The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	銅フタロシアニン固体のフェムト秒レーザーアブレーションに関する動力学的研究
Author(s)	細川, 陽一郎
Citation	大阪大学, 2000, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3169387
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

銅フタロシアニン固体のフェムト秒レーザーアブレーション

に関する動力学的研究

Dynamic Studies on Femtosecond Laser Ablation

of Cu-Phthalocyanine Solids

細川　陽一郎

Yoichiroh Hosokawa

大阪大学大学院工学研究科応用物理学専攻

Department of Applied Physics, Osaka University

1999

目次

第１章　序論.....1

１－１　有機固体のレーザーアブレーションにおける動的過程.....2

１－１－１　光吸収と励起状態の緩和.....2

１－１－２　励起状態の拡散.....7

１－１－３　形態変化.....8

１－２　本研究の目的および意義.....10

１－３　本論文の構成.....12

第２章　実験.....15

２－１　高出力チタンサファイアレーザーシステムのパルス幅制御.....15

２－２　フェムト秒時間分解測定.....19

２－２－１　透過型可視・紫外吸収スペクトル測定.....21

２－２－２　反射型可視・紫外吸収スペクトル測定.....22

２－２－３　表面光散乱画像観察.....23

２－２－４　顕微透過像観察.....25

２－３　表面形状観察.....27

２－４　高速液体クロマトグラフィーによる化学分析.....27

２－５　試料の作成方法.....28

第３章　銅フタロシアニン固体の光エネルギー緩和のダイナミクス.....33

３－１　銅フタロシアニン微結晶圧縮成形板.....34

３－２　銅フタロシアニン超薄膜.....41

３－３　銅フタロシアニン微結晶薄膜.....44

３－４　銅フタロシアニン非晶質固体薄膜.....50

３－５　まとめ.....62

第４章　銅フタロシアニン固体のフェムト秒レーザーアブレーションのダイナミクス 65

４－１　エッチングにおけるレーザーパルス幅の効果 66
４－１－１　銅フタロシアニン微結晶薄膜 66
４－１－２　銅フタロシアニン非晶質固体薄膜 71
４－１－３　まとめ 76
４－２　表面形態変化と物質飛散の過程 77
４－２－１　銅フタロシアニン微結晶薄膜 77
４－２－２　銅フタロシアニン非晶質固体薄膜 81
４－２－３　まとめ 83
４－３　銅フタロシアニン固体のレーザーアブレーション機構の考察 83
４－３－１　フェムト秒レーザーアブレーション 83
４－３－２　ピコ秒レーザーアブレーション 88
４－３－３　ナノ秒レーザーアブレーション 90
４－４　まとめ 91

第５章　銅フタロシアニン固体のフェムト秒レーザー転写 93

５－１　フェムト秒レーザーによる飛散物の転写実験 94
５－２　飛散物質の形状 97
５－２－１　銅フタロシアニン微結晶薄膜 97
５－２－２　銅フタロシアニン非晶質固体薄膜 99
５－３　飛散物質の化学的性質 99
５－４　まとめ 103

第６章　芳香族分子固体のフェムト秒レーザーアブレーション 105

６－１　アントラセン結晶 106
６－２　スターバースト分子薄膜 114
６－３　まとめ 118

第７章　総括 120

補足 124
業績リスト 127
謝辞 129

第1章

序論

高強度フェムト秒レーザーの発振は、高密度の光子をフェムト秒の時間幅に集中させることに成功した光制御の画期的な技術であると言われている。この技術の発展により、テラワットからペタワットの光電場を数 **100** フェムト秒の時間幅に閉じこめることができるようになった。フェムト秒レーザーアブレーションは、この高強度フェムト秒レーザーパルスと物質の相互作用により一般的に誘起される基本的な物理化学現象である。

レーザーアブレーションは、物質が高強度レーザー光を吸収し、生成した励起状態が緩和に至り、形態変化を引き起こされる現象である。有機固体のレーザーアブレーションのモデルとして、アブレーション研究の初期から光熱過程と光化学過程が提案されている。前者は励起状態の緩和による温度上昇により融解や沸騰が引き起こされると考えるモデルである。光吸収により発熱する芳香族分子を添加した高分子固体および銅フタロシアニン非晶質薄膜のナノ秒紫外レーザーアブレーションにおいて、このモデルが成り立つことが我々のグループで示されている **[1-9]**。一方、後者では光化学反応が誘起されてラジカルもしくは低分子量の分子が高密度に生成し、形態変化に至ると考えるモデルである。トリアゼン、ポリイミド等の反応性の高い有機固体のフェムト秒およびナノ秒紫外レーザーアブレーションにおいては、このモデルが適用されている **[10-15]**。

有機分子固体のレーザーアブレーションについて、材料としての観点から主に高分子固体を中心に探索が行われてきた。高分子固体は高分子同士が絡み合う構造を持つため形態変化に複雑な分子運動をともなうことが、**Furutani** らによるナノ秒紫外レーザーアブレーションの実験より調べられている **[5-8]**。さらに、高分子を含む有機固体のレーザーアブレーションについての光吸収から形態変化に至る過程を一貫して電子論・分子論的に解釈するためには、互いがファン・デル・ワールス力**(van der Waals force)**のみで弱く結びついた構造を持つ低分子量の有機分子系についての詳細な理解が必要であると考えるに至った。この観点から、銅フタロシアニン非晶質固体のナノ秒紫外レーザーアブレーションについて **Hosoda** らにより **[9]**、液体ベンゼン類のフェムト秒およびナノ秒紫外レーザーアブレーションについて **Tsuboi**、**Hatanaka** らにより **[16-23]** 詳細な研究が行われた。

有機物質のフェムト秒レーザーアブレーションについては、1987 年に Srinivasan ら [24]によって高分子固体の特異な現象が報告されて以来、高分子固体を中心として研究が進められている [12, 15, 24, 25]。有機固体のフェムト秒レーザーアブレーションを電子論・分子論的に解明するためには、低分子量の有機分子固体のフェムト秒レーザーアブレーションの動的挙動を一貫して検討することが最良であると考えられる。本論文はこの様な観点から、銅フタロシアニンを中心とする低分子系有機分子固体のフェムト秒レーザーアブレーションの機構について調べた結果をまとめたものである。

本章では、レーザーアブレーションにおける過程を時間に従って整理することを試みる。

１－１　有機固体のレーザーアブレーションにおける動的過程

１－１－１　光吸収と励起状態の緩和

１）一光子吸収（レーザーパルスの時間幅に比べて励起状態の寿命が十分に長い時)

有機固体に弱い定常光を照射したとき、固体内の吸収エネルギーの分布はランベルトーベールの法則(Lambert - Beer's law)に従う。しかし、レーザーパルスの時間幅に比べて励起状態の寿命が十分に長い条件下で、高強度のレーザーパルスを有機固体に照射すると、光励起により基底状態にある分子が減少して光を吸収できなくなる言わゆる吸収飽和が起こる。有機固体でおこる一光子吸収を図１－１(A)に示す基底準位と励起準位の２準位で扱うと、深さ x、時間 t における２準位間の遷移は、

$$\begin{aligned}\frac{\partial\rho_0(x,t)}{\partial t} &= -\sigma_1[\rho_0(x,t)-\rho_1(x,t)]I(x,t)+F(\rho_1(x,t))\\ \frac{\partial\rho_1(x,t)}{\partial t} &= \sigma_1[\rho_0(x,t)-\rho_1(x,t)]I(x,t)-F(\rho_1(x,t))\end{aligned} \tag{1 - 1}$$

で表すことができる。$\rho_0(x,t)$ と $\rho_1(x,t)$ は基底状態と励起状態にある分子の密度、σ_1 は一光子吸収の吸収断面積である。また、F の項は励起状態の緩和を示し、緩和が一分子過程の場合 $F(\rho_1(x,t)) = \rho_1(x,t)/\tau_r$ となる。ここでは励起状態の緩和が十分に遅い時を仮定しているので、(1-1)式の F を無視する。$I(x,t)$ は固体内の光子の流速であり、

$$\frac{\partial I(x,t)}{\partial x} = -\sigma_1[\rho_0(x,t)-\rho_1(x,t)]I(x,t) \tag{1 - 2}$$

で表すことができる。深さ x において単位面積当たりを通過する光子の総数を、

$$S(x) = \int_0^\infty dt' I(x,t') \tag{1 - 3}$$

とすると、(1-1)～(1-3)式より深さ x の励起状態分子の密度 $s(x)$は、

$$s(x) = -\frac{dS(x)}{dx} = \frac{\rho_m}{2}\{1 - \exp(-2\sigma_1 S(x))\} \tag{1 - 4}$$

となる [25]。ρ_m は分子密度である。励起光強度が低いとき、常に$\sigma_1 S(x) << 1$が満たされ、

$$\begin{aligned} &\frac{dS(x)}{dx} \cong -\sigma_1 \rho_m S(x) \\ &\Rightarrow \quad S(x) = S_0 \exp(-\sigma_1 \rho_m x) \end{aligned} \tag{1 - 5}$$

となり、ランベルトーベールの法則を満たす。S_0 は入射光子数であり励起光強度に比例する。しかし、高強度の励起光が照射されるとき(1-4)式より、$\sigma_1 S(x) >> 1$を満たす領域では、その領域の半分の分子が励起状態に遷移する。この様なランベルトーベールの法則に従わない条件を吸収飽和と言う。

また有機固体において、一般に分子内の高い電子励起状態から最低電子励起状態への緩和 (分子内振動再分配、τ_{IVR}<1 ps)は非常に速い。ゆえに、τ_{IVR} より長い時間幅の励起パルスで高い電子励起状態に励起したとき、図１－１(B)に示す遷移が優先されると考えられる。この場合、電子基底状態と最低電子励起状態をそれぞれ基底準位と励起準位にした誘導放出がない２準位モデルで近似できる。このとき深さ x の励起状態分子の密度は、

$$s(x) = -\frac{dS(x)}{dx} = \rho_m\{1 - \exp(-\sigma_1 S(x))\} \tag{1 - 6}$$

となる。この時も励起光強度が低い($\sigma_1 S(x) << 1$)とき、ランベルトーベールの法則が成り立つ。また、高強度の励起光が照射された場合、$\sigma_1 S(x) >> 1$を満たす領域で吸収飽和が起こる。この時、その領域の全ての分子が励起状態に遷移し、反転分布が形成される。

有機固体の電子励起状態から電子基底状態への緩和過程は一般にピコ秒からナノ秒の時間で起こる。つまり、それより短い時間幅を持つフェムト秒、ピコ秒レーザーで有機固体を高密度励起すれば、上記の条件が満たされ吸収飽和が起こると推測される。

高分子固体の光化学過程によるレーザーアブレーションにおいて、励起状態生成に

より高分子鎖が直接切断される場合を考える。この時、形態変化および物質飛散に必要な光化学反応が誘起される励起状態分子の密度(s_{th})が、アブレーションしきい値となる。つまり、レーザーアブレーションは

$$s(x) \geq s_{th} \tag{1 - 7}$$

を満たす領域で起こると考えられる。ポリイミドのレーザーアブレーションによるエッチングの励起光強度依存性が、(1-4)、(1-5)、(1-6)式と関係づけられることが報告されている [14, 15, 25, 26]。

また、光熱過程によるアブレーションで、励起状態の緩和により全ての光エネルギーが熱エネルギーに変換される場合、固体の温度上昇は、

$$T(x) = \frac{h\nu}{C}\frac{n_A}{\rho_m}s(x) \tag{1 - 8}$$

で表される。C はモル比熱、n_A はアボガドロ数である。ここで、熱拡散は考慮していない。アブレーションしきい値となる上昇温度を T_{th} で定義できる場合、アブレーションは、

$$T(x) \geq T_{th} \tag{1 - 9}$$

を満たす領域で起こると考えられる。

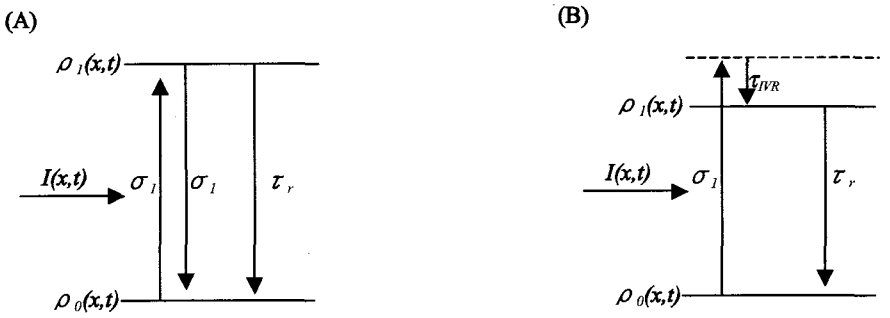


図１－１　１光吸収と光励起エネルギー緩和の概念図。

２）一光子吸収（レーザーパルスの時間幅に比べて励起状態の寿命が十分に短い時)

この条件の時、ρ_1に励起された分子が(1-1)式の F の項により速やかにρ_0に緩和する。緩和した分子は再び光を吸収することができ、結果的に光吸収が繰り返し起こる。この時、１）と比較して吸収飽和が起こりにくいので、

$$\begin{cases} \rho_0(x,t) \approx \rho_m \\ \rho_1(x,t) \approx 0 \end{cases} \tag{1 - 10}$$

の条件が満たされると考えられる。 つまり、(1-1)と(1-2)式より有機固体に励起光が照射されている時間で光吸収は、常にランベルトーベールの法則に従う。この場合に深さ x の励起状態分子の密度は、

$$s(x) = S_0 \sigma_1 \rho_m \exp(-\sigma_1 \rho_m x) \tag{1 - 11}$$

となる。1）の条件では吸収される光子数 $s(x)$ が分子数 ρ_m を超えることは無かったが、この条件では $s(x)$ が ρ_m より大きくなる場合がある。また、この条件で吸収される光子の分布は励起光強度に関係せず常に一定であり、励起光の有効しみ込み長は(1-4)、(1-6)式のそれより浅い。

生成した励起状態数のみで決まる光化学過程によるレーザーアブレーションは、1）と同様に (1-7)式を満たす領域で起こると考えられる。光熱過程によるレーザーアブレーションで熱の拡散のない場合、温度上昇は(1-8)式に従う。アブレーションしきい値となる上昇温度を T_{th} で定義できる場合、(1-9)式を満たす領域でアブレーションが起こると考えられる。

有機固体の励起状態の緩和時間は一般にピコ秒からナノ秒の時間に起こるので、それより長い時間幅を持つピコ秒、ナノ秒レーザーを照射すれば、この条件が満たされて繰り返し吸収が起こると推測される。

3）同時多光子吸収

フェムト秒レーザーはピコ秒およびナノ秒レーザーと比べて光子密度が高く、一つの分子が同時に複数の光子を吸収する同時多光子吸収の確率が高くなる。一光子吸収が起こらない励起波長のフェムト秒レーザーを有機固体に照射すると、同時多光子吸収により有機固体が励起されると考えられる。図１－２に示す２準位モデルから、深さ x で n 光子の同時多光子吸収による励起状態分子の密度は、誘導放出が無視できないとき、

$$s(x) = -\frac{dS(x)}{dx} = \frac{n\rho_m}{2}\left\{1 - \exp(-2K_n \sigma_n (S(x))^n)\right\} \tag{1 - 12}$$

誘導放出が無視できるとき、

$$s(x) = -\frac{dS(x)}{dx} = n\rho_m \left\{1 - \exp(-K_n \sigma_n (S(x))^n)\right\} \qquad (1 - 13)$$

で表すことができる。σ_nは n 光子吸収の吸収断面積、K_nは励起パルスの時間分布(時間幅)に依存する定数である。σ_1は$K_n\sigma_n$より遙かに小さいため、固体は奥まで励起されて吸収飽和は起こりにくい。また、一光子吸収の $s(x)$に比べて、多光子吸収の $s(x)$は励起光強度に対して急激に増加する。

ポリイミド、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)、テフロンを一光子吸収の無い波長で励起したとき、多光子吸収によりアブレーションが誘起されると報告されている [15, 24]。多光子吸収によるレーザーアブレーションでは、アブレーションしきい値以上で(1-12)、(1-13)式で予測される急激なエッチングが観測された。

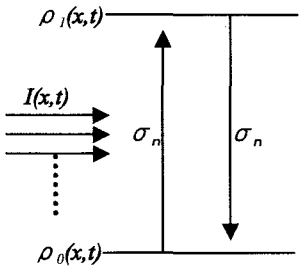


図１－２　同時多光子吸収と光励起エネルギー緩和の概念図。

４）逐次多光子吸収

逐次多光子吸収は、一光子吸収により生成した励起状態が更に光を吸収する場合である。４準位モデルで近似した逐次多光子吸収の概念図を図１－３に示す。σ_2が大きく、$\rho_1(x,t)$へ遷移する分子の総数が多く、$\rho_1(x,t)$から$\rho_0(x,t)$への緩和が遅いときに逐次多光子吸収の頻度は増す。レーザーパルスの時間幅に関わらず高強度のレーザー光が有機固体に入射した場合、無視できない過程であると言える。また、$\rho_1(x,t)$の増加する領域で$\rho_3(x,t)$は増加するので、固体内の逐次多光子吸収で励起される分子の密度は、一光子吸収で励起される分子の密度 $s(x)$に依存する。

また、有機固体において高い電子励起状態から最低電子励起状態への緩和 (分子内振動再分配、τ_{IVR}<1 ps)が非常に速いと考えると、$\rho_1(x,t)$と$\rho_3(x,t)$の間で繰り返し吸収が効率的に起こると考えられる。芳香族分子を添加した高分子膜のナノ秒レーザーアブレーションにおいて、この繰り返し吸収を考えることにより実験結果がうまく説明で

きることが報告されている **[1-4, 27, 28]**。

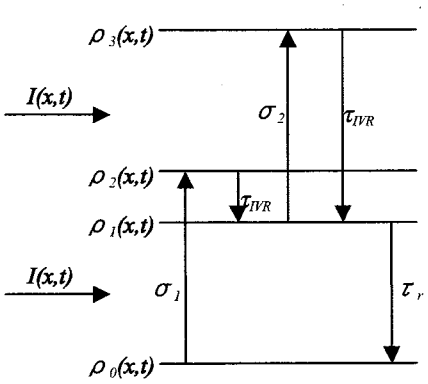


図１－３　逐次多光子吸収と光励起エネルギー緩和の概念図。

１－１－２　励起状態の拡散

励起状態の寿命(τ_r)内で、励起状態が励起光の有効しみ込み長 l よりも長く拡散できる場合、つまり励起状態の拡散定数を D_e としたとき、

$$l << \sqrt{D_e \tau_r} \tag{1-14}$$

の条件を満たす場合、(1-4)、(1-6)、(1-11)-(1-13)式の分布が変わりレーザーアブレーションが起こる領域が励起状態の拡散により支配されると考えられる。報告例は著者の知る限り無いが、励起状態の拡散の速い有機結晶において(1-14)式が重要になる可能性があるかもしれない。

光熱過程によるレーザーアブレーションにおいて、熱拡散の影響が考えられる。形態変化および物質飛散の終了するまでの時間(τ_A)で励起状態の緩和により発生した熱が励起光の有効しみ込み長 l よりも長く拡散する場合、つまり、熱拡散定数を D_h としたとき、

$$l << \sqrt{D_h \tau_A} \tag{1 - 15}$$

の条件が成り立つ時、レーザーアブレーションが熱拡散に影響されると考えられる。また、τ_A がレーザーパルスの時間幅(τ_L)と同程度であると仮定できる条件では、(1-15)

式は、

$$l << \sqrt{D_h \tau_L} \tag{1 - 16}$$

と書き換えられ、レーザーパルスの時間幅と関係づけられる。

有機固体においてこの影響が指摘された報告例は著者の知る限りないが、金属におけるレーザーアブレーションのレーザーパルスの時間幅依存性について、(1-15)、(1-16)式と関係づけられた議論がなされている [29-31]。金属は可視光の吸収係数が有機固体に比べて遙かに高く、高強度のパルスレーザーを照射すると表面近傍で急速に金属の電子系と格子系が加熱される。フェムト秒レーザーアブレーションでは、瞬間的な格子系と電子系の加熱により金属が急激に昇華するので(1-15)式の影響はない。しかし、金属は熱伝導率が非常に高いため、ピコ秒程度の時間で光の有効しみ込み長と熱拡散長が同程度となる。そのため、ピコ秒およびナノ秒レーザーを用いた場合に熱拡散の影響が顕著に現れると報告されている。この結果を基に、金属に比べて光のしみ込み長が長く且つ熱伝導率が低い有機固体では、(1-15)式の影響は少ないと推測される。

1－1－3　形態変化

レーザーアブレーションにおいて、有機固体中の分子が個別に運動すると近似できる場合は少なく、多くの場合は分子の集団運動について考える必要がある。この場合、アブレーションにおける形態変化を光吸収および励起状態の緩和と拡散のみで考えることはできない。

高分子固体のレーザーアブレーションでは、飛散するために高分子同士の絡み合いをほどくか切断する必要があり、分子間の相互作用を無視することはできない。Furutani らは時間分解干渉画像測定により、この高分子膜表面の形態変化について調べた **[5-8]**。その結果、芳香族分子を添加した高分子薄膜の励起直後に、膜の膨張を示す干渉縞の変化が観測された。これは、この高分子薄膜のレーザーアブレーションにより、μm 以上の領域が一斉に隆起することを示す。この系のアブレーション条件では、数 **100 K** の急激な温度上昇が導かれることが明らかにされており **[32]**、その温度上昇により高分子フィルムが熱膨張し、さらに集合構造の変化(相転移)および高分子鎖の分解が起こると考えられている。

金属のナノ秒レーザーによるアブレーションにおいて、フェムト秒レーザーを用いた時と異なり温度上昇が緩やかであるため、固体が飛散する前に溶解することが報告されている。また、溶解部分では多様な運動が可能となり、それを反映したエッチン

グが起こることも報告されている [31]。一般に有機固体の融点は金属よりも低いことから、レーザーアブレーションによる溶解現象が期待される。

また、有機分子固体のレーザーアブレーションにおける分子の集団運動については、分子動力学シミュレーションから予測されている。有機固体のレーザーアブレーションにおける分子の集団運動をシミュレーションする為には、多くの分子(> 10^4 個)の運動について個々に計算する必要がある。分子を形成する原子の運動を個々に計算する古典的な方法では、計算機の能力的な制限の為に、取り扱える分子数が限られる [33, 34]。分子を剛体球と近似して多くの分子の運動を計算する方法では、有機分子固体の特徴である分子振動が無視される [35-37]。現在の計算機の能力と見合う形のシミュレーションの方法として、分子を伸縮する球(breathing sphere)と近似して計算をする方法が最も有力であると言える [38-42]。ここで、Garrison らにより行われた breathing sphere モデルに基づく低分子系有機分子固体のレーザーアブレーションのシミュレーションについて述べる。

仮想的な箱の中に、分子を表す球を詰め、その球内・球間に、

$$L=\frac{1}{2}\sum_i m_i\left(\frac{\mathrm{d}r_i}{\mathrm{d}t}\right)^2-\sum_{ij}U_r+\frac{1}{2}\sum_i M_i\left(\frac{\mathrm{d}R_i}{\mathrm{d}t}\right)^2-\sum_i U_R \qquad (1\text{-}17)$$

で示される力が働くと仮定した。m_i と M_i は分子(球)の質量と分子(球)が伸縮するために必要な仮想的な質量、r_i と R_i は分子の直径と分子間距離を示す。つまり、第１項が分子(球)の運動エネルギー、第３項が分子(球)の伸縮運動のエネルギーを示す。第２項と第４項は分子間と分子内のポテンシャルである。光吸収した瞬間に分子振動が激しくなると考えて、吸収エネルギーに対応した量だけ分子の直径(r_i)を変位させ、その後の分子の運動を計算した。図１－４に、このモデルで計算された例をしめす。これは、分子量 1200 の分子の集合が時間幅 15 ps のレーザーで励起した時のスナップ写真である [40]。このシミュレーションから光励起直後に、分子同士の激しい衝突により固体内に高い応力が発生し、分子が集団で飛散することが予測されている。また、固体の深部の分子が飛散しようとしたときに表面付近の分子により飛散が妨げられる効果が現れた。このシミュレーションでは光熱過程によるレーザーアブレーションを想定しているが、固体がエッチングされる深さと励起光強度の関係は、(1-9)式で予測される結果と大きく異なる。また、飛散に必要なエネルギーが発生する時間が短い時ほど、分子は単体として運動するのではなく集団として運動することが示された。

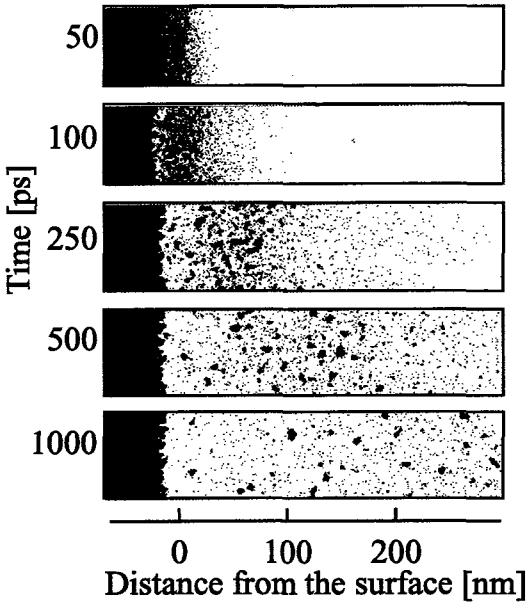


図１－４　有機分子固体のピコ秒レーザーアブレーションのシミュレーション。文献[40]。

１－２　本研究の目的および意義

レーザーアブレーションは、レーザー励起の時間と光吸収から形態変化に至る過程との競争で誘起される現象であり、レーザーアブレーションにより生成されるエッチングや飛散物の性質はこれらの時間的な関係に依存する。つまり、レーザーアブレーションの特性を明確にし、それを予測できうる形にするためには、これらの時間的な関係を明らかにすることが本質であると言える。しかし、それを一貫した形で実験的に直接確かめた例は著者の知る限り無い。

1949 年に Porter と Norrish によってポンプープローブ法による時間分解分光法が開発されて以来 [43]、多種多様な時間分解測定法が考案されている。ポンプープローブ法を用いた時間分解測定では、高強度の励起パルス(ポンプパルス)照射後に時間的に遅延をつけた強度が十分に弱い検出パルス(プローブパルス)を照射し、その応答により試料の時間応答を検出する。ポンプープローブ法では、検出パルスの時間幅により検出する時間応答の分解能が決まる。本研究では、アブレーションを誘起するための光源である高出力フェムト秒チタンサファイアレーザーの一部を検出光源として用いたので、フェムト秒の時間分解能で時間応答を測定できる。本研究では、フェムト秒時間分解可視・紫外吸収測定と表面光散乱画像および顕微透過像のフェムト秒時間分解観察を組み合わせ、光吸収から形

態変化に至る過程を一貫した形で実験的に調べる。さらに、励起レーザーの時間幅と光吸収から形態変化に至る過程の相関を明らかにし、フェムト秒レーザーアブレーションの機構について詳細に示す。

また、形態変化をともなうレーザーアブレーションの機構を理解するためには、微視的な分子の動的挙動とともに、分子集団である固体の動的挙動について巨視的な視点から考察する必要がある。フェムト秒時間分解可視・紫外吸収測定を行い、光吸収により有機分子固体に生成する励起状態を帰属し、それらの緩和と拡散について分子動力学の観点から考察した。その上で、表面光散乱画像および顕微透過像のフェムト秒時間分解観察を行った。有機分子固体の飛散過程を 1 μm 以下の空間スケールで明らかにし、有機分子固体の形態変化について材料力学の観点から考察した。本研究は、これら結果をもとに有機固体のフェムト秒レーザーアブレーションに対する分子動力学の観点に基づく微視的な描像と材料力学の観点に基づく巨視的な描像の融合を図り、新しい概念を提示することを目的とした。

フェムト秒レーザーアブレーションの機構を解明するのに適した有機分子固体として、分光学的に特性がよく調べられている低分子量の芳香族有機分子固体に注目した。π電子系を持つ芳香族有機分子は、可視・紫外域に強い吸収を与えるためレーザー励起にも適している。実験には主に有機分子の中で非常に安定な構造を持つことが知られている銅フタロシアニン固体を用いた **[44]**。銅フタロシアニンは、大環状π電子系（フタロシアニン環）の中心に銅イオンが配位した構造をもつ化合物で、その光機能性が注目されており分光学的な特性がよく調べられている **[45]**。本研究では、晶質性の銅フタロシアニン固体と非晶質性の銅フタロシアニン誘導体固体を用いて、フェムト秒レーザーアブレーションと分子凝集状態の相関についても調べた。さらに、銅フタロシアニン固体で明らかにしたフェムト秒レーザーアブレーションの機構の一般性を調べるために、代表的な芳香族分子固体について実験を行った結果についても示す。

１－３　本論文の構成

本論文の構成を以下に示す。

第１章では、研究の現象をもとレーザーアブレーションにおける過程について考察し、そのレーザーの励起時間および光吸収から形態変化に至る過程の時間的な関係を明らかにする重要性について述べた。その上で、時間分解測定により有機分子固体のフェムト秒レーザーアブレーションの機構を解明することの目的と意義について記した。

第２章では、チャープパルス増幅を用いたフェムト秒チタンサファイアレーザーシステムにより、高強度のフェムト秒、ピコ秒、ナノ秒レーザーを発生させる方法と本研究で行った時間分解測定、表面形状観察、化学分析の手法について説明する。試料の作成方法についても述べる。

第３章では、フェムト秒レーザーアブレーションの機構解明の基礎として、高強度フェムト秒レーザーにより銅フタロシアニン固体内に生成する電子励起状態の緩和過程を調べた結果について示す。ここで、電子励起状態間の相互作用と固体内の電子励起状態の分布について検討した。

第４章では、エッチング形状のレーザーパルスの時間幅依存性をもとに銅フタロシアニン固体のピコ秒、フェムト秒レーザーアブレーションがナノ秒レーザーのそれと異なることを明らかにする。さらに、フェムト秒レーザーアブレーションによる表面形状変化と物質飛散の過程を明らかにした結果について述べる。ここで、銅フタロシアニン固体のフェムト秒レーザーアブレーションに対して、急激な圧力上昇に誘起される脆性破壊に基づく物質飛散モデルを提案する。

第５章では、銅フタロシアニン固体の前方に高分子膜を対置させ、フェムト秒レーザーアブレーションにより高分子膜に銅フタロシアニン固体を転写した結果について示す。転写された飛散物を分析することで、フェムト秒レーザーアブレーションにおける銅フタロシアニンの晶質固体と非晶質固体の分子凝集構造の影響を明確にし、４章で考察した銅フタロシアニン固体のフェムト秒レーザーアブレーションの機構の正当性を示す。

第６章では、第３章から第４章まで考察した銅フタロシアニン固体のフェムト秒レーザーアブレーションの機構の一般性を確かめるために、アントラセンの単結晶のフェムト秒レーザーアブレーションについて調べた結果について述べる。時間分解顕微写真撮影により物質飛散過程を直接観測した。また、スターバースト分子と呼ばれるm-MTDATA(4,4',4"–tris(3–methylphenylphenylamino)triphenylamine)の非晶質固体において観測された特異なエッチングについて示し、有機分子固体のフェムト秒レーザーアブレーションに更なる可能性について述べる。

第７章では、本研究において得られた結果について総括し、有機分子固体におけるフェムト秒レーザーアブレーションの有用性について述べ、基礎研究としての今後の展望と応用研究としての展望について言及する。

References

[1] 藤原　久志, 大阪大学博士学位論文 (1994).
[2] H. Fujiwara, H. Fukumura, H. Masuhara, *J. Phys. Chem.*, **99**, 11844 (1995).
[3] H. Fujiwara, Y. Nakajima, H. Fukumura, H. Masuhara, *J. Phys. Chem.*, **99**, 11481 (1995).
[4] H. Fujiwara, H. Fukumoto, H. Fukumura, H. Masuhara, *Res. Chem. Intermed.*, **24**, 879 (1998).
[5] 古谷　浩志, 大阪大学博士学位論文 (1996).
[6] H. Furutani, H. Fukumura, H. Masuhara, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 3413 (1994).
[7] H. Furutani, H. Fukumura, H. Masuhara, *J. Phys. Chem.*, **100**, 6871 (1996).
[8] H. Furutani, H. Fukumura, H. Masuhara, S. Kambara, T. Kitaguchi, H. Tsukada, T. Ozawa, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 3395 (1998).
[9] 細田　昌宏, 古谷　浩志, 福村　裕史, 増原　宏, 西井　正信, 一ノ瀬　暢之, 河西俊一, *レーザー研究*, **25**, 306 (1997).
[10] H. Furutani, H. Fukumura, H. Masuhara, T. Lippert, A. Yabe, *J. Phys. Chem. A*, **101**, 5742 (1997).
[11] T. Lippert, J. T. Dickinson, S. C. Langford, H. Furutani, H. Fukumura, H. Masuhara, T. Kunz, A. Wokaun, *Appl. Surf. Sci.*, **127**, 117 (1998).
[12] Ch. Hahn, T. Lippert, A. Wokaun, *J. Phys. Chem. B*, **63**, 1287 (1999).
[13] R. Srinivasan, B.Braren, R. W. Dreyfus, *J. Appl. Phys.*, **61**, 372 (1987).
[14] R. Srinivasan, R. R. Hall, W. D. Loehle, W. D. Hoehle, W. D. Wilson, D. C. Allbee, *J. Appl. Phys.*, **78**, 4881 (1995).
[15] H. Kumagai, K. Midorikawa, K. Toyoda, S. Nakamura, T. Okamoto, M. Obara, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 1850 (1994).
[16] 畑中　耕治, 大阪大学博士学位論文 (1998).
[17] 坪井　泰之, 大阪大学博士学位論文 (1994).
[18] Y. Tsuboi, H. Fukumura, H. Masuhara, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 2745 (1994).
[19] Y. Tsuboi, K. Hatanaka, H. Fukumura, H. Masuhara, *J. Chem. Phys.*, **98**, 11237 (1994).
[20] Y. Tsuboi, K. Hatanaka, H. Fukumura, H. Masuhara, *J. Chem. Phys. A*, **102**, 1661 (1998).
[21] K. Hatanaka, M. Kawao, Y. Tsuboi, H. Fukumura, H. Masuhara, *J. Appl. Phys.*, **82**, 5799 (1997).
[22] K. Hatanaka, T. Itoh, T. Asahi, N. Ichinose, S. Kawanishi, T. Sasuga, H. Fukumura, H. Masuhara, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3498 (1998).
[23] K. Hatanaka, T. Itoh, T. Asahi, N. Ichinose, S. Kawanishi, T. Sasuga, H. Fukumura, H. Masuhara, *Chem. Phys. Lett.*, **300**, 727 (1999).
[24] R. Srinivasan, E. Sutchliffe, B. Braren, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 1285 (1987).
[25] G. H. Pettit, R. Sauerbery, *Appl. Phys. A*, **56**, 51 (1993).
[26] J. H. Brannon, J. R. Lankard, A. I. Baise, F. Burns, J. Kaufman, *J. Appl. Phys.*, **58**, 2036 (1985).

[27] H. Fukumura, N. Mibuka, S. Eura, H. Masuhara, N. Nishi, *J. Phys. Chem.*, **97**, 13761 (1993).
[28] H. Fukumura, H. Masuhara, *Chem. Phys. Lett.*, **221**, 373 (1994).
[29] T. Gotz, M. Stuke, Appl. Phys. A, 64, 539 (1997).
[30] B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben, A. Tünnermann, *Appl. Phys. A*, **63**, 109 (1996).
[31] C. Momma, B. N. Chichkov, S. Nolte, F. von Alvensleben, A. Tünnermann, H. Welling, B. Wellegehausen, *Opt. Commun.*, **129**, 134 (1996).
[32] D. H. Hare, J. F. Franken, D. D. Dlott, *J. Appl. Phys.*, **77**, 5950 (1995).
[33] A. Bencsura, A. Vertes, *Chem. Phys. Lett.*, **247**, 142 (1995).
[34] A. Bencsura, V. Navale, M. Sadeghi, A. Vertes, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **11**, 679 (1997).
[35] B. J. Garrison, R. Srinivasan, *J. Appl. Phys.*, **57**, 2909 (1985).
[36] B. J. Garrison, R. Srinivasan, *Appl. Phys. Lett.*, **44**, 849 (1984).
[37] B. J. Garrison, R. Srinivasan, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **3**, 746 (1985).
[38] L. V. Zhigilei, P. B. S. Kodali, B. J. Garrison, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 2845 (1998).
[39] L. V. Zhigilei, P. B. S. Kodali, B. J. Garrison, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 2028.(1997).
[40] L. V. Zhigilei, P. B. S. Kodali, B. J. Garrison, *Chem. Phys. Lett.*, **276**, 269 (1997).
[41] L. V. Zhigilei, B. J. Garrison, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 1341 (1999).
[42] L. V. Zhigilei, B. J. Garrison, *Appl. Surf. Sci.*, **127**, 142 (1998).
[43] R. G. W. Norrish, G. Porter, *Nature*, **164**, 658 (1949).
[44] 田中　正夫, 駒　省二, フタロシアニン; ぶんしん出版 (1991).
[45] 市川　結, 大阪大学博士学位論文 (1994).

第２章

実験

レーザーによる励起時間と光吸収から形態変化に至る過程の時間的な関係を明確にするためには、同じエネルギー(励起波長)のレーザーパルスの時間幅を制御し、実験を行うことが望まれる。本研究では、チャープパルス増幅を用いた高出力フェムト秒チタンサファイアレーザーシステムの発振過程で生じる高強度のフェムト秒、ピコ秒、ナノ秒レーザーを利用し **[1, 2]**、レーザーアブレーションの励起パルス幅の効果ついて調べた。第１節では、高出力チタンサファイアレーザーシステムによりフェムト秒、ピコ秒、ナノ秒のレーザーパルスを発振させる方法とそれらのパルスの特徴について示す。

有機分子固体にレーザーアブレーションを誘起した時、エッチングされた周囲の物性がレーザーアブレーションの影響により変性(**incubation**効果 **[3]**)する可能性がある。そのため、有機分子固体のレーザーアブレーションにおける過程を正確に理解するためには、アブレーションしていない試料表面に単発の励起パルスを照射する条件で測定を行う必要がある。第２節では、ポンプ－プローブ法によるフェムト秒可視・紫外吸収スペクトル測定、フェムト秒表面光散乱画像観察、フェムト秒顕微透過像観察の原理と、これらの測定を単発の励起パスルにより行う方法を示す。

さらに本研究では、レーザーアブレーションの動的特性を、それにより生成するエッチングの特性および飛散物の特性と併せて議論することで明確にした。これらの静的な特性について、顕微鏡と触針計を用いた表面形状観察および高速液体クロマトグラフィーによる化学分析により調べた。第３節では表面形状観察の手法について、第４節では高速液体クロマトグラフィーの手法について述べる。

２－１　高出力チタンサファイアレーザーシステムのパルス幅制御

実験にはチャープパルス増幅を用いた高出力チタンサファイアレーザーシステムを用いた。図２－１に、そのシステム構成を示す。アルゴンイオンレーザー（**Coherent, INNOVA310**）を励起光源としたモード同期チタンサファイアレーザー（**Coherent, Mira900B, 76 MHz, 1.4 W**）により**150 fs**の時間幅を持つシード光を発生させ、それをチャープパルス増幅器(**Continuum, TR70**)により増幅することで高出力のフェムト秒レー

ザーパルスを得た。チャープパスル増幅では、シード光をパルス伸張器により正の分散を与えてチャープ光にした後、そのチャープ光をチタンサファイア結晶をレーザー媒体とした再生増幅器を用いて増幅し、さらにパルス圧縮器により増幅したチャープ光に負の分散を与えてフェムト秒レーザーに再変換する。再生増幅の周期は**10 Hz**で、レーザー媒体の励起光源として**Nd^{3+} YAG**レーザー**(Continuum, Surelight Ⅰ)**の第二高調波を用いた。図２－２**(a)**に図２－１中の**Output 1**から出力されるフェムト秒レーザーの自己相関波形を示す。パルスの自己相関波形は非線形光学結晶である**BBO(β-barium borate)**の和周波発生により測定した。パルスはガウス関数で近似できる形であり、その自己相関波形から見積もられるフェムト秒レーザーの半値幅**(1/e)**は**150 fs**であった。**CCD**カメラにより測定したフェムト秒レーザーの強度の空間分布を図２－２**(b)**に示す。フェムト秒レーザーの中心部に、シード光の空間分布を反映する強度の突出があった。パルスの強度は約**3 mJ/pulse**であり、このパルスをフェムト秒レーザーアブレーションの実験における励起光として用いた。

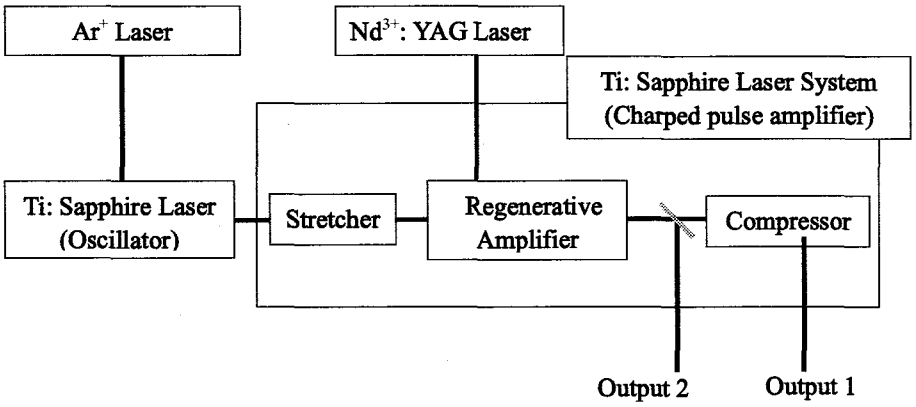


図２－１　高出力チタンサファイアレーザーシステムの構成図。

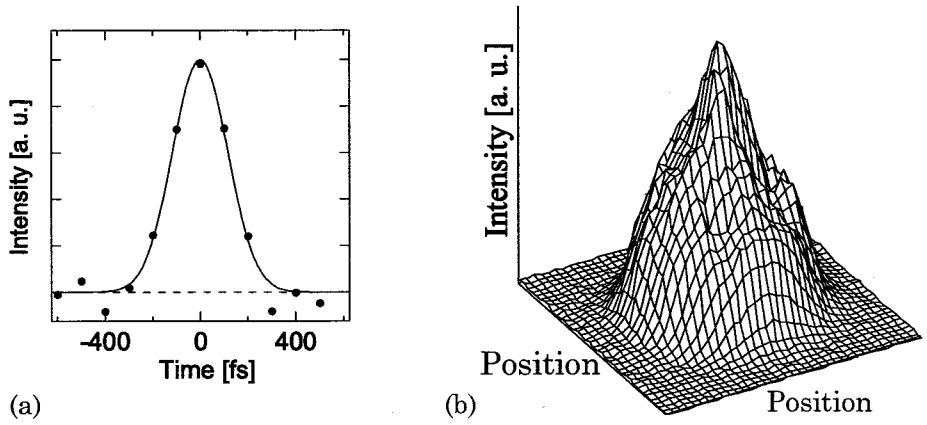


図２－２　フェムト秒レーザーの自己相関波形(a)と空間形状プロファイル(b)。自己相関波形の半値幅は210 fs。

パルス圧縮器を通過していない増幅されたチャープ光のピコ秒ストリークカメラ(HAMAMATSU, C4334, 時間分解能～20 ps) によるイメージを図２－３に示す。再生増幅後のパルスが、約780 nmを基準として長波長側から短波長側に数100 psの時間をかけて進むことが分かる。このパルスの全体の強度の時間波形を図２－４(a)に示す。この時間波形の測定はQスイッチ用の色素(Eastman Kodak: Q switch dye Ⅰ)のフェムト秒可視・紫外吸収測定により150 fsの時間分解能で行った。パルスの時間波形はガウス関数で近似でき、その半値幅は250 psであった。CCDカメラにより測定したピコ秒レーザーの強度の空間分布を図２－４(b)に示す。フェムト秒レーザーと同様に中心部にシード光の空間分布を反映する強度の突出があった。このピコ秒レーザーを図２－１のOutput 2から出力してピコ秒レーザーアブレーションの実験における励起光として用いた。パルスの強度は約5 mJ/pulseであった。

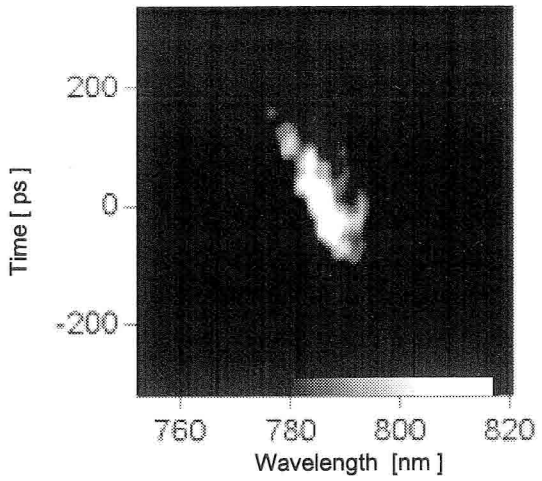


図２－３　再生増幅後の出力パルスのストリークカメラによるイメージ。

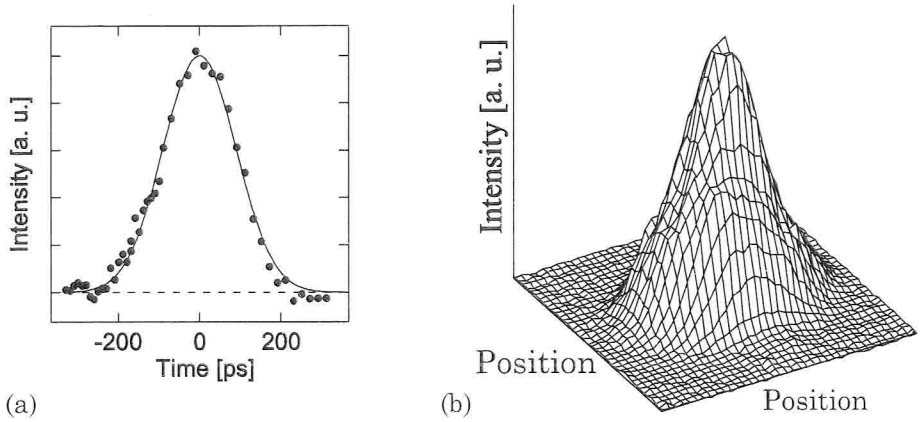


図２－４　ピコ秒レーザーの時間波形(a)と空間形状プロファイル(b)。パルスの半値幅は 220 ps。

パルス伸張器から再生増幅器に入射するシード光を遮断することで、再生増幅器の緩和発振によるレーザーパルスが得られる。ホトダイオード(Thorlabs, 201/579-7227)とオシロスコープ(Hewlett Packard, 54522A, 500 MHz)により測定したこのパルスの時間波形を図２－５(a)に示す。このレーザーパルスの半値幅は100 nsであった。CCDカメラにより測定したパルスの強度の空間分布を図２－５(b)に示す。ピコ秒, フェムト秒レーザーの様なシード光の空間分布を反映する強度の突出はなく、比較的滑らかな空間分布を示す。このナノ秒レーザーを図２－１のOutput 2から出力してナノ秒レーザーアブレーションの実験における励起光として用いた。パルスの強度は約1 mJ/pulse であ

った。

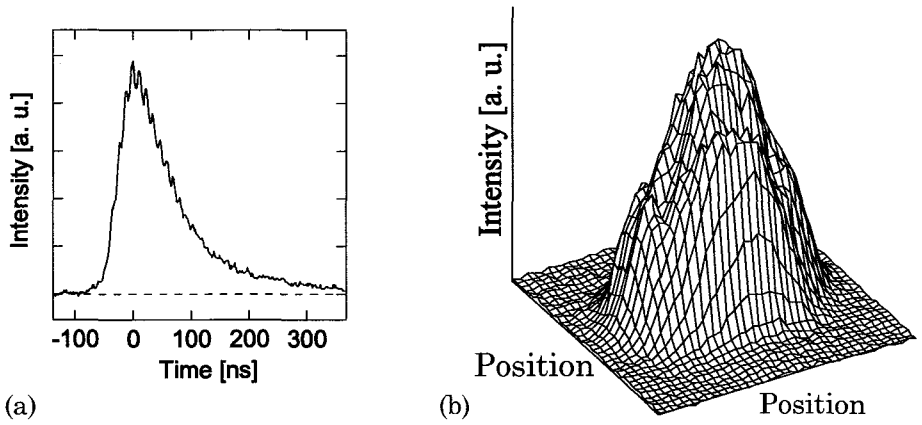


図２－５　ピコ秒レーザーの時間波形(a)と空間形状プロファイル(b)。パルスの半値幅は 100 ns。

本実験における、レーザーアブレーションの実験は全て単発照射条件で行った。高出力フェムト秒チタンサファイアレーザーシステムから出力される繰り返し10 Hzのフェムト秒, ピコ秒, ナノ秒レーザーパルスを、再生増幅器内のポッケルスゲートを制御する信号と同調させた機械式シャッターにより、単発だけ抜き出して励起光とした。時間分解顕微透過像以外の実験では、励起光を焦点距離200 mmのレンズにより約500 μmの大きさに集光し、試料表面に対して垂直に照射した。レーザーパルスの強度は、λ/2板と偏光子を用いて調節した。励起光強度の測定は、実験毎にジュールメーター(Scientech, model P25)により行った。本論文では単位面積当たりの励起光強度(Fluence)で実験結果を記述する。励起光照射部分の面積は、標準試料(サビニルブルー薄膜)に励起光を複数発照射してエッチングされる領域から見積もった。

２－２　フェムト秒時間分解測定

本研究で用いたポンプープローブ法による時間分解測定システムの構成を図２－６に示す。図２－１のOutput 1から得られるフェムト秒レーザーを1 cmのH_2Oセルに集光して発生させたフェムト秒白色光を検出光として用いて測定を行った [4]。図２－７に示すように、この方法で可視全域に広がるブロードな白色光が得られる。フェムト秒レーザーを励起光として用いる場合、Output 1から出力されるフェムト秒レーザーを励起光と検出光に分けた。ピコ秒レーザーを励起光として用いる場合、再生増幅器により増幅したチャープ光の半分をOutput 2から出力して励起光とし、残りのピコ秒レー

ザーをパルス圧縮器によりフェムト秒レーザーに変換して検出光として用いた。また、本研究ではナノ秒レーザーを用いた時間分解測定は行っていない。励起光と検出光の時間差を光学遅延距離により調節し、時間分解測定で得られた結果を遅延時間の関数として示した。また、アブレーション条件の実験では、前節で示した方法で単発の励起光と検出光を用いた。

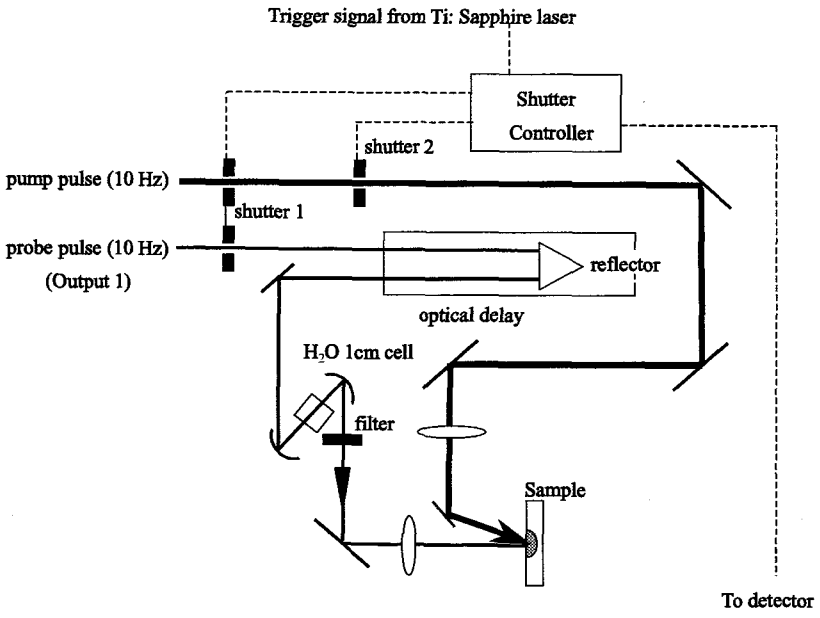


図２－６　フェムト秒白色光を検出光とした時間分解測定システムの構成図。

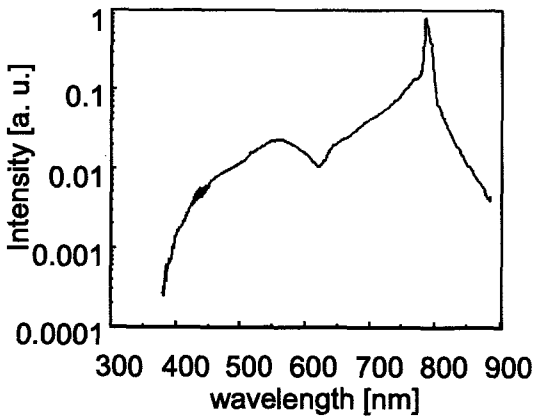


図２－７　フェムト秒白色光のスペクトル。

２－２－１　透過型可視・紫外吸収スペクトル測定

図２－８に透過型可視・紫外吸収スペクトル測定に用いた測定部の光学系を示す。試料を透過した検出光のスペクトル強度を分光器とマルチチャンネルホトダイオードアレイ(MCPD)(Otsuka Electronics, HH4-0913)を用いて観測した。ショット毎のフェムト秒白色光の強度とスペクトル形状のばらつきを補正する為に、分光器とMCPDをもう１台用いて試料を通過していないフェムト秒白色光を参照光として観測し、参照光により試料を透過した検出光のスペクトル強度を規格化した。励起光を照射していない時(I^0)と励起 t 秒後($I^{ex}(t)$)の規格化した検出光のスペクトル強度から、過渡吸光度

$$\Delta A(t) = -\log_{10}\left[\frac{I^{ex}(t)}{I^0}\right] \tag{2-1}$$

を求めた。

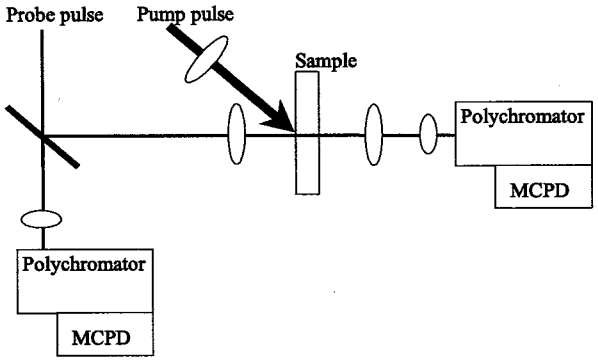


図２－８　透過型可視・紫外吸収スペクトル測定の光学系。

試料を励起した時 $I_{ex}(x,t)$ としていない時 $I_0(x)$ の試料の深さ x における検出光強度は、

$$\begin{aligned}\frac{\partial I^0(x)}{\partial x} &= -\sigma_g \rho_0 I^0(x) \\ \frac{\partial I^{ex}(t,x)}{\partial x} &= -\left[\sigma_g\left\{\rho_0 - \sum_n \rho_{ex}^n(x,t)\right\} + \sum_n \sigma_{ex}^n \rho_{ex}^n(x,t)\right] I^{ex}(t,x)\end{aligned} \tag{2-2}$$

で表すことができる。σ_g と σ_{ex}^n が基底状態の分子と状態ｎにある分子の吸収断面積、ρ_0が試料の分子密度、$\rho_{ex}^n(x,t)$は励起t秒後の状態ｎにある分子の密度である。ゆえに、厚さdの試料の過渡吸光度は、

$$\Delta A(t) = \sum_n \varepsilon_{ex}^n \int_0^d \rho_{ex}^n(x,t)dx - \varepsilon_g \sum_n \int_0^d \rho_{ex}^n(x,t)dx \tag{2-3}$$

と書き換えられる。基底状態分子と状態nに励起された分子の吸光係数はε_g とε_{ex}^n である。

つまり、励起された分子の与える吸収((2-3)式の第１項)の和が正の過渡吸収を、励起状態の生成により減少した基底状態分子の吸収((2-3)の第２項)が負の過渡吸収を与える。ε_g とε_{ex}^n の大きさは波長に依存するので、過渡吸収スペクトルとして測定することで、光励起により生成する状態を同定できる。過渡吸収スペクトルとして評価する時、検出光の分散による到達時間分布の励起波長依存性を補正する必要がある。遅延時間 5 psまでの過渡吸収スペクトルについては、検出光と励起光の相互相関波形から求めた到達時間分布に従ってスペクトル形状の補正を行った [4]。薄膜試料の過渡吸収スペクトルの時間変化を測定し、そこに生成する光励起状態の生成・消滅過程について議論する。

２－２－２　反射型可視・紫外吸収スペクトル測定

図２－９に反射型可視・紫外吸収スペクトル測定に用いた光学系を示す。透過型可視・紫外吸収測定の光学系と異なるのは、試料の正反射光のスペクトル強度を検出する点である。反射型測定法により、透過光が検出できない厚い試料の分光測定が可能となる。検出光の入射角は約 4 ° で、検出されたスペクトルは、参照光を用いて規格化した。励起光を照射していない時(I^0)と励起 t 秒後($I^{ex}(t)$)の規格化した検出光のスペクトル強度から、過渡正反射率比スペクトル、

$$\Gamma(\lambda,t) = \frac{I^{ex}(\lambda,t)}{I^0(\lambda)} \tag{2-4}$$

を求めた。また、遅延時間 5 psまでの過渡正反射率比スペクトルは、検出光と励起光の到達時間の分布に従ってスペクトル形状の補正を行った。過渡正反射率比スペクトルをKramers-Kronig解析することで、過渡吸収係数差スペクトルが得られる [5, 6]。実際のKramers-Kronig解析の方法については、補足Aにて述べる。図２－１０に測定例を示す。ここでは、過渡正反射率比スペクトルの540 nm に正反射率の増加が、560 nm付近と720 nm付近に負の正反射率変化が観測されている(図２－１０(a))。このスペクトルをKramers-Kronig解析することで、図２－１０(b)に示す過渡吸収係数差スペクトルが得られる。過渡吸収係数差は、

$$\Delta k(t) = 2.303 \cdot \left\{ \sum_n \varepsilon_{ex}^n \rho_{ex}^n(t) - \varepsilon_g \sum_n \rho_{ex}^n(t) \right\} \lambda / 4\pi \tag{2-5}$$

であり、前項で述べた過渡吸収スペクトルと同様に、過渡吸収係数差スペクトルをもとに光励起により生成する状態を同定することができる。固体試料で測定した過渡正反射率比スペクトルから過渡吸収係数差スペクトルを求めて、その光励起状態の生成・消滅過程について議論する。

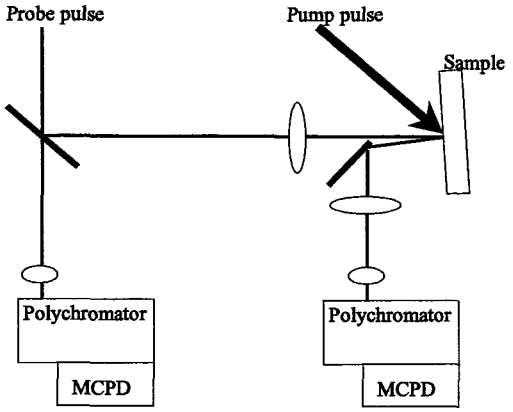


図２－９　反射型可視・紫外吸収スペクトル測定の光学系。

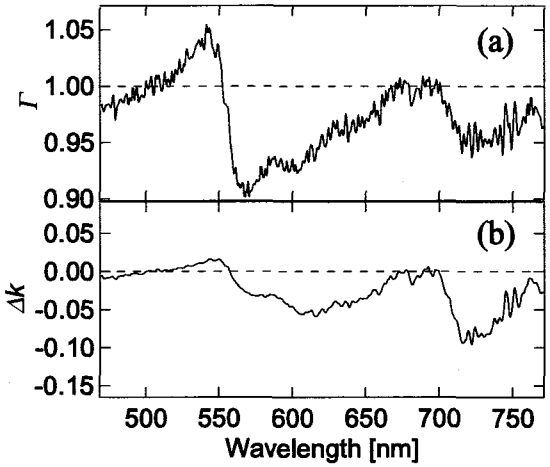


図２－１０　励起 **5ns** 後の銅フタロシアニン圧縮成型板の過渡正反射率スペクトル**(a)**と **Kramers-Kronig** 解析の結果得られた過渡吸収係数差スペクトル**(b)**。

２－２－３　表面光散乱画像観察

図２－１１に光散乱画像観察に用いた光学系を示す。本実験では、励起光と検出光の両方にフェムト秒レーザー光を使うため、その時間分解能で物質飛散過程を測定で

きる。試料表面の後方散乱光を一旦ピンホールの面上に結像し、ピンホールの縁に集光した参照光となるフェムト秒白色光と同時に CCD カメラ(Sony, XC-7500)に結像した。また、検出光と参照光の強度を調節し、CCD カメラが線形の感度特性を示す領域で実験を行った。この方法で、フェムト秒白色光のショット毎のばらつきを補正できる。

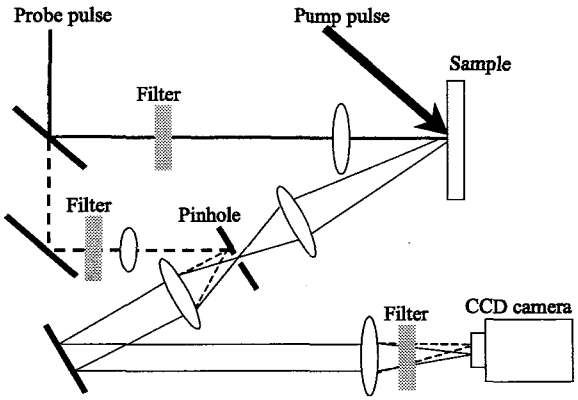


図２－１１　時間分解表面光散乱画像観察の光学系。

試料からの光散乱を定量的に評価するために、

$$I(t) \equiv \frac{R_B}{R_S} \cdot \frac{T_S(t)}{T_B} \tag{2-6}$$

で定義される試料の散乱光強度の相対変化を求めた。試料表面の励起 t 秒後の散乱光強度を $T_S(t)$、励起していない時の散乱光強度を T_B とした。また、それらと同時に撮影された参照光の平均強度を R_S、R_B とした。(2-6)式による計算を全てに検出画素に対して個別に行った。

図２－１２に励起していない時と励起 t 秒後に観測された表面光散乱画像の一例を示す。励起波長は 450 nm から 650 nm である。図２－１２(a)と(b)の左側の白い部分が試料表面の散乱画像、右側の白い部分が参照光の散乱画像である。図２－１２(a)と(b)の参照光像の明るさが異なるが、これはフェムト秒白色光の揺らぎのためである。図２－１２(b)の試料表面の散乱画像の中心部に確認される散乱光強度の増加が、レーザーアブレーションによる散乱光強度の増加である。試料の散乱画像が観測された領域の相対散乱光強度 $I(t)$を計算した結果が、図２－１２(c)の三次元グラである。$I(t)$の増加している部分が、図２－１２(b)のレーザーアブレーションにより散乱光強度が増加した部分に対応する。(2-6)式の計算により、白色光のばらつきを補正でき、励起光照射により増加した散乱光と試料本来の荒さによる散乱光を分離できることが分かる。得られた $I(t)$の励起光照射部の平均値の時間変化をもとに、物質飛散の様子を議論する。

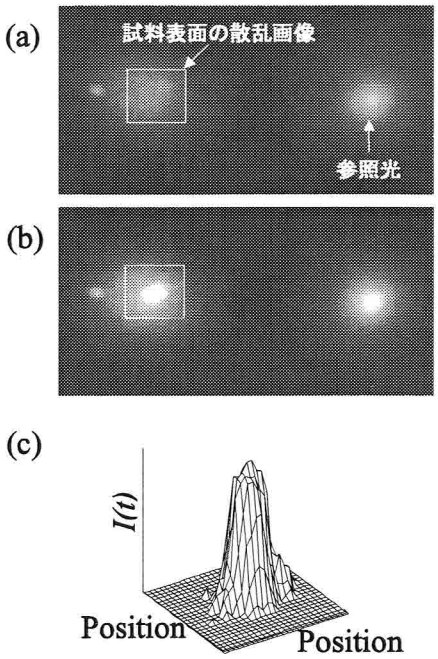


図２－１２　銅フタロシアニン微結晶薄膜の時間分解表面光散乱画像。(a) 励起していない時の表面光散乱画像。(b) 励起 6 ns 後の表面光散乱画像。(c) 励起光照射部((a)と(b)の白枠中)の散乱光強度の相対変化 *I(t)*の３次元グラフ。

２－２－４　顕微透過像観察

図２－１３に顕微透過像測定に用いた光学系を示す。測定は倒立顕微鏡(Olympus, IX 70)によりフェムト秒白色光を検出光(照明光)として行った。フェムト秒白色光の干渉を避けるため、それを拡散板によりインコヒーレント光にした後、コンデンサーレンズにより試料に集光した。時間分解能はフェムト秒白色光を拡散させるため、500 fs になる。試料を透過した検出光を対物レンズ(40x NA 0.6)で集光し、CCD カメラに結像した。励起光は、コンデンサーレンズ側から約 45°の角度で入射させ、試料表面が焦点になるように調節した。検出波長は 610 nm から 680 nm である。図２－１４にアントラセンを添加した高分子薄膜の蛍光により測定した試料表面の励起光の空間形状を示す。励起光が約 100 μm の領域に集光されていることが分かる。本研究では、この励起光のスポットの大きさよりも小さい数 10 μm の微結晶の顕微透過像の時間変化を測定し、微結晶の形状変化の過程について議論する。

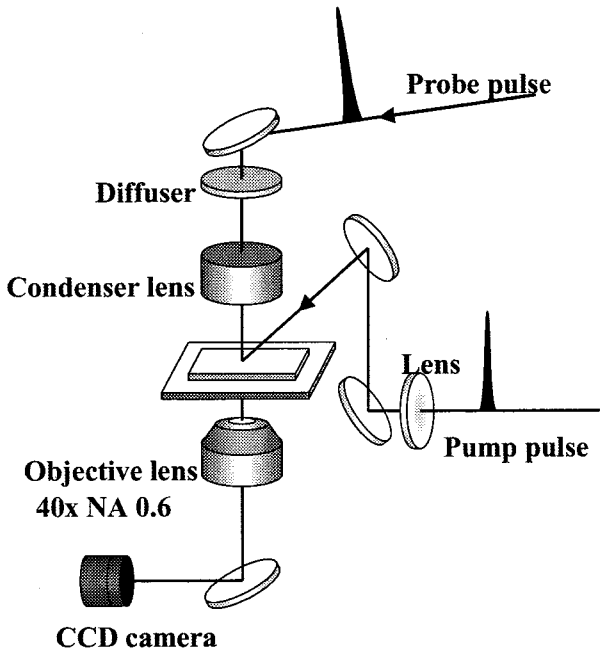


図２－１３　時間分解顕微透過像観察の光学系。

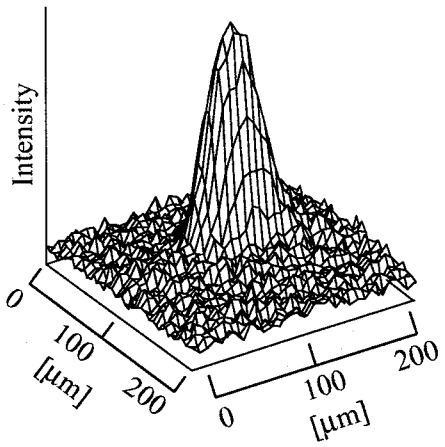


図２－１４　顕微鏡に集光された励起光の空間形状。

２－３　表面形状観察

レーザーアブレーションによりエッチングされた試料表面および飛散物の形状を、正立顕微鏡(Olympus, BX 50)にカメラ(Olympus, Ti 4)を接続して写真撮影した。対物レンズは、倍率10倍でNA 0.4のものを用いた。

さらに、試料のエッチングされた深さを触針型の表面形状測定器(Sloan, DektakⅢ)により測定した。垂直分解能は約10 nm、水平分解能は約500 nm である。観測された試料の表面形状とエッチ深さをもとに、レーザーアブレーションによりエッチングされた試料表面と飛散物の形状の特徴について議論する。

原子間力顕微鏡(Digital Instruments, NanoScope® Ⅲ)を用いて、試料表面の形状を高分解能観察した。水平分解能は1 nmである。測定は大気中で共振モードにより行った。観測された試料表面の微細構造をもとに、レーザーアブレーションによる飛散の特徴について議論する。

２－４　高速液体クロマトグラフィーによる化学分析

図２－１５に本研究で用いた高速液体クロマトグラフィーのシステム構成を示す。固定相として直径 5 μm の多孔質シリカゲルを色素吸着剤として充填した逆層カラム(SIMADZU, Shim-pack VP-ODS)を用いた。溶離液としてエタノールを用い、高性能ポンプ(SIMADZU, LC-10AT)にて毎分 0.6 mL の割合で逆層カラムに送液した。溶離液への空気の混入を避けるために、エタノールを脱気装置(SIMADZU, DGU-12A)により脱気した。試料のエタノール溶液をカラムに 100 μl 注入し、カラムにより成分分離した溶離液の吸収スペクトルを分光器(SIMADZU, SPDM10A)により検出した。試料溶液に混入する化学種によってカラムに保持される時間が異なる。ゆえに、吸収スペクトルの時間変化を観測することで、試料中に混入する化学種を分離することができる。カラム内での試料の保持時間を安定させるためにオーブン(SIMADZU, CTO-10AS)により、カラムの温度を 40 °C に保った。高速液体クロマトグラフィーの結果から、レーザーアブレーションにより生成した飛散物の化学的性質について議論する。

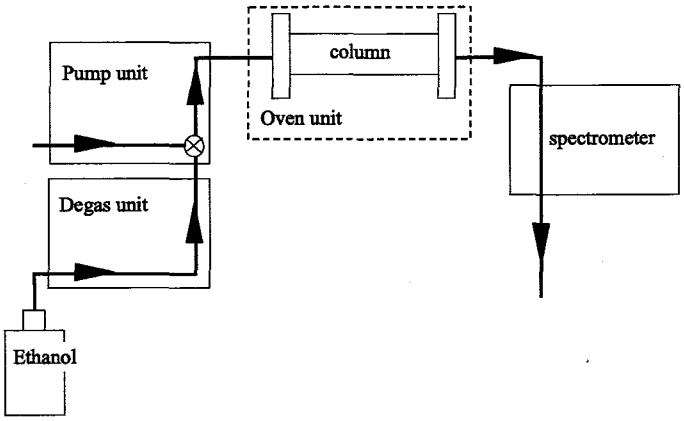


図２－１５　高速液体クロマトグロフィーのシステム構成図。

２－５　試料の作成方法

１）銅フタロシアニン圧縮成形板

KBr赤外吸収測定用圧縮成型器（SIMADZU, 直径13mm）を用いて、β型銅フタロシアニン微結晶粉末を6.0～6.4x10^{4}Kg/cm^{2}で10分間加圧することで作成した。β型銅フタロシアニン微結晶粉末は、(株) 大日本インキ化学工業の船倉省二氏よりご提供頂いた。β型銅フタロシアニンは、銅フタロシアニン分子(図２－１７(a))が図２－１６(a)に示す分子配列をとる [7]。作成された銅フタロシアニン圧縮成形板表面は、ブロンジングと呼ばれる金属光沢を持つ。原子間力顕微鏡により、本試料が数100 nmの微結晶の集合体であることを表す凹凸が観測された。また、それより大きな周期構造は観測されず平らであった。

２）銅フタロシアニン超薄膜

銅フタロシアニン超薄膜の作成は、(株) 日立製作所の今西泰雄氏にお願いした。薄膜は、10^{-10} Torrの高真空下で分子線エピタクシー法により塩化カリウム単結晶の(100)面上に作成された [8, 9]。成膜時の基板の温度は-50 ℃で、膜厚の確認は水晶振動子膜厚計で行われた。薄膜の成長速度は0.5 nm/hourで、膜厚は10.5 nmである。この方法により作成された薄膜は、図２－１６(c)に示す様な平面構造の銅フタロシアニン分子が基板上に横たわり、カラム状に規則正しく積層した構造をとることが確認されている。

3）銅フタロシアニン微結晶薄膜

石英もしくはガラス基板上に 10^{-4} Torr の真空条件下で、α型銅フタロシアニン微結晶粉末を蒸着して作成した。蒸着時の基板温度は室温で、蒸着速度は、100 nm/min である。蒸着時間により膜厚を調節し、本実験で行う物性評価に応じた 100 nm から 300 nm の厚さの薄膜を作成した。光学特性については第３章において、構造の特性については第５章において述べるが、この条件で作成した銅フタロシアニンの真空蒸着膜は 50 nm 程度のα型銅フタロシアニン微結晶の集合であった。α型銅フタロシアニン結晶は、銅フタロシアニン分子が図２－１６(b)に示す分子配列をとる [10]。

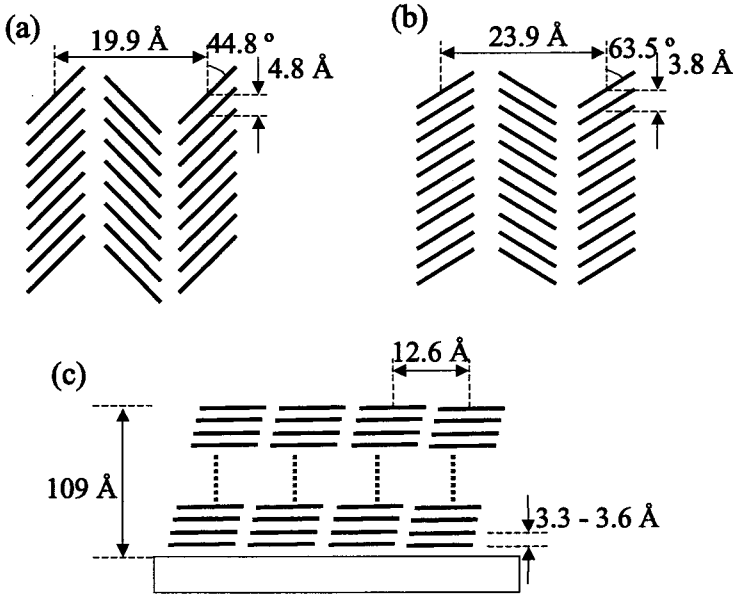


図２－１６　銅フタロシアニン固体の分子配列。(a)β型結晶。(b)α型結晶。(c)銅フタロシアニン超薄膜。

4）サビニルブルー薄膜

サビニルブルーのエタノール溶液(3.0 x 10^{-3} mol/l) を石英もしくはガラス基板上に滴下して、常温常圧下でエタノールを蒸発させて作成した。銅フタロシアニンの誘導体であるサビニルブルーの粉末は、(株)三井東圧の百武宏之氏よりご提供頂いた。図２－１７(b)に示す様にサビニルブルーは、銅フタロシアニンにアルキル鎖が４本配位した化学構造を持つ。このアルキル鎖の影響によりサビニルブルーは結晶化しないとさ

れている。さらに、X 線構造解析の結果からサビニルブルー粉末は非晶質体であることが確認されており、サビニルブルーの薄膜も非晶質固体であると考えられる。また、アルキル鎖はπ電子を持たないので可視光の吸収には関与しない。膜厚は滴下するサビニルブルー溶液の量により調節でき、本実験で行う物性評価に応じた 200 nm から 600 nm の厚さの薄膜を作成した。

５）PMMA 薄膜

PMMA(poly (methyl methacrylate), Aldrich, secondary standard)は、そのクロロベンゼン溶液をエタノールに滴下して再沈精製した。精製した PMMA のクロロベンゼン溶液(15 w%)をガラス基板上に滴下して、基板をスピンコーター(MIKASA, 1H3D)により 300 rpm で３秒間回転させた後に 1000 rpm で１分間回転させることで製膜した。製膜後に２時間 80 ℃で減圧乾燥させて、膜中のクロロベンゼンを取り除いた。膜厚は 2.5 μm であった。PMMA 薄膜は、フェムト秒レーザー転写の実験において転写側として用いる。

６）アントラセン結晶

アントラセン(Fluka, scintillation grade)のエタノール飽和溶液を石英もしくはガラス基板上に滴下して、常温常圧下でエタノールを蒸発させて作成した。この方法により、数 10 μm の大きさのアントラセン結晶を基板上で密集させることなく作成できた。偏光顕微鏡による観察で、それぞれのアントラセン結晶に一定方向の異方性が確認されたので、作成した結晶は単結晶であると言える。

７）m-MTDATA 薄膜

m-MTDATA は、大阪大学大学院工学研究科の城田靖彦教授よりご提供頂いた。図２－１７(e)に示す化学構造を持つ m-MTDATA は、彼らによりスターバースト分子と命名された新規π電子分子群の一種であり、その固体は非晶質性であることが知られている。m-MTDATA 薄膜は、m-MTDATA のベンゼン溶液(3.0 x 10^{-3} mol/l)を石英もしくはガラス基板上に滴下して、常温常圧下でベンゼンを蒸発させて作成した。製膜後に２時間 80 ℃で減圧乾燥させて、膜中のベンゼンを取り除いた。膜厚は 2 μm であった。原子間力顕微鏡により観測した m-MTDATA 薄膜の表面には一切の周期性は観測されず、m-MTDATA 薄膜が非晶質体であることが示唆される。また、数μm の領域におけ

る凹凸は 10 nm 以下であった。

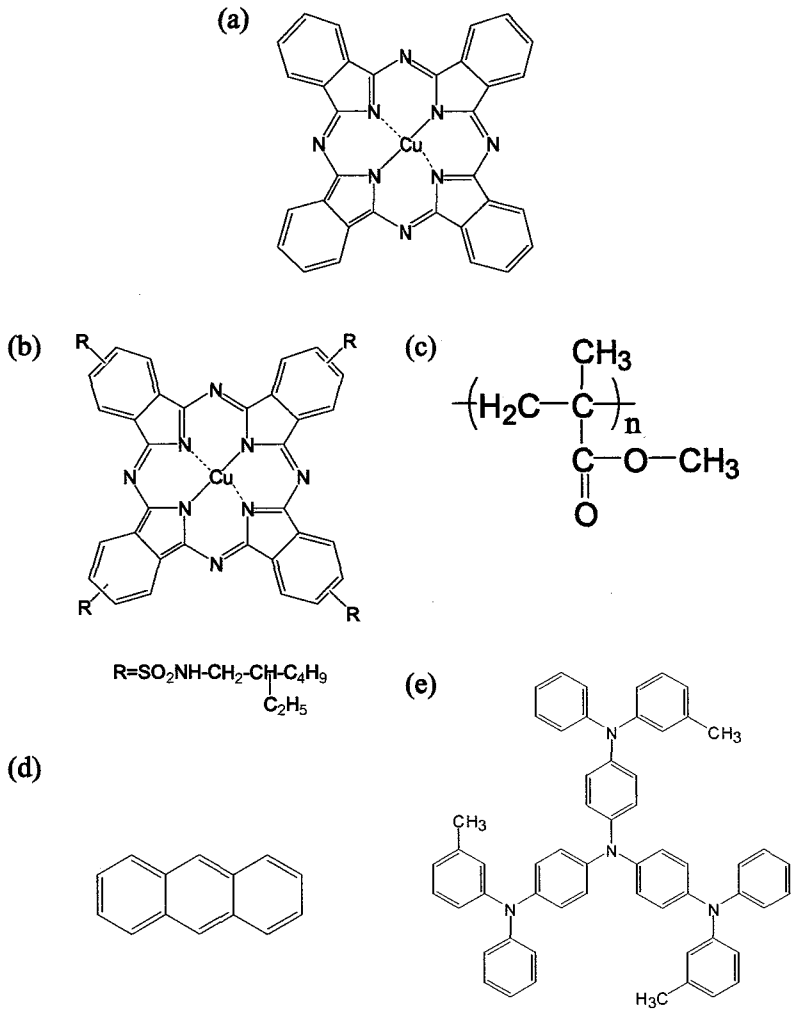


図２－１７　試料の化学構造。(a) 銅フタロシアニン。(b) サビニルブルー。(c) PMMA (poly (methyl methacrylate))。(d) アントラセン。(e) m-MTDATA (4,4',4"–tris(3–methylphenyl--phenylamino)triphenylamine)。

References

[1] S. Nakamura, K. Midorikawa, H. Kumagai, M. Obara, K. Toyoda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 101 (1996).
[2] X. Liu, D. Du, G. Mourou, *IEEE J. Quantum Electron*, **33**, 1706 (1997).
[3] S. Preuss, M. Späth, Y. Zhang, M. Stuke, *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 3049 (1993).
[4] 渡辺　一也, 大阪大学博士学位論文 (1996).
[5] 市川　結, 大阪大学博士学位論文 (1994).
[6] M. Ichikawa, H. Fukumura, H. Masuhara , *J. Phys. Chem.*, **98**, 12211 (1994)
[7] R. P. Linstead, J. M. Robertson, *J. Chem. Soc.*, 1736 (1936).

[8] 今西泰雄, 石原慎吾, 小林信也, 磯貝正人; *応用物理*, **65**, 718 (1996).
[9] Y. Imanishi, S. Hattori, A. Kakuta, S. Numata, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 2098 (1993).
[10] M. Ashida, N. Uyeda, N. Suito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **39**, 2616 (1966).

第3章

銅フタロシアニン固体の光エネルギー緩和のダイナミクス

有機分子固体に高強度レーザーを照射したとき、多光子吸収、励起子－励起子消失等の高密度励起に特有の過程が起こる。特に、励起子－励起子消失は光励起エネルギーの高速緩和の経路として重要な役割を果たすことが知られており、この緩和過程により固体が高速に熱せられる考えられる。アブレーションが引き起こされる高強度の励起条件において、この高速光熱変換過程は形態変化と物質飛散の前駆現象として役割を果たすと考えられる。時間分解可視・紫外吸収測定の結果を基に、有機分子固体で励起子－励起子消失が起こることが多数報告されている **[1-16]**。しかし、この高速光熱変換過程についてはほとんど明らかになっていない。**Ichikawa** らは、銅フタロシアニン圧縮成形板のピコ秒反射型時間分解可視・紫外吸収スペクトル測定の結果をもとに、銅フタロシアニン固体を高強度のピコ秒レーザーで励起したときに、励起子－励起子消失による熱発生が励起パルス(**25 ps**)と同程度の時間で起こるとを明らかにした **[14, 15]**。しかし、励起子－励起子消失および熱発生にかかる時間が励起パルスと検出パルスの時間幅よりも短いために、これらの過程の詳細について明らかにすることができなかった。

高強度フェムト秒レーザー照射により銅フタロシアニン固体にアブレーションが誘起される条件下においても、励起子－励起子消失による高速光熱変換過程がアブレーションの初期過程として役割を果たしている可能性が高い。銅フタロシアニン固体のフェムト秒レーザーアブレーションの機構を解明する上で、高密度励起条件下における励起状態の動的挙動を明らかにすることは不可欠である。第１節では、銅フタロシアニン圧縮成形板を高強度フェムト秒レーザーで励起したときの光励起エネルギー緩和過程を、反射型時間分解可視・紫外吸収測定により調べた結果について述べる **[16]**。

本研究における銅フタロシアニン固体のレーザーアブレーションの実験には、薄膜を用いた。しかし、薄膜は深さ方向に励起状態および熱の拡散が制限されるため、励起子－励起子消失過程および熱の拡散が銅フタロシアニン圧縮成形板と異なる可能性がある。第２節では、厚さが **10.9 nm** で且つ規則正しい分子配列を持つ銅フタロシアニン超薄膜を用いて、膜厚が制限された時の光励起エネルギー緩和過程について述べる **[17]**。

レーザーアブレーションの実験は単発照射条件で行うために、均一な広い面積を確

保できる試料を用いる必要がある。本研究では、その条件を満たす銅フタロシアニン微結晶薄膜とサビニルブルー薄膜を試料としてレーザーアブレーションの実験を行う。銅フタロシアニン微結晶薄膜は晶質固体であるのに対して、サビニルブルー薄膜は非晶質固体である。**Ichikawa** らによって行われたサビニルブルー圧縮成形板のピコ秒反射型可視・紫外吸収スペクトルの結果より、銅フタロシアニン非結晶固体を高強度ピコ秒レーザーで励起したときに起こる励起子－励起子消失による光熱変換過程は銅フタロシアニン晶質固体と異なることが示されている **[18]**。第３節と第４節で、銅フタロシアニン微結晶薄膜とサビニルブルー薄膜の光励起エネルギー緩和過程について述べ、アブレーションが誘起される条件下における高速光熱変換過程と分子凝集状態の相関について考察する。さらに、銅フタロシアニン固体の励起状態の生成消滅過程の励起パルスの時間幅依存性を明らかにするために、ピコ秒レーザーの励起光とフェムト秒レーザーの検出光を用いてサビニルブルー薄膜の光エネルギー緩和過程について調べた結果を示す。

３－１　銅フタロシアニン微結晶圧縮成形板

基底状態の吸収係数スペクトルを図３－１に示す。**620 nm** と **710 nm** にピークを持つ吸収が観測された。点線は銅フタロシアニンの１－クロロナフタレン溶液中の基底状態の吸収スペクトルであり、**670 nm** に鋭いピークを持つ **Q** 帯と呼ばれる吸収が観測された。この吸収は、π電子の最高被占分子軌道**(HOMO)**から最低空分子軌道**(LUMO)**への電子遷移に対応する **[19]**。結晶状態では **Davydov** 分裂 **[20, 21]**により **Q** 帯のピークが二つに分裂し、またそのピーク比は結晶形により異なることが知られている。圧縮成形板で観測された長波長側のピーク強度が短波長側のそれより大きい **Q** 帯の形状は、β型結晶の特徴である **[20]**。

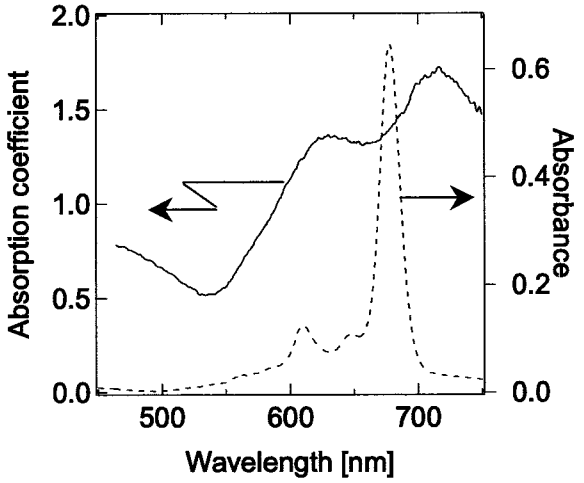


図３－１　銅フタロシアニン圧縮成形板の基底状態の吸収係数スペクトル。破線は1-クロロナフタレン溶液の吸収スペクトル。

反射型時間分解可視・紫外吸収スペクトル測定により得られた過渡吸収係数差スペクトルを図３－２に示す。励起光はフェムト秒レーザー(150 fs, 780 nm)で、励起光強度は 4.5 mJ/cm^2 である。励起直後に観測される 550 nm 付近の過渡吸収係数差スペクトルは、励起後 1 ps 以内の時間で先鋭化し、その後 10 ps の時間で減衰した。また、600 nm から 750 nm にかけて観測される負の吸収係数差スペクトルの強度と形状は、励起直後から数 10 ps にかけて大きく変化した。励起後 500 ps から 6 ns の過渡吸収係数差スペクトルに、有意な変化は観測されなかった。

550 nm の過渡吸収係数差は、電子励起状態の生成による [5, 6, 14]。基底状態分子の減少による負の吸収係数差スペクトルの形状は時間に依存しないので、励起後 1 ps 以内に観測される 550 nm 付近の過渡吸収係数差スペクトルの先鋭化は、光励起により生成した電子励起状態が緩和して異なる状態へ遷移したことを意味する。銅フタロシアニン分子の電子励起状態は、銅原子の d 電子とフタロシアニン環の π 電子の相互作用により、一重項状態は二重項(singlet doublet: ^{2}S)状態になり、三重項状態は二重項(triplet doublet: ^{2}T)状態と四重項(triplet quartet: ^{4}T)状態に分裂すると考えられている [20]。この相互作用により一重項状態と三重項状態の間のスピン禁制が破れ、励起一重項状態から励起三重項状態への遷移が許容となるとされている。その結果、銅フタロシアニンの項間交差の量子収量はほぼ１であり無蛍光性である。許容遷移である高い電子励起状態から最低電子励起状態までの緩和はピコ秒以内の時間で起こることが知られており [9, 10]、ここで観測された励起後 1 ps 以内の過渡吸収係数差スペクトルの形状変化は、^{2}S 状態から ^{2}T 状態と ^{4}T 状態への緩和に対応すると考えられる。また、銅フタロシアニン分子の燐光スペクトルの温度依存性から ^{2}T 状態と ^{4}T 状態のエネルギー間隔

は 100 cm^{-1} で [20]、室温においては ^4T 状態と ^2T 状態の間で熱的な遷移が可能である。また、^2T 状態から基底状態へは許容遷移であると考えられる。

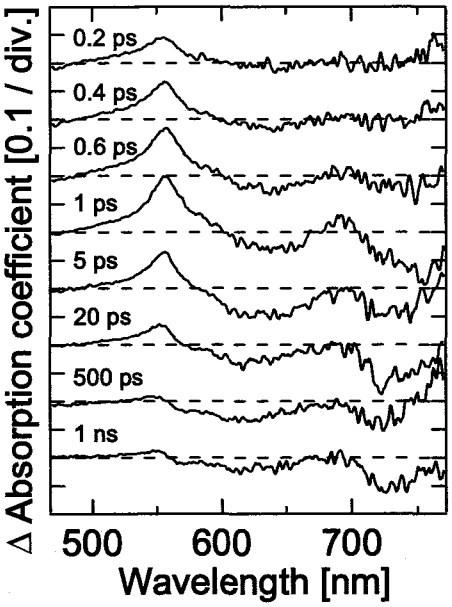


図３－２　銅フタロシアニン圧縮成形板の過渡吸収係数差スペクトル。励起波長は 780 nm。励起パルスの時間幅は 150 fs。励起光強度は 4.5 mJ/cm^2。

電子励起状態から基底状態へ緩和すると、高エネルギーの振動励起状態が生成し、それが分子固体内の全ての振動状態に分配される。そのため、低エネルギーの振動状態からの電子励起は減少し、高エネルギーの振動状態からの電子励起が増加する。このとき Q 帯の 620 nm と 710 nm のピークが減少して長波長側の裾が増加すると考えられる [23, 24]。このような、電子基底状態の振動励起により生成する吸収帯をホットバンド(Hot band)と言う。定常状態において銅フタロシアニン固体を加熱すると、振動状態が励起されホットバンドが生成する。図３－３に基底状態の吸収係数の温度差スペクトルとして測定したホットバンドを示す。ホットバンドのスペクトル形状は温度差によって変化せず、その変化量は温度にほぼ比例した。このスペクトル形状と励起後 500 ps 以降のスペクトル形状が一致したことから、励起後数 100 ps 以降に観測される過渡吸収係数差スペクトルはホットバンドであると考えられる。Takahashi らはナノ秒拡散反射型可視・紫外吸収スペクトル測定によりフタロシアニン固体の光エネルギー緩和に及ぼす導入ガスの効果について調べた [25]。その結果からも、フタロシアニン固体において電子励起状態が緩和した後にホットバンドが生成することをが示唆されている。以上より、励起後数 10 ps の時間に観測される過渡吸収係数差スペクトルの形状変化は、電子励起状態の緩和にともなうホットバンドの生成過程であると考え

られる。

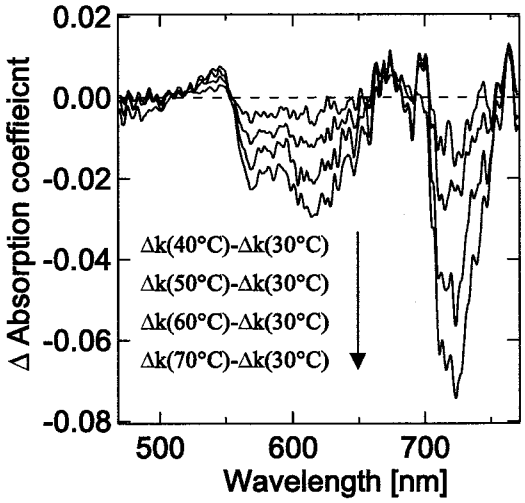


図３－３　銅フタロシアニン圧縮成形板の基底状態の吸収係数の温度差スペクトル。

550 nm の過渡吸収係数差の時間変化を図３－４**(a)**に示す。励起後数 **10 ps** に観測される過渡吸収係数差の減衰が、励起光強度 **1.5 mJ/cm**^{2} のときよりも励起光強度 **4.5 mJ/cm**^{2} の方が早かった。基底状態の吸収係数から見積もられる励起光のしみ込み深さは約 **100 nm** であり、励起光強度 **4.5 mJ/cm**^{2} におけるその領域の電子励起状態の平均密度は **1.8 mol/l** になと計算される。β型銅フタロシアニン固体の密度が **2.8 mol/l** であるので、この励起条件において固体内の半分以上の分子が電子励起状態になると見積もられる。この様な高密度の電子励起状態が生成した時、電子励起状態間の相互作用である励起子－励起子消失**(exciton-exciton annihilation)**が起こると考えられる。この過程により、高密度励起条件下における銅フタロシアニン固体の電子励起状態の緩和過程を説明できる。

銅フタロシアニン固体の電子励起状態は **Frenkel** 型の励起子であり、励起子－励起子消失を２分子反応と近似すると、密度 N の励起子の緩和は、

$$\frac{dN}{dt} = -k_0 N - \Gamma(t) N^2 \qquad (3\text{-}1)$$

で表すことができる。k_0 は１分子反応の速度であり、一般に時間に依存しない定数である。$\Gamma(t)$は、２分子反応の速度であり励起子の空間分布の時間変化に依存する関数である。ここで、励起子が局在して移動が遅く、その緩和が励起子間の双極子－双極子相互作用**(Förster** 機構 **[26])**による考えると、２分子反応の速度は、

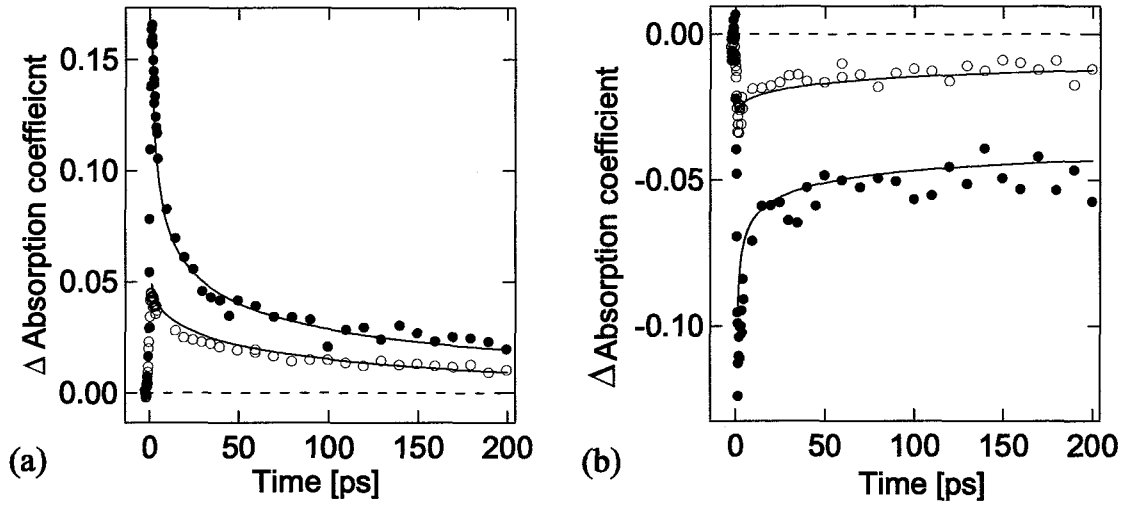


図３－４　銅フタロシアニン圧縮成形板の過渡吸収係数差の 550 nm (a)と 670 nm (b)における時間変化。励起波長は 780 nm。励起パルスの時間幅は 150 fs。黒丸と白丸の励起光強度はそれぞれ 4.5 mJ/cm^2 と 1.5 mJ/cm^2。実線は(3-7)式により計算した結果。

表３－１　銅フタロシアニン圧縮成形板の電子励起状態の緩和における二次反応の速度。

励起光強度 [mJ/cm^2]	$1/N_0\Gamma_0$ [ps$^{1/2}$]	N_0 [mol/l]	Γ_0 [x10^{-16} cm^{3}s$^{-1/2}$]
4.5	3.5	1.8	2.7
1.3	14	0.5	2.3

$$\Gamma(t) = \int d^d \mathbf{r} \lambda(\mathbf{r}) \cdot g(\mathbf{r},t)$$
$$\frac{dg(\mathbf{r},t)}{dt} = -2\lambda(\mathbf{r}) \cdot g(\mathbf{r},t) \qquad (3\text{-}2)$$

で表すことができる。d は系の次元、$g(\mathbf{r},t)$は距離 $\mathbf{r}$ の励起子密度を示す。$\lambda(\mathbf{r})$は距離 $\mathbf{r}$ にある２分子の反応速度を示す関数であり、

$$\lambda(r) = k_{OP}(R_A / r)^6 \qquad (3\text{-}3)$$

に従う。k_{OP}は励起状態の緩和に対する定数(excitation decay rate)であり、R_Aは励起子－励起子消失の Förster 半径である。$\lambda(\mathbf{r})$が３次元的に等方である場合、２分子反応に対

する反応速度は、

$$\Gamma(t) \propto t^{-1/2}$$

になる。

一方、反応の起こる時間内で励起子が十分に移動(拡散)できる場合、$\Gamma(t)$を励起子－励起子消失の反応半径 R_D内における励起子の流量の平均値として、

$$\Gamma(t) = \pi(2R_D)^{d-1}\frac{\partial}{\partial r}g(\mathbf{r},t)\Big|_{r=R_D} \propto \begin{cases} t^{-1/2} & (d=1) \\ \text{constant} & (d \geq 2) \end{cases} \tag{3 - 4}$$

と近似できる。

以上より、

励起子の３次元的な拡散により励起子－励起子消失が起こる場合、$\Gamma(t) = \text{constant}$ となり(3-1)は、

$$N(t) = N_0 \frac{\exp(-k_0 t)}{1 + (N_0\Gamma_0 / k_0)(1 - \exp(-k_0 t))} \tag{3 - 5}$$

となる。また３次元的な双極子－双極子相互作用もしくは１次元的な拡散により励起子－励起子消失が起こる場合、$\Gamma(t) \propto t^{-1/2}$ となり(3-1)は、

$$N(t) = N_0 \frac{\exp(-k_0 t)}{1 + \{2N_0\Gamma_0 / k_0^{-1/2} erf[(k_0 t)^{1/2}]\}} \tag{3 - 6}$$

となる。ここで、N_0 は励起状態(励起子)の初期密度、$erf(x) = \int_0^x du \exp(-u^2)$ である。

(3-5)と(3-6)式により 550 nm の 2 ps から 200 ps の過渡吸収係数を最小二乗フィッティングした結果、(3-6)式を用いた方が実験結果を良く再現した。つまり、銅フタロシアニン圧縮成形板の励起状態の緩和過程は、３次元的な双極子－双極子相互作用もしくは１次元的な拡散による励起子－励起子消失として近似するのが妥当であると考えられる。銅フタロシアニン分子はカラム状に積層した結晶構造(図２－１６(a))を持っており、銅フタロシアニン結晶において、励起状態が拡散する場合そのカラム中を一次元的に拡散すると考えられる。Förster 機構を考えた場合、銅フタロシアニン分子が積層している方向の分子間距離とカラム間の分子間距離は約２倍異なる(図２－１６(a))ので、 (3-3)より$\lambda(\mathbf{r})$が方向により約６０倍異なると考えられる。つまり、銅フタロシ

アニン晶質固体において３次元的に当方な双極子－双極子相互作用は起こらないと考えられる。ゆえに、銅フタロシアニンの励起子－励起子消失は、励起子の一次元的に拡散によると考えられる。ここで、銅フタロシアニン分子の電子励起状態が緩和した後、直ちに熱に変換されるとすると、励起状態の吸収とホットバンドが重なる波長領域の過渡吸収係数差の時間変化は、

$$\Delta k^{obs.}(t) = \Delta k_0{}^T N(t)/N_0 + \Delta k_0^{hot}(1 - N(t)/N_0) \qquad (3\text{-}7)$$

となると考えられる。Δk_0^Tは励起子の初期生成量に対応する吸収係数差で、Δk_0^{hot}は電子励起状態が全て緩和したときのホットバンドの吸収係数差である。**550 nm** と **625 nm** の過渡吸収係数差の時間変化を**(3-7)**を用いてフィッティングした結果を図３－４に示す。また、表３－１にフィッティングにより求まったパラメーターとそれから見積もられるΓ_0を示す。ここで、励起光強度から見積もられる励起光のしみ込み深さ内に存在する電子励起状態の平均密度を初期密度 N_0 として用いた。励起光強度 **4.5 mJ/cm^2** と **1.3 mJ/cm^2** についてほぼ同じΓ_0 の値で、実験結果が再現できた。これまでに、類似の分子構造と分子配列を持つ無金属フタロシアニン、バナジルオキソフタロシアニン、鉛フタロシアニンの真空蒸着膜について同様の結果が報告されており、それぞれのΓ_0として **1.0 x10^{-16} [5, 6] cm^{3}s$^{-1/2}$**、**1.6 x10^{-15} [9] (4 x10^{-15} [10]) cm^{3}s$^{-1/2}$**、**2.8 x10^{-15} [9] cm^{3}s$^{-1/2}$** が報告されている。本実験で得られた銅フタロシアニン圧縮成形板のΓ_0 の値は **2.5 x10^{-16} cm^{3}s$^{-1/2}$** であり他のフタロシアニンにおけるΓ_0と同じオーダーであった。

可視・紫外域のホットバンドは、温度上昇による分子固体内の全ての振動状態の変化の総和に対応する。つまり、電子励起状態が緩和した後の過渡吸収係数スペクトルとホットバンドがほぼ一致したことは、励起後数 **10 ps** の時間で電子励起状態の緩和により発生した余剰エネルギーが分子固体内の全ての振動状態へ再分配されることを示す。

３－２　銅フタロシアニン超薄膜

基底状態の吸収スペクトルを図３－５に示す。銅フタロシアニン超薄膜の Q 帯の２つのピーク位置は **620 nm** と **700 nm** であり、溶液中における Q 帯のピークである **670 nm** を中心とする分裂であった。この分裂は銅フタロシアニン圧縮成形板と同様に、**Davydov** 分裂によると考えられる。また、銅フタロシアニン超薄膜において、長波長側の吸収のピーク強度が短波長側のそれより小さかった。これは、α型銅フタロシアニン結晶の特徴である **[22]**。銅フタロシアニン超薄膜は **KCl** 結晶基板の**(100)**面上に、円盤状の分子である銅フタロシアニンを積み重ねた構造(図２－１６**(c)**)をとることが確認されており、この構造はα型銅フタロシアニン結晶の分子配列(図２－１６**(b)**)と類似する。その為、吸収スペクトルの形状がα型銅フタロシアニン結晶に近くなったと考えられる。

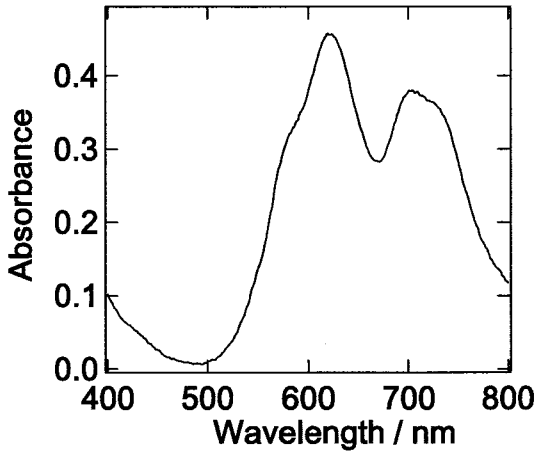


図３－５　銅フタロシアニン超薄膜の基底状態の吸収スペクトル。

透過型可視・紫外吸収スペクトル測定により得られた過渡吸収スペクトルを図３－６に示す。励起光はフェムト秒レーザー**(150 fs, 780 nm)**で、励起光強度は **2.2 mJ/cm^2** である。励起直後の **520 nm** に電子励起状態による過渡吸収が観測された。励起後 **1 ps** 以内の **520 nm** の過渡吸収スペクトルの先鋭化は、光吸収で生成した ^{2}**S** 状態から ^{2}**T** 状態と ^{4}**T** 状態への緩和に対応すると考えられる。その後、数 **10 ps** に過渡吸収スペクトルの形状変化が観測された。また、励起後 **200 ps** 以降の過渡吸収スペクトルの形状変化はα型銅フタロシアニンの温度差スペクトルとほぼ一致する。以上の結果は、銅フタロシアニン薄膜においても励起子ー励起子消失により励起後数 **10 ps** に高速の光熱変換が起きることを表している。

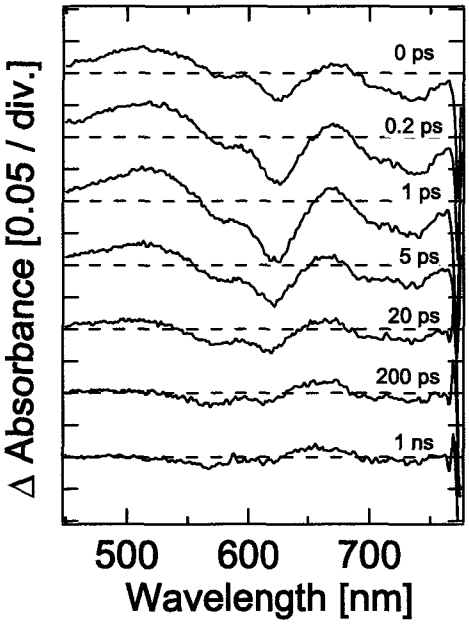


図３－６　銅フタロシアニン超薄膜の過渡吸収スペクトル。励起波長は **780 nm**。励起パルスの時間幅は **150 fs**。励起光強度は **2.2 mJ/cm**^{2}。

図３－７に **520 nm** と **660 nm** の過渡吸収の時間変化を示す。電子励起状態の緩和が励起光強度の増加とともに早くなった。これは、銅フタロシアニン超薄膜においても高密度励起条件下で、励起子－励起子消失が効率的に起こることを示唆する。銅フタロシアニン超薄膜の分子配列は銅フタロシアニン圧縮成形板と同様にカラム状であることから、その励起子－励起子消失は銅フタロシアニン圧縮成形板と同様に一次元的な励起子の拡散として近似できると考えられる。銅フタロシアニン超薄膜では、励起状態の生成消滅過程を過渡吸収スペクトルとして評価したので、**(3-7)**式と同様の**(3-8)**式を用いて解析を行った。

$$\Delta Abs.^{obs.}(t) = \Delta Abs._0^{T} N(t)/N_0 + \Delta Abs._0^{hot}(1 - N(t)/N_0) \qquad (3\text{-}8)$$

(3-8)式において、$\Delta Abs._0^{T}$ は励起子の初期生成量に対応する吸光度で、$\Delta Abs._0^{hot}$ は電子励起状態が全て緩和したときのホットバンドの吸光度である。**550 nm** と **625 nm** の過渡吸収の時間変化をフィッティングした結果を図３－７の実線として示す。表３－２にフィッティングにより求まったパラメーターとそれから見積もられるΓ_0を示す。膜厚内の電子励起状態の平均密度を励起光強度から見積もり初期密度 N_0 とした。ここで求まったΓ_0 は銅フタロシアニン圧縮成形板より求まったΓ_0と一致する値であると言え

る。銅フタロシアニン圧縮成形板を形成する銅フタロシアニン微結晶の大きさは 50 nm 程度で、銅フタロシアニン超薄膜の膜厚は 10.9 nm であるので、励起状態が拡散できる長さが銅フタロシアニン圧縮成形板の方が 5 倍以上長い。しかし、両者の励起状態の緩和過程は同じ振る舞いを示したことから、銅フタロシアニン固体において、励起子－励起子消失が 10 nm よりも短距離で有効に起こると考えられる。この長さは励起光のしみ込み深さよりも十分に小さい。つまり、銅フタロシアニン固体において、励起状態の拡散の効果は無視できると言える。

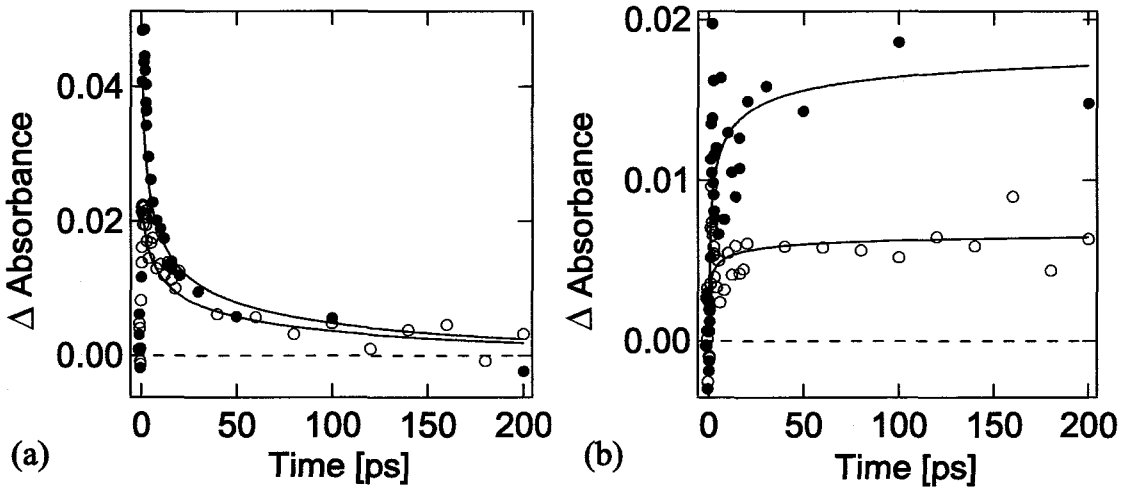


図３－７　銅フタロシアニン超薄膜の過渡吸収の 520 nm (a)と 660 nm (b)における時間変化。励起波長は 780 nm。励起パルスの時間幅は 150 fs。黒丸と白丸の励起光強度はそれぞれ 2.2 mJ/cm^2 と 0.9 mJ/cm^2。実線は(3-8)式により計算した結果。

表３－２　銅フタロシアニン超薄膜の電子励起状態の緩和における二次反応の速度。

励起光強度 [mJ/cm^2]	$1/N_0\Gamma_0$ [ps$^{1/2}$]	N_0 [mol/l]	Γ_0 [x10^{-16} cm^{3}s$^{-1/2}$]
2.2	2.5	2.3	2.9
0.9	8.0	1.0	2.1

3－3　銅フタロシアニン微結晶薄膜

基底状態の可視・紫外吸収スペクトルを図3－8に示す。膜厚は 80 nm である。銅フタロシアニン超薄膜と同様に 620 nm と 700 nm に2つのピークを持つQ帯が観測された。またその強度比は、銅フタロシアニン超薄膜と同様にα型銅フタロシアニン微結晶の特徴を示した。銅フタロシアニンを常温で基板に蒸着するとα型微結晶の集合となることが知られており [28]、試料に用いた真空蒸着膜がα型銅フタロシアニン結晶からなることを示している。

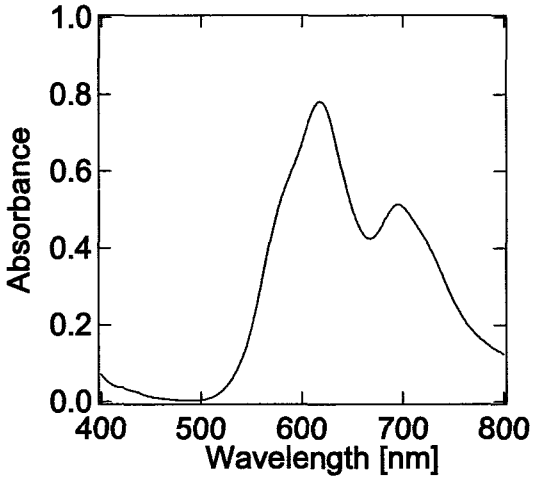


図3－8　銅フタロシアニン微結晶薄膜の基底状態の吸収スペクトル。

銅フタロシアニン微結晶薄膜に単発のフェムト秒レーザー(150 fs, 780 nm)を照射したとき、励起光強度 40 mJ/cm^2 以上で膜に損傷が確認されたので、そのアブレーションしきい値(F_{th})を励起光強度 40 mJ/cm^2 と定義する。励起光強度 108 mJ/cm^2 と 9.4 mJ/cm^2 の時の過渡吸収スペクトルを図3－9に示す。膜厚は 80 nm である。励起光強度 108 mJ/cm^2 の時、520 nm 付近の励起直後に電子励起状態の吸収を示す過渡吸収が観測された。励起後 1 ps 以内に観測される 520 nm 付近の過渡吸収スペクトルの先鋭化は、光吸収により生成した ^{2}S 状態から ^{2}T 状態と ^{4}T 状態への緩和に対応すると考えられる。その後、数 10 ps の時間に過渡吸収スペクトルの形状変化が観測された。電子励起状態が緩和した後の過渡吸収スペクトルに顕著な形状変化は観測されなかった。また、励起光強度 9.4 mJ/cm^2 の時も励起直後から同様の過渡吸収スペクトルの形状変化が観測された。

アブレーションが誘起される条件において、電子励起状態が完全に消失する励起後 50 ps の過渡吸収スペクトルの形状が基底状態の吸収の温度差スペクトルの形状(図3

－１０)とほぼ一致した。これは、励起後 50 ps 以内の時間に、振動励起状態の生成にともなうホットバンドが生成することを意味する。励起後 50 ps 以降の過渡吸収スペクトルに、温度差スペクトルの 720 nm 付近に観測される負の吸収帯が観測されなかった。励起光強度 60 mJ/cm^2 以下の時、720 nm 付近に負の吸収帯が観測されたこと及び次章で述べる表面散乱の効果を考えると、励起光強度 108 mJ/cm^2 の時の遅い時間の 720 nm 付近の負の吸収帯の消失は、銅フタロシアニン微結晶の形態変化の影響である可能性が高い。

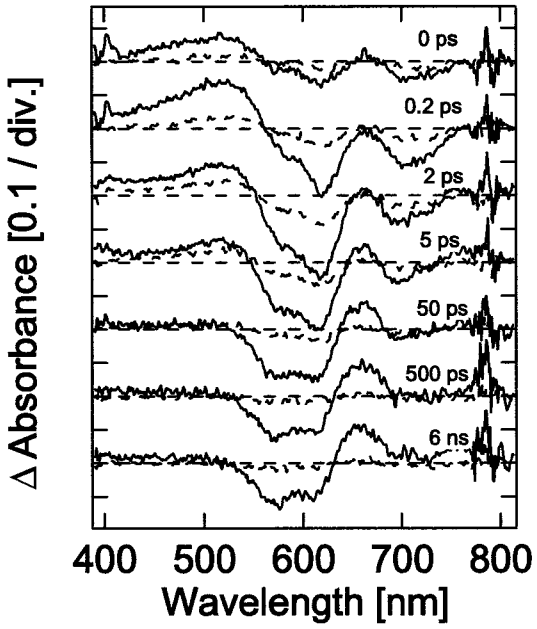


図３－９　銅フタロシアニン微結晶薄膜の過渡吸収スペクトル。励起波長は 780 nm。励起パルスの時間幅は 150 fs。実線と破線の励起光強度はそれぞれ 108 mJ/cm^2 と 9.2 mJ/cm^2。

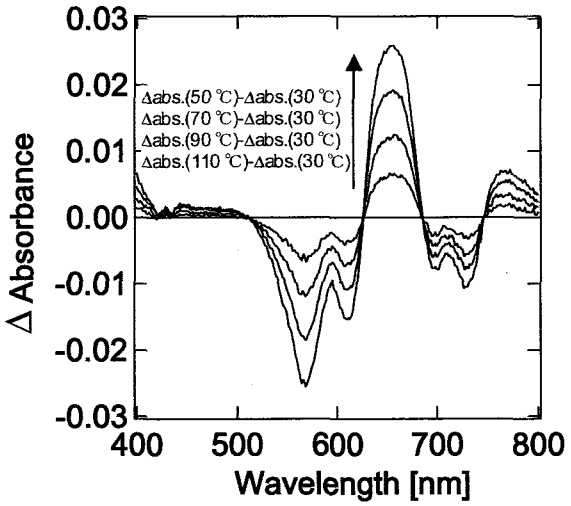


図３－１０　銅フタロシアニン微結晶薄膜の基底状態の吸収の温度差スペクトル。

図３－１１に **520 nm** と **660 nm** の過渡吸収の時間変化を示す。電子励起状態の緩和を示す **520 nm** の過渡吸収の減衰は励起光強度の増加とともに早くなった。アブレーションが誘起される条件下では、励起後 **10 ps** 以内に電子励起状態が励起子－励起子消失により失活することが分かる。図３－１１に示す実線は、**(3-8)**式を用いて過渡吸収の時間変化をフィッティングした結果である。表３－３にフィッティングにより求まったパラメーターとそれから見積もられるΓ_0を示す。膜厚内の電子励起状態の平均密度を励起光強度から見積もり初期密度 N_0 とした。ここで、次に述べる吸収飽和の効果を考慮している。フィッティングにより、実験結果を再現することができたが、アブレーションが誘起される条件下におけるΓ_0の値が、アブレーションしきい値以下の銅フタロシアニン圧縮成形板、銅フタロシアニン超薄膜、銅フタロシアニン微結晶薄膜の値より大きくなった。これは、アブレーションが誘起される条件下において１次元的な励起子の拡散では説明できない高速の励起子－励起子消失の過程があることを示唆する。

図３－１２に励起直後における **520 nm** の過渡吸光度の励起光強度依存性を示す。これは、光励起により生成する電子励起状態の生成量の励起光強度依存性として解釈できる。励起光強度 **5 mJ/cm**^{2} 以内で電子励起状態の生成量は励起光強度に対して線形的に増加するが、それより強い励起光強度では電子基底状態にある分子が光を吸収できなくなる吸収飽和の効果が現れた。

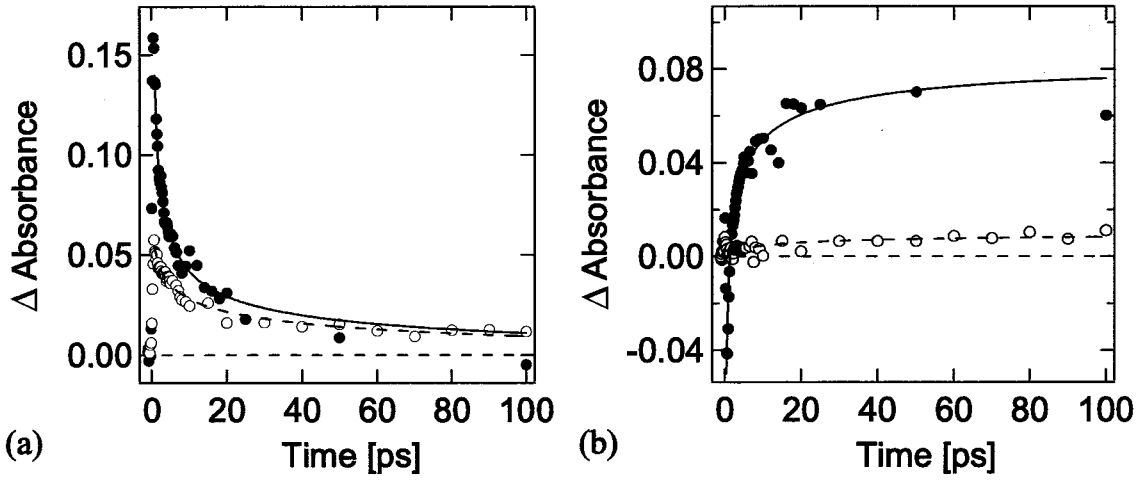


図３－１１　銅フタロシアニン微結晶薄膜の過渡吸収の 520 nm (a)と 660 nm (b)における時間変化。励起波長は 780 nm。励起パルスの時間幅は 150 fs。黒丸と白丸の励起光強度はそれぞれ 108 mJ/cm^2 と 9.2 mJ/cm^2。実線は(3-8)式により計算した結果。

表３－３　銅フタロシアニン微結晶薄膜の電子励起状態の緩和における二次反応の速度。

励起光強度 [mJ/cm^2]	$1/N_0\Gamma_0$ [ps$^{1/2}$]	N_0 [mol/l]	Γ_0 [x10^{-16} cm^{3}s$^{-1/2}$]
108	0.24	2.8	25
9.2	3.9	1.4	2.7

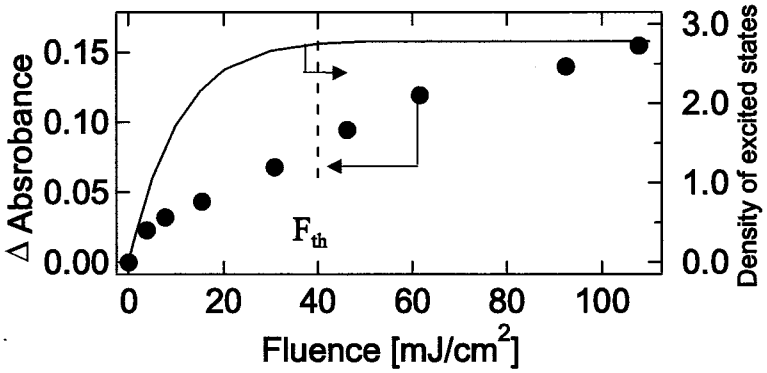


図３－１２　銅フタロシアニン微結晶薄膜の励起後 0.2 ps の 520 nm の過渡吸収の励起光強度依存性。励起波長は 780 nm。励起パルスの時間幅は 150 fs。実線は、計算により求められた一光子吸収による励起状態の密度。

高強度の励起光が入射したときに、一光子吸収で生成する電子励起状態の密度分布を計算した結果を図３－１３に示す。ここで、光励起により生成した電子励起状態が励起パルスの時間幅内で最低電子励起状態に緩和するため誘導放出は無視できると仮定した。表面反射の影響と励起パルスの空間分布は考慮していない。この計算には、第一章の(1-6)式を用いた。この結果から、膜厚である **80 nm** の領域において、励起光強度 **40 mJ/cm^2** で一光子吸収による電子励起状態の密度が飽和する。図３－１２にこの計算により求めた電子励起状態の生成量を示す。計算結果と実験結果は大きく異なった。表面反射の影響と励起パルスの空間分布を考慮すると励起光強度に対する電子励起状態の生成量は減少するが、この実験結果と計算結果のずれの大きさはそれのみでは説明できない。

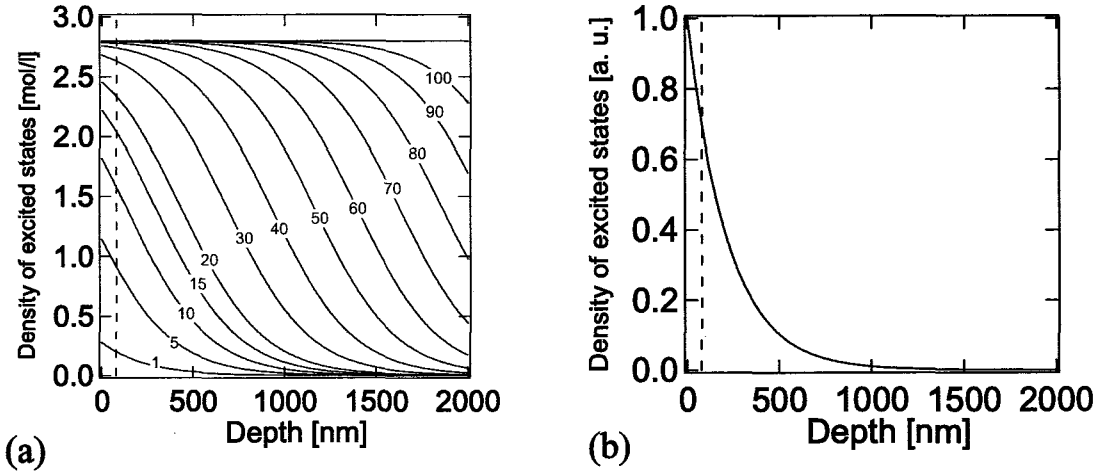


図３－１３　銅フタロシアニン微結晶薄膜における励起光のしみこみ深さの計算。励起波長は **780 nm**。モル吸光係数は **7 x 10^3 [mol^{-1}cm^{-1}]**。分子密度は **2.8 [mol/l]**。破線は時間分解可視・紫外吸収スペクトル測定に用いた銅フタロシアニン微結晶薄膜の膜厚を示す。**(A)**励起光強度が高い時。図中の数字は励起光強度 **[mJ/cm^2]**。**(B)**励起光強度が十分低い時。

以上の結果から、アブレーションしきい値以上の電子励起状態の生成消滅過程を下記にまとめることができる。

(A) 実験結果における吸収飽和の効果が２準位モデルから予測される結果と異なる。

(B) 一次元的な励起子の拡散では説明できない高速の励起子ー励起子消失過程がある。

(A)の原因として、逐次多光子吸収の影響が考えられる。励起波長である **780 nm** において、電子基底状態の吸収があるに関わらず励起直後の過渡吸収で負の吸収が観測されなかった。これは、電子励起状態が **780 nm** に吸収を持つことを示す。つまり、励起パルスの時間幅内で、逐次多光子吸収とそれによる電子励起状態間の繰り返し吸収

が起こる可能性が考えられる。図３－１２の過渡吸収の励起光強度依存性は、一光子吸収が飽和した後に、電子励起状態の密度が逐次多光子吸収のために緩やかに増加したとして説明できる。

この考察に基づくと、アブレーションが誘起される条件下では、高密度の電子励起状態の生成により、近距離型の相互作用である電子交換相互作用(Dexter 機構)の影響が現れると考えられる。(B)の原因として、Dexter 機構による励起子－励起子消失により電子励起状態の緩和が加速された可能性が挙げられる。また、励起子の移動速度はアレニウス(Arrhenius)型になり温度上昇とともに早くなる。その結果としても励起子－励起子消失は加速される。また、図３－１１(b)に示すホットバンドに対応する 660 nm の過渡吸収の増加と(3-8)式による計算結果の一致は、アブレーションが誘起される条件で励起子－励起子消失が加速される場合でも、温度上昇が電子励起状態の緩和と同程度の時間(< 10 ps)で起こることを示す。

図３－１４に励起後 500 ps の 660 nm の過渡吸収の励起光強度依存性を示す。励起後 500 ps の 660 nm の過渡吸収はホットバンドによるものである。つまり、固体の上昇温度と関係づけることができ、図３－１０に示した温度差スペクトルからそれを見積ることができる。図３－１４の図の右軸は見積もられた上昇温度であり、励起光強度の増加とともに固体の温度は飽和することなく上昇することが分かる。これは逐次多光子吸収の為であると考えられる。アブレーションしきい値である励起光強度 40 mJ/cm^{2}において、銅フタロシアニンの上昇温度は約 120℃であった。

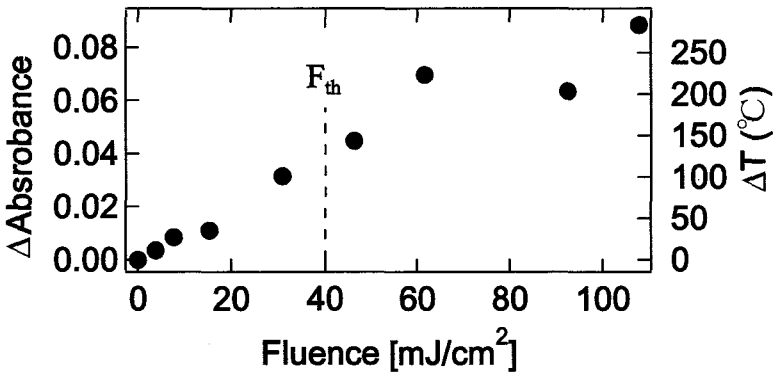


図３－１４　銅フタロシアニン微結晶薄膜の励起後 500 ps における 660 nm の過渡吸収の励起光強度依存性。励起波長は 780 nm。励起パルスの時間幅は 150 fs。

３－４　銅フタロシアニン非晶質固体薄膜

銅フタロシアニン非晶質固体は、銅フタロシアニン晶質固体と異なるランダムな分子配列をとるために、その光エネルギー緩和過程は銅フタロシアニン晶質固体と異なると考えられる。ここでは、アブレーションが誘起される条件におけるサビニルブルー薄膜の光励起エネルギーの緩和過程について考察する。

サビニルブルー薄膜の基底状態の吸収スペクトルを図３－１５に示す。膜厚は**300 nm**である。**620 nm** と **680 nm** にピークを持つ **Q** 帯が観測された。銅フタロシアニン晶質固体では長波長側のピークが溶液の **Q** 帯のピーク位置から大きく変位したが、サビニルブルー薄膜では、その位置が溶液の **Q** 帯のピークとほぼ一致した。図３－１６にサビニルブルー固体のエックス線回折パターン**(Cu Ka: 0.1542 nm)**を示す。分子配列の周期性に由来する鋭いピークは現れず、広角領域にアモルファス構造に由来するブロードな極大のみが観測された。これは、サビニルブルー固体が非晶質性であることを示す。

銅フタロシアニン晶質固体の **Q** 帯の分裂は、**Davydov** 分裂であることを述べた。しかし、サビニルブルーはアモルファス性であり周期構造を持たないため、**Q** 帯の分裂は **Davydov** 分裂ではないと考えられる。

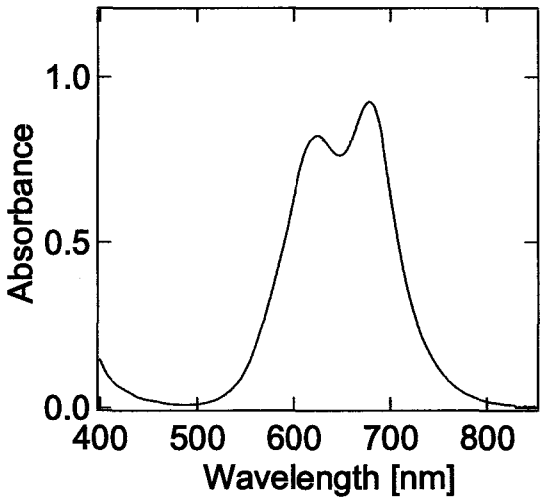


図３－１５　サビニルブルー薄膜の基底状態の吸収スペクトル。

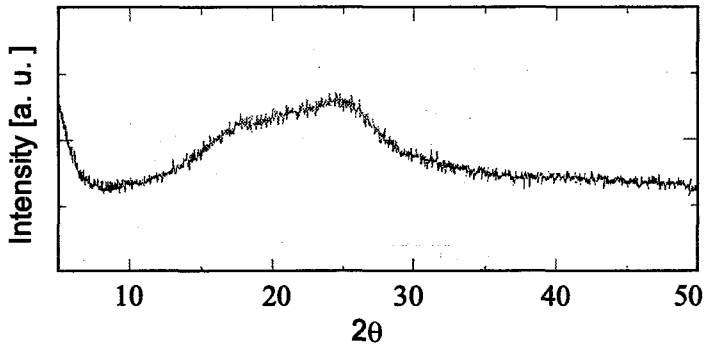


図３－１６　サビニルブルー固体のエックス線回折パターン(Cu Kα, 0.1542 nm)。

図３－１７にサビニルブルーのエタノール溶液の吸収スペクトルを示す。670 nm の吸光度に対する 620 nm の吸光度の相対強度は濃度とともに増加した。また、1 mM 以上の濃度で 620 nm に明確なピークが観測された。２個(複数個)の銅フタロシアニン分子が会合体を形成して電子状態が相互作用した時、Q帯が低エネルギー側に変位することが理論的、実験的に調べられている [29, 30]。つまり、620 nm に観測されるピークは銅フタロシアニンの会合体によると考えられる。溶液においてサビニルブルーの濃度が増加したとき、銅フタロシアニン分子同士が会合体を形成する確率が増す。そのため、620 nm の吸光度の相対比が濃度とともに増加すると考えられる。銅フタロシアニン間の相互作用についての計算結果から、銅フタロシアニン二量体のQ帯のピークは単量体の吸収ピークと比べ 1000 cm^{-1} 高エネルギー側に変位することが示されている [29]。本実験により観測された変位は 1100 cm^{-1} であり、これとほぼ一致する。以上の結果より、サビニルブルー薄膜の２つの Q 帯のピークは、サビニルブルー薄膜内に会合体と単量体が混在するためであると考えられる。

サビニルブルー薄膜の分子密度は 1.3 mol/l で、銅フタロシアニン結晶の分子密度の約半分であることを考慮すると、サビニルブルー分子の芳香環である銅フタロシアニン環は図３－１８に示すように固体内に配置されると考えられる。芳香環の配置に規則性はないが密集した状態であるので、芳香環が直交して単量体として存在する場合と芳香環同士が向かい合い会合体を形成する場合がほぼ等確率であると考えられる。

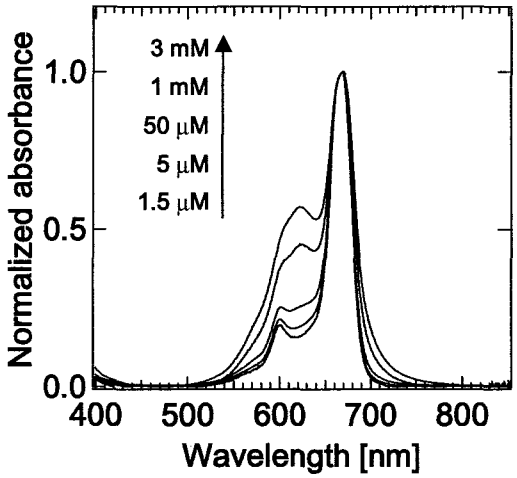


図３－１７　サビニルブルーのエタノール溶液の基底状態の吸収スペクトル。

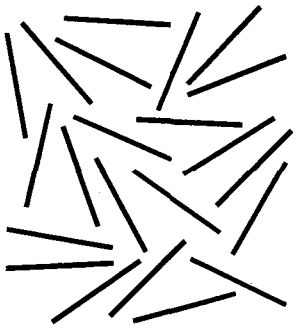


図３－１８　銅フタロシアニン非晶質固体内の銅フタロシアニン分子の配置の模式図。黒線は横から見た銅フタロシアニン分子を表す。

励起光強度 64 mJ/cm^2 と 1.5 mJ/cm^2 の時の過渡吸収スペクトルを図３－１９に示す。励起光はフェムト秒レーザー(150 fs, 780 nm)である。膜厚は 300 nm である。フェムト秒レーザーによるアブレーションしきい値は 35 mJ/cm^2 である。アブレーションしきい値以上と以下の両方の励起直後の 520 nm 付近に、電子励起状態の過渡吸収が観測された。励起後 1 ps 以内に観測される 520 nm 付近の過渡吸収スペクトルの先鋭化は、銅フタロシアニン晶質固体と同様に、光吸収により生成する ^{2}S 状態から ^{4}T 状態と ^{2}T 状態への遷移であると考えられる。その後、数 10 ps の時間に過渡吸収スペクトルの形状変化が観測された。電子励起状態が緩和した後の過渡吸収スペクトルに顕著な形状変化は観測されなかった。

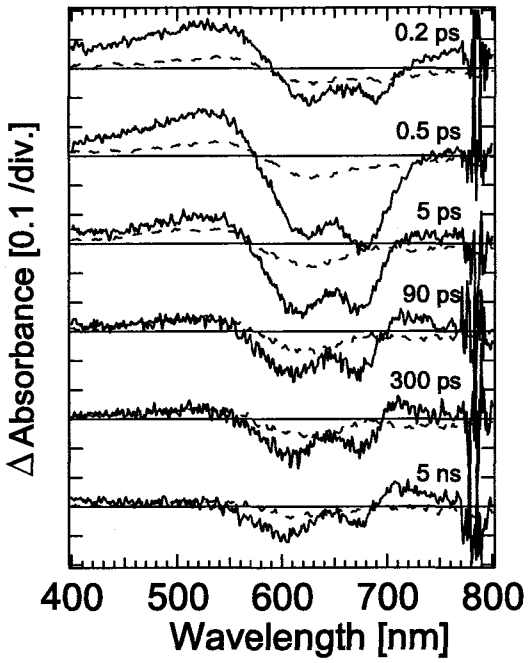


図３－１９　サビニルブルー薄膜の過渡吸収スペクトル。励起波長は **780 nm**。励起パルスの時間幅は **150 fs**。実線と破線の励起光強度はそれぞれ **64 mJ/cm^2** と **1.5 mJ/cm^2**。

図３－９に示す銅フタロシアニン微結晶薄膜の過渡吸収スペクトルの励起光強度依存性とは異なり、サビニルブルー薄膜の励起直後の負の過渡吸収スペクトルの形状は励起光強度にとともに変化した。図３－２０に示すように励起直後の負の過渡吸収スペクトルは、励起光強度が低いとき **620 nm** に一つピークを持つブロードな形状である。しかし、励起光強度の増加にともない **680 nm** に負の吸収のピークが現れ、その形状は基底状態の吸収スペクトルの形状を反映する。この過渡吸収スペクトルの励起光強度依存性は、サビニルブルー薄膜内に単量体と会合体の電子励起状態が混在することに起因すると考えられる。図３－１７に示す溶液の吸収スペクトルから分かるように、励起波長 **780 nm** の吸収は会合体による。つまり、励起光強度の低いときは会合体のみが励起され、会合体の基底状態の吸収スペクトルの形状を反映した負の過渡吸収スペクトルが観測されると考えられる。励起光強度が高くなると会合体に由来する電子励起状態は飽和し、単量体の電子励起状態が生成する。単量体の励起は多光子吸収もしくは会合体からのエネルギー移動により起こると考えられる。

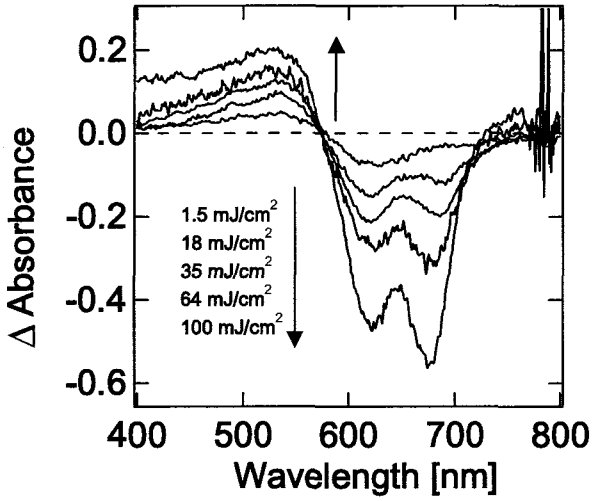


図３－２０　サビニルブルー薄膜の励起後 0.5 ps の過渡吸収スペクトルの励起光強度依存性。

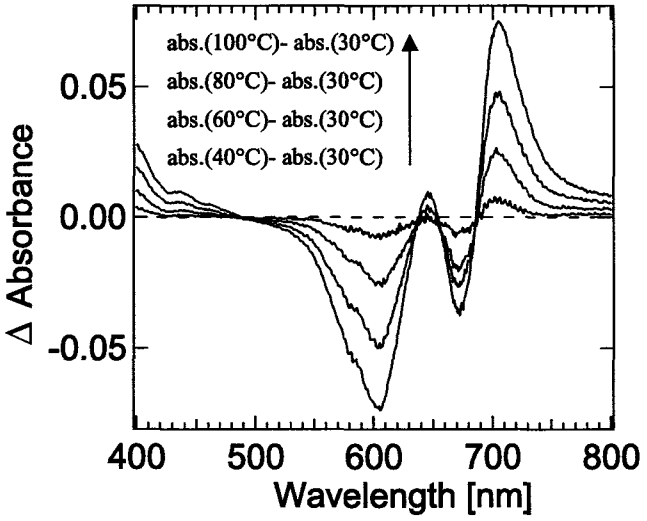


図３－２１　サビニルブルー薄膜の基底状態の吸収の温度差スペクトル。

励起後 300 ps 以降に観測される過渡吸収スペクトルの形状は、図３－２１に示す温度差スペクトルの形状とほぼ一致する。つまり、サビニルブルー薄膜においても電子励起状態の緩和にともないホットバンドが生成すると考えられる。

520 nm の過渡吸収の減衰挙動を図３－２２(a)に示す。励起光強度の低いとき、励起子－励起子消失は観測されなかった。銅フタロシアニン晶質固体ではカラム状の分子配列により高速の励起子移動が可能である。しかしサビニルブルー薄膜はアモルファス構造であるため、銅フタロシアニン晶質固体の様に励起子が移動できないと考えられる。アブレーションしきい値以上の励起光強度で顕著な励起子－励起子消失が観測

された。この励起子－励起子消失は、隣接分子の励起状態間相互作用による Dexter 機構に基づく過程であると考えられる。さらに、励起後数 10 ps の時間に緩やかな励起子－励起子消失が確認された。これは、双極子－双極子相互作用である Förster 機構に基づく過程である可能性が高い。

図３－２２(b)に 710 nm の過渡吸収の時間変化を示す。励起光強度 1.5 mJ/cm^2 の時、710 nm の過渡吸収の時間変化は、520 nm のそれと同じであった。これは、710 nm の過渡吸収に電子励起状態の生成による負の過渡吸収が重なっていることを意味する。励起光強度 64 mJ/cm^2 の時、過渡吸収の立ち上がりが観測された。これはホットバンドの立ち上がりをであり、励起後数 10 ps 以内の時間に温度が上昇することを示す。励起直後に観測される負の方向への 710 nm の過渡吸収の時間変化は電子励起状態の生成消滅の影響である。つまり、この影響を考慮すると励起光強度 64 mJ/cm^2 の時のホットバンドの立ち上がりは、710 nm の過渡吸収の立ち上がりより速いと考えられる。つまり、温度上昇が電子励起状態の緩和と同程度の時間(<10 ps)で起こると考えられる。

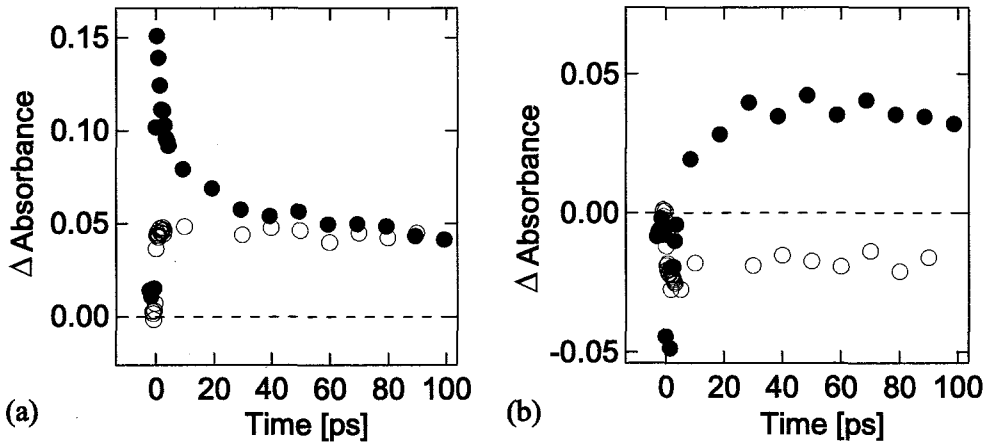


図３－２２　サビニルブルー薄膜の過渡吸収の 520 nm (a)と 710 nm (b)における時間変化。励起波長は 780 nm。励起パルスの時間幅は 150 fs。黒丸と白丸の励起光強度はそれぞれ 64 mJ/cm^2 と 1.5 mJ/cm^2。

吸収飽和を考慮に入れ一光子吸収で生成する電子励起状態の分布を計算した結果を図３－２３に示す。この計算には、第一章の(1-6)式を用いた。ここで、銅フタロシアニンの 780 nm の吸収係数を 0.7 [μm^{-1}]、銅フタロシアニンの密度を 1.3 [mol/l]とした。実際には、単量体の影響のためにサビニルブルーの電子励起状態の密度分布は図３－２３と異なる。しかし、単量体の電子励起状態への遷移確率は会合体のそれよりも小さいと考えられるので、サビニルブルーの電子励起状態の分布は銅フタロシアニン微結晶薄膜よりも奥方向に均一で、吸収飽和は起こりにくいと言える。

図３－２４に励起後 500 ps における 710 nm の過渡吸収の励起光強度依存性を示す。この図の右軸は温度差スペクトルにより見積もられた上昇温度であり、励起光強度の増加とともに固体の温度は飽和することなく上昇することが分かる。これは多光子吸収のためであると考えられる。アブレーションしきい値における温度上昇は約 30 ℃と見積もられた。これは、銅フタロシアニン微結晶固体のアブレーションしきい値における上昇温度よりも小さい。

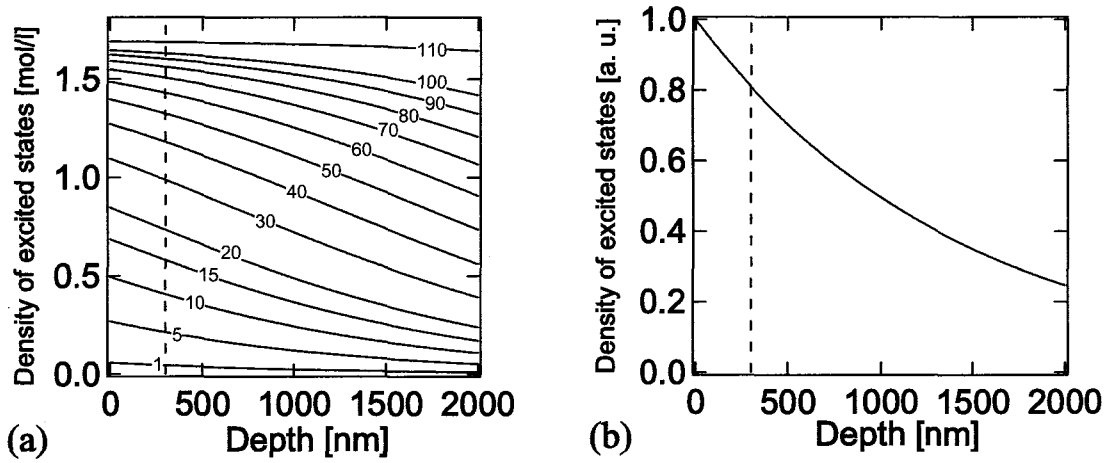


図３－２３　サビニルブルー薄膜における励起光のしみこみ深さの計算。励起波長は 780 nm。モル吸光係数は 2.3 x 10^3 [$mol^{-1}cm^{-1}$]。分子密度は 1.3 [mol/l]。点線は時間分解可視・紫外吸収スペクトル測定に用いたサビニルブルー薄膜の膜厚を示す。(A)励起光強度が高い時。図中の数字は励起光強度 [mJ/cm^2]を示す。(B)励起光強度が十分低い時。

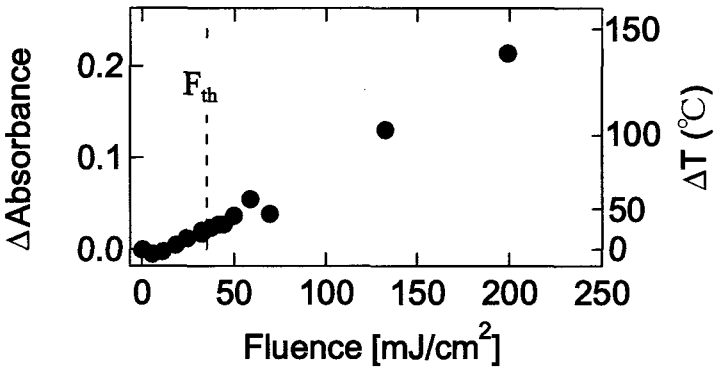


図３－２４　サビニルブルー薄膜の励起後 500 ps の 710 nm の過渡吸収の励起光強度依存性。励起波長は 780 nm。励起パルスの時間幅は 150 fs。

ピコ秒レーザーアブレーションが誘起される条件下で測定した過渡吸収スペクトルを図３－２５に示す。膜厚は 300 nm である。ピコ秒レーザー(780 nm, 250 ps)によるアブレーションしきい値(80 mJ/cm^2)より高い励起光強度 129 mJ/cm^2 で実験を行った結果である。遅延時間が-100 ps から 100 ps の時間内でピコ秒レーザーが照射されることになる。励起光が照射される時間に観測される 520 nm 付近の過渡吸収は電子励起状態の生成を示す。可視域に観測される負の過渡吸収スペクトルの形状がフェムト秒レーザー励起の励起光強度の低いときの励起直後のそれと一致する。これは、ピコ秒レーザーでは多光子吸収および励起子移動による単量体の励起が有意に起こらず会合体のみが励起されること示唆する。レーザーの照射が終了する遅延時間 100 ps の時間から電子励起状態は減衰し、それと同じ時間で 710 nm 付近の正の吸収帯が立ち上がった。電子励起状態が消失した後の過渡吸収スペクトルの形状が図３－２１に示す温度差スペクトルの形状とほぼ一致することから、遅延時間数 100 ps 以降に観測される過渡吸収スペクトルはホットバンドであると考えられる。

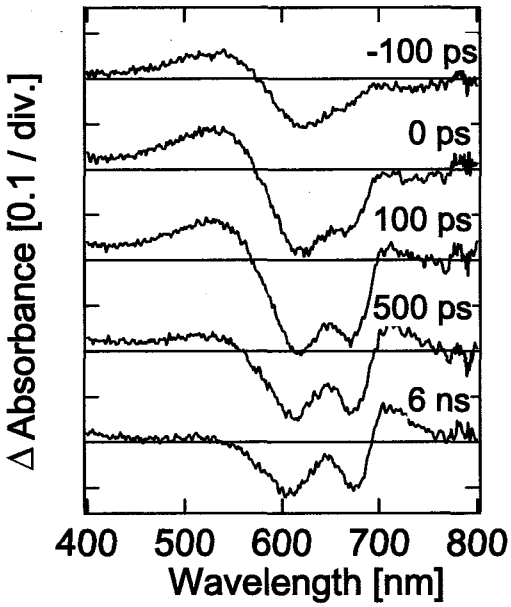
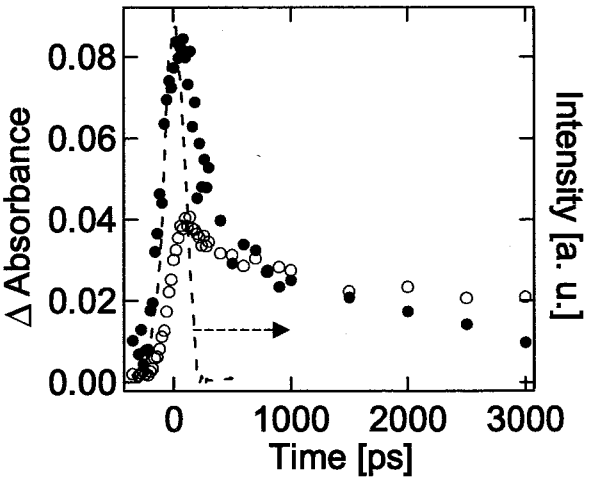


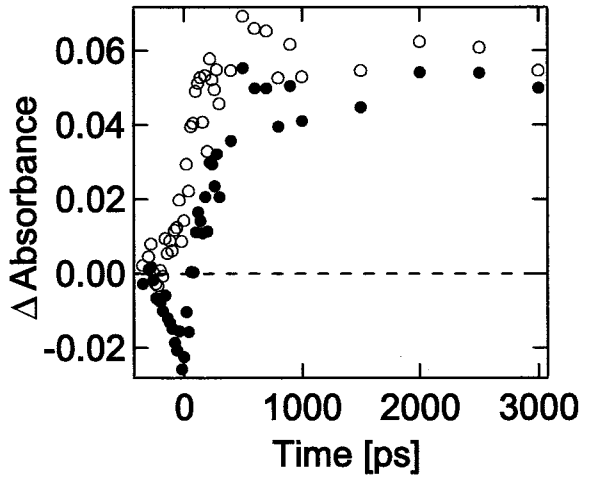
図３－２５　サビニルブルー薄膜の過渡吸収スペクトル。励起波長は 780 nm。励起パルスの時間幅は 250 ps。励起光強度は 112 mJ/cm^2。

520 nm の過渡吸収の時間変化の励起光強度依存性を図３－２６(a)に示す。アブレーションしきい値以上の励起光強度で、顕著な励起子－励起子消失が観測された。図３－２６(b)に励起光強度 112 mJ/cm^2 の時の 710 nm の過渡吸収の時間変化を示す。過渡吸収の立ち上がりはホットバンドの生成を意味する。励起直後に観測される 710 nm の過渡吸収の減少は、電子励起状態の生成による負の過渡吸収の影響であると考えられ

る。ここで、ピコ秒レーザーで励起された時の過渡吸収スペクトルに対して次の条件が満たされると過程すると、710 nm の過渡吸収の時間変化からホットバンドの時間変化を、



(a) 520 nm における過渡吸収の時間変化。黒丸と白丸で励起光強度はそれぞれ 112 mJ/cm^2 と 9.7 mJ/cm^2(左軸)。点線はピコ秒レーザーの波形(右軸)。



(b) 710 nm における過渡吸収(●)と過渡吸収から抽出されたホットバンドの時間変化(○)。励起光強度は 112 mJ/cm^2。

図３－２６　サビニルブルー薄膜の吸収の時間変化。 励起波長は 780 nm。励起波長の時間幅は 250 ps。

・ピコ秒レーザーで励起したとき、会合体による電子励起状態のみが生成する。
・遅延時間 -100 ps にホットバンドの影響はなく、その過渡吸収スペクトルは電子励起状態のみに起因する。
・520 nm でホットバンドは無視できる。

$$Abs.^{Hot}(710nm,t) = Abs.^{Obs}(710nm,t) - Abs.^{Obs}(520nm,t)\frac{Abs.^{Obs}(710nm,-100ps)}{Abs.^{Obs}(520nm,-100ps)} \tag{3-9}$$

により、抽出できる。$Abs.^{Hot}(\lambda, t)$は遅延時間 t 秒におけるホットバンド、$Abs.^{Obs}(\lambda, t)$は遅延時間 t 秒における過渡吸収スペクトルを表す。図３－２６(b)に(3-9)式により抽出したホットバンドの時間変化を示す。ホットバンドが電子励起状態の減衰と同程度の時間で生成することが分かる。つまり、銅フタロシアニン固体にピコ秒レーザーアブレーションが誘起される条件下においてもフェムト秒レーザーアブレーションの場合と同様に励起子ー励起子消失による緩和過程が光熱変換の主過程であると考えられる。

図３－２７にサビニルブルー薄膜の 520 nm の過渡吸収と(3-9)式より求めたホットバンドの時間変化を示す。アブレーションしきい値以上の励起光強度で、電子励起状態の生成消滅量を示す 520 nm の過渡吸収の時間変化は、励起光強度に依存せず同じであった。それに対して、ホットバンドの強度は励起光強度とともに増加した。フェムト秒レーザーによる実験結果より、励起子ー励起子消失に要する時間は数 10 ps 程度である。つまりピコ秒レーザー(250 ps)で励起した時に、そのパルス幅内で繰り返し吸収が起こると考えられる。この繰り返し吸収を考慮すると、図３－２７に示す電子励起状態とホットバンドの時間変化の励起光強度依存性を説明することができる。ここでは、簡単なシミュレーションを用いてそれについて定性的に説明する。

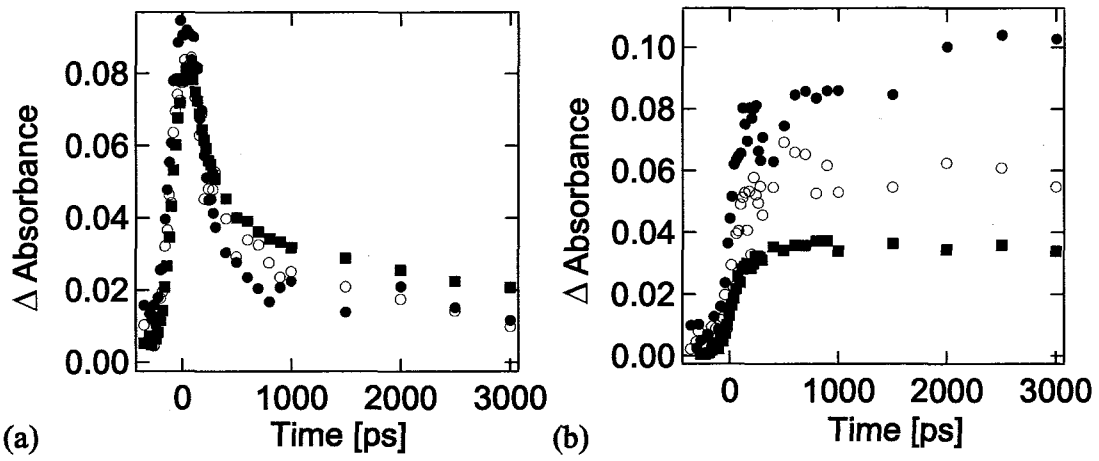


図３－２７　サビニルブルー薄膜の吸過渡収の 520 nm(a)と 710 nm(b)における時間変化の励起光強度依存性。励起波長は 780 nm。励起パルスの時間幅は 250 ps。黒丸、白丸、黒四角で励起光強度はぞれぞれ 190 mJ/cm^2、112 mJ/cm^2、60 mJ/cm^2。

励起状態の緩和が時定数 k の指数関数に従うと仮定すると、時間 t における励起状態の密度 $n(t)$は、

$$n(t) = N(t) \otimes \exp(-kt)$$
$$N(t) = \frac{N_0 \alpha}{\tau_P \sqrt{\pi}} \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_P}\right)^2\right] \tag{3-10}$$

で表すことができる。N_0 は単位面積当たりの入射光子の総量、τ_P は励起パルスの時間幅、αは吸収係数である。⊗はコンボリューション演算を表す。ここで$\tau_P >> 1/k$ が常に成り立ち、励起光強度(入射光子数)が増加した時に励起子－励起子消失により励起状態の緩和が早くなる (k が増加する)と近似する。図３－２８(a)に示す励起パルスの入射と図３－２８(b)に示す電子励起状態の減衰に対して、図３－２８(c)に示す励起状態の密度の時間変化 $n(t)$が導かれる。この時、$n(t)$が N_0に依存しないことが分かる。また、ホットバンドの強度は生成した励起状態の総量と関係づけられ、

$$Hotband(t) = h\nu \int_{-\infty}^{t} N(t)dt$$
$$Hotband(\infty) = h\nu\alpha N_0 \tag{3-11}$$

となる。(3-11)式より図３－２８(d)に示すホットバンドの強度が導かれる。図３－２８(c)と(d)の計算結果は、図３－２７に示す電子励起状態の生成消滅過程とホットバンドの生成過程の励起光強度依存性と似た結果であることが分かる。以上より、サビニルブルー薄膜をピコ秒レーザーで励起したとき、繰り返し吸収が効率的に起こると考え

られる。また、繰り返し吸収が効率的に起こる場合、第１章で述べた様に電子励起状態が緩和した直後の固体内の温度分布は図３－２３(b)に示す励起光強度が低いときの電子励起状態の分布に従う。つまり、ピコ秒レーザーを用いたとき、表面のみが急速に温度上昇すると考えられる。

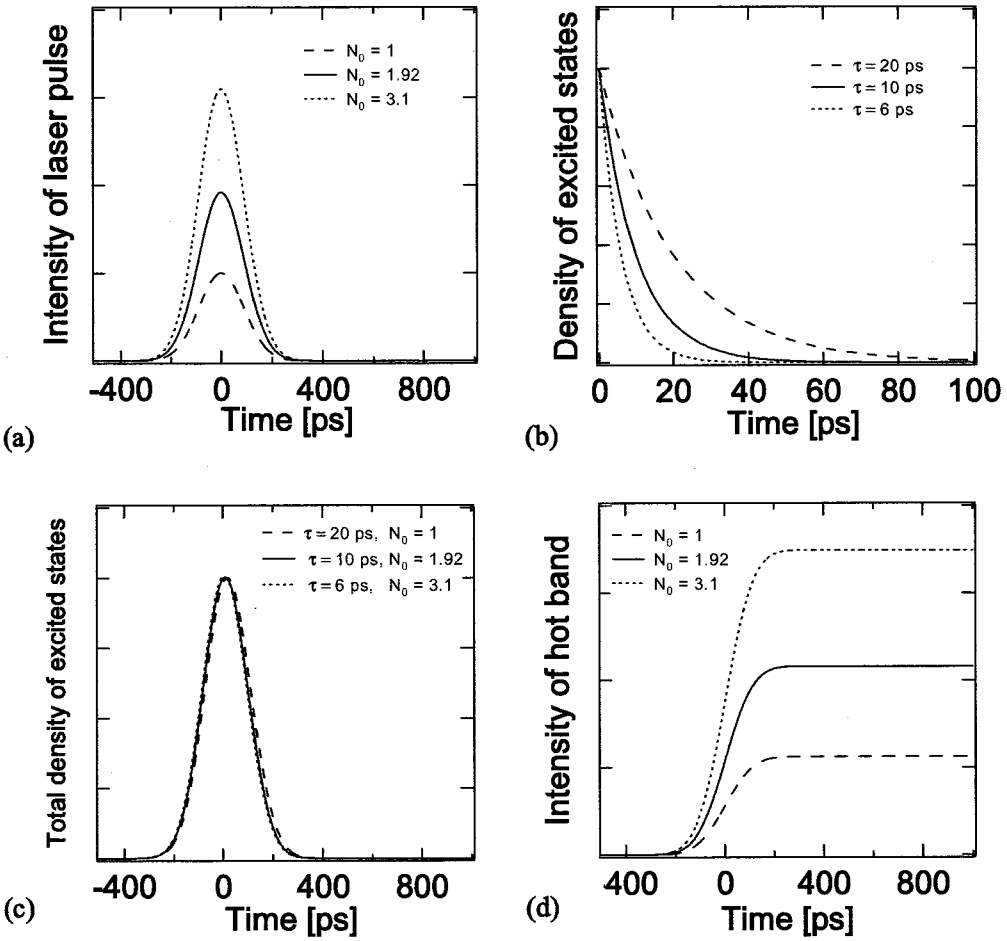


図３－２８　繰り返し吸収のシミュレーション。**(a)** 入射パルスの時間波形。**(b)** インパルス入力に対する励起状態の減衰。**(c)** 繰り返し吸収の時に観測される励起状態の密度の時間変化。**(d)** ホットバンドの強度。

サビニルブルー薄膜の遅延時間 **500 ps** の **710 nm** の過渡吸収の励起光強度依存性を図３－２９に示す。この図の右軸は温度差スペクトルから見積もられた上昇温度である。フェムト秒レーザーで励起したときと同様に、励起光強度の増加とともに固体内の温度が飽和することなく上昇することが分かる。また、励起光強度 **100 mJ/cm^2** 以上において、フェムト秒レーザー励起の時よりも効率的な温度上昇が確認された。これ

は、上記に示した様にフェムト秒レーザーとピコ秒レーザーで光の吸収過程が異なることに起因すると考えられる。アブレーションしきい値における温度上昇は約 30 ℃であり、フェムト秒レーザーを用いた時と同程度であった。

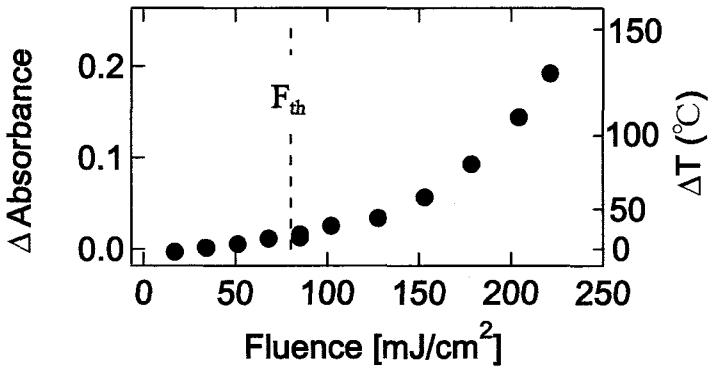


図３－２９　サビニルブルー薄膜の励起後 500 ps の 710 nm の過渡吸収の励起光強度依存性。励起波長は 780 nm。励起パルスの時間幅は 250 ps。

３－５　まとめ

高強度フェムト秒、ピコ秒レーザー励起の時の銅フタロシアニン固体の励起エネルギー緩和のダイナミクスおよびその機構について述べてきた。以下の項目にまとめる。

１）高強度フェムト秒レーザー励起の時の銅フタロシアニン晶質固体の励起エネルギー緩和過程

銅フタロシアニン晶質固体に高強度フェムト秒レーザーを照射した時、一次元の拡散による励起子－励起子消失により、光吸収により生成した電子励起状態は励起後数 10 ps の時間で失活し、固体の温度が上昇することが解った。また、アブレーションが誘起される条件下では、

(イ) 励起子の拡散をともなわない隣接分子間の電子状態間相互作用(Dexter 機構)

(ロ) 固体の温度上昇にともなう励起子の移動速度の増加

により励起子－励起子消失が加速されることを示した。その結果として、励起後 10 ps 以内に電子励起状態は失活し、固体の温度が上昇する。また、アブレーションが誘起される条件では吸収飽和と多光子吸収が起こり電子励起状態および電子励起状態が緩和した直後の固体内の温度分布は、ランベルトーベールの法則に従わず図３－１３(a)と同様の傾向示すと考えられた。また、銅フタロシアニン微結晶薄膜のアブレーションしきい値における上昇温度は 120 ℃と見積もられた。銅フタロシアニン結晶の定常状態における昇華温度は 320 ℃以上であり、アブレーションしきい値における上昇温

度よりも遙かに高い。

２）高強度フェムト秒レーザー励起の時の銅フタロシアニン非晶質固体の励起エネルギー緩和過程

銅フタロシアニン非晶質固体であるサビニルブルー薄膜には、銅フタロシアニンの単量体と会合体が混在することを示した。また、励起光強度が低いときは一光子吸収により会合体のみが励起されることが解った。サビニルブルー薄膜の電子励起状態の緩和は銅フタロシアニン晶質固体より遅く、励起子－励起子消失の効率が悪いことが示された。しかし、アブレーションが誘起される条件下では、単量体が効率的に励起された。またこの時、(イ)と(ロ)の過程によると考えられる励起子－励起子消失が観測された。その結果として、励起後 **10 ps** 以内に電子励起状態は失活し、固体の温度が上昇する。アブレーションが誘起される条件では吸収飽和と多光子吸収が起こり電子励起状態が緩和した直後の固体内の温度分布は、図３－２３**(a)**と同様の傾向示すと考えられた。また、サビニルブルー薄膜のアブレーションしきい値における上昇温度は**30** ℃であった。

３）高強度ピコ秒レーザー励起の時の銅フタロシアニン固体の励起エネルギー緩和過程

１)、２）から分かるように、アブレーションが誘起される条件下において、銅フタロシアニン晶質固体および非晶質固体の励起エネルギー緩和のインパルス応答はピコ秒パルスの時間幅よりも遙かに速い。ゆえに、ピコ秒レーザーアブレーションが誘起される条件下における励起エネルギー緩和過程は、銅フタロシアニン晶質固体と非晶質固体で同様の振る舞いであると考えられる。

ピコ秒レーザーアブレーションが誘起される条件では、フェムト秒レーザーアブレーションが誘起される条件の様な高密度の電子励起状態が生成することはなく、また吸収飽和は起こらないと考えられた。しかし、レーザーパルスの時間幅よりも励起子－励起子消失による電子励起状態の緩和の方が速いため、緩和した分子が光を再び吸収する繰り返し吸収が効率的に起こることを示した。つまり、繰り返し吸収の為に、吸収される光エネルギーは飽和することなく励起光強度とともに増加し続けると考えられる。また繰り返し吸収が有意に起こる条件下では、電子励起状態が緩和した直後の銅フタロシアニン微結晶薄膜とサビニルブルー薄膜の温度分布は、それぞれ図３－１３**(b)**と図３－２３**(b)**に従うと推測される。ピコ秒レーザーアブレーションのアブレーションしきい値における上昇温度は、フェムト秒レーザーアブレーションのそれと同程度であると見積もられた。

また、銅フタロシアニン固体において電子励起状態の拡散距離は **10 nm** 以下であり、

電子励起状態の拡散は電子励起状態の分布に影響を与えないことを実験的に示した。

References

[1] R. Kopelman, S. Parus, J. Prasad, *Phys. Rev. Lett.*, **56,** 1742 (1986).
[2] S. L. Dexheimer, W. A. Vareka, D. Mittleman, A. Zettl, C. V. Shank, *Chem. Phys. Lett.*, **235,** 552 (1995).
[3] A. Bergman, M. Levine, J. Jortner, *Phys. Rev. Lett.*, **18,** 593 (1967).
[4] A. Inoue, K. Yoshihara, S. Nagakura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45,** 1973 (1972).
[5] B. I. Greene, R. R. Millard, *Phys. Rev. Lett.*, **55,** 1331 (1985).
[6] R. R. Millard, B. I. Greene, "In Proceedings of The Fifth International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solid," Paris (1985).
[7] M. K. Casstevens, M. Samoc, J. Pfleger, P. N. Prasad, *J. Chem. Phys.*, **92,** 2019 (1990).
[8] Z. Z. Ho, N. Peyghambarian, *Chem. Phys. Lett.*, **148,** 107 (1988).
[9] V. Gulbinas, M. Chachisvilis, L. Valkunas, V. Sundström, *J. Phys. Chem.*, **100,** 2213 (1996).
[10] A. Terasaki, M. Hosoda, T. Wada, H. Tada, A. Koma, A. Yamada, H. Sasabe, A. F. Garito, T. Kobayashi, *J. Phys. Chem.*, **96,** 10534 (1992).
[11] S. Yuquan, Q. Ling, Z. Jiaxing, Z. Jianfeng, Y. Ping, X. Zongju, Z. Yinghua, *J. Mater. Sci. Lett.*, **15,** 1997 (1996).
[12] T. Asahi, N. Tamai, T. Uchida, N. Shimo, H. Masuhara, *Chem. Phys. Lett.*, **234,** 337 (1995).
[13] H. Van Mingroot, L. Viaene, M. Van der Auweraer, F. C. De Schryver, M. Ichikawa, H. Fukumura, H. Masuhara, *J. Phys. Chem.*, **99,** 17174 (1995).
[14] M. Ichikawa, H. Fukumura, H. Masuhara, *J. Phys. Chem.*, **98,** 12211 (1994).
[15] 市川　結, 大阪大学博士論文 (1994).
[16] Y. Hosokawa, K. Watanabe, T. Asahi, H. Fukumura, H. Masuhara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72,** 909 (1999).
[17] Y. Hosokawa, K. Watanabe, T. Asahi, H. Fukumura, H. Masuhara, Y. Imanishi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **314,** 59 (1998).
[18] M. Ichikawa, H. Fukumura, H. Masuhara, A. Koide, H. Hyakutake, *Chem. Phys. Lett.*, **232,** 346 (1995).
[19] P. H. Lippel, R. J. Wilson, M. D. Miller, Ch. Woll, S. Chiang, *Phys. Rev. Lett.*, **62,** 171 (1989).
[20] P. S. Vincett, E. M. Voigt, K. E. Rieckhoff, *J. Chem. Phys.*, **55,** 4131 (1971).
[21] A. S. Davydov: Theory of Mlecular Excitons; Pleum, New York (1971)
[22] E. A. Lucia, F. D. Verderame, *J. Chem. Phys.*, **48,** 2674 (1968).
[23] H. Hippler, J. Troe, H. J. Wendelken, *J. Chem. Phys.*, **78,** 5351 (1983).
[24] P. Sulzer, K. Wieland, *Helv. Phys. Acta,* **25,** 653 (1952).
[25] 高橋　仁樹, 福村　裕史, 増原　宏, 板谷　明, 光化学討論会予稿集, 15 (1991).
[26] N. Mataga, T. Kubota, Molecular Interactions and Electronic Spectra; Marcel Bekker, New York (1970).
[27] Fukumura, H. Masuhara, *Chem. Phys. Lett.*, **221,** 373 (1994).
[28] 高橋　浩, *色材*, **36,** 550 (1961).
[29] Y. Sakakibara, K. Saito, T. Tani, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37,** 695 (1998).
[30] M. A. Makarova, A. F. Ojo, K. Karim, M. Hunger, J. Dwyer, *J. Phys. Chem.*, **98,** 3619 (1994).

第4章

銅フタロシアニン固体の
フェムト秒レーザーアブレーションのダイナミクス

前章で、レーザーアブレーションの前駆現象である光励起エネルギー緩和の時間が励起パルスの時間幅により異なることを示した。第1章で述べたように、光励起エネルギー緩和の時間と形態変化および物質飛散との時間的な関係は、レーザーアブレーションにより生成されるエッチングや飛散物質の性質に影響を与えると考えられる。第1節では、同一の励起波長(780 nm)のフェムト秒、ピコ秒、ナノ秒レーザーを用いて銅フタロシアニン固体をエッチングしてその表面形状を調べた結果をもとに、そのエッチング現象が、光励起エネルギー緩和の時間と関係する励起パルスの時間幅に依存することを示す。ナノ秒レーザーアブレーションにおいて、光熱変換にかかる時間はナノ秒レーザーの時間幅以上(>100 ns)であり、フェムト秒レーザーとピコ秒レーザーの場合と大きく異なる。銅フタロシアニン固体のナノ秒レーザーアブレーションは、Hosoda らにより急激な昇華に基づく飛散モデルによると説明されている [1, 2]。

エッチング現象と励起エネルギー緩和過程の相関を明らかにする上で、形態変化の動的挙動を明らかにすることは極めて重要である。畑中らは、レーザーアブレーションにより起こる表面の荒れの時間変化を時間分解表面光散乱画像により定量評価できることを示した [3, 4]。第2節では、その方法に準じて解析を行い明らかにした、フェムト秒レーザーアブレーションによる銅フタロシアニン固体の物質飛散の描像およびその時間変化について示す[5]。これらの結果をもとに、第3節で銅フタロシアニン固体のレーザーアブレーションのダイナミクスについて考察する。ここで、銅フタロシアニン固体のフェムト秒レーザーアブレーションに対して、急激な内部応力の増加に基づく脆性破壊による物質飛散のモデルを提案する。このモデルと急激な昇華に基づく飛散モデルから、エッチングにみられる励起レーザーの時間幅の効果が、光励起エネルギー緩和過程と形態変化過程の時間的な関係により説明できることを示す。

４－１　エッチングにおけるレーザーパルス幅の効果

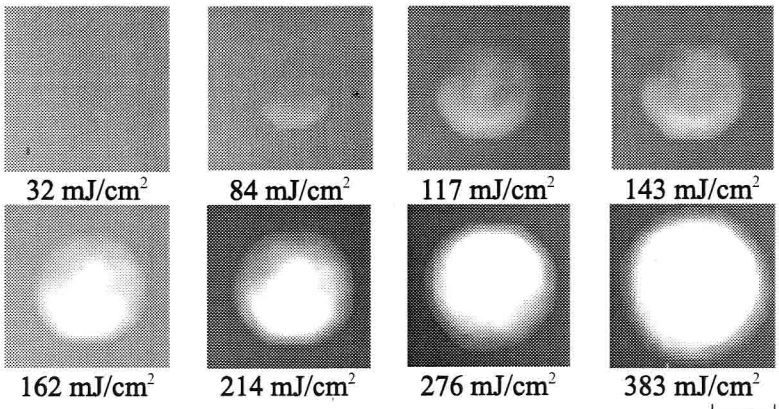
４－１－１　銅フタロシアニン微結晶薄膜

ナノ秒レーザー (780 nm, 100 ns)によるアブレーションにより生成したエッチングパターンの顕微写真を図４－１(a)に示す。ナノ秒レーザーを用いた場合、励起光強度 80 mJ/cm^2 付近からエッチングが観察された。ここで、ナノ秒レーザーアブレーションのしきい値を 80 mJ/cm^2 と決定した。エッチングされる面積は励起光強度の増加とともに広がった。これは、図２－５に示すナノ秒レーザーの強度の空間分布に起因する。このエッチングパターンのエッチプロファイルを図４－２(a)に示す。横軸の原点は試料表面を示し、負の値は試料がレーザーアブレーションによりエッチングされた深さ(エッチ深さ)を示す。これは、エッチングパターンの中心を通る線に沿った断面図に対応する。励起光強度とともにエッチ深さが増加することが分かる。また、エッチ深さに急な凹凸はなく、エッチングされる領域の端に近づくに連れてエッチ深さは緩やかに浅くなった。エッチングパターン中心部のエッチ深さの励起光強度依存性を図４－３(a)に示す。アブレーションしきい値以上で、エッチ深さは励起光強度とともに増加した。

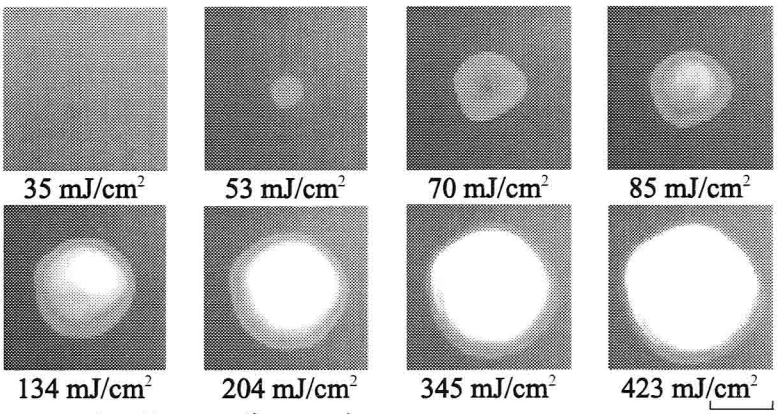
ピコ秒レーザー (780 nm, 250 ps)によるアブレーションにより生成したエッチングパターンの顕微写真を図４－１(b)に示す。アブレーションしきい値は 50 mJ/cm^2 であった。アブレーションしきい値と励起光強度 80 mJ/cm^2 の間ではエッチ深さが均一に見えるパターンが観察された。この結果は、ナノ秒レーザーアブレーションのそれと明らかに異なる。また、エッチングされる面積は励起光強度の増加とともに広がった。これは図２－４に示すピコ秒レーザーの強度の空間分布に起因する。励起光強度 53 mJ/cm^2 のときのエッチプロファイルを図４－２(b)に示す。この時のエッチ深さは約 80 nm と一定でありピコ秒レーザーの強度の空間分布を反映しない。励起光強度 85 mJ/cm^2 以上で、エッチングパターンの中心にそれ以下の励起光強度とは異なる様子のエッチングが観察された。エッチプロファイルから解るように、異なる様子を示すエッチングが起こる領域のエッチ深さは、その周囲よりも深くなる。この励起光強度 85 mJ/cm^2 以上で起こるエッチングは励起光強度の増加とともに広がり、エッチ深さも励起光強度とともに増加した。このエッチングの様子はナノ秒レーザーアブレーションと似ている。エッチングパターン中心部のエッチ深さの励起光強度依存性を図４－３(b)に示す。アブレーションしきい値から励起光強度 100 mJ/cm^2 の間で、エッチ深さは約 80 nm の一定値をとる。アブレーションしきい値以上でエッチ深さが突然 80 nm になっており、著者の知る限り今まで報告されていない離散的なエッチング現象と言える。励起光強度 85 mJ/cm^2 から 100 mJ/cm^2 でエッチプロファイルの中心に荒れが観測されたが、顕著なエッチ深さの増加は観測されなかった。励起光強度 100 mJ/cm^2 以上からエッチ

深さは更に増加し、励起光強度 **200 mJ/cm^2** 以上でほぼ膜厚に達した。

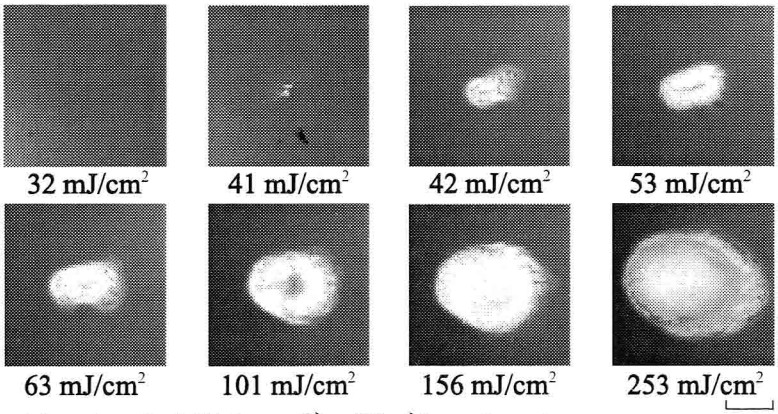
フェムト秒レーザー **(780 nm, 170 fs)**によるアブレーションにより生成したエッチングパターンの顕微写真を図４－１**(c)**に示す。アブレーションしきい値は **40 mJ/cm^2** であった。また、エッチングされる面積は励起光強度の増加とともに広がった。これは図２－２に示すフェムト秒レーザーの強度の空間分布に起因する。アブレーションしきい値以上で、均一に見えるパターンが観察された。さらに、エッチングパターンの上には、図４－４に示す数 **μm** の微粒子の集団により形成されるパターンが観察された。この微粒子は、アブレーションの結果生成してエッチングパターンの外に出られなかった飛散物であると考えられる。エッチングパターンのエッチプロファイルを図４－２**(c)**に示す。エッチ深さは約 **150 nm** で一定であり、フェムト秒レーザーの強度の空間分布を反映しない。これはアブレーションしきい値以上でエッチ深さが **150 nm** に離散的に増加することを示す。エッチングプロファイルの中に鋭いピークが観察された。このピークは、図４－４に示すエッチングパターンの上に乗った微粒子による。図４－３**(c)**にエッチ深さの励起光強度依存性を示す。アブレーションしきい値から励起光強度 **250 mJ/cm^2** の間で、エッチ深さが **150 nm** の一定値をとる。励起光強度 **250 mJ/cm^2** 以上でエッチ深さはさらに増加し膜厚に達した。



(a) ナノ秒レーザーアブレーション。 200 μm

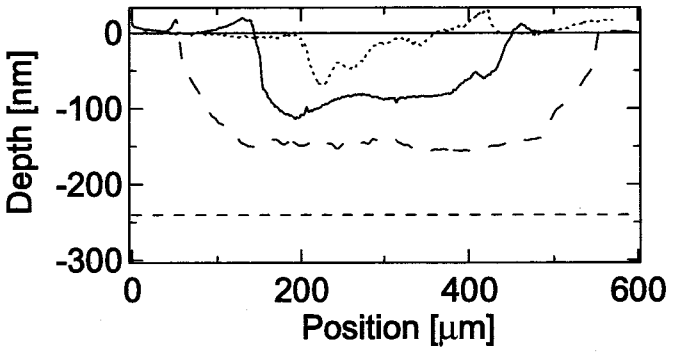


(b) ピコ秒レーザーアブレーション。 200 μm

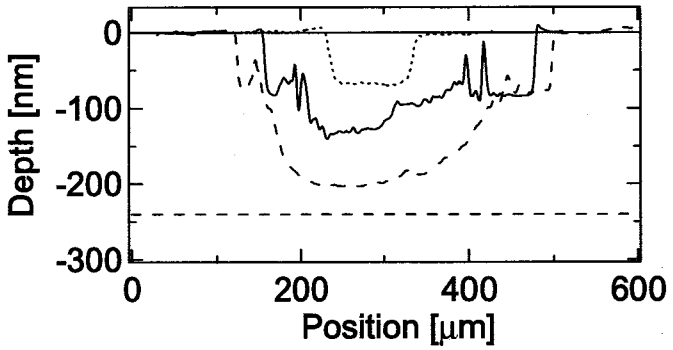


(c) フェムト秒レーザーアブレーション。 200 μm

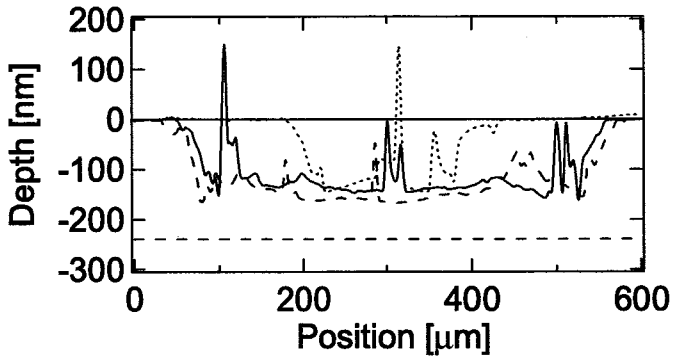
図４－１　銅フタロシアニン微結晶薄膜の顕微写真。透過型の光学顕微鏡による明視野像。



(a) ナノ秒レーザーアブレーション。励起波長は 780 nm。励起光の時間幅は 100 ns。点線、実線、破線の励起光強度はそれぞれ 84 mJ/cm^2、117 mJ/cm^2、276 mJ/cm^2。膜厚は 240 nm。

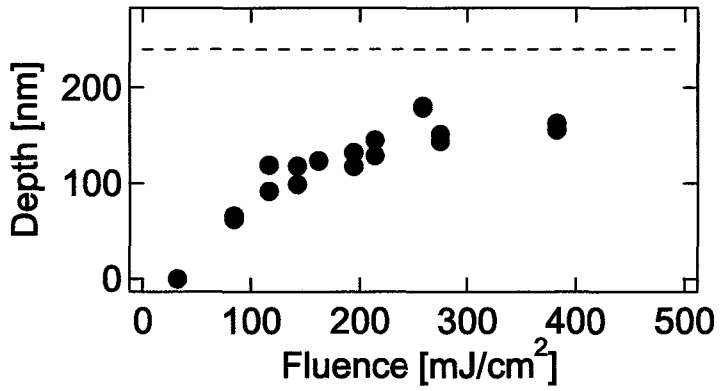


(b) ピコ秒レーザーアブレーション。励起波長は 780 nm。励起光の時間幅は 250 ps。点線、実線、破線の励起光強度はそれぞれ 53 mJ/cm^2、134 mJ/cm^2、204 mJ/cm^2。膜厚は 240 nm。

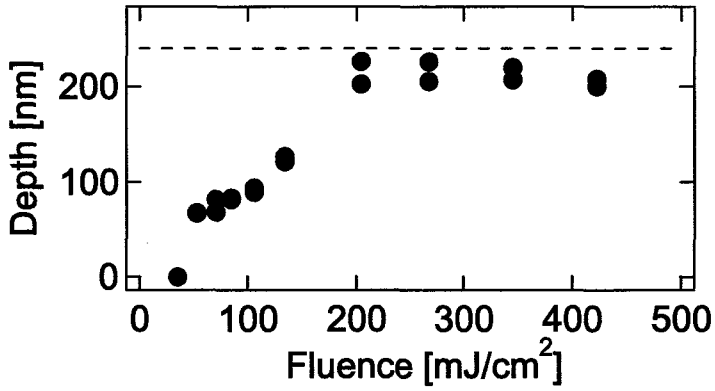


(c) フェムト秒レーザーアブレーション。励起波長は 780 nm。励起光の時間幅は 150 fs。点線、実線、破線の励起光強度はそれぞれ 53 mJ/cm^2、194 mJ/cm^2、253 mJ/cm^2。膜厚は 240 nm。

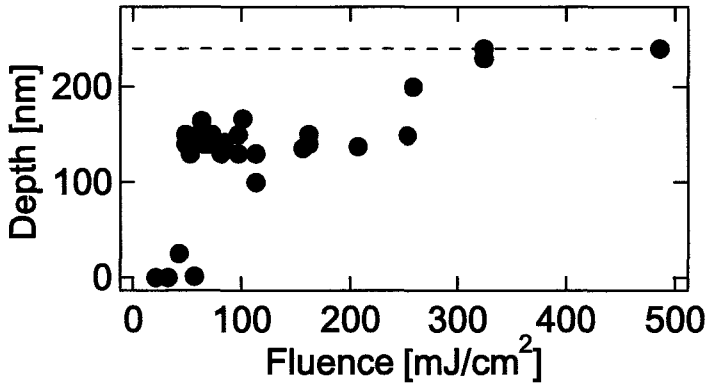
図４－２　銅フタロシアニン微結晶薄膜のエッチプロファイル。



(a) ナノ秒レーザーアブレーション。励起波長は 780 nm。励起光の時間幅は 100 ns。



(b) ピコ秒レーザーアブレーション。励起波長は 780 nm。励起光の時間幅は 250 ps。



(c) フェムト秒レーザーアブレーション。励起波長は 780 nm。励起光の時間幅は 150 fs。

図４－３　銅フタロシアニン微結晶薄膜のエッチ深さの励起光強度依存性。図中の点線は膜厚をしめす。

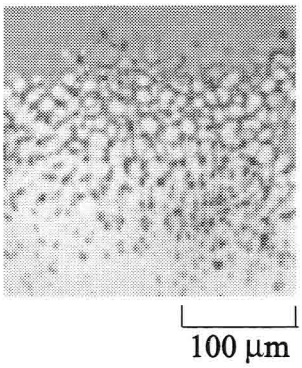


図４－４　銅フタロシアニン微結晶薄膜の顕微写真。透過型の光学顕微鏡による明視野像。励起波長は 780 nm。励起光の時間幅は 150 fs。励起光強度は 194 mJ/cm^2。

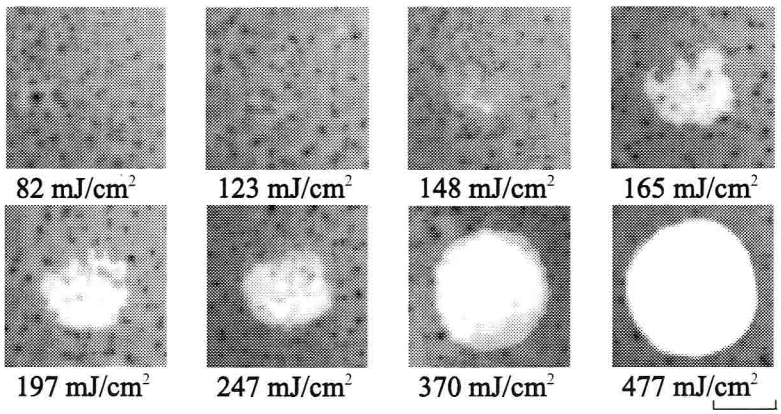
４－１－２　銅フタロシアニン非晶質固体薄膜

ナノ秒レーザー (780 nm, 100 ns)によるアブレーションにより生成したエッチングパターンの顕微写真を図４－５(a)に示す。アブレーションしきい値は 140 mJ/cm^2 あった。エッチングされる面積は励起光とともに広がった。エッチングパターンのエッチプロファイルを図４－６(a)に示す。エッチ深さが励起光強度とともに増加した。またフタロシアニン微結晶膜と同様に、エッチ深さに急な凹凸はなくエッチング領域の端に近づくに連れてエッチ深さは緩やかに浅くなった。エッチングパターン中心部のエッチ深さの励起光強度依存性を図４－７(a)に示す。アブレーションしきい値以上で、エッチ深さは励起光強度とともに滑らかに増加した。

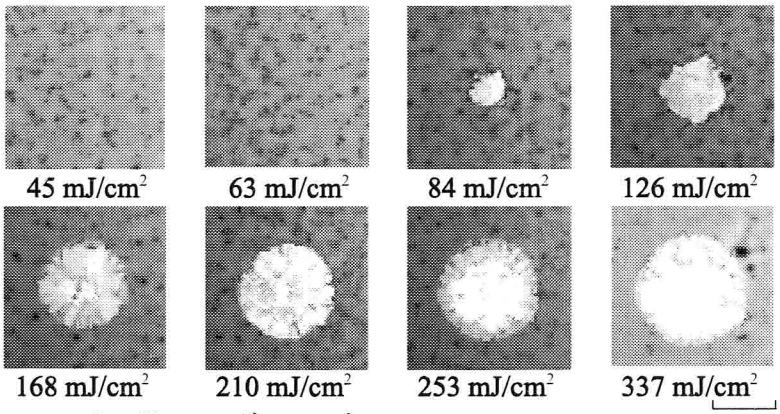
ピコ秒レーザー (780 nm, 250 ps)によるアブレーションにより生成したエッチングパターンの顕微写真を図４－５(b)に示す。アブレーションしきい値は 80 mJ/cm^2 であった。アブレーションしきい値から励起光強度 160 mJ/cm^2 の間で、エッチ深さが均一に見えるパターンが観察された。エッチングパターンには亀裂が、その縁には"ささくれ"が観察された。また、エッチングされる面積は励起光強度の増加とともに広がった。図４－６(b)に励起光強度 106 mJ/cm^2 のエッチングパターンのエッチプロファイルを示す。エッチ深さは 350 nm の一定値でありピコ秒レーザーの強度の空間分布を反映しない。これはアブレーションしきい値以上でエッチ深さが 350 nm に離散的に増加することを示す。励起光強度 160 mJ/cm^2 以上のエッチングパターンの中心付近にそれ以下の励起光強度とは異なる様子のエッチングが観察された。銅フタロシアニン微結晶薄膜と同様に、このエッチングが起こる領域のエッチ深さはその周囲よりも深くなり、そ

の領域は励起光強度の増加とともに広がった。エッチングパターン中心部のエッチ深さの励起光強度依存性を図４－７(b)に示す。アブレーションしきい値から励起光強度 **300 mJ/cm^2** の間で、エッチ深さは **350 nm** の一定値をとる。励起光強度 **160 mJ/cm^2** から **300 mJ/cm^2** でエッチングパターンの中心付近で荒れが観測されたが、顕著なエッチ深さの増加は無かった。励起光強度 **300 mJ/cm^2** 以上からエッチ深さは更に増加した。その増加の割合は銅フタロシアニン微結晶薄膜のピコ秒レーザーアブレーションと比べて緩やかであった。

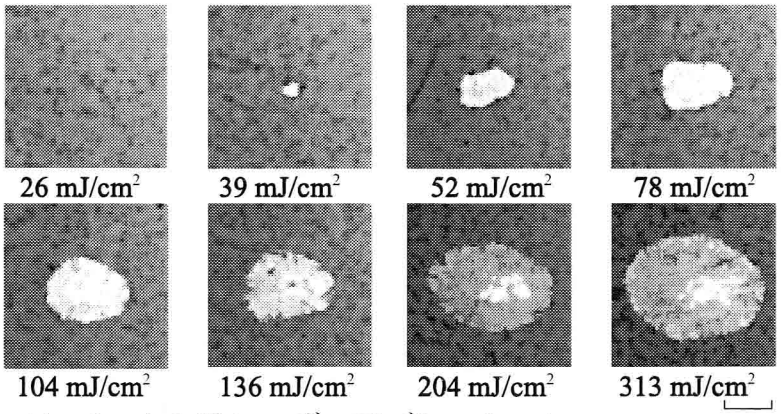
フェムト秒レーザー **(780 nm, 170 fs)**によるアブレーションのエッチングパターンの顕微写真を図４－５(c)に示す。アブレーションしきい値は **35 mJ/cm^2** であった。エッチングされる面積は励起光強度の増加とともに広がった。アブレーションしきい値以上でエッチ深さが均一に見えるパターンが観察された。また、図４－８に示す数 **10 μm** 間隔の細かな亀裂が観察さた。エッチングパターンのエッチプロファイルを図４－６(c)に、エッチ深さの励起光強度依存性を図４－７(c)示す。アブレーションしきい値以上でエッチ深さは約 **400 nm** の一定値であり、フェムト秒レーザーの強度の空間分布を反映しない。これはアブレーションしきい値以上でエッチ深さが **400 nm** に離散的に増加することを示す。励起光強度が高いときに、ピコ秒レーザーアブレーションで見られるような更なるエッチングが存在するようではあるが、明確な変化としては観察できなかった。



(a) ナノ秒レーザーアブレーション。 200 μm

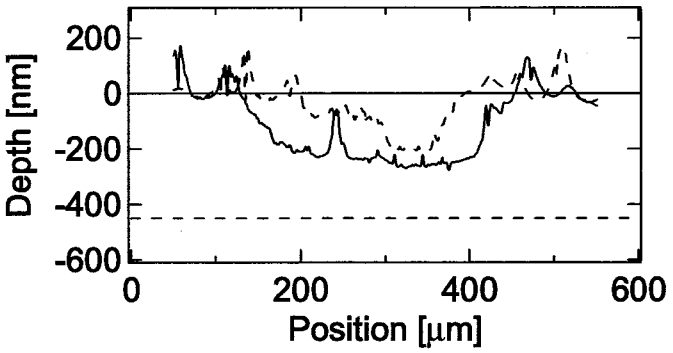


(b) ピコ秒レーザーアブレーション。 200 μm

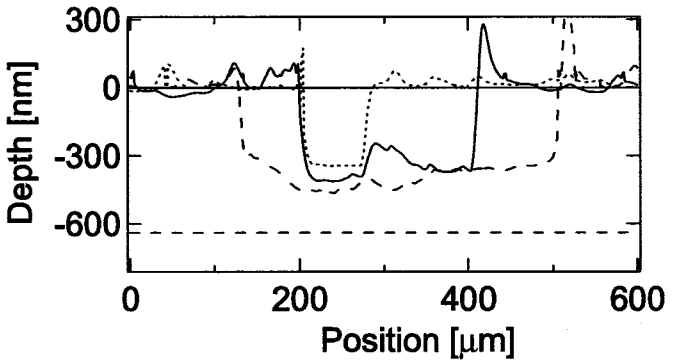


(c) フェムト秒レーザーアブレーション。 200 μm

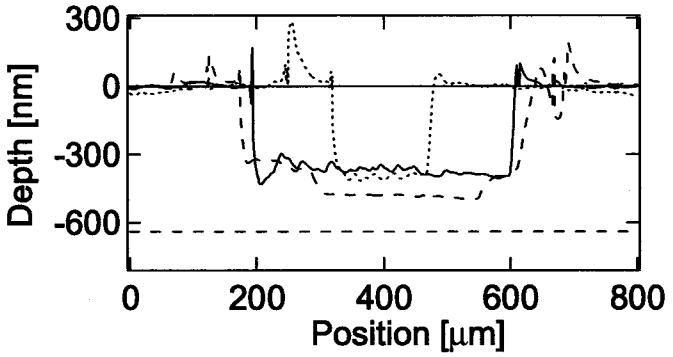
図４－５　サビニルブルー薄膜の顕微写真。透過型の光学顕微鏡による明視野像。



(a) ナノ秒レーザーアブレーション。励起波長は 780 nm。励起光の時間幅は 100 ns。破線と実線の励起光強度はそれぞれ 123 mJ/cm^2 と 247 mJ/cm^2。膜厚は 450 nm。

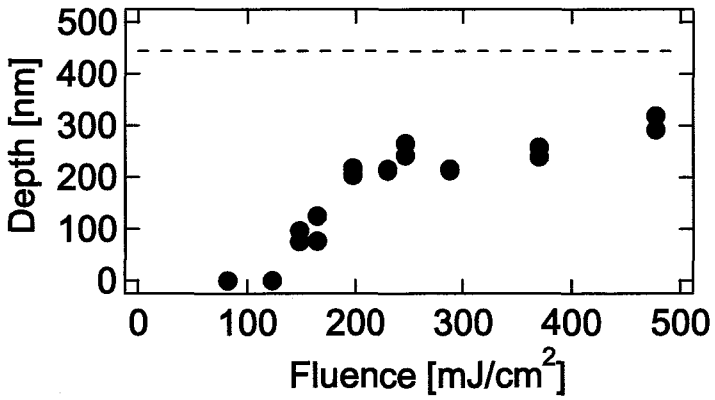


(b) ピコ秒レーザーアブレーション。励起波長は 780 nm。励起光の時間幅は 250 ps。点線、実線、破線の励起光強度はそれぞれ 106 mJ/cm^2、148 mJ/cm^2、329 mJ/cm^2。膜厚は 640 nm。

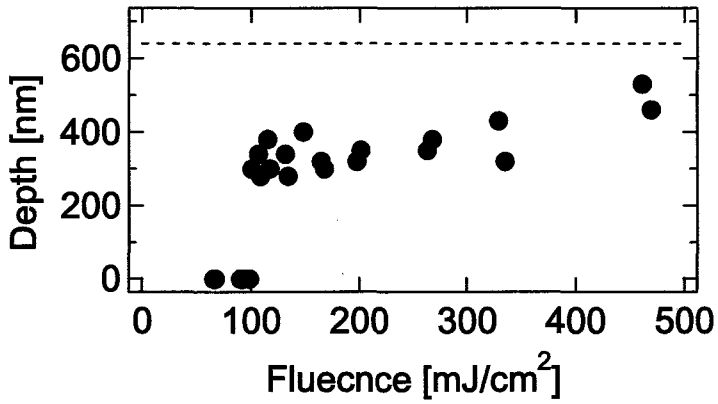


(c) フェムト秒レーザーアブレーション。励起波長は 780 nm。励起光の時間幅は 150 fs。点線、実線、破線の励起光強度はそれぞれ 71 mJ/cm^2、109 mJ/cm^2、273 mJ/cm^2。膜厚は 640 nm。

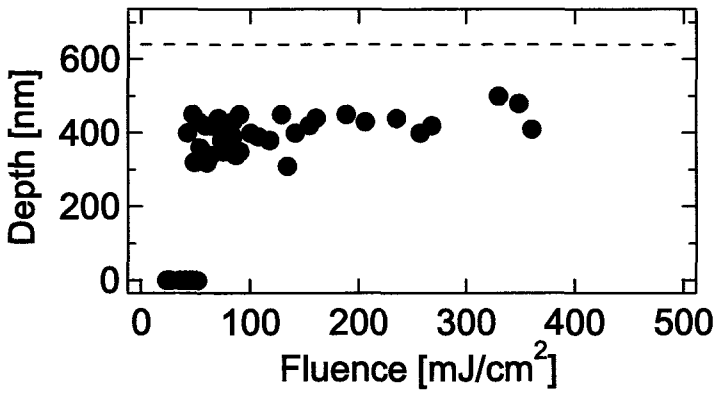
図４－６　サビニルブルー薄膜のエッチプロファイル。



(a) ナノ秒レーザーアブレーション。励起波長は 780 nm。励起光の時間幅は 100 ns。



(b) ピコ秒レーザーアブレーション。励起波長は 780 nm。励起光の時間幅は 250 ps。



(c) フェムト秒レーザーアブレーション。励起波長は 780 nm。励起光の時間幅は 150 fs。

図４－７　サビニルブルー薄膜のエッチ深さの励起光強度依存性。図中の点線は膜厚をしめす。

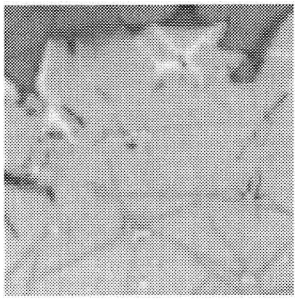


図４－８．サビニルブルー薄膜の顕微写真。透過型の光学顕微鏡による明視野像。励起波長は 780 nm。励起光の時間幅は 150 fs。励起光強度は 136 mJ/cm^2。

４－１－３　まとめ

銅フタロシアニン微結晶薄膜およびサビニルブルー薄膜のレーザーアブレーションによるエッチングで、下記に示す同様の傾向を持つレーザーパルス幅の効果が観察された。

銅フタロシアニン固体のナノ秒レーザーアブレーションで示した、アブレーションしきい値以上で励起光強度に対してエッチ深さが滑らかに増加するエッチングは多数報告されている。しかし、銅フタロシアニン微結晶薄膜およびサビニルブルー薄膜のフェムト秒レーザーおよびピコ秒レーザーで観察された、励起光強度に関わらずエッチ深さが一定値となるエッチングは、著者の知る限り本研究において初めて示された結果である。ここで、このエッチングの様子を、励起光強度に対してエッチ深さが連続的に増加するエッチング("連続的なエッチング")と区別して、"離散的なエッチング"と呼ぶことにする。

１）ナノ秒レーザーアブレーション

・アブレーションしきい値は、銅フタロシアニン微結晶薄膜が 80 mJ/cm^2、サビニルブルー薄膜が 140 mJ/cm^2 である。
・アブレーションしきい値以上で"連続的なエッチング"が起こる。
・"離散的なエッチング"は起こらない。

２）ピコ秒レーザーアブレーション

・アブレーションしきい値は、銅フタロシアニン微結晶薄膜が 50 mJ/cm^2、サビニルブ

ルー薄膜が 80 mJ/cm^2 である。
・アブレーションしきい値以上で"離散的なエッチング"が起こる。銅フタロシアニン微結晶薄膜が 80 nm、サビニルブルー薄膜が 350 nm でエッチ深さが一定になる。
・銅フタロシアニン微結晶薄膜が 85 mJ/cm^2、サビニルブルー薄膜が 160 mJ/cm^2 以上で"連続的なエッチング"が起こる。

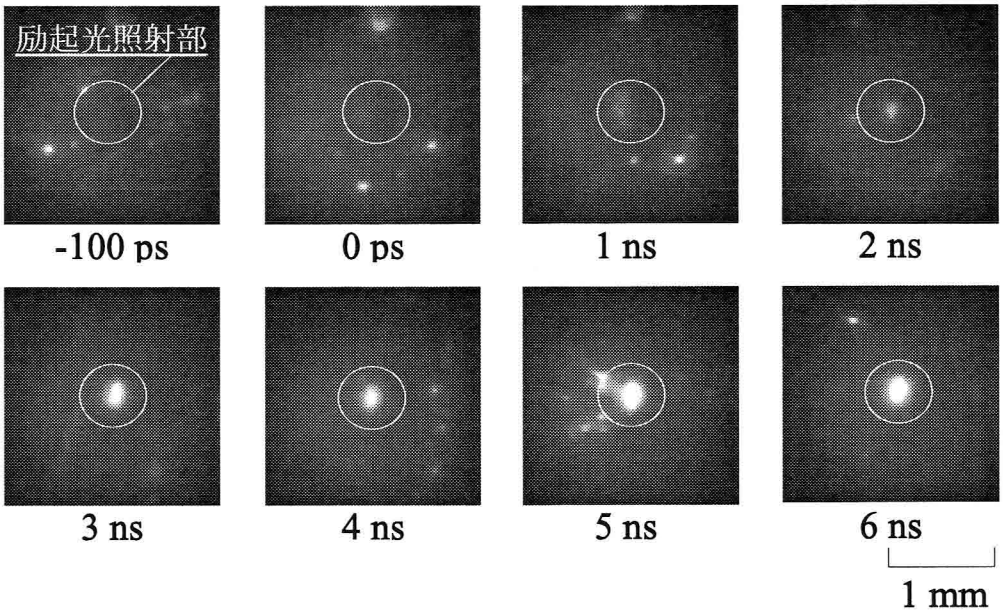
3）フェムト秒レーザーアブレーション
・アブレーションしきい値は、銅フタロシアニン微結晶薄膜が 40 mJ/cm^2、サビニルブルー薄膜が 35 mJ/cm^2 である。
・アブレーションしきい値以上で"離散的なエッチング"が起こる。銅フタロシアニン微結晶薄膜が 150 nm、サビニルブルー薄膜が 400 nm でエッチ深さが一定になる。
・顕著な"連続的なエッチング"は起こらない。
・銅フタロシアニン微結晶薄膜では数 μm の微粒子が生成する。サビニルブルー薄膜ではエッチングパターンに数 10 μm の間隔の亀裂が発生する。

4－2　表面形態変化と物質飛散の過程

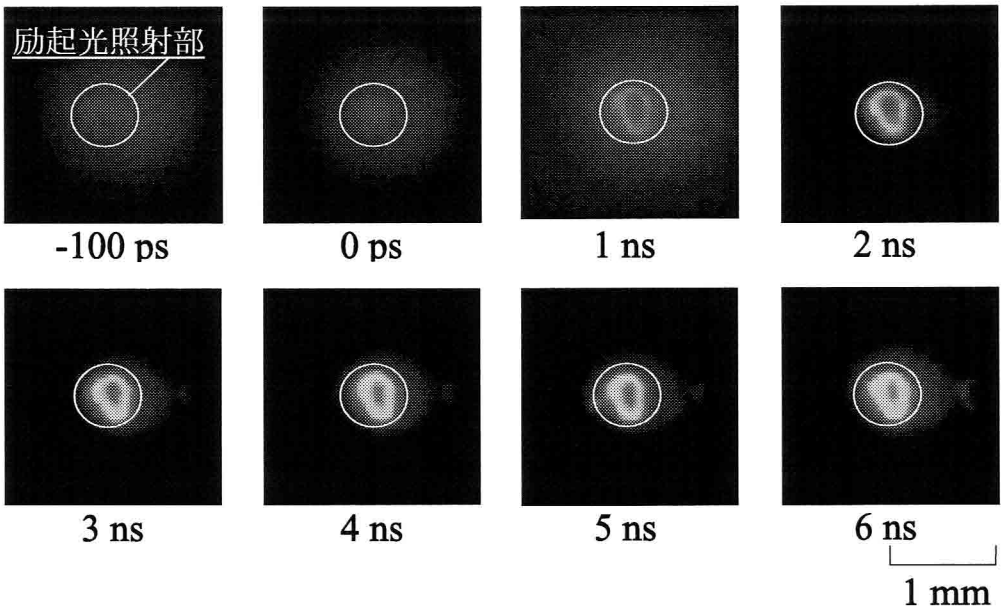
4－2－1　銅フタロシアニン微結晶薄膜

フェムト秒レーザー(780 nm, 150 fs)による時間分解光散乱画像を図４－９に示す。検出光として波長 450 nm から 650 nm のフェムト秒白色光を用いた。膜厚は 250 nm である。励起後約 1 ns 以降の時間に、励起光照射部に散乱光強度の増加が観察された。励起光強度 223 mJ/cm^2 の時には、励起光照射部分の中心の散乱光強度がその周囲より低くなるドーナツ状の散乱光強度の増加が観察された。

銅フタロシアニン微結晶薄膜表面で観察される散乱光強度の増加の原因として、
(A) 検出波長以下の大きさで飛散する固体によるミー散乱とレイリー散乱、
(B) 検出波長以上の大きさで飛散する固体による検出器方向への正反射、
が考えられる。レーザーアブレーションにより薄膜表面の銅フタロシアニンが気化もしくは数 100 nm 以下の微粒子として飛散する場合には、(A)による散乱光強度の増加が考えられる。レーザーアブレーションにより薄膜表面が隆起もしくはμm オーダーの薄膜の破片が飛散する場合、(B)による散乱光強度の増加が考えられる。



(a) 励起光強度が 62 mJ/cm^2 の時。



(a) 励起光強度が 223 mJ/cm^2 の時。

図４－９　銅フタロシアニン微結晶薄膜のフェムト秒レーザーアブレーションの時間分解表面光散乱画像。励起波長は 780 nm。励起パルスの時間幅は 150 fs。検出波長は 450 nm から 650 nm。

励起光強度 **233 mJ/cm^2** で励起光照射部中心の散乱光強度の低下について以下の原因が考えられる。

(イ) 励起光照射部中心でアブレーションが起こらない。

(ロ) 励起光照射部中心で飛散物が検出波長以下の大きさになり**(A)**による散乱光強度の増加が起るが、その周囲では飛散物が検出波長以上の大きさであるため**(B)**による強い散乱光強度の増加が起こった。

(ハ) 電子励起状態と振動励起状態の生成と緩和にともなう過渡吸収と過渡屈折率の強度および時間変化が励起光照射部中心とその周囲で異なり、その影響が散乱光強度に反映された。

(ニ) 飛散による物質放出の開始が励起光照射部中心とその周囲で異なった。

まず、励起光強度 **223 mJ/cm^2** の条件下で励起光照射部の中心はエッチングされるので、このドーナツ状の散乱光強度の増加は(イ)によるものでない。時間分解可視・紫外吸収スペクトル測定の結果より、過渡的な吸収と屈折率の変化に最も強く影響されるのは励起直後であると考えられる。しかし、時間分解表面光散乱画像において励起直後に変化は観察されない。つまり、時間分解表面光散乱画像観察は表面散乱の変化には敏感であるが、過渡的な吸収と屈折率の変化に対しては鈍感であると言え、(ハ)による影響は散乱光強度の増減に寄与しない。さらに、励起直後から励起後 **50 ns** までの時間に、励起光照射部中心の散乱光強度がその周りの散乱光強度を上回ることはなかったので (ニ)の可能性は否定される。本実験において銅フタロシアニン微結晶薄膜の後方散乱光を検出したので、**(B)**による散乱光強度は**(A)**による散乱光強度よりも遙かに強い。つまり、励起光強度 **223 mJ/cm^2** の条件下で散乱光強度の増加がドーナツ状になる原因は、(ロ)であると考えられる。また、励起光照射部中心の散乱光強度の低下はフェムト秒レーザーの空間分布(図２－２)によるものであり、励起光強度の高いときに見られる現象であると言える。以上の議論に従うと、銅フタロシアニン微結晶薄膜のレーザーアブレーションにおいて、励起光強度が高いとき気化もしくは数**100 nm** 以下の微粒子が生成し、励起光強度が低いとき隆起もしくはμm オーダーの薄膜の破片の飛散が起こると考えられる。この考察は、第５章で述べるフェムト秒レーザーアブレーションにより生成する飛散物の特徴からも支持される。

上記の考察より、図４－９**(a)**の散乱光強度の増加は隆起もしくはμm オーダーの薄膜の破片の飛散であり、散乱光の増加は**(A)**によると考えられる。この場合に散乱光強度の増加は、膜表面の二乗平均平方根荒さ**(root mean-square surface roughness, R_{rms})**と関係づけられる。R_{rms} と後方散乱光強度の間には、

$$R_{dif} I_0 = R_0 (4\pi R_{rms} / \lambda)^2 I_0 \qquad (4\text{-}1)$$

の関係が成り立つ [3, 4]。I_0は入射光強度、λは入射光の波長、R_0は試料の反射率変化、R_{dif}は全立体角における積分後方散乱確率である。励起 t 秒後における R_{dif} と時間分解光散乱画像より求められる励起 t 秒後の散乱光強度の相対変化 $I(t)$ との間に比例関係、

$$I(t) \propto R_{dif}(t) I_0 \tag{4-2}$$

が成り立つとすると、

$$R_{rms}(t) \propto \sqrt{I(t)} \tag{4-3}$$

の関係が成り立つ。 (4-3)の比例係数は光励起前の膜表面における二乗平均平方根荒さ $R_{rms}{}^0$ になるので、

$$R_{rms}(t) = R_{rms}^0 \sqrt{I(t)} \tag{4-4}$$

により、$R_{rms}(t)$を求めることができる。二乗平均平方根荒さ R_{rms} の定義と $R_{rms}{}^0$ の見積もりの詳細については、補足Ｂにて述べる。

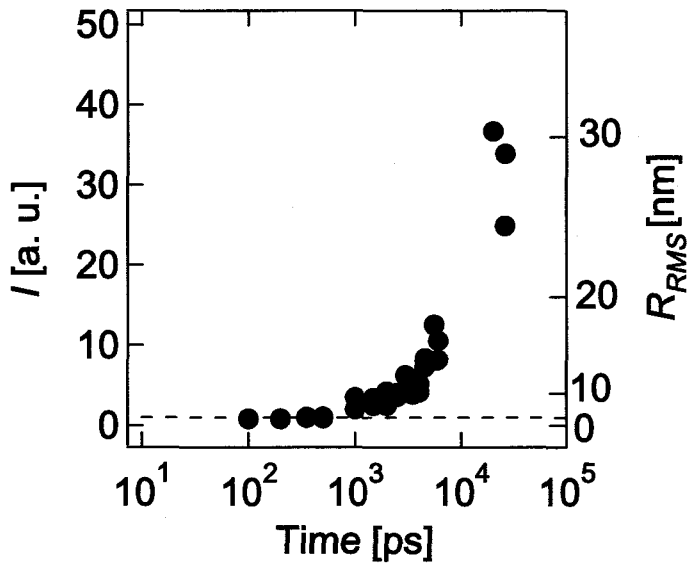


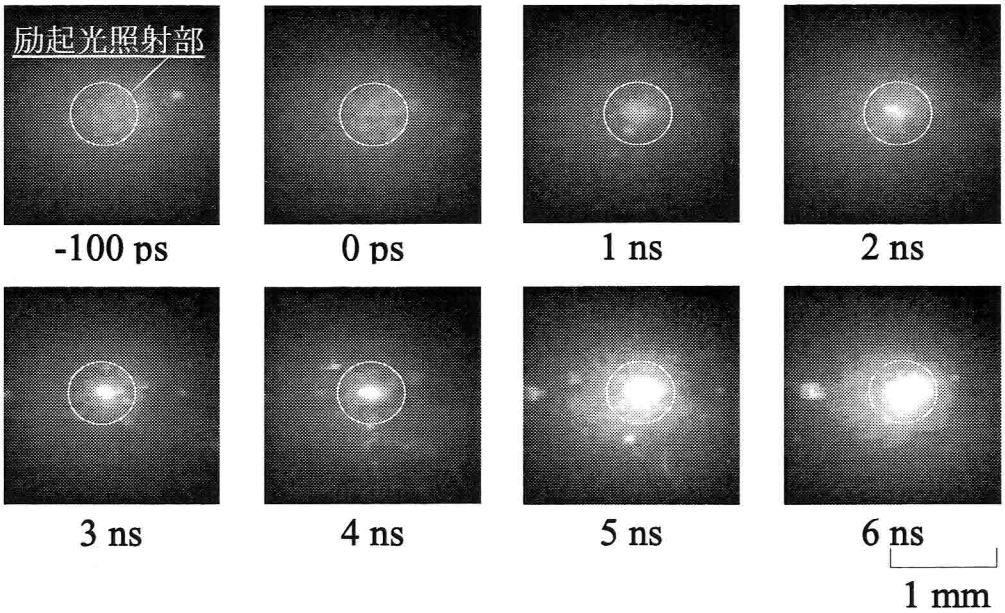
図４－１０　銅フタロシアニン微結晶薄膜のフェムト秒レーザーアブレーションにおける表面光散乱の増加率 I と表面荒さ R_{rms} の時間変化。励起波長は 780 nm。励起パルスの時間幅は 150 fs。励起光強度は 62 mJ/cm^2。

図４－１０に、励起光照射部の散乱光強度の相対変化 I と二乗平均平方根荒さ R_{rms} の時間変化を示す。励起後 **1 ns** から薄膜表面は荒れ始める。励起後 **40 ns** に R_{rms} は約 **30 nm** になり、エッチ深さと同程度になる。つまり、銅フタロシアニン微結晶薄膜のフェムト秒レーザーアブレーションにおいて、薄膜表面が隆起もしくはμm オーダーの破片として飛散するためには、実効的に励起後数 **10 ns** の時間がかかると考えられる。

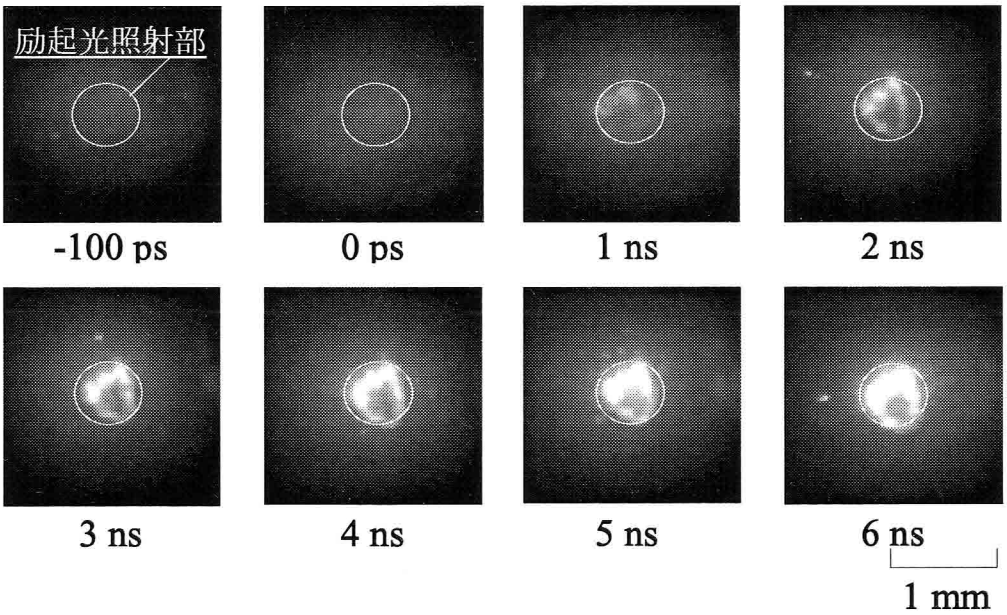
４－２－２　銅フタロシアニン非晶質固体薄膜

フェムト秒レーザー**(780 nm, 150 fs)**による時間分解光散乱画像を図４－１１に示す。検出光として波長 **450 nm** から **650 nm** のフェムト秒白色光を用いた。膜厚は **650 nm** である。励起後 **1 ns** 以降の励起光照射部に散乱光強度の増加が観察された。また、励起光強度 **140 mJ/cm**^{2} の時、励起光照射部分の中心の散乱光強度がその周囲より低くなるドーナツ状の散乱光強度の増加が観察された。散乱光強度の時間変化およびその励起光強度依存性は、銅フタロシアニン微結晶薄膜と同様の特徴を持ち、同様の議論が成り立つ。つまり、サビニルブルー薄膜のレーザーアブレーションにおいても、励起光強度が低いとき隆起もしくはμm オーダーの破片が飛散し、励起光強度が高いとき気化もしくは数 **100 nm** 以下の微粒子が飛散すると考えられる。

隆起もしくはμm オーダーの破片が飛散する考えられる励起光強度 **85 mJ/cm**^{2} の表面光散乱の時間変化を図４－１２に示す。励起後 **1 ns** 以降から薄膜表面は荒れ始め、励起後 **40 ns** で、R_{rms} は約 **150 nm** になり、そのエッチ深さと同程度になる。つまり、銅フタロシアニン微結晶薄膜と同様に、サビニルブルー薄膜のフェムト秒レーザーアブレーションにおいても、薄膜表面が隆起もしくはμm オーダーの破片として飛散するためには、実効的に励起後数 **10 ns** の時間がかかると考えられる。



(a) 励起光強度が 85 mJ/cm^2 の時



(b) 励起光強度が 140 mJ/cm^2 の時

図４－１１　サビニルブルー薄膜のフェムト秒レーザーアブレーションの時間分解表面光散乱画像。励起波長は 780 nm。励起パルスの時間幅は 150 fs。検出波長は 450 nm から 650 nm。

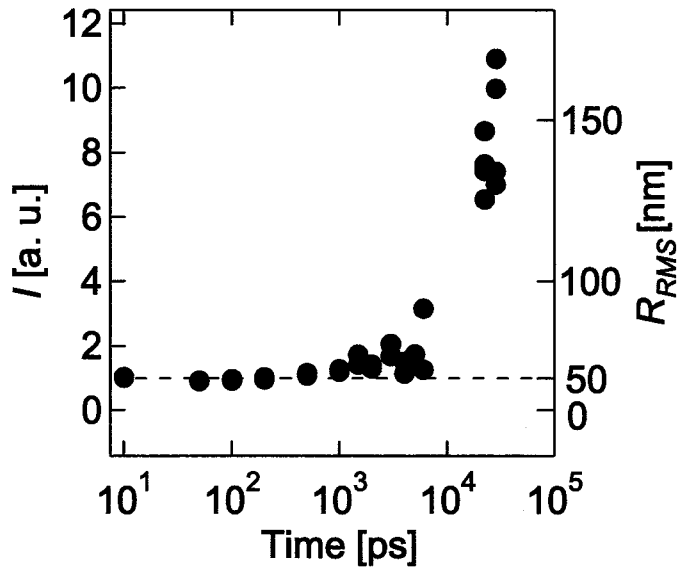


図４－１２　サビニルブルー薄膜のフェムト秒レーザーアブレーションにおける表面光散乱の増加率(I)と表面荒さ(R_{rms})の時間変化。励起波長は 780 nm。励起パルスの時間幅は 150 fs。励起光強度は 85 mJ/cm^2。

４－２－３　まとめ

銅フタロシアニン微結晶薄膜およびサビニルブルー薄膜の時間分解表面光散乱画像観察において、同様の傾向を持つ散乱光強度の増加が観察された。アブレーションが誘起される条件下で励起光強度が低いとき、薄膜は隆起もしくはμm オーダーの破片として飛散し、励起光強度が高いとき気化もしくは数 100 nm 以下の微粒子が生成すると考えられた。薄膜の隆起もしくはμm オーダーの破片としての飛散には、励起後数 10 ns の時間がかかることが解った。

４－３　銅フタロシアニン固体のレーザーアブレーション機構の考察

４－３－３　フェムト秒レーザーアブレーション

銅フタロシアニン固体のフェムト秒レーザーアブレーションの前駆現象として、

・多光子吸収によるイオン化、

・光化学分解、

・励起子ー励起子消失、

が考えられる。多光子吸収により銅フタロシアニンがイオン化し、イオン化した銅フタロシアニンの間にクーロン斥力が働き、その力が形態変化および物質飛散を引き起

こす可能性がある。しかし、銅フタロシアニンのイオン化エネルギーは **5.2 eV [6, 7]**であり、**780 nm** の励起光で銅フタロシアニンがイオン化するためには、４光子以上を同時に吸収する必要がある。第３章の議論より、励起光強度が数 **100 mJ/cm^2** の条件のとき多光子吸収は起こるが、４光子の同時吸収の確率は非常に低いと考えられる。つまり、銅フタロシアニン分子のイオン化が分子の集団運動をともなうアブレーションに影響を与えるとは考えにくい。銅フタロシアニン分子の光化学分解がアブレーションに影響を与える可能性が考えられるが、イオン化と同様にその収量は非常に低いと考えられる。さらに、この可能性については第５章で述べる化学分析の結果より否定される。前章で、フェムト秒レーザーアブレーションの誘起される条件下で、励起後 **10 ps** 以内の時間に励起子－励起子消失による光熱変換過程によりホットバンドが生成することを述べた。ホットバンドの生成は、分子振動エネルギーおよび格子振動エネルギーが増加することを意味しており、格子振動エネルギーの増加が形態変化を引き起こす可能性がある。銅フタロシアニン固体において、この影響はイオン化や光化学反応による影響よりも遙かに大きいと考えられ、アブレーションは光熱機構に基づくと考えられる。

励起子－励起子消失により励起後 **10 ps** 以内に格子振動エネルギーが増加すると考えられる。しかし、この時間は、銅フタロシアニン固体が形態変化にかかる時間**(>10 ns)**より遙かに速い。銅フタロシアニン固体の熱拡散定数は **2 x 10^{-4} cm^2/s** であり **[8]**、**10 ns** の時間で薄膜内に発生する格子振動エネルギーは **4 nm** 程度しか拡散できないと考えられる。つまり、励起後数 **10 ps** の時間において増加する格子振動エネルギーは熱拡散および熱膨張として緩和できない。

有機分子固体の熱膨張は、分子間ポテンシャルの非調和性に由来し、温度上昇による格子振動エネルギーの増加により分子間の平衡位置が広がることに由来する **[9]**。フェムト秒レーザーアブレーションが誘起される条件下において光熱変換にかかる時間は非常に短いため、格子振動エネルギーの増加が分子間の平衡位置の変位として緩和できず、分子間距離を広げようとする力が固体内に蓄積されると考えられる。つまり、体積変化をともなわない格子振動エネルギーの増加により、銅フタロシアニン固体内の内部応力が急激に増加すると考えられる。ここで、この急激な内部応力の増加に基づく脆性破壊による物質飛散モデルを提案する。

図４－１３にその概念図を示す。フェムト秒レーザー励起**(1)**により励起後 **10 ps** 以内の時間に、格子振動エネルギーの増加にともなう内部応力が発生する**(2)**。膜厚に比べレーザーの照射面積が十分に大きいので、薄膜の面に平行な方向に加わる力は相殺される。ゆえに、発生した応力の力線は薄膜の面に垂直な方向に働く**(3)**。分子同士が絡み合い構造を持たない低分子系有機分子固体は、金属や高分子固体と比べ引っ張り破壊強度が低いため、外部応力を加えると弾性変形や塑性変形を起こさずいきなり破

壊に至ることが知られている [10]。これを脆性破壊と言う。固体が均質な場合、応力が逆行する部分で脆性破壊によるへき開が進む(4)と考えられる。発生した応力の大半は破壊エネルギーになるが、余剰エネルギーは破壊した破片の運動エネルギーになると考えられる。その力が薄膜の表面の方向に向かう場合、破壊により生成した破片は飛散する(5)。つまり巨視的には、薄膜が表面から引き剥がした様な平たい破片の飛散が起こると考えられる。また、固体が不均一で先在する割れ目(クラック)が多数存在する場合、グリフィス(Griffith)の割れ目モデルが適応される。概念図を図４－１４に示す。固体に内部応力が加わると、応力の力線がクラックを取り囲んで、その突出部分に力線が集中する(4)。そこからへき開が始まり破壊に至る。その結果、細かな破片が生成して飛散する(5)。

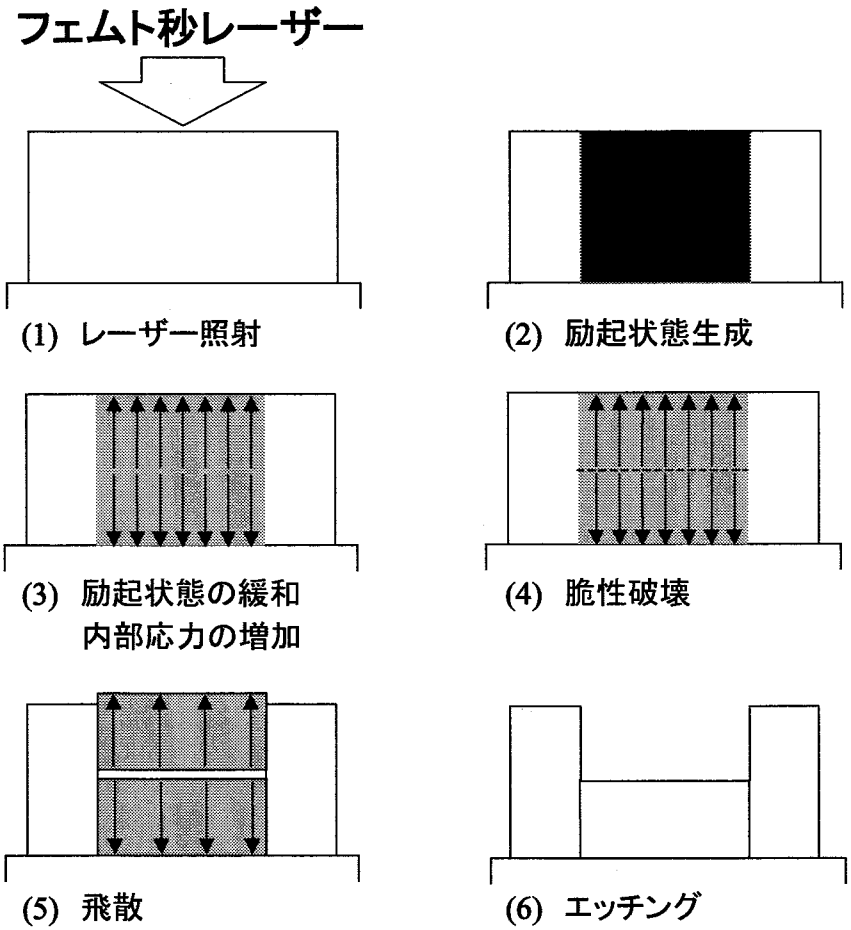


図４－１３　急激な内部応力の増加にともなう脆性破壊に基づく薄膜の飛散モデル。

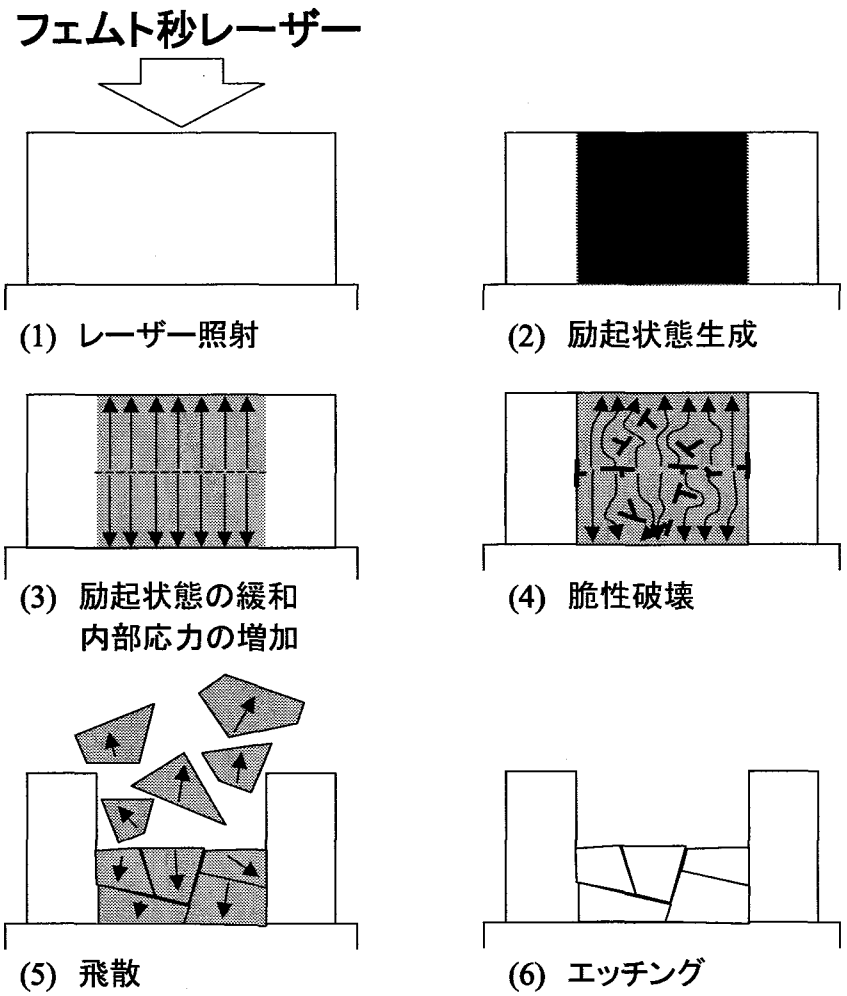


図４－１４　急激な内部応力の増加にともなう脆性破壊に基づく薄膜の飛散モデル。クラックがある場合。

脆性破壊に基づくレーザーアブレーションにおけるアブレーションしきい値は、光熱変換により発生する内部応力が破壊応力に達する励起光強度である。破壊応力は分子間の結合エネルギーの大きさ及び先在するクラックの寸法と形状に依存する。薄膜内の格子振動エネルギーが一様に増加すると、膜の中心を境にして表面と基板の方向に内部応力の力線が向く。ここで、破壊により生成した破片が基板の方向に向かう時、その運動エネルギーは基板に吸収されると考えると、エッチングされる深さは発生する応力の大きさに関係なく膜の半分になる。つまりこの場合、励起光強度と関係なくエッチ深さはアブレーションしきい値以上で膜の半分になる。これが"離散的なエッチング"の基本原理であると考えられる。

銅フタロシアニン微結晶薄膜とサビニルブルー薄膜の電子励起状態の分布は図３－１３(a)と図３－２３(a)と同様の傾向を示す分布となる。本章第１節の実験で用いた銅

フタロシアニン微結晶薄膜とサビニルブルー薄膜の膜厚は **250 nm** と **640 nm** であるので、アブレーションしきい値以上では両者の薄膜はほぼ一様に励起される。つまり、励起後 **10 ps** の時間で、格子振動エネルギーが膜内で一様に増加すると考えられ、内部応力の力線の方向は励起光強度に依存しないと考えられる。その結果、脆性破壊によるエッチングの深さがアブレーションしきい値以上で一定値になったと考えられる。

第一章に述べた **Breathing Sphere** モデルに基づく分子動力学シミュレーション **[11-13]**の一例を図４－１５に示す。分子を表す伸縮する球**(Breathing Sphere)**が ファン・デア・ワールス力により結びついて形成する微結晶のレーザーアブレーションのシミュレーション結果である。このシミュレーションでは、レーザーパルスの時間幅と同じ時間に微結晶内の分子の分子振動が激しくなることを想定している。時間幅 **15 ps** のレーザーパルスを用いたとき、励起強度 **0.1 eV/molecules** の時**(a)**の励起後 **50 ps** に微結晶の中心にクラックが発生したがアブレーションに至らなかった。励起強度 **0.14 eV/molecules** と **0.16 eV/molecules** の時**(b, c)**、発生したクラックの成長により微結晶がクラスターになり飛散に至った。さらに励起強度が増加**(d)**するとクラスターが微小化し飛散速度が増加する。この微結晶の初期の内部応力の力線は中心から放射状に表面に向かうため、破壊が中心からおこる。このシミュレーション結果は、ここで提案した脆性破壊による物質飛散モデルの微視的な描像と類似し、本研究における実験結果は **Breathing Sphere** モデルの正当性を支持する。また、このモデルにおいて時間幅 **300 ps** のレーザーパルスを用いたとき、破壊は強い励起強度の時のみで起こった。これは、脆性破壊がレーザーパルスの時間幅(格子振動エネルギーが増加する時間)と密接に関係することを予測する結果であると言える。

フタロシアニン微結晶薄膜で観察された数**μm** の微粒子の生成とサビニルブルー薄膜で観察された亀裂については、次章においてフェムト秒レーザーアブレーションにより生成する飛散物の特徴とあわせて考察する。

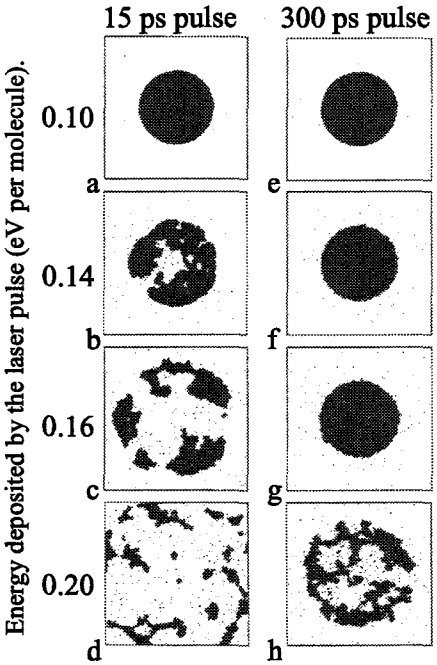


図４－１５　**Breathing Sphere** モデルに基づく分子動力学シミュレーション。**15 ps (a-d)** と **300 ps (e-h)**の時間に激しい分子振動が始まる時の励起後 **500 ps** のスナップショット。文献 **[13]**

４－３－２　ピコ秒レーザーアブレーション

前章においてピコ秒レーザーアブレーションが誘起される条件下では、励起子－励起子消失により励起後 **250 ps** 程度の時間でホットバンドが生成することが示された。つまり、ピコ秒レーザーアブレーションにおいて格子運動エネルギーの増加する時間は、銅フタロシアニン固体が形態変化にかかる時間(**>10 ns**)より遙かに速い。つまり、ピコ秒レーザーアブレーションにおける"離散的なエッチング"も、フェムト秒レーザーアブレーションと同様の考察が成り立ち、脆性破壊に基づくアブレーションで説明できる。

しかし、前章で述べたようにピコ秒レーザー励起における励起エネルギー緩和過程は繰り返し吸収過程であり、フェムト秒レーザー励起における吸収飽和と多光子吸収は主に起こらない。フェムト秒レーザー励起の場合は吸収飽和と多光子吸収のために銅フタロシアニン微結晶薄膜とサビニルブルー薄膜の両者で吸収される光エネルギーの膜内の分布が一様になると考られた。しかし、ピコ秒レーザー励起の場合、繰り返し吸収が効率的に起こるので固体内の温度分布(格子振動エネルギーの分布)は、励起光強度に依存せずランベルトの法則に従う。つまり、光熱変換により発生する内部応力の分布もランベルトの法則に従うと考えられる。

銅フタロシアニン微結晶薄膜のピコ秒レーザーアブレーションにおいて、図３－１３(b)に従う温度分布か出来ると考えられる。顕微写真観察とエッチデップス測定に用いた銅フタロシアニン微結晶薄膜の膜厚は250 nmであり、ピコ秒レーザーアブレーションでは薄膜表面の局在した領域で内部応力が発生して脆性破壊に至ると考えられる。その結果、膜内で一様に内部応力が発生するフェムト秒レーザーアブレーションの場合よりも浅い領域で"離散的なエッチング"が生じたと考えられる。

サビニルブルー薄膜では、図３－２３(b)で示したように励起波長 780 nm における吸収係数は非常に小さく励起光のしみこみ長がサビニルブルー薄膜の膜厚(450～640 nm)よりも遙かに長いため、ピコ秒レーザーを用いた時、膜内はほぼ一様に励起されると考えられる。フェムト秒レーザーを用いた時も、多光子吸収と吸収飽和により膜内は一様に励起されると考えられたので、両者の内部応力の分布に大差はないと言える。ゆえに、サビニルブルー薄膜において、ピコ秒レーザーアブレーションとフェムト秒レーザーアブレーションで同程度のエッチ深さの"離散的なエッチング"が生じたと考えられる。

また、励起光強度が数 100 mJ/cm^2 のとき、フェムト秒レーザー励起では吸収飽和により光吸収の量は低下するが、ピコ秒レーザー励起では繰り返し吸収により光が効率的吸収されると考えられる。その結果として、ピコ秒レーザー励起の時に励起光強度が十分に高いと、格子振動エネルギーが分子間の結合エネルギーを越えて分子もしくは分子クラスターとして飛散できる状態になり、急激な昇華による飛散が起こると考えられる。急激な昇華による飛散は、固体内の内部応力と直接関係しないので、脆性破壊による飛散と明確に区別される。この時のエッチ深さは膜内に蓄積された熱量 Q とその保持時間τ_{heat}に依存する。Q とτ_{heat}は励起光強度に対して連続的に変化するので、エッチ深さも励起光強度に対して連続的に変化すると考えられる。銅フタロシアニン固体のピコ秒レーザーアブレーションにおいて励起光強度の高いときに観察される連続的なエッチングは、温度上昇にともなう急激な昇華による飛散の結果であると考えられる。

銅フタロシアニン微結晶薄膜では、吸収係数が大きいため繰り返し吸収により薄膜表面に急激な格子振動エネルギーの増加が起こると考えられる。それに対してサビニルブルー薄膜では吸収係数が小さいため格子振動エネルギーの増加は銅フタロシアニン微結晶薄膜と比べて緩やかである。ゆえに、銅フタロシアニン微結晶薄膜において顕著な"連続的なエッチング"か観測されたと考えられる。

４－３－３　ナノ秒レーザーアブレーション

ナノ秒レーザー励起の時の銅フタロシアニン固体の光励起エネルギー緩和過程について、銅フタロシアニン圧縮成形板の反射型時間分解可視・紫外分光測定 **[8]**により、**Fukumura** らにより調べられている。その結果より、ナノ秒レーザー励起の時も効率的な光熱変換過程が起こることが明らかになっている。さらに、**Hosoda** らによって行われた透過型時間分解可視・紫外分光測定の結果 **[1]**より、ナノ秒レーザーアブレーションが急激な昇華により飛散に至ることが示されている。ナノ秒レーザーアブレーションにおける光熱変換は、そのパルス幅である **100 ns** 以上の時間をかけて緩やかに起こる。この時間は、形態変化にかかる時間**(>10 ns)**よりも十分に長く、温度上昇に追随する形で分子間の平衡位置が変化できる。ゆえに、ナノ秒レーザーパルスアブレーションでは内部応力が急激に増加することはなく、脆性破壊による物質飛散は起こらないと説明される。また、ナノ秒レーザー励起の時、ピコ秒レーザー励起の時と同様に吸収飽和は起こらず、繰り返し吸収により励起光強度の増加とともに格子振動エネルギーが増加するとしてよい。つまり、ナノ秒レーザーアブレーションは、急激な昇華によると結論される。ゆえに、銅フタロシアニン固体のナノ秒レーザーアブレーションでは、"連続的なエッチング"のみが観測されたと考えられる。

Hosoda らは、ナノ秒 **XeF** エキシマレーザー**(351 nm, 10 ns)**を用いたサビニルブルー薄膜のナノ秒レーザーアブレーションの実験において、アブレーションしきい値以上でエッチ深さが励起光強度に対して連続的に増加することを示した。また、ナノ秒干渉画像測定を行い、その表面形状変化と物質飛散の過程について調べた。図４－１６に示すように、ナノ秒レーザーパルスの前半が試料に照射されたとき干渉画像が消失し、パルスの後半部分でエッチングを示す干渉縞の変化が観察された。その後の全ての時間で明瞭な干渉縞が観察された。ナノ秒レーザーパルスの前半では、検出光の時間幅内で干渉縞の変化量が大きすぎて観察できなかったと考えられる。その後に干渉縞が明瞭に観察されたことは、検出光が散乱されないことを意味し、飛散物が検出波長以下の大きさであることを示す。これらの結果は、銅フタロシアニン固体のナノ秒レーザーアブレーションが、分子もしくは分子クラスターとして飛散する急激な昇華に基づく飛散をともなうことを示唆する。

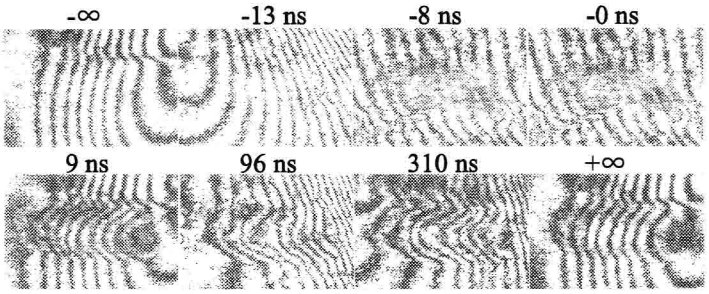


図４－１６　サビニルブルー薄膜のナノ秒レーザーアブレーションにおける時間分解干渉画像。レーザーパルスの時間幅は **30 ns**。励起光強度は **140 mJ/cm^2**。文献 **[1]**

４－４　まとめ

本章では、銅フタロシアニン微結晶薄膜とサビニルブルー薄膜のエッチングにおけるレーザーパルスの時間幅依存性および表面形態変化と物質飛散の過程について述べた。これらの結果と光励起エネルギー緩和過程の知見を基に、銅フタロシアニン固体のフェムト秒レーザーアブレーションのダイナミクスおよびその機構について考察した。

フェムト秒、ピコ秒、ナノ秒レーザーを用いたレーザーアブレーションによるエッチングの形状の特徴を調べた結果、銅フタロシアニン固体の光熱的機構に基づくレーザーアブレーションによるエッチングには、

・励起光強度の増加に対して連続的にエッチ深さが増加する"連続的なエッチング"

・励起光強度に関係せずエッチ深さが一定値となる"離散的なエッチング"

の２つの場合があることを明らかにした。"連続的なエッチング"はナノ秒レーザーアブレーションで、"離散的なエッチング"はフェムト秒レーザーアブレーションで顕著に観測された。また、ピコ秒レーザーアブレーションにおいては両方のエッチングが顕著に観測された。"連続的なエッチング"については急激な昇華による物質飛散として説明されているが、"離散的なエッチング"は本研究において発見された特異なレーザーアブレーションによるエッチングの特性である。

"離散的なエッチング"の機構を解明するために、フェムト秒レーザーを用いた時間分解表面光散乱画像観察によりその表面形状変化と物質飛散の過程を調べた。その結果、薄膜の形態変化には励起後数 **10 ns** の時間がかかることを示した。つまり、ピコ秒、フェムト秒レーザーアブレーションで光熱変換にかかる時間は、形態変化にかかる時間より遙かに速い。その結果、体積変化をともなわない格子振動エネルギーの増加により固体内の内部応力が急激に増加すると考えられた。

これらの結果を基に、"離散的なエッチング"が起こるレーザーアブレーションの過

程として、急激な内部応力の増加により誘起される脆性破壊に基づく物質飛散モデルを提案した。また、このモデルが銅フタロシアニン微結晶薄膜とサビニルブルー薄膜におけるフェムト秒、ピコ秒レーザーアブレーションに適応できることを説明した。

このモデルにおいて、基板への応力の緩和、薄膜と基板の界面の効果、薄膜表面の表面の影響は実効上無視できるとして考察を進めたが、これらの効果についても今後検討していく必要がある。

References

[1] 細田　昌宏, 古谷　浩志, 福村　裕史, 増原　宏, 西井　正信, 一ノ瀬　暢之, 河西俊一, *レーザー研究*, **25**, 306 (1997).
[2] 古谷　浩志, 大阪大学博士学位論文 (1996).
[3] 畑中　耕治, 大阪大学博士学位論文 (1998).
[4] K. Hatanaka, T. Itoh, T. Asahi, N. Ichinose, S. Kawanishi, T. Sasuga, H. Fukumura, H. Masuhara, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3498 (1998).
[5] Y. Hosokawa, M. Yashiro, T. Asahi, H. Fukumura, H. Masuhara, *Appl. Surf. Sci.*, in press.
[6] R. O. Loutfy, Y. C. Cheng, *J. Chem. Phys.*, **73**, 2902 (1980).
[7] D. D. Eley, D. J. Hazeldine, T. F. Palmer, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1808 (1973).
[8] H. Fukumura, Y. Yoneda, H. Takahashi, H. Masuhara, *Chem. Lett.*, 509 (1996).
[9] A. Guinier, R. Jullien, 固体の科学; マグロウヒル (1992).
[10] 日本材料科学会, 破壊と材料; 裳華房 (1995).
[11] L. V. Zhigilei, P. B. S. Kodali, B. J. Garrison, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 2853 (1998).
[12] L. V. Zhigilei, P. B. S. Kodali, B. J. Garrison, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 2028 (1997).
[13] L. V. Zhigilei, B. J. Garrison, *Appl. Surf. Sci.*, **127**, 142 (1998).

第５章

銅フタロシアニン固体のフェムト秒レーザー転写

レーザー光を吸収する有機固体薄膜(ソース膜)にレーザー光を吸収しない有機固体(ターゲット膜)を対置させ、図５－１に示す光学系で高強度レーザーを照射する。この時にレーザーアブレーションによりソース膜の分子がターゲット膜に写し取られる。この様に、有機固体薄膜を別の有機薄膜に移動させる方法がレーザー転写である [1, 2]。また、銅フタロシアニン薄膜もしくは芳香族分子を添加した高分子膜をソース膜としたナノ秒レーザーパルスの複数回照射による転写により、ソース膜中の芳香族分子がターゲット膜である高分子膜中に浸透する現象(分子注入)が起こることが、Fukumuraらにより発見されている [3, 4]。さらに、ホトクロミック分子を添加した高分子膜をソース膜として用い、干渉させた２光束のナノ秒レーザーパルスを複数回照射することで、ターゲット膜に光により可逆的に生成消滅するグレーティングを作成することに成功している [5, 6]。

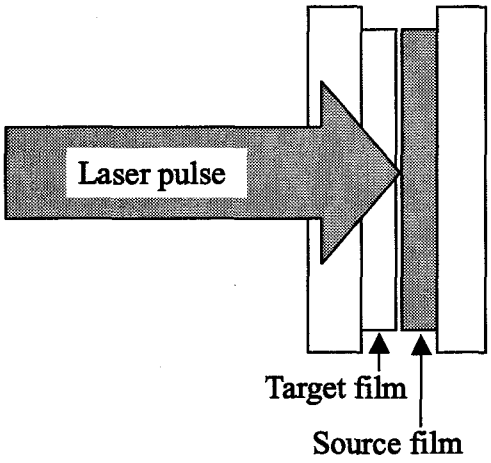


図５－１　レーザー転写の実験図。

前章で銅フタロシアニン固体のフェムト秒レーザーアブレーションに対して脆性破壊による物質飛散モデルを提案した。脆性破壊による飛散物の大きさと形状は、固体中に先在する欠陥(クラック)に依存すると考えられる。つまり、凝集状態の異なる銅フタロシアニン固体では、その飛散物の大きさと形状が異なると予測される。銅フタ

ロシアニン固体の飛散物の特性を調べる手段として、このレーザー転写が有力である。第１節では、銅フタロシアニン固体をソース膜として用いたレーザー転写の結果について述べ、単発のフェムト秒レーザー照射で分子注入は起こらず、レーザー転写がフェムト秒レーザーアブレーションにより生成する飛散物を調べる手段として有効であることを示す。第２節では、原子間力顕微鏡により得られる結果とレーザー転写の結果を併せて考えることで、フェムト秒レーザーアブレーションによる飛散における分子凝集状態(固体に先在するクラック)の影響について明確にし、脆性破壊による物質飛散モデルの正当性を示す。ここでは、銅フタロシアニン晶質固体と銅フタロシアニン非晶質固体の分子凝集状態と飛散物の形状の相関について考察する。

また、有機分子固体におけるフェムト秒レーザーアブレーションにおいては、それによる光化学反応の影響を明確にしておく必要がある。フェムト秒レーザーアブレーションにおける光化学反応の影響は、その形態変化の結果として生じる飛散物に顕著に反映されると考えられる。第３章では、フェムト秒レーザー転写により得られた飛散物の化学変化について調べ、フェムト秒レーザーアブレーションにおける光化学反応の影響について考察した結果について示す。

５－１　フェムト秒レーザーによる飛散物の転写実験

銅フタロシアニン微結晶薄膜と PMMA 薄膜をソース膜とターゲット膜として、フェムト秒レーザー(780 nm, 150 fs)の単発照射により転写実験を行った結果を図５－２に示す。PMMA は励起波長の 780 nm に吸収はなく、PMMA 薄膜単体に励起光強度数 100 mJ/cm^2 のフェムト秒レーザーを照射しても損傷は確認されなかった。転写のしきい値は 40 mJ/cm^2 で、ソース膜のエッチングパターンは均一であった。これらの特徴はサビニルブルー薄膜単体のフェムト秒レーザーアブレーションと同じである。全ての励起光強度で、ソース膜のエッチングパターンと同程度の大きさの転写パターンがターゲット膜に観察された。また、転写パターンが励起光強度とともに広がることが分かる。これらの転写パターンには、数 μm の幅を持つ縞状のパターンが観察れた。励起光強度 167 mJ/cm^2 の時、励起光照射部の中央にその周囲よりも細かなパターンが存在するドーナツ状の転写パターンが観測された。

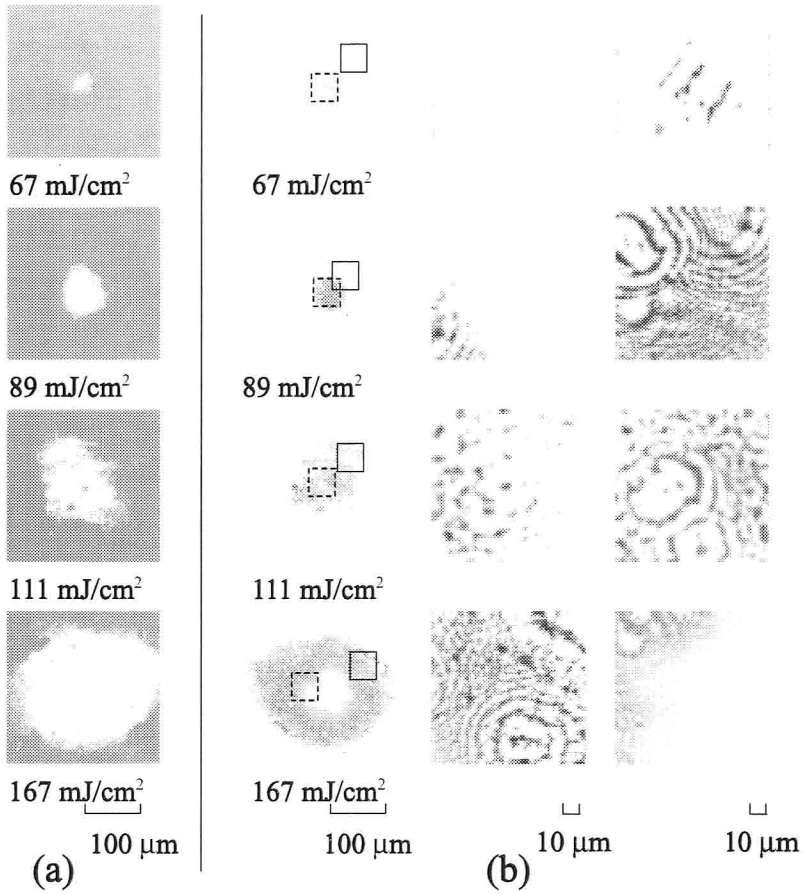


図５－２　銅フタロシアニン微結晶薄膜のフェムト秒レーザー転写後のソース膜とターゲット膜の顕微写真。透過型の光学顕微鏡による明視野像。励起波長は 780 nm。励起パルスの時間幅は 150 fs。(a)ソース膜。 (b)ターゲット膜。中央の写真は左側の写真の実線部の拡大図。右側の写真は左側の写真の破線部の拡大図。

サビニルブルー薄膜と PMMA 薄膜をソース膜とターゲット膜として、フェムト秒レーザー(780 nm, 150 fs)の単発照射により転写実験を行った結果を図５－３に示す。転写のしきい値は 35 mJ/cm^2 で、ソース膜のエッチングパターンは均一であった。また、そこに数 10 μm の間隔の細かな亀裂が観察された。これらの特徴はサビニルブルー薄膜単体のフェムト秒レーザーアブレーションと同じである。全ての励起光強度で、ソース膜のエッチングパターンと同程度の大きさの転写パターンがターゲット膜に観察された。励起光強度 83 mJ/cm^2 におけるターゲット膜の顕微写真に数 10 μm の大きさのパターンが観察された。それ以上の励起光強度では、励起光照射部の中央にその周囲よりも細かなパターンが存在するドーナツ状の転写パターンが観測された。ターゲット膜をエタノールで洗浄すると、転写されたサビニルブルー分子はエタノール

中に溶解した。エタノールで洗浄した後のターゲット膜に、サビニルブルー分子は観察されなかった。つまり、本実験では分子注入が起こらず、レーザーアブレーションにより飛散したサビニルブルーがターゲット膜の表面に付着するに留まったと考えられる。分子注入の機構について、ソース膜中の芳香族分子が熱拡散によりターゲット膜中に浸透するとして説明されている。前章で述べたように、銅フタロシアニン固体のフェムト秒アブレーションにおいて、飛散物は急激な内部応力の増加による脆性破壊により生成する。そのため飛散する銅フタロシアニン固体の上昇温度は、急激な昇華に基づくナノ秒レーザーアブレーションと比べて遙かに低いと考えられる。ゆえに、フェムト秒レーザーによる転写では、分子が熱拡散によりターゲット膜に浸透する分子注入は起こらないと考えられる。つまり、フェムト秒レーザーによる転写は、フェムト秒レーザーアブレーションにより生成する飛散物のターゲット膜への付着で、ターゲット膜上の転写パターンはレーザーアブレーションにより生成する飛散物の形状を反映すると考えられる。

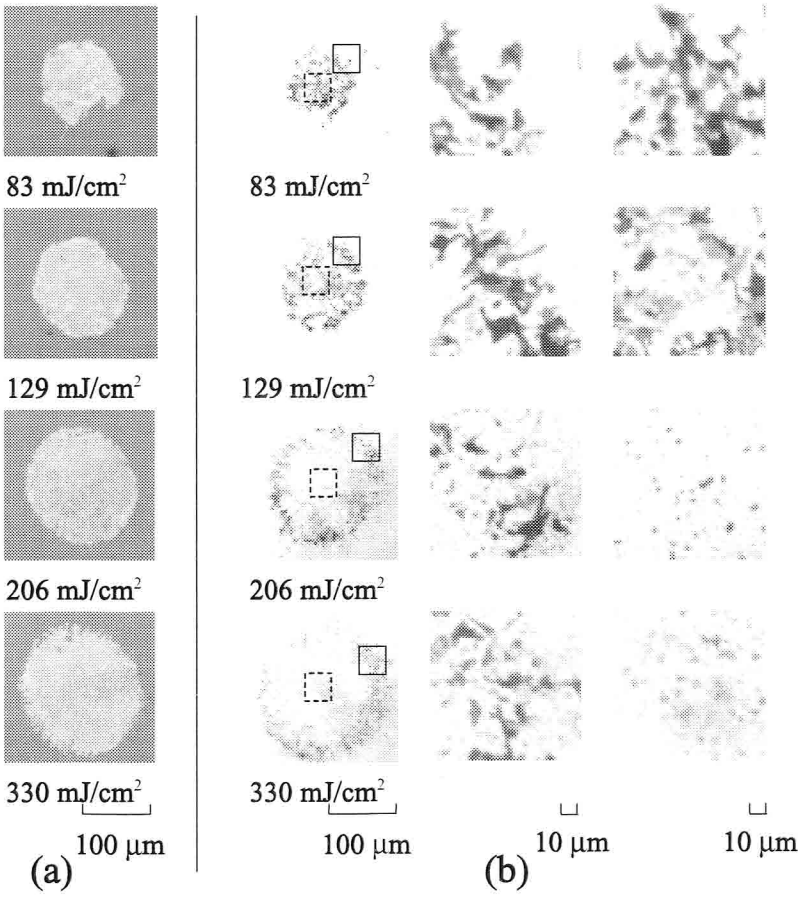


図５－３　サビニルブルー薄膜のフェムト秒レーザー転写後のソース膜とターゲット膜の顕微写真。透過型の光学顕微鏡による明視野像。励起波長は 780 nm。励起パルスの時間幅は 150 fs。(a)ソース膜。 (b)ターゲット膜。中央の写真は左側の写真の実線部の拡大図。右側の写真は左側の写真の破線部の拡大図。

5－2　飛散物質の形状

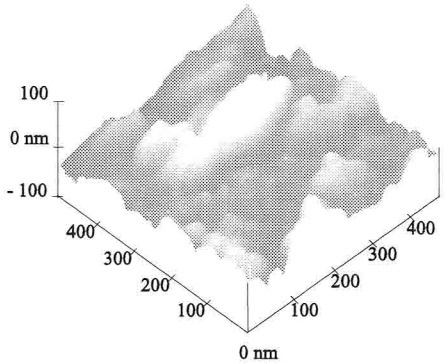
5－2－1　銅フタロシアニン微結晶薄膜

銅フタロシアニン微結晶薄膜をソース膜として用いた系におけるターゲット膜上の縞状のパターンの形成は、銅フタロシアニン微結晶薄膜が数 μm の微粒子として飛散したことを示唆する。励起光強度 167 mJ/cm^2 の時に観察される励起光照射部の中央の細かなパターンは、光学顕微鏡でその形を判別できないことから銅フタロシアニン微結晶薄膜が μm 以下の大きさの微粒子として飛散したことを示唆する。つまり、励起光強度が低いときには数 μm の微粒子が、励起光強度の高いときには μm 以下の大きさの微粒子が生成して飛散すると考えられる。

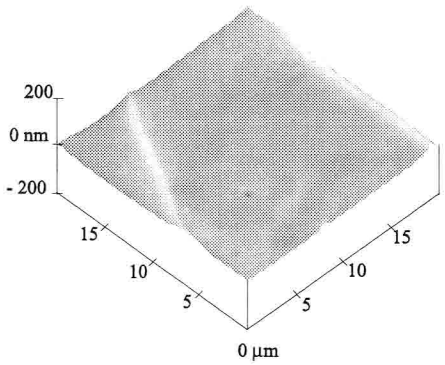
前章で述べた時間分解表面光散乱画像において、ドーナツ状の散乱光強度の増加が励起光強度 223 mJ/cm^2 の励起後 1 ns 以降に観察された。この原因として、励起光強度の増加とともに生成する飛散物が小さくなり、励起光強度が増加したとき散乱光の増加の起源が正反射からレイリー散乱・ミー散乱に変わるためであると考察した。転写実験により観察された飛散物の大きさの励起光強度依存性は、この考察の正当性を支持する結果である。

脆性破壊による飛散のモデルに基づくと、銅フタロシアニン微結晶薄膜の飛散物の形状と大きさは、膜中に先在するクラックの形状とその数に依存する(図４－１４)。銅フタロシアニン微結晶薄膜中に先在するクラックに関連する知見を得るために、その表面形状を原子間力顕微鏡により調べた。図５－４(a)に示す銅フタロシアニン微結晶薄膜表面の原子間力顕微鏡像には 50 nm 程度の周期を持つ凹凸が観察された。これは、この膜が 50 nm 程度の銅フタロシアニン微結晶の集合体であることを示唆する。従って、銅フタロシアニン微結晶薄膜中には周期が 50 nm 程度の間隔のクラックが先在すると考えられる。一方、光学顕微鏡で銅フタロシアニン微結晶薄膜表面に特別なパターンは観測されないので、これより大きな周期を持つクラックを仮定する必要はない。脆性破壊では固体内に先在する最も大きなクラック(破壊応力が小さいクラック)が破壊の対象となる。つまり、銅フタロシアニン微結晶薄膜においては、この 50 nm 程度の間隔のクラックの破壊応力が小さい箇所から破壊が進むと考えられる。その結果として、励起光強度が低いとき微結晶クラスターが飛散し、図５－２に観察される数μm 間隔の縞状の飛散物の堆積に至ったと考えられる。前章で示した銅フタロシアニン微結晶薄膜のエッチングパターンの上に観察される数 μm の微粒子の集団 (図４－５)は、破壊に至ったが十分な運動エネルギーを得ることができなかった固体であると考えられる。銅フタロシアニン微結晶が縞状のパターンを形成する原因として、励起光の回折が考えられる。しかし、その詳細について本研究の結果から述べることはできない。

発生する応力が小さい場合には破壊応力の小さいクラックのみが破壊の対象となり大きな破片が生成する。しかし、発生する応力が大きい場合には破壊応力の大きなクラック(小さいクラック)も破壊の対象となると考えられる。つまり励起光強度が高いとき、膜中の 50 nm 程度の間隔のクラックから一斉に破壊が始まるため、μm 以下の細かな飛散物が生成したと考えられる。



(a) 銅フタロシアニン微結晶薄膜。



(b) サビニルブルー薄膜。

図５－４　銅フタロシアニン固体表面の原子間力顕微鏡像。

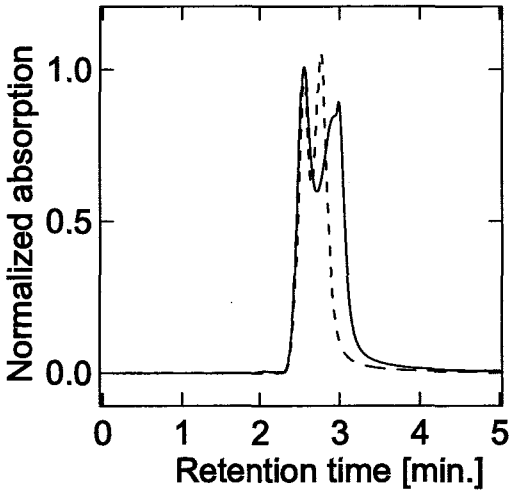
5－2－2　銅フタロシアニン非晶質固体薄膜

サビニルブルー薄膜をソース膜として用いた系におけるターゲット膜上の数 10 μm の大きさのパターンの形成は、サビニルブルー薄膜が数 10 μm の大きさで飛散することを示唆する。この条件においてサビニルブルーのエッチ深さは 300 nm であるので、この飛散物は非常に平たい破片である。励起光強度の増加とともに励起光照射部の中心に観察された細かなパターンは、励起光強度の増加とともに μm 以下の大きさの飛散物が生成した結果であると考えられる。また、飛散物の大きさの励起光強度依存性は、銅フタロシアニン微結晶薄膜と同様に時間分解表面光散乱画像の励起光強度依存性と関係づけられる。

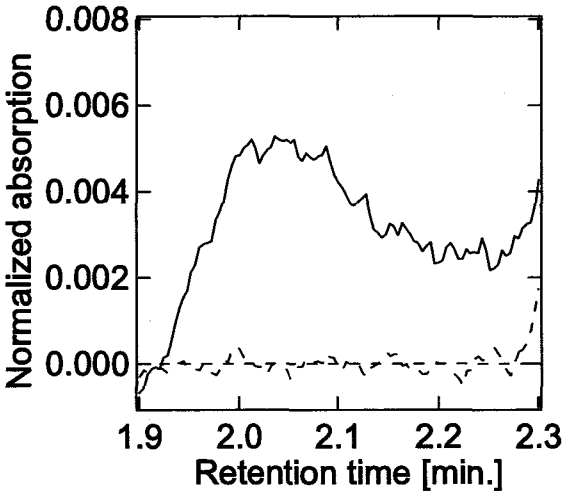
図５－４(b)にサビニルブルー薄膜表面の原子間力顕微鏡像を示す。薄膜表面には数 10 μm の間隔で山脈状の盛り上がりが観察された。膜表面の数 10 μm 平方の領域で膜表面の凹凸は 10 nm 程度であり、平らであった。これは、サビニルブルーが非晶質性であり nm オーダーで一様に凝集していることを示す。つまり、サビニルブルー薄膜には、数 10 μm の間隔で存在する大きなクラックと分子オーダーで一様に存在する小さなクラックが先在すると考えられる。このクラックの様子は 50 nm 程度の間隔でクラックが先在する銅フタロシアニン微結晶薄膜と大きく異なる。前章で述べたように、均質な薄膜が脆性破壊に至ったとき膜が引き剥がされる様な飛散物が生成する(図４－１３)。つまり、サビニルブルー薄膜の脆性破壊に大きなクラックのみが関与する場合、その飛散物は数 10 μm の大きさの平たい破片になると考えられ、図５－３に観察される大きな飛散物の特徴と一致する。また、前章で述べたサビニルブルーのエッチングパターンに観測される数 10 μm 間隔の亀裂(図４－８)は、サビニルブルー薄膜の脆性破壊によるへき開の跡であると結論される。励起光強度の増加にともない発生するμm 以下の大きさの飛散物は、内部応力の増加にともない小さなクラックも破壊の対象となった為に生成した飛散物であると考えられる。

5－3　飛散物質の化学的性質

さらに、高速液体クロマトグラフィーによりサビニルブルー薄膜のフェムト秒レーザーアブレーションにより生成する飛散物の化学的な性質を調べた。転写されたサビニルブルー薄膜の飛散物のエタノール溶液とサビニルブルー粉末のエタノール溶液の波長 666 nm におけるクロマトグラムを図５－５に示す。波長 666 nm はサビニルブルー溶液の Q 帯のピークに対応する。



(a) 保持時間が 0 分から 5 分までのクロマトグラム。



(a) 保持時間が 1.9 分から 2.3 分までのクロマトグラムの拡大図。

図５－５　レーザー転写された飛散物のクロマトグラム(実線)。検出波長は 666 nm。励起波長は 780 nm。励起パルスの時間幅は 150 fs。励起光強度は 350 mJ/cm^2。破線はサビニルブルー粉末のエタノール溶液のクロマトグラム。(a)と(b)の規格化定数は同じ。

サビニルブルー薄膜の原料となるサビニルブルー粉末溶液において、保持時間 2.54 分と 2.77 分に大きなピークが観測された。また、可視光領域の全域で同じ特徴を持つクロマトグラムが観測された。ここで２つのピークが観測されたことは、溶液中に二種類の化学種が混入していることを示す。図５－６にサビニルブルー粉末溶液の保持

時間 2.54 分と 2.77 分における吸収スペクトルを示す。両者のスペクトル形状は、完全に一致した。サビニルブルーの可視域に観測される吸収はサビニルブルー中の銅フタロシアニン環によるものであり、このスペクトル形状の一致は、サビニルブルー粉末には２つの分子構造の異なるサビニルブルー分子が混入することを意味する。つまり、サビニルブルー粉末中には、側鎖の置換位置の異なる２種類の構造異性体が混在すると考えられる。また、サビニルブルー薄膜をエタノールに溶解して高速液体クロマトグラフィーにより分析し、同じ結果が得られた。

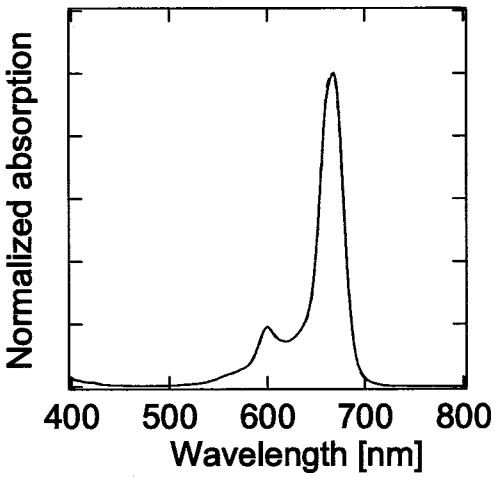


図５－６　高速液体クロマトグラフィーによって成分分離されたサビニルブルー粉末溶液の吸収スペクトル。実線と破線はそれぞれ保持時間が 2.54 分と 2.77 分の吸収スペクトル。実線と破線は完全に重なっている。

フェムト秒レーザーアブレーションにより生成した飛散物質のエタノール溶液のクロマトグラムを図５－５(a)に示す。飛散物の生成は励起光強度 350 mJ/cm^2 で行った。保持時間 2.54 分と 2.90 分に２つの主成分を示すピークが観測された。このピーク位置はサビニルブルー粉末と異なる。また、このクロマトグラムの違いは、可視域の全域で観測された。これは、アブレーションにより飛散物質に含まれるサビニルブルーの分子構造が変化したことを示す。図５－７に飛散物質の溶液の保持時間 2.54 分と 2.90 分の吸収スペクトルを示す。両者の吸収スペクトルの形状はサビニルブルー粉末の吸収スペクトルの形状と完全に一致した。この結果より、サビニルブルーの銅フタロシアニン環は、フェムト秒レーザーアブレーションにより分解しないと言える。つまり、飛散物質のエタノール溶液にみられるクロマトグラムの変化は、飛散したサビニルブルーの側鎖が化学変化したことを示す。しかし、仮に全ての飛散したサビニルブルーの側鎖が異なる分子構造に変性したとすると、クロマトグラムの与えるピークの位置は全く異なる保持時間に現れる。ゆえに、ここで観測された飛散物質とサビニ

ルブルー粉末のピーク位置の変位は、飛散物質の一部のサビニルブルー分子の側鎖に小さな変性が起こった程度であると推測される。

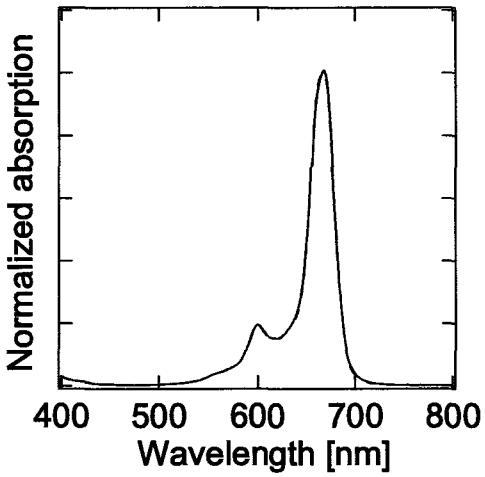


図５－７　高速液体クロマトグラフィーにより成分分離された飛散物の吸収スペクトル。励起波長は 780 nm。励起パルスの時間幅は 150 fs。励起光強度は 350 mJ/cm^2。実線と点線はそれぞれ保持時間が 2.54 分と 2.77 分の吸収スペクトル。実線と破線は完全に重なっている。

図５－５(b)に示すように飛散物質の保持時間 1.9 分から 2.2 分に、サビニルブルー粉末の溶液には観測されない微弱なピークが観測された。保持時間 2.02 分の飛散物質の吸収スペクトルを図５－８に示す。この吸収スペクトルには Q 帯の分裂が確認された。Q 帯の分裂は銅フタロシアニンが凝集していることを示唆し、エタノールに溶解しない銅フタロシアニン環を含む分子が生成して凝集したと考えられる。この凝集体は直径 5μm の吸着剤の層(固定相)を通り抜けることができるので、大きさはμm 以下であると考えられる。

保持時間 2.54 分と 2.90 分に大きなピークを与える成分は、クロマトグラムの主成分であることから、図５－２の転写パターンで確認される数 10 μm の大きさの平たい飛散物によると推測される。つまり、脆性破壊によりこの飛散物を生成する際に、サビニルブルーの側鎖に小さな変性が引き起こされたと考えられる。また、図５－２の励起光強度 350 mJ/cm^2 に観察される細かな微粒子がエタノールに溶けない成分であると推測される。

サビニルブルー薄膜のフェムト秒レーザーアブレーションにおいて、側鎖の化学変化がそのアブレーションの駆動力になる可能性が挙げられる [7, 8]。しかしこの場合、サビニルブルー薄膜と側鎖を持たない銅フタロシアニン微結晶薄膜でアブレーションの様子は異なるはずである。しかし、３章から本章までで述べてきた様に、両者のア

ブレーションは、ほぼ同じ過程を経て"離散的なエッチング"に至ると考えられた。つまり、側鎖の化学変化はアブレーションを引き起こす過程の一つではなく、アブレーションにより引き起こされる過程の一つであると言える。

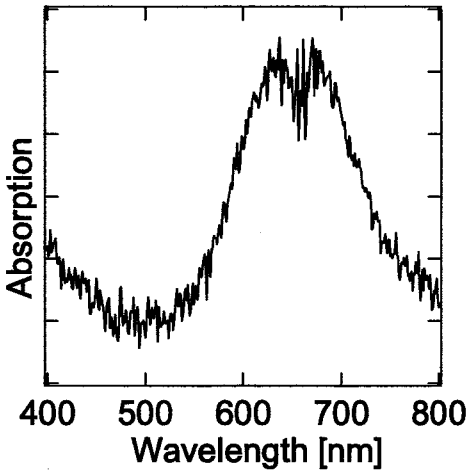


図５－８　高速液体クロマトグラフィーにより成分分離された飛散物の吸収スペクトル。保持時間 2.02 分の吸収スペクトル。励起波長は 780 nm。励起パルスの時間幅は 150 fs。励起光強度は 350 mJ/cm^2。

５－４　まとめ

本章では、フェムト秒レーザー転写により銅フタロシアニン固体の飛散物を調べた結果について述べた。

フェムト秒レーザーの単発照射による転写により、ターゲット膜に銅フタロシアニン微結晶薄膜もしくはサビニルブルー薄膜の飛散物が付着した。アブレーションしきい値より少し高い励起光強度で、銅フタロシアニン微結晶薄膜においては数 μm の大きさの微粒子が、サビニルブルー薄膜においては厚さ数 100 nm で数 10 μm 平方の平たい破片が飛散物として生成することが明らかになった。

原子間力顕微鏡の表面形状観察の結果より、銅フタロシアニン微結晶薄膜には 50 nm 程度の間隔でクラックが先在すると考えられた。一方、サビニルブルー薄膜には、数 10 μm 間隔に大きなクラックが、分子オーダーに小さなクラックが先在すると考えられた。脆性破壊によるアブレーションにおける飛散物の形状は、先在するクラックの大きさと形状に依存する。銅フタロシアニン微結晶薄膜とサビニルブルー薄膜で観測された飛散物特徴は、これらの薄膜に先在するクラックから予測される飛散物の特徴と一致した。この結果は、脆性破壊による物質飛散モデルが銅フタロシアニン固体のフェムト秒レーザーアブレーションの機構として正当であることを支持する。

サビニルブルー薄膜の飛散物の化学分析を行った結果、フェムト秒レーザーアブレーションによりサビニルブルー分子の銅フタロシアニン環に化学変化は起こらないことを示した。しかし、その銅フタロシアニン環に配位する側鎖は化学変化すると考えられた。サビニルブルー薄膜のフェムト秒レーザーアブレーションは、側鎖を持たない銅フタロシアニン微結晶薄膜のそれと類似することから、側鎖の化学変化はアブレーションを引き起こす過程の一つではなく、アブレーションにより引き起こされる過程の一つであると考えられた。

References

[1] W. A. Tolbert, I. -Y. S. Lee, M. M. Doxtader, E. W. Ellis, D. D. Dlott, *J. Imaging Sci. Technol.*, **37**, 411 (1993).
[2] W. A. Tolbert, I. -Y. S. Lee, X. Wen, D. D. Dlott, *J. Imaging Sci. Technol.*, **37**, 485 (1993).
[3] H. Fukumura, Y. Kohji, H. Masuhara, *Appl.Surf.Sci.*, **96**, 1996 (1995).
[4] G. Gery, H. Fukumura, H. Masuhara, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 3698 (1997).
[5] H. Fukumura, H. Uji-i, H. Banjo, H. Masuhara, D. M. Karnakis, N. Ichinose, S. Kawanishi, K. Uchida, M. Irie, *Appl. Surf. Sci.*, **127**, 761 (1998).
[6] J. Hobley, H. Fukumura, M. Goto, *Appl. Phys. A*, in press.
[7] 坪井　泰之, 大阪大学博士学位論文 (1994).
[8] Y. Tsuboi, K. Hatanaka, H. Fukumura, H. Masuhara, *J. Phys. Chem.*, **98**, 11237 (1994).

第6章

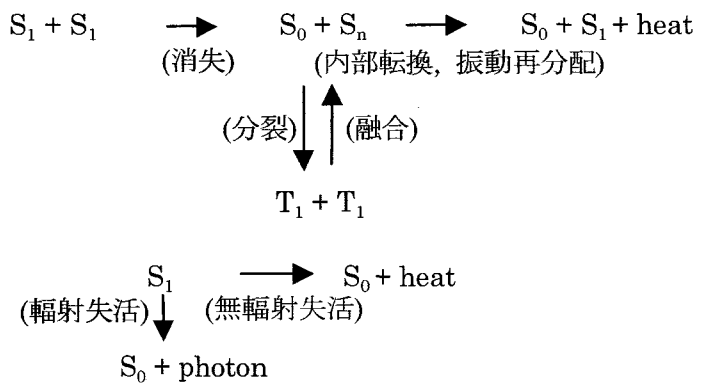
芳香族分子固体のフェムト秒レーザーアブレーション

第3章から第5章で、銅フタロシアニン固体のフェムト秒レーザーアブレーションが、高密度励起状態生成に続く光熱変換過程から、内部応力の増加に基づく脆性破壊により引き起こされることを示した。このレーザーアブレーションの機構は、フェムト秒レーザー励起によって高速光熱変換が起こる芳香族分子固体に対して、一般に成り立つと予測される。従って、代表的な芳香族分子固体であるアントラセン単結晶のフェムト秒レーザーアブレーションにおける飛散過程を調べることは極めて重要である。アントラセン結晶は分光学的な特性がよく調べられており、高強度のフェムト秒レーザー光を照射したとき、高速光熱変換が起こることが知られている。第1節では、時間分解顕微透過像観察によりアントラセン結晶の脆性破壊の様子を直接調べた結果について示す。

高強度フェムト秒レーザーでアブレーションを誘起したとき、ナノ秒レーザーアブレーションと異なり多光子吸収が顕著に起こる場合がある。そのためフェムト秒レーザーでは励起波長に吸収のない固体に、比較的容易にアブレーションを引き起こすことができる。**PMMA** 薄膜において一光子吸収のない励起波長でフェムト秒レーザーアブレーションを誘起すると、ナノ秒レーザーに比べて鋭利なエッチングパターンが形成されることが報告されている **[1]**。芳香族分子固体についても、一光子吸収のない励起波長でフェムト秒レーザーアブレーションを誘起したときに、この様なエッチング現象がみられるかは興味深い。第2節では、このエッチング現象について **m-MTDATA** 薄膜を用いて調べ、芳香族分子固体のフェムト秒レーザーアブレーションに特有な機構として脆性破壊のみでは説明できない機構が更に存在することを示す。

6－1　アントラセン結晶

アントラセン結晶のフェムト秒レーザーアブレーションの機構を理解する基礎として、その励起エネルギー緩和過程について得られている知見をまとめる。高密度励起条件下におけるアントラセン結晶では、励起状態の消失、融合、分裂、イオン化、電荷分離等の過程が起こることが調べられている **[6-11]**。これらの結果から、アントラセン結晶の光励起により生成する電子励起状態(S_1状態)の主な緩和過程は、



と書き表すことができる。また、フェムト秒レーザーによる時間分解可視・紫外吸収スペクトル測定の結果 **[12]**から、アントラセン結晶の S_1 状態が励起後 **100 ps** 以内に励起子－励起子消失によりほぼ消失する事が明らかになっている。つまり、光励起により生成した S_1 状態は励起後 **100 ps** 以内に T_1 状態、蛍光およびと S_0 状態の振動励起状態になる。T_1 状態から S_0 状態への緩和はスピン禁制であり、T_1 状態が直接的に高速の光熱変換過程に関与することはない。この他の過程として、励起子－励起子消失および多光子吸収によるイオン化が考えられる。アントラセンのイオン化エネルギーは **5.67 eV [13]**であり、２光子吸収でイオン化が可能である。しかし、フェムト秒レーザーによる時間分解可視・紫外吸収スペクトルにおいてイオン化状態が観察されなかったことから、その収量は低く固体の集団運動をともなうアブレーションに影響を与えるとは考えにくい。つまり、高強度フェムト秒レーザーによりアントラセン結晶を励起したとき、銅フタロシアニン固体と同様に、励起後 **100 ps** 以内の励起子－励起子消失により発生する格子振動エネルギーがアブレーションに主に関与すると予想される。つまり、アントラセン結晶のフェムト秒レーザーアブレーションの機構は、第３章から第６章で述べた銅フタロシアニン固体と同様に考えられ、フェムト秒レーザーアブレーションによるアントラセン結晶の飛散過程として、

・急激な昇華による飛散、

・急激な内部応力の増加に基づく脆性破壊による飛散、

が有力である。

アントラセン結晶の飛散過程を理解するため、フェムト秒白色光を検出光(照明光)とした顕微透過像観察により、μm 程度のアントラセン結晶の飛散の様子を時間分解観察した。アントラセン結晶は 400 nm 以下の波長に強い吸収帯を持つので、フェムト秒レーザーの第二高調波(390 nm)により直接励起できる。

フェムト秒レーザー(390 nm, 150 fs)によるアブレーション実験において、励起後 6 ns 以降の時間分解顕微画像にアントラセン結晶の形状変化が観察された。その形状変化は、アントラセン結晶の形状、大きさ、励起光の偏光方向により多様に変化した。約 200 個のアントラセン結晶の時間分解顕微透過像観察を行った結果、その形状変化の様子を下記の４種類に分類することができた。それぞれの種類を代表する励起 50 ns 後の時間分解顕微透過像を図６－１に示す。

(A) 顕著な変化が起こらない。

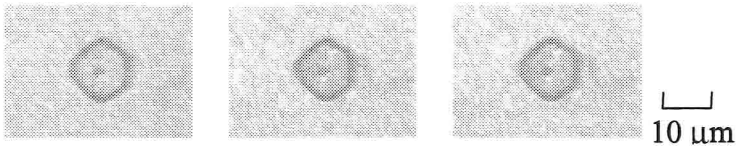
(B) 励起数 10 ns 後に亀裂が生じ飛散する。

(C) 励起数 10 ns 後に細かな微結晶が生成して飛散する。

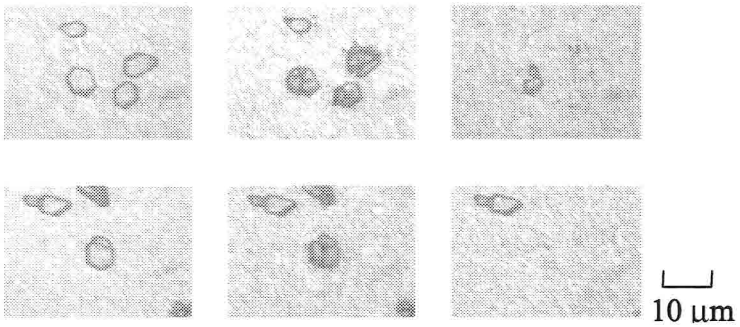
(D) 励起数 10 ns 後には微小変化しか起こらないが、アブレーション後に結晶の位置が移動する。

(A)の場合のアブレーションが誘起されない結晶に対して、入射する励起光の偏光方向を変えると、その結晶にアブレーションが誘起された。アントラセン結晶の異方性により吸収端にあたる 390 nm 付近では、結晶軸の方向により吸光度が大きく変化する。アブレーションが励起光の偏光方向に影響されることは、実験に用いたアントラセン結晶が単結晶であり、結晶軸の方向により光の吸収量が大きく変化することを示す。つまり、アブレーションしきい値は結晶軸の方向により変化すると言える。

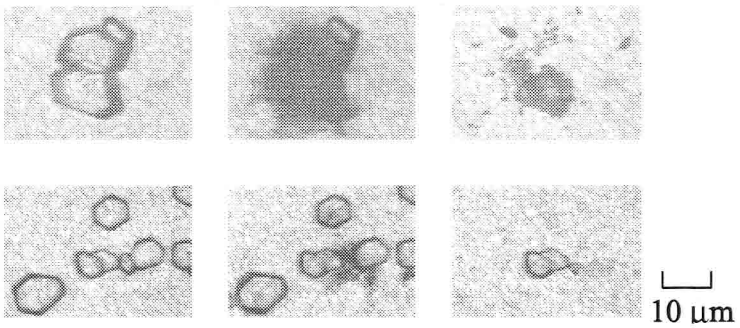
(B)では、アントラセン結晶の破壊の様子が明確に観察される。また、アブレーション後の顕微透過像から、亀裂の発生した結晶が消失したことは、結晶が破壊した後に飛散したことを示す。



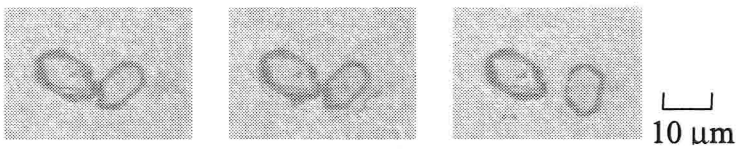
(a) 無変化のアントラセン結晶。



(b) 亀裂が発生するアントラセン結晶。



(c) 微粒子の生成と飛散が起こるアントラセン結晶。



(d) 移動するアントラセン結晶。

図６－１　アントラセン結晶の時間分解顕微透過像。透過型の光学顕微鏡による明視野像。検出波長は 610 nm から 680 nm。励起波長は 390 nm。励起パルスの時間幅は 150 fs。励起光強度は 370 mJ/cm^2。左側は励起光照射前の像。中央は励起後約 50 ns の像。右側はアブレーション後の像。

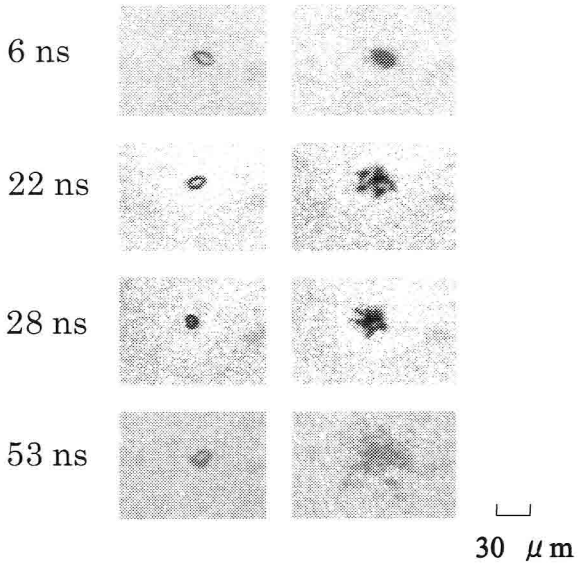


図６－２　アントラセン結晶の飛散の時間変化を示す時間分解顕微透過像。透過型の光学顕微鏡による明視野像。検出波長は 610 nm から 680 nm。励起波長は 390 nm。励起パルスの時間幅は 150 fs。励起光強度は 150 mJ/cm^2。左側は励起光照射前の像。右側は励起光照射後の像。

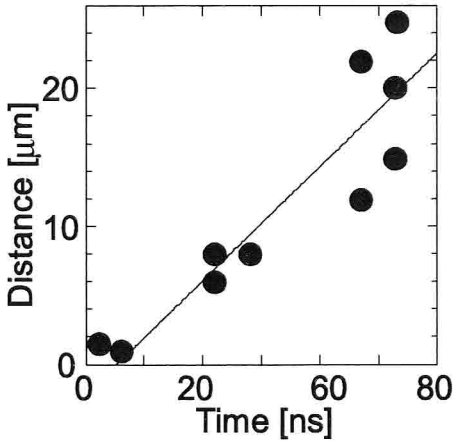


図６－３　アントラセン微粒子の飛散距離の時間変化。励起波長は 390 nm。励起パルスの時間幅は 150 fs。励起光強度は 150 mJ/cm^2。

(C)は、(B)により観察された亀裂生成が高密度に起こり、アントラセン結晶がμm 程度の大きさの微結晶に破壊された結果であると考えられる。(C)のアントラセン結晶の飛散の時間変化を図６－２にまとめる。励起後 6 ns に結晶全体が黒ずみ、微結晶の飛散が開始した。さらに、その後に微結晶の分布が広がり飛散が進む。励起後 t 秒に最も遠くまで飛散した微結晶と元の結晶の距離を図６－３に示す。微結晶が飛散する距離が時間とともに増加した。微結晶の飛散が等速運動であると仮定すると、最も遠い距離まで到達できる微結晶の速度は 400 m/s と音速程度になる。またアブレーション後の像から、破壊が起こらない結晶も視野から消えることが分かる。これは、破壊により生成した微結晶とそれを生成した結晶が、互いに運動エネルギーを持ち飛散したと考えられる。

(D)の場合、励起後 50 ns の顕微透過像には結晶の形状変化は観察されなかったが、結晶の一部に微結晶の生成を示す黒い影が観察された。また、この様な結晶の移動は、大きさが 10 μm 以上ある大きな結晶のみに観察された。つまり、大きな結晶では微結晶生成により十分な運動エネルギーを得ることができず、視野の外への飛散に至らなかったと考えられる。

これらの結果より、アントラセン結晶のフェムト秒レーザーアブレーションの特徴は、以下にまとめられる。

・アブレーションしきい値は、結晶軸に対する光の入射方向により変化する。
・結晶が実効的な破壊に至るために励起数 10 ns の時間を要する。
・結晶の破壊は亀裂発生に留まる場合と微結晶生成まで進む場合がある。
・微結晶が生成する場合、その微結晶は音速程度の速度で飛散する。

図６－４にアントラセン結晶の一光子吸収のしみこみ深さを計算した結果を示す。アントラセン結晶の 390 nm におけるモル吸光係数は、結晶面に対する入射光の向きにより 2×10^3 から 2.2×10^4 まで変化する [14]ので、３種類の異なるモル吸光係数に対して計算した結果を示す。また、励起波長である 390 nm がアントラセンの最低励起状態(S_0 状態)で、誘導放出が効率的に起こると仮定した。ここで、励起光強度の空間分布と表面反射は考慮していない。アントラセン結晶の 390 nm の表面反射率は数 10 %であるので、励起光強度 370 mJ/cm^2 の光が入射したとき、吸収飽和の影響によりモル吸光係数の大きさに関わらず約 3 μm の深さまで励起光がしみこむと予測される。この結果は、(A)で示された結果と矛盾する。しかし、第３章で述べた様に一光子吸収が飽和する様な条件下では、多光子吸収の影響も無視できないと考えられる。多光子吸収の影響も考えると、これらの吸収断面積も結晶軸の方向に依存するので、高密度励起条件下でも生成する励起状態の密度が結晶軸方向に依存すると考えられる。ここで行った計算は励起光のしみ込み深さを考える目安にはなるが、正確な励起状態の分布を示

しているとは言えない。光励起エネルギー緩和過程で得られている知見とこの計算結果から、励起後 **100 ps** 以内に、図６－４の傾向を示す温度分布がアントラセン結晶内に形成されると考えられる。ここで、生成した励起状態が全て無輻射失活すると仮定すると、本実験を行った励起条件下では結晶表面から約 **3 μm** が、**600** ℃以上に温度上昇すると見積もられる。実際には、輻射失活と T_3 状態への遷移のために、アントラセン結晶内の温度上昇は **600** ℃よりも幾分低いと考えられる。以上をまとめると、この条件下で、励起後 **100 ps** 以内にアントラセン結晶の結晶表面 **3 μm** の温度が数 **100** ℃上昇すると考えられる。

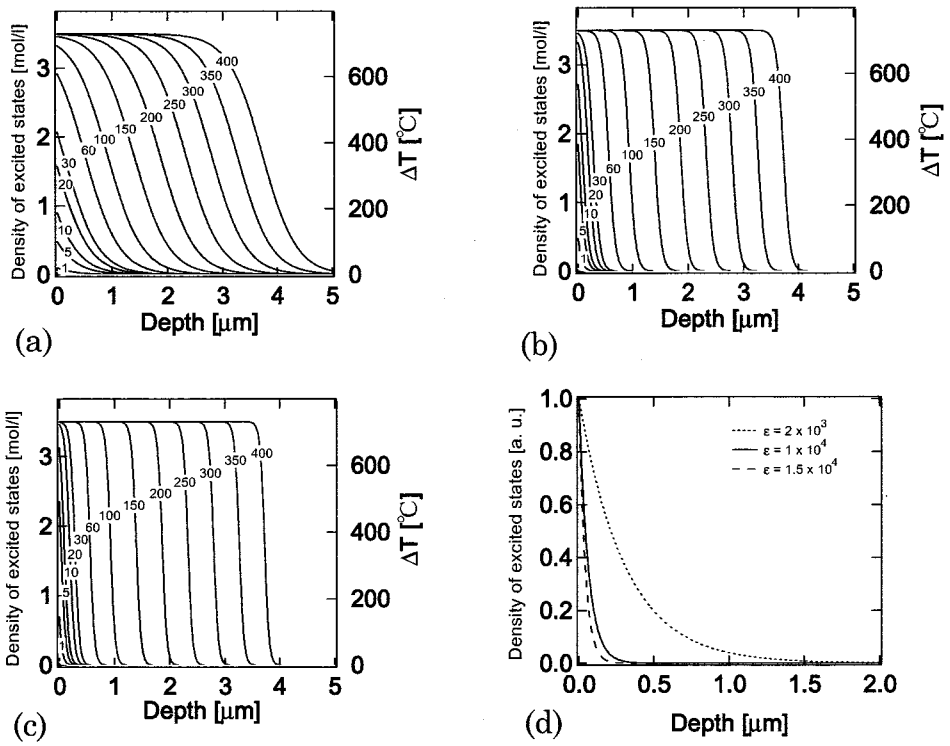


図６－４　アントラセン結晶における励起光のしみこみ深さの計算。励起波長は 390 nm。分子密度は 7 [mol/l]。図中の数字は励起光強度 [mJ/cm^2]。モル吸光係数が 5 x 10^3 [mol^{-1}cm^{-1}](a)、1 x 10^4 [mol^{-1}cm^{-1}] (b)、1.5 x 10^4 [mol^{-1}cm^{-1}] (c)、および励起光強度が十分に低い時(d)。

アントラセンの融点は **218** ℃、沸点は **342** ℃であるので、急激な温度上昇にる昇華により飛散が引き起こされる可能性がある。しかしこの場合、時間分解顕微透過像観察における**(B)**の様な亀裂は発生しない。また、昇華により気体もしくは分子クラスターが生成したとすると、それは光学顕微鏡の透過像では観察できないので、**(B)**と**(C)**の変化は観察されないと考えられる。つまり、**(B)**と**(C)**はアントラセン結晶のフェムト秒レーザーアブレーションが急激な内部応力の増加に基づく脆性破壊にことを支持する。

アントラセン結晶のフェムト秒レーザーアブレーションに対して脆性破壊に基づく物質飛散モデルを適応すると図６－５に示す過程が推測される。**100 ps** 以内の時間にアントラセン結晶の電子励起状態が緩和し、融点および沸点を超える温度上昇が起こると考えられる。また、アントラセン結晶のフェムト秒レーザーアブレーションにおいて、励起後 **100 ps** 以内の時間にアントラセン結晶内の分子の配向が乱れることが観察されている **[15-16]**。この分子集合構造の変化によりアントラセン結晶内で固体から液体もしくは気体に相転移しようとする応力が発生すると考えられる。微視的な視点に基づくと、格子振動エネルギーの増加にともない分子集合に引き起こされる協同現象により、平衡分子間距離を広げようとする力が発生する言える。この内部応力により脆性破壊が引き起こされ、飛散に至ると考えられる。

亀裂発生と微結晶生成の違いは

(イ) 結晶内に潜在するクラックの数と大きさ(結晶の破壊応力)、

(ロ) 結晶の形状と大きさ、

に起因すると推測される。(イ)については第４章で述べた通りである。(ロ)は脆性破壊における表面の影響と強く関係する。体積に対する表面積の割合(ξ)が大きな結晶は、開放端である表面の影響を強く受け、容易にへき開に至ると推測される。小さな結晶ほどアブレーションしきい値が小さくなる傾向を示した。これは、ξが脆性破壊に影響を与えるためである可能性が高い。

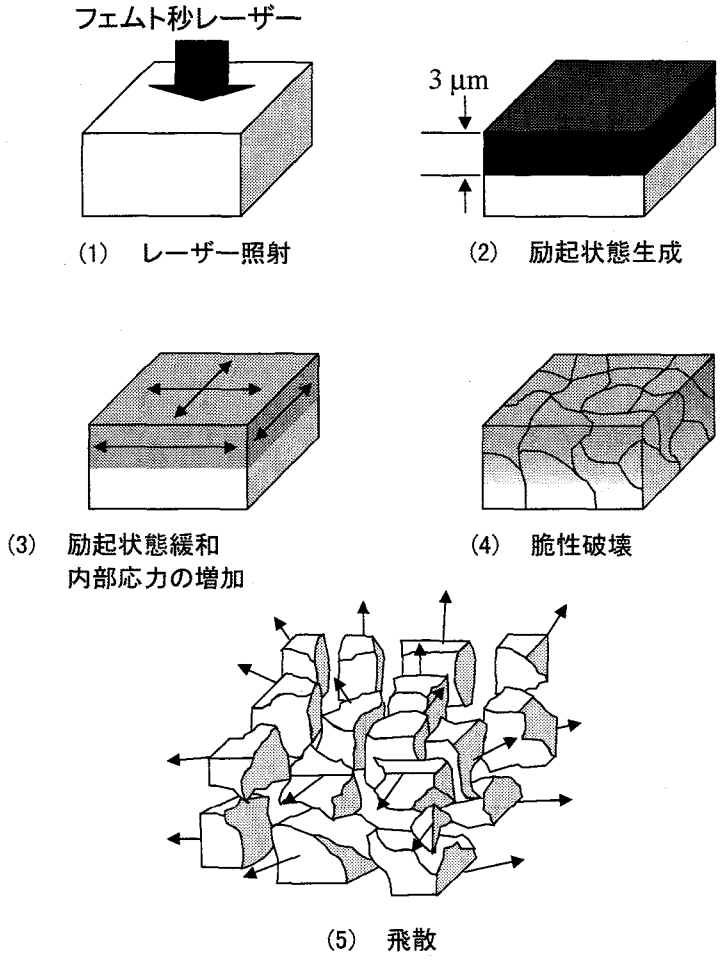


図6－5 急激な内部応力の増加による脆性破壊に基づくアントラセン結晶の飛散モデル。

6－2　スターバースト分子薄膜

図6－6に m-MTDATA 薄膜の吸収スペクトルを示す。m-MTDATA 薄膜の最低励起状態は 390 nm である。故にフェムト秒レーザーの基本波(780 nm, 150 fs)で励起したとき、m-MTDATA 分子は多光子吸収のみで遷移が可能になる。一方、フェムト秒レーザーの第2高調波(390 nm, 150 fs)で励起したとき、一光子吸収で遷移できるためレーザーアブレーションに対する多光子吸収の寄与は低くなる。

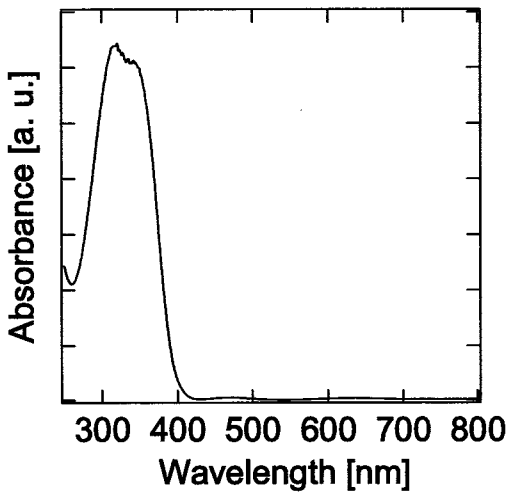


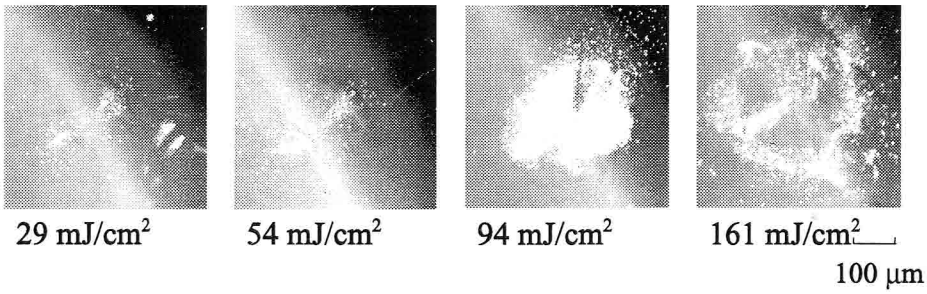
図6－6　m-MTDATA 薄膜の吸収スペクトル。

図6－7(a)にフェムト秒レーザーの第2高調波(390 nm, 150 fs)によるレーザーアブレーションで生成したエッチングパターンの顕微写真を示す。m-MTDATA 薄膜の膜厚は 15 μm である。アブレーションしきい値は 20 mJ/cm^2 であった。エッチングパターンの大きさが励起光強度とともに広がった。また、エッチングパターンの表面に飛散物の再堆積と考えられる微粒子が観察された。表面プロファイルの励起光強度依存性を図6－8(a)に示す。エッチング部分に凹凸が観察されたが、これは励起光の空間パターンの影響であると考えられる。エッチ深さはエッチング領域の端に近づくほど緩やかに浅くなった。図6－9(a)にエッチ深さの平均の励起光強度依存性を示す。エッチ深さは励起光強度の増加とともに深くなった。つまり、m-MTDATA 薄膜を 390 nm で励起したときのエッチングは、本論文で述べてきた"連続的なエッチング"に属する考えられる。

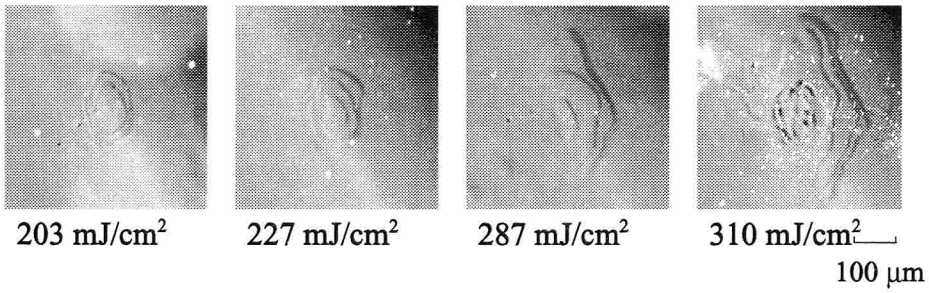
ところが、フェムト秒レーザーの基本波(780 nm, 150 fs)で励起したとき、励起波長 390 nm の時と全く異なるエッチングパターンが形成された。図6－7(b)にそのエッチングパターンの顕微写真を示す。m-MTDATA 薄膜の膜厚は 15 μm である。アブレーションしきい値である 180 mJ/cm^2 以上で階段状のエッチングパターンが観察された。励起

光強度の増加とともに階段の段数が増えた。また、励起波長 390 nm の時に観察された飛散物の再堆積は、ほとんど観察されなかった。図６－８(b)にエッチプロファイルの励起光強度依存性を示す。それぞれの段でエッチ深さが一定値となる"離散的なエッチング"が起こることが分かる。また図４－８(c)に示す様に、励起光強度 300 mJ/cm^2 以上で最深部のエッチングが乱れ、5 段目のエッチングは観察されなかった。図６－９(b)にそれぞれの段におけるエッチ深さの励起光強度依存性を示す。励起光強度に関わらずそれぞれの段のエッチ深さが一定値であった。また、エッチ深さは段を重ねる毎に減少する傾向にあった。

励起波長 780 nm で形成されたエッチングパターンは、"多段階の離散的なエッチング"であると言える。単発のレーザー照射により、ここで示した様な"多段階の離散的なエッチング"が起こる例およびそれに類似する例は著者の知る限り他に報告されておらず極めて新奇な現象である。

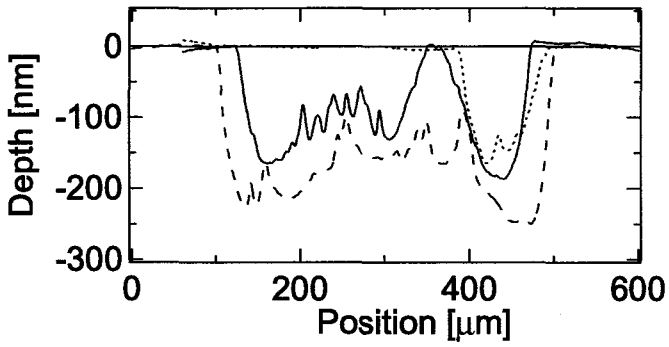


(a) 390 nm 励起の時。

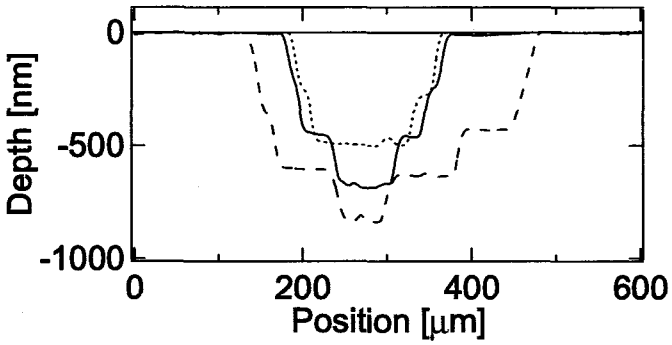


(b) 780 nm 励起の時。

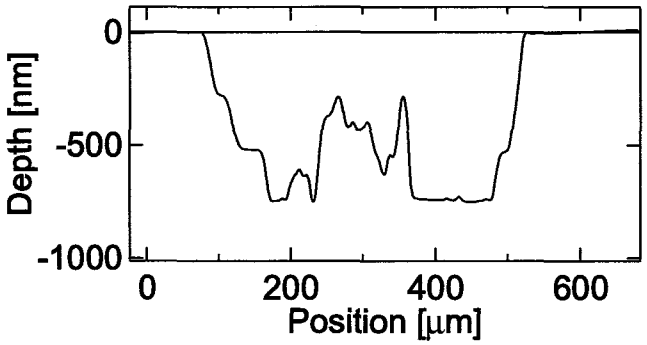
図６－７　m-MTDATA 薄膜の顕微写真。反射型の光学顕微鏡による暗視野像。励起光の時間幅は 150 fs。膜厚は 15 μm。



(a) 390 nm 励起の時。点線、実線、破線の励起光強度はそれぞれ 29 mJ/cm^2、51 mJ/cm^2、161 mJ/cm^2。

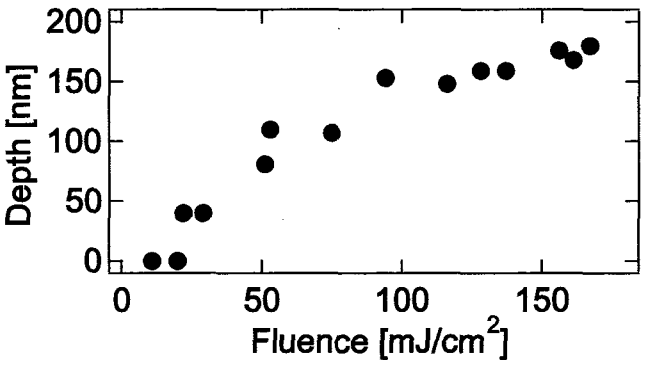


(b) 780 nm 励起の時。点線、実線、破線の励起光強度はそれぞれ 203 mJ/cm^2、227 mJ/cm^2、287 mJ/cm^2。

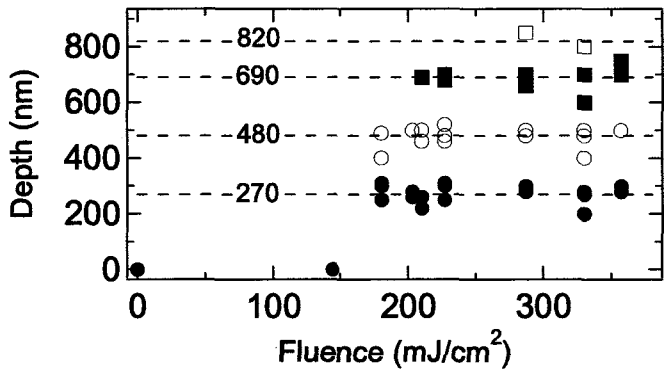


(c) 780 nm 励起の時。励起光強度は 310 mJ/cm^2。

図６－８　m-MTDATA 薄膜のエッチプロファイル。励起光の時間幅は 150 fs。膜厚は 15 μm。



(a) 390 nm 励起の時。



(b) 780 nm 励起の時。黒丸、白丸、黒四角、白四角はそれぞれ階段状のエッチングの1段目、2段目、3段目、4段目のエッチ深さ。図中の点線と数字はそれぞれの段の平均の深さを表す。膜厚は 15 μm。

図6－9　m-MTDATA 薄膜のエッチ深さの励起光強度依存性。

励起波長 **390 nm** の時と励起波長 **780 nm** の時で異なるエッチングパターンが形成されることは、一光子吸収と多光子吸収によるアブレーションにおいて、その過程が異なることを意味する。また、多光子吸収の吸収断面積は一光子吸収のそれに比べて小さいと考えられる。そのため、励起波長 **390 nm** の時は表面近傍で高密度の励起状態が生成するのに対して、励起波長 **780 nm** の時は薄膜の表面から数 **μm** の領域にほぼ一様に励起状態が生成すると考えられる。

階段の形成の原因として干渉の効果が考えられる。しかし、干渉が段の形成の原因であるとすると、段毎のエッチ深さは段数に依存しないはずである。急激な内部応力の増加に基づく脆性破壊による物質飛散モデルから推測すると、発生した内部応力より試料が弾性振動し、試料表面に局在した応力が弾性限界を超えて脆性破壊を起こす

ことが可能であれば、その破壊の繰り返しによって階段を形成することができると考えられる。**m-MTDATA** 薄膜のアブレーションの機構について現段階では明確な解答はなく、今後の課題である。

6－3　まとめ

本章では、低分子量の芳香族分子固体のフェムト秒レーザーアブレーションについて調べた結果について述べた。

アントラセン微結晶は励起子－励起子消失により **100 ps** 以内に電子励起状態が無輻射失活することが知られており、銅フタロシアニン固体と同様に急激な内部応力の増加が起こると期待された。数 **μm** のアントラセン結晶におけるフェムト秒レーザーアブレーションの飛散過程を時間分解顕微透過像観察により直接調べた結果、励起後数 **10 ns** のアントラセン結晶に亀裂の発生および微粒子の生成が観察された。この結果は、励起子－励起子消失による急激な内部応力の増加に基づく脆性破壊により、アントラセン結晶が飛散することを示す。

さらに、多光子吸収によるフェムト秒レーザーアブレーションによりスターバースト分子薄膜をエッチングした結果、アブレーションしきい値以上で多段階にわたる離散的なエッチ深さの増加が観測された。この"多段階の離散的なエッチング"は一光子吸収によるフェムト秒レーザーアブレーションでは起こらず、多光子励起の時に特有な現象であった。スターバースト分子薄膜のアブレーションの機構については今後の課題であるが、"多段階の離散的なエッチング"は他に例を見ない新奇な現象であり、芳香族分子固体のフェムト秒レーザーアブレーションの潜在的な可能性を明示する興味深い結果である。今後、更なる調査と考察が期待される。

References

[1] R. Srinivasan, E. Sutchliffe, B. Braren, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 1285 (1987).
[2] Y. Shirota, T. Kobota, N. Noma, *Chem. Lett.*, 1145 (1989).
[3] W. Ishikawa, H. Inada, H. Nakano, Y. Shirota, *Chem. Lett.*, 1731 (1991)
[4] H. Inada, Y. Shirota, *J. Mater. Chem.*, **3**, 319 (1993).
[5] K. Kastuma, Y. Shirota, *Adv. Mater.*, **10**, 223 (1998).
[6] 深澤　憲正, 大阪大学博士学位論文 (1994).
[7] K. von Burg, I. Zschokke-Gränacher, *J. Chem.Phys.*, **70**, 3807 (1979).
[8] G. Dietrich, H. Bauser, H. Prack, *Phys. Stat. Sol.*, **32**, 403 (1975).
[9] S. Arnold, R. R. Alfano, M. Pope, W. Yu, P. Ho, R. Selsby, J. Tharrats, C. E. Swenberg, *J. Chem. Phys.*, **64**, 5104 (1976).
[10] M. Ono, R. Katoh, M. Kotani, *Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng.*, **219**, 2362 (1994).

[11] T. Kobayashi, S. Nagakura, *Chem. Phys. Lett.*, **13**, 217 (1972).
[12] 古部　昭広, 大阪大学博士学位論文 (1998).
[13] N. Sato, H. Inokuchi, B. M. Schmid, N. Karl, *J. Chem. Phys.*, **83**, 5413 (1985).
[14] L. B. Clark, M. R. Philpott, *J. Chem. Phys.*, **53**, 3790 (1970).
[15] 田中　智一, 細川　陽一郎, 朝日　剛, 増原　宏, 第 46 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 1175 (1999).
[16] 朝日　剛, 田中　智一, 細川　陽一郎, 堀江　健嗣, 増原　宏, 分子構造総合討論会要旨集, 27 (1999).

第7章

総括

本研究では、銅フタロシアニン固体を中心試料として、フェムト秒レーザーアブレーションを光励起から形態変化に至る時間発展としてとらえ、分子の電子励起状態動、分子動力学および材料力学の観点から考察を進めてきた。その結果として、有機分子固体のフェムト秒レーザーアブレーションの機構として、脆性破壊に基づく物質飛散モデルを提案した。また、このレーザーアブレーションが、従来から研究が進められ現在幅広く応用されているナノ秒レーザーアブレーションと異なる現象であることを動力学的な観点から明らかにした。

本研究で得られた知見は基礎研究としてだけではなく、応用研究の立場からも興味深いと考えられる。例えば、医療技術においては高強度レーザーが眼底治療、皮膚整形、歯科整形、ガン治療等で広く使われ、さらなる応用の可能性が検討されている **[1, 2]**。また、近年では、フェムト秒レーザーアブレーションによるエッチングが高分子材料や有機エレクトロルミネッセンス素子の微細加工技術として注目されている **[3, 4]**。これらのレーザーアブレーションを利用した技術に対して、本研究で得られたフェムト秒レーザーアブレーションの動力学的な知見をフィードバックし、新たな展開が開かれると期待される。

本章では各章で述べた研究結果を総括し、基礎研究としての有機固体のフェムト秒レーザーアブレーションに関する研究の展望および応用研究としてのその展望について述べる。

第１章では、研究の現状をもとにレーザーアブレーションにおける動的過程について考察し、有機固体のフェムト秒レーザーアブレーションがナノ秒レーザーアブレーションと異なる現象である可能性について指摘した。その上で本研究の目的と意義について述べた。

第２章では、高出力チタンサファイアレーザーのパルス幅を制御する方法、本研究で行った時間分解測定、表面形状観察、化学分析の手法および試料の作成方法について述べた。

第３章では、銅フタロシアニン固体に励起エネルギー緩和のダイナミクスについて調べた結果を示した。高強度フェムト秒レーザーを照射した時、銅フタロシアニン固体内に生成した電子励起状態は励起子－励起子消失により励起後数 10 ps の時間で失

活して、ホットバンドが生成することを明らかにした。また、アブレーションが誘起される条件下では、隣接分子間の相互作用による励起子－励起子消失により光熱変換が加速され、励起後 10 ps 以内にホットバンドが生成することを示した。銅フタロシアニン固体において電子励起状態の拡散距離は 10 nm 以下で、電子励起状態の拡散はアブレーションに影響を及ぼさない。アブレーションが誘起される条件下では、吸収飽和と多光子吸収により薄膜の数 100 nm の領域が均一に温度上昇することを示した。この温度上昇は 100 ℃程度で、その昇華温度より遙かに低い。

高強度ピコ秒レーザーを照射した時、レーザーパルスの時間幅(250 ps)よりも励起子－励起子消失による電子励起状態の緩和の方が速いため、緩和した分子が光を再び吸収する繰り返し吸収が効率的に起こることを示した。その結果、温度上昇にかかる時間はレーザーパルスの時間幅と同程度になる。また、繰り返し吸収の為に固体内の温度分布はランベルトの法則に従うと考えられた。さらに、繰り返し吸収の為に固体に吸収される光エネルギーの量は飽和することなく励起光強度とともに増加し続けることを示した。

第４章では、エッチング形状のレーザーパルスの時間幅依存性をもとに銅フタロシアニン固体のフェムト秒、ピコ秒、ナノ秒レーザーアブレーションが異なる現象であることを明らかにした。ナノ秒レーザーアブレーションによるエッチ深さは、アブレーションしきい値以上で励起光強度に対して連続的に増加した。それに対し、フェムト秒レーザーアブレーションではアブレーションしきい値以上でエッチ深さが離散的に増加し、一定値になった。ピコ秒レーザーアブレーションは、両者のエッチング現象が重なり合ったものとしてとらえることができる。ナノ秒レーザーアブレーションのエッチングは、急激な昇華による飛散過程に基づくと考えられる。しかし、フェムト秒レーザーアブレーションで観測された離散的なエッチングは本研究において発見された特異な現象であり、急激な昇華による飛散過程では説明できない。

フェムト秒レーザーアブレーションにおける物質飛散の過程を調べた結果、銅フタロシアニン固体の形態変化には励起後数 10 ns の時間を要することが明らかになった。ナノ秒レーザーアブレーションの誘起される条件下で格子振動エネルギーが 100 ns 以上の時間をかけて増加するのに対して、フェムト秒、ピコ秒レーザーアブレーションではその時間がそれぞれ 10 ps 以内、250 ps 程度と形態変化にかかる時間よりも遙かに速い。つまり、フェムト秒、ピコ秒レーザーアブレーションが誘起される条件では体積膨張が格子振動エネルギーの増加に追随できないため、急激な内部応力の増加が起こると考えられる。この急激な内部応力の増加により脆性破壊が引き起こされ物質飛散のモデルを提案した。

第５章では、銅フタロシアニン固体の飛散物を調べた結果について示した。観測された銅フタロシアニン固体の飛散物の形状は、アブレーション前の銅フタロシアニン固体表面のクラックと関係づけられることを示した。これは、物質飛散が脆性破壊に

より引き起こされることを支持する。また、飛散物の化学分析から銅フタロシアニンのフェムト秒アブレーションに光化学反応は関与していないことを示した。

第6章では、代表的な芳香族分子固体のフェムト秒レーザーアブレーションについて調べた結果を示した。アントラセンの単結晶のフェムト秒レーザーアブレーションにおいて、その脆性破壊の様子を直接観察することに成功した。また、スターバースト分子非晶質薄膜においては、フェムト秒レーザーによる多光子励起でアブレーションを引き起こすことで多段階の離散的な深さを持つエッチングが起こることが発見された。このアブレーションの機構は今後の課題であるが、フェムト秒レーザーアブレーションの潜在的な可能性を明示する興味深い結果である。

1）基礎研究としての展望

本研究において脆性破壊を考える際に、基板への応力の緩和、薄膜と基板の界面の効果、表面の影響は実効的に無視できるとして考察を進めた。しかし、いずれも脆性破壊に影響を与える重要な要素であり今後考察を進めていくことは不可欠である。また、弾性や塑性を持つ物質では更に多様な機械的な破壊と飛散の性質が示されると期待でき、試料の探索を進めていく必要がある。

脆性破壊によるレーザーアブレーションの特徴を実験的に更に明確にするためには、本研究で行った実験に加え、レーザーアブレーションにより発生する圧力の動的挙動を直接調べる必要がある。レーザーアブレーションの誘起される条件下における圧力の時間分解測定には、ラマン分光を応用した方法が有力である [5, 6]。また、内部応力の発生過程は分子の初期運動と密接に関わっており、光励起直後に起こる分子の協同現象を詳細に解明されることが望まれる。脆性破壊によるレーザーアブレーションにより生成する飛散物についても興味深い点が多く、今後の検討が期待される。

本研究において、有機分子固体のレーザーアブレーションにおける固体の集団運動について材料力学的な視点を導入することで考察を進めた。さらに、レーザーアブレーションにおける形態変化と物質飛散の過程について明らかにするためには、材料力学および複雑系をとり扱うカオス理論の視点より考察を進める必要があると思われる。

2）応用研究としての展望

"離散的なエッチング"では、レーザー光強度が変動しても一定のエッチ深さを保ち、エッチングパターンを形成することができる。銅フタロシアニン固体のエッチングの特性から予測されるこのエッチングの深さ方向の誤差は数 10 nm である。また、横方向のエッチ

ングの精度は、レーザー光の集光限界程度になると予測されるが、ナノ秒レーザーアブレーションと異なり鋭いエッジを持つエッチングパターンを形成することが可能である。つまり、エッチングの有無を明確に区別できる"離散的なエッチング"は、"連続的なエッチング"より加工における横方向の精度も高いと言える。このエッチングを応用した場合、安定かつ高精度な加工ができると考えられ、マイクロマシニング、微細加工技術、ドットメモリーの書き込み技術に応用できると考えられる。

脆性破壊によるレーザーアブレーションは、励起レーザーに対する分子の性質にも関わらず、

(イ) 固体中の欠陥、

(ロ) 固体の形状 (薄膜の膜厚)、

(ハ) 固体の表面界面の性質、

に依存する。例えば、本論文の第５章で示した様に、銅フタロシアニン晶質固体と銅フタロシアニン非晶質固体では同様の分子の性質を持つが、そのエッチングと飛散物の性質は大きく異なる。応用を考えた場合、(イ)の因子は加工の対象となる材料に不純物を加えること及び機械的に圧力を加えたりすることで、人工的に変化させることが可能である。(ロ)の因子は真空蒸着膜の場合蒸着時間を、キャスト膜の場合添加する溶液の量を変化させることにより容易に変化させられる。(ハ)の因子は薄膜を作成する基板や異種の有機固体をヘテロ接合することで調節することが可能である。この様に、多くの因子と結びつく脆性破壊によるアブレーションでは、材料を加工の用途に応じて最適化することが容易であると言える。

さらに、脆性破壊によるアブレーションでは発熱量が少なく、有機固体に与える熱化学反応の影響は少ないと考えられる。医療技術への応用を考えたとき、脆性破壊によるアブレーションでは、人体に与える影響が不確定な物質の生成を最低限に押さえることができると思われる。

Refarences

[1] 小原　實, 神成　文彦, 佐藤　俊一, レーザー応用分光; 共立出版 (1998).

[2] 熊谷　寛, *応用物理*, **67**, 1051 (1998).

[3] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).

[4] 宮田　清蔵　監修, 有機 EL 素子とその工業化最前線; エヌ・ティー・エス (1998).

[5] S. A. Hambir, J. Franken, D. E. Hare, E. L. Chronister, B. J. Baer, D. D. Dlott, *J. Appl. Phys.*, **81**, 2157 (1997).

[6] D. D. Dlott, S. Hambir, J. Franken, *J. Chem. Phys. B*, **102**, 2121 (1998).

補足

A. Kramers-Kronig 解析

励起 t 秒後の過渡吸収係数$\Delta k(t)$は、励起 t 秒後の正反射率$R_{ex}(t)$と、

$$\Delta k(t) = k_{ex} - k_0$$
$$k_{ex} = \frac{2\sqrt{R_{ex}(t)}\sin\theta_{ex}(t)}{1+R_{ex}(t)-2\sqrt{R_{ex}(t)}\cos\theta_{ex}(t)}n_s \qquad \text{(A - 1)}$$

で関係付けられる。ここで、n_0とk_0は試料の基底状態の屈折率と 吸収係数、n_sは入射側の媒質の屈折率を表す。測定は空気中で行ったので、n_sは1とした。位相差スペクトル$\theta_{ex}(\lambda,t)$は試料に入射した検出光とその正反射光の位相差であり、Kramers-Kronigの式を用いて正反射率スペクトル$R_{ex}(t)$と、

$$\theta_{ex}(\lambda_0,t) = 2\frac{\lambda_0}{\pi}P\int_0^\infty \frac{\ln\sqrt{R_{ex}(\lambda,t)}}{\lambda^2-\lambda_0^2}d\lambda \qquad \text{(A - 2)}$$

で関係付けられる。基底状態の反射率R_0 が既知であれば、

$$R_{ex}(t) = \Gamma(t)\cdot R_0 \qquad \text{(A - 3)}$$

が成り立つので、励起後 t 秒後の試料の位相差スペクトル$\theta_{ex}(\lambda,t)$は、正反射率比スペクトル$\Gamma(\lambda, t)$を用いて、

$$\theta_{ex}(\lambda,t) = \theta_0 + \Delta\theta_0(\lambda,t) \qquad \text{(A - 4)}$$

$$\Delta\theta(\lambda_0,t) = 2\frac{\lambda_0}{\pi}P\int_0^\infty \frac{\ln\sqrt{\Gamma(\lambda,t)}}{\lambda^2-\lambda_0^2}d\lambda \qquad \text{(A - 5)}$$

で表すことができる。反射率R_0および位相差 θ_0 は、n_0とk_0 を用いて次式で表せ、

$$R_0 = \frac{(n_0-n_s)^2+k_0^2}{(n_0+n_s)^2+k_0^2} \qquad \text{(A - 6)}$$

$$\theta_0 = \tan^{-1}\frac{2n_S \cdot k_0}{n_0^2 - n_s^2 + k_0^2} \tag{A - 7}$$

となる。以上より、過渡正反射率差スペクトル$\Gamma(\lambda,t)$を実験的に求めることにより、過渡吸収係数差スペクトル$\Delta k(\lambda, t)$を求めることができる。

計算の際にはλ_0近傍の誤差を小さくするために、(A-5)に

$$2\frac{1}{2\pi}P\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\ln\sqrt{\Gamma(\lambda_0,t)}}{\lambda-\lambda_0}d\lambda = -2\frac{\lambda_0}{\pi}P\int_0^{\infty}\frac{\ln\sqrt{\Gamma(\lambda_0,t)}}{\lambda^2-\lambda_0^2}d\lambda = 0 \tag{A - 8}$$

を加えた、

$$\Delta\theta(\lambda_0,t) = \frac{\lambda_0}{\pi}P\int_0^{\infty}\frac{\{\ln\Gamma(\lambda,t)/\Gamma(\lambda_0,t)\}}{\lambda^2-\lambda_0^2}d\lambda \tag{A - 9}$$

を用いた。この積分を実行するためには、波長 0 nmから無限大までの過渡正反射率比のデータが必要になる。実際には有限領域の測定データしか得られないため、RoesslerのKramers-Kronig解析法 [1, 2]に準じ、測定領域外のデータを外挿して(2-12)式の積分を実行した。

Kramers-Kronig解析により過渡吸収係数差スペクトルを求めるにあたり、基底状態の屈折率(n_0)と吸収係数(k_0)が必要となる。本研究では、45° と75° の入射角におけるｐ偏光とｓ偏光の反射率比(R_p/R_s)からn_0とk_0を求めるた。試料に異方性がない場合、入射角ϕにおけるR_p/R_sは、

$$\frac{R_p}{R_s} = \frac{u^2+v^2-2u\sin\phi\tan\phi+\sin^2\phi\tan^2\phi}{u^2+v^2+2u\sin\phi\tan\phi+\sin^2\phi\tan^2\phi} \tag{A - 10}$$

$$(u+iv)^2 = \tilde{n}^2 - \sin^2\phi \tag{A - 11}$$

$$\tilde{n} = n_0 + ik_0 \tag{A - 12}$$

となる。原理的には２つの入射角でR_p/R_sを測定し、(A-10)式を連立させて解くことでn_0とk_0を得ることができる。しかし、この連立方程式を解析的に解くことはできない。そこで、Averyの提案した方法に基づき [3]、45° と75° の入射角におけるR_p/R_sに対するn_0とk_0にをあらかじめ計算しておき、作図的にn_0とk_0を求めた。

B．試料の表面荒さの見積もり

試料表面の凹凸を触針型の表面形状測定器(Sloan, DektakⅢ)で測定し、試料表面の二乗平均平方根あらさ(R_{rms})を見積もった。下記に示すモデル図で、

$$\int_0^L f(x)dx = 0 \tag{B- 1}$$

としたとき、R_{rms}は、

$$R_{rms} \equiv \left\{L^{-1}\int_0^L f(x)^2 dx\right\}^{1/2} \tag{B- 2}$$

により定義され、基準高さに対する試料表面の高さの分布の分散を示す [5, 6]。R_{rms}を用いて時間分解表面光散乱画像で測定された試料表面の荒れの時間変化を見積もる。

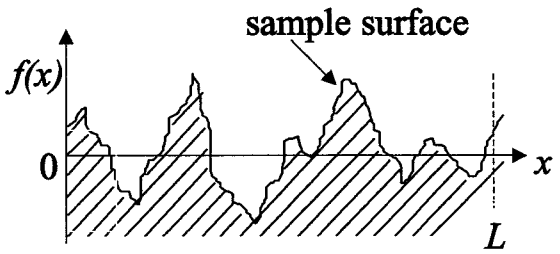


図　表面ラフネスの評価法。

References

[1] D. M. Roessler, Brit, *J. Appl. Phys.*, **17**, 1313 (1966).
[2] D. M. Roesseler, Bbit, *J. Appl. Phys.*, **16**, 1119 (1965).
[3] D. G. Avery, *Proc. Phys. Soc. Am.*, **42**, 336 (1951).
[4] 波多野　博行, 花井　俊彦, 実線高速液体クロマトグラフィー; 化学同人 (1995).
[5] H. E. Bennett, J. O. Porteus, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 123 (1961).
[6] J. M. Elson, J. P. Rahn, J. M. Bennett, *Appl. Opt.*, **22**, 3207 (1983).

業績リスト

本学位論文に関係する原著論文

1. "Ultrafast Excitation Energy Transfer in Multilayered Ultrathin Films of Copper Phthalocyanine and 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic Dianhydride Revealed by Femtosecond Transient Absorption Spectroscopy,"
   Yoichiroh Hosokawa, Kazuya Watanabe, Tsuyoshi Asahi, Hiroshi Fukumura, Hiroshi Masuhara, Yasuo Imanishi,
   Molecular Crystals and Liquid Crystals, 1998, Vol. 314, pp. 59-64.

2. "Femtosecond Regular Reflection Spectroscopic Study on Ultrafast Photoinduced Heat Generation in Copper Phthalocyanine Solid,"
   Yoichiroh Hosokawa, Kazuya Watanabe, Tsuyoshi Asahi, Hiroshi Fukumura, Hiroshi Masuhara,
   Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1999, Vol. 72, pp. 909-914.

3. "Femtosecond Laser Ablation Dynamics of Amorphous Film of a substituted Cu-phthalocyanine,"
   Yoichiroh Hosokawa, Masaki Yashiro, Tsuyoshi Asahi, Hiroshi Fukumura, Hiroshi Masuhara,
   Applied Surface Science (in press).

4. "Effect of Pulse Duration on Ablation Dynamics of Cu-Phthalocyanine Amorphous Film Revealed by Femtosecond Absorption Spectroscopy,"
   Yoichiroh Hosokawa, Masaki Yashiro, Tsuyoshi Asahi, Hiroshi Fukumura, Hiroshi Masuhara,
   (in preparation).

本学位論文に関係する国際学会発表

1. "Ultrafast Excitation Energy Transfer in Multilayered Ultrathin Films of Copper Phthalocyanine and 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic Dianhydride Revealed by Femtosecond Transient Absorption Spectroscopy,"
   Yoichiroh Hosokawa, Kazuya Watanabe, Tsuyoshi Asahi, Hiroshi Fukumura, Hiroshi Masuhara, Yasuo Imanishi,
   The 8th International Conference on Unconventional Photoactive Systems, 25-29 August 1997, Nara, Japan.

2. "Femtosecond Laser Ablation of Amorphous Film of a Cu-Phthalocyanine Derivative,"
   Yoichiroh Hosokawa, Jun-ya Uchiyama, Tsuyoshi Asahi, Hiroshi Fukumura, Hiroshi Masuhara,
   1998 Asian-Pacific Forum on Science and Technology, 10-13 November 1998, Ishikawa, Japan.

3. "Femtosecond Laser Ablation Dynamics of Amorphous Film of a Cu-Phthalocyanine Derivative Studied by Femtosecond Absorption Spectroscopic and Scattering Imaging Measurements,"
   Tsuyoshi Asahi, Yoichiroh Hosokawa, Masaki Yashiro, Hiroshi Fukumura, Hiroshi Masuhara,
   European Materials Research Society Symposia '99 Meeting, 1-4 June 1999, Strasbourg, France.

4. "Femtosecond Spectroscopy, Photochemistry and Morphological Dynamics of Organic Microcrystals,"
   Hiroshi Masuhara, Tsuyoshi Asahi, Akihiro Furube, Mototsugu Suzuki, Yoichiroh Hosokawa, Tomokazu Tanaka,
   Femtochemistry Ⅳ, 18 - 22 July 1999, Leuven, Belgium.

5. "Dynamic Studies on Femtosecond Laser Ablation of Cu-Phthalocyanine films,"
   Yoichiroh Hosokawa, Masaki Yashiro, Tsuyoshi Asahi, Hiroshi Fukumura, Hiroshi Masuhara,
   The 8th JST International Symposia, 3 - 4 March 2000, Nara, Japan.

謝辞

本研究は大阪大学大学院工学研究科応用物理学専攻において、行われたものである。本研究の遂行ならび本論文の作成にあたり、終始暖かく御指導と御鞭撻を賜りました大阪大学大学院工学研究科教授　増原　宏　先生に、心よりお礼申し上げます。

本学大学院工学研究科教授　高井　義造　先生、同助教授　中村　収　先生、本学産業科学研究所教授　豊田　順一　先生、同講師　柏原　昭博　先生には、本論文の作成にあたり貴重な御教示を頂きましたことを、ここに深く感謝申し上げます。

本学大学院工学研究科助教授　朝日　剛　先生には、本研究遂行ならび本論文の作成にあたり丁寧な御指導と御助言と御討論を賜りましたことを、ここに謹んでお礼申し上げます。

東北大学大学院理学研究科教授(元、本学大学院工学研究科助教授)　福村　裕史　先生には、本研究遂行にあたり御検討と御討論を賜りましたことを、ここに深く感謝いたします。

北海道大学電子科学研究所教授(元、本学大学院工学研究科助教授)　笹木　敬司　先生には、研究生活において貴重な御助言と御指導を賜りましたことを、ここに深く感謝いたします。

(株)日立製作所　今西　泰雄　氏には、銅フタロシアニン超薄膜を作成いただき、また研究遂行にあたり御意見と御協力を頂いたことを、ここに深く感謝いたします。

本学大学院工学研究科教授　城田　靖彦　先生には、**m-MTDATA**を提供いただき、また研究遂行にあたり御意見と御協力を頂いたことを、ここに深く感謝いたします。

(株)大日本インキ化学工業 船倉　省二　氏には、銅フタロシアニン微結晶粉末を提供いただきましたことを、ここに深く感謝いたします。

(株)三井東圧　百武　宏之　氏には、サビニルブルー粉末を提供いただきましたことを、ここに深く感謝いたします。

本研究遂行にあたり御指導と御検討をしていただき、また学位取得にあたる目標とさせていただきました渡辺　一也　様に、ここに深くお礼申し上げます。

共同研究者として共に実験を行い非常に多くの御協力をいただきました矢代　正樹氏、田中　智一　氏、内山　順也　氏に、ここに深くお礼申し上げます。

良き先輩として様々な御助言と御協力を賜りました古谷　浩志　様、堀田　純一　様、畑中　耕治　様、吉川　裕之　様に、ここに深く感謝いたします。

研究のみならず、日々の研究生活において大変お世話になりました同期生である古部　昭広　氏、藤原　英樹　氏、細田　昌宏　氏をはじめ、研究室の皆様に、ここに深く感謝いたします。

事務手続きのみならず、日々の研究生活においていろいろと御助力いただきました研究室秘書　笹部　昌子　様、阿井　千賀子　様には、ここに深くお礼申し上げます。

終始暖かく見守ってくれた家族に深く感謝いたします。