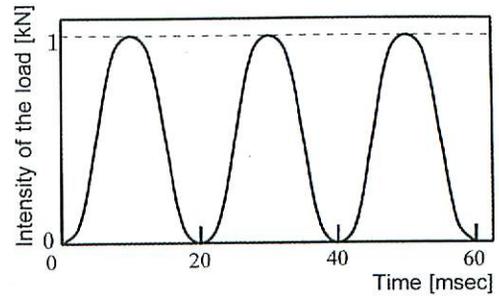


Fig. 3 Change at time of load pattern.

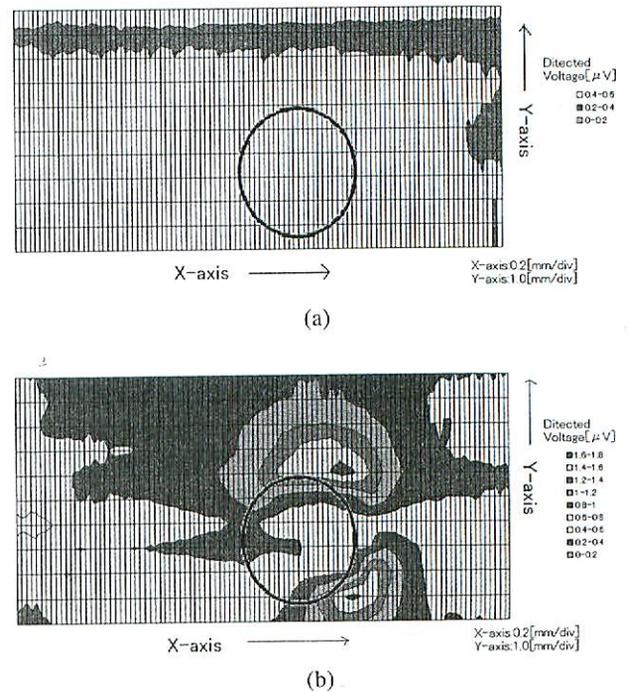


Fig. 4 The result of metal fatigue measurement by the laser induced thermal vibration. The load: 1.0 kN, The repeated times of load: 270000. (a) Before the load impression. (b) After the load impression.

に設定した。

荷重を加える前の試料では測定場所に関わらず熱弾性振動の振幅は一定であり、材質がほぼ均一であることが認められた。一方、荷重を加えた後の試料では溶接部の周辺部で図の右側すなわち固定端側に振動振幅の大きな領域が2カ所認められ、この部分の材質が劣化し金属疲労

が蓄積されていることが推定された。また、Fig. 4 (b)では全体的に高い振幅が得られたが、これは荷重を繰り返し加えたことで試料全体においても劣化が進み疲労が蓄積したためと考えられる。

3.2 有限要素法を用いた応力分布の解析

試料に荷重を加えた場合に蓄積される金属疲労を推定するために、荷重時の金属疲労の要因となる応力がどの部分に集中してかかっているかを有限要素法により計算した。試料全体の計算結果をFig. 5に示す。解析のモデルはFig. 2に示した試料と同じ形状のものを用い、要素は立方要素で溶接部周辺(溶接部を中心とした25 mm四方)で40要素/mm³、それ以外の領域で11要素/mm³である。ソフトウェアはMSC社のnastranを使用した。尚、材質のヤング率は 2.10×10^4 kgf/mm²、ポアソン比は0.3とした。条件は荷重を加えた際の固定点を変位・回転方向とも完全拘束させ、荷重印加した箇所当たる部分に実験と同じ大きさの引っ張り荷重を加えた。

Fig. 5のFace D側の中央で応力が集中している部分が溶接部にあたる。試料は溶接部を中心に变形し、溶接部周辺に応力集中が生じていることが確認された。その応力集中は上板(Face A側の板)の溶接部荷重面側と下板(Face D側の板)の溶接部固定端側に大きな応力集中が起きていることが判明した。

Fig. 6は実際に荷重を破壊するまで加えた試料の全体写真である。計算結果と同様に溶接部を中心に变形することが確認され計算の有効性が認められる。

応力が集中する部分をさらに詳しく調べ、Fig. 4 (b)と対応をとることにした。Fig. 5の計算結果から実際にレーザー誘起熱弾性振動を測定した方の板である下板(Face D)のみの応力分布の計算結果をFig. 7に示す。図の表面が実際にレーザーを照射しているFace Cであり図の右側が固定端に該当する。また、中央部の白い円状の部分が溶接部に当たる。溶接部の荷重端側に2箇所で応力集中がおきていることが判明した。この結果とレーザー誘起熱弾性振動の振幅の測定結果Fig. 4 (b)とを比較すると応力集中のおきている場所及び分布と振幅の大きい場所及び分布は似ている。応力集中が生じて金属疲労が蓄積された

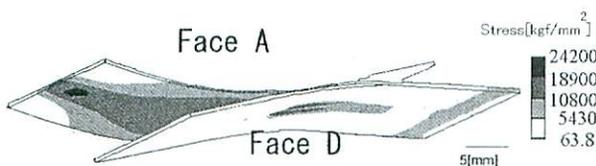


Fig. 5 Result of analysis by the finite element method.

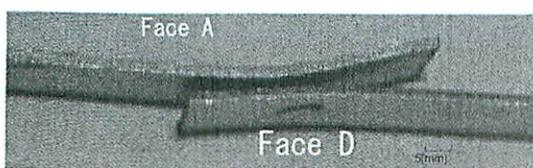


Fig. 6 The deformation of the sample.

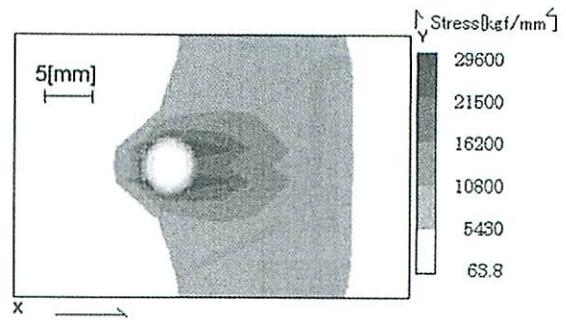


Fig. 7 The stress distribution of the board (Surface: C).

部分で振幅が大きくなる相関性が認められる。

尚、分布において測定結果が計算結果ほどはっきりと分布の変化が出ていないが、これは測定におけるレーザービームの径(100 μm)による空間分解能の制約によるものと考えられる。

3.3 荷重の大きさを変化させたときの熱弾性振動の変化

試料製作時に加える荷重の大きさと発生するレーザー誘起熱弾性振動の振幅との関連を調べるため、与える荷重の大きさを変化させて製作した試料を用い、それにより振幅の大きさに変化が生じるかを測定した。繰返し荷重の回数を270000回一定で荷重の大きさを0.6 kNに変えた場合のレーザー誘起熱弾性振動の振幅の測定結果をFig. 8に示す。図はFace Cから見た分布である。荷重がかかることによって溶接部右側に振幅の大きい領域が生じていることがわかる。またその振幅の大きさの最大値は1 kNの場合より小さくなっている。

Fig. 9に荷重の大きさを変えたときの分布から荷重なしの場合の差分をとり、グラフ化したものを示す。図中の実線は有限要素法を用いた構造解析で引っ張り荷重の大きさを変えたときの応力の最大値と1 kNの場合との比に示す。測定結果は0.4 kNまでは変化が少ないが、0.6 kNから振幅が急に大きくなっていることが判明した。尚、試料作成時に於いて荷重の大きさが0.6 kN以上に於いて塑性変形し始めていた。

計算結果との比較では0.4 kN付近までは応力の計算結果と測定における振幅の値の変化が比較的良く一致してい

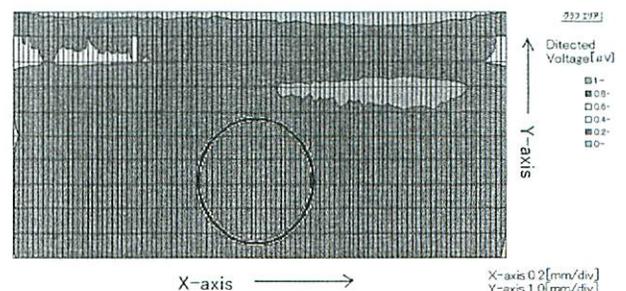


Fig. 8 The result by the laser induced thermal vibration. The load: 0.6 kN, The repeated times of load: 270000.

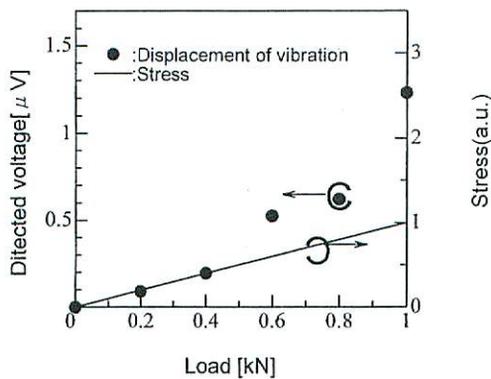


Fig. 9 The detected voltage and stress change vs. the load.

るが、試料が塑性変形し始めた0.6 kN以上において測定結果の振幅値は急増して両者の間に大きな差異が生じた。構造解析は静解析で弾性的な変形を考えているが、実際には降伏応力以上の力が加わると塑性変形し試料の形状が変わることで応力の伝わり方が変わってくる為計算結果と測定結果に差異が生じたと考えられる。

塑性変形しない間においては測定結果と計算結果は一致しており応力が集中する場所の大きさと金属疲労の相関は確認された。しかし塑性変形した場合はそれに併せて動解析を用いる必要があると考える。

3.4 試料に加える荷重回数を変化させた時の影響

金属疲労の経年的な蓄積を試料製作時にかかる繰り返しの荷重の回数に置き換え、その変化と測定結果の相関を調べ金属疲労の進捗状態の検出に関する検討を行った。

Fig. 10に繰り返しの荷重の回数を変えたときの振幅の極大値を数値化したものを示す。この結果より120000回以上になると飽和する傾向を示し、試料が破壊した276307回の際において振幅は最大1.6 μV となった。また荷重を加える回数が少ない領域では、加えた回数の変化に対して最大振幅の値が急増している。この結果より本方法によって金属疲労の検出を行う場合は、金属疲労の蓄積の初期段階においてはその変化を良く測定できるが金属疲労の蓄積が進むと測定される熱弾性振動の振幅は1.6 μV 程度で一定値を示すようになるので、金属疲労の初期段階の測定に優れていると考えられる。

4. まとめ

以上の結果より、以下のことが明らかになった。

- 1) レーザー誘起熱弾性波の振幅分布を測定することで金属疲労の蓄積した部分を検出できる可能性が有ることが確認された。
- 2) 有限要素法による構造解析結果における応力集中の分布とレーザー誘起熱弾性振動の振幅分布に相関が確認

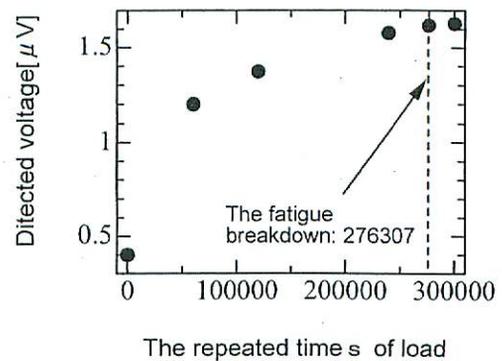


Fig. 10 The detected voltage change vs. the repeated times of load (The load: 1.0 kN).

された。

- 3) 弾性変形している間はレーザー誘起熱弾性振動の最大値の測定結果と応力分布の最大値の計算結果は比較的良好一致をしているが、しかし塑性変形した場合は一致しなくなる。
- 4) 金属疲労の蓄積の初期段階においてはその変化を良く測定できるが蓄積が進むと振幅の値は一定値を示すようになるので、金属疲労の初期段階の測定に優れていると考えられる。

有限要素法による構造解析において静解析しか行っておらず今後動解析を行い応力集中の変化と振幅の変化の相関をさらに調べていきたいと考えている。

謝辞

本研究を行うにあたり有益な御助言を賜りました本学の故升谷 孝也名誉教授、故中田 順治教授、谷山 哲哉教授に深甚の謝意を表します。また、溶接試料の製作にご協力を賜りました本学精密機械工学科の小磯 章先生に感謝の意を表します。最後に、実験に協力していただいた飯田 順治氏、中島 徹氏、梅澤 賢治氏、佐々木 修一氏、水町 学氏、宮治 康治氏、黒岩 英士郎氏、古梶 崇之氏、鈴木 弘樹氏を初めとする放電・レーザー研究室の方々に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) L. Aamodt and J. Murphy: Appl. Opt. **21** (1982) 111.
- 2) W. Jackson and N. Amer: J. Appl. Phys. **51** (1980) 3343.
- 3) G. Busse and A. Ograbeck: J. Appl. Phys. **51** (1980) 3576.
- 4) 森 啓, 大野 良一, 鈴木 薫, 中田 順治: 日本大学理工学研究 90 (2000) 519.
- 5) 大野 良一, 鈴木 薫, 谷山 哲哉, 中田 順治: 第16回レーザー学会学術講演会講演予稿集 (1996).
- 6) 平 修二: 熱応力と熱疲労 (日刊工業新聞社, 1974) pp.179-204.
- 7) 日本金属学会編: 金属便覧 (丸善, 1971) pp.433-439.
- 8) 岩佐 信一, 森 啓, 鈴木 薫: 第21回レーザー学会学術講演会講演予稿集 p.152 (2001).