
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、形態変化が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。

1. 序論

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い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準位で扱おうと、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、

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

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、

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

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 $\sigma_1 S(x) \ll 1$ が満たされ、

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

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時(1-4)式より、 $\sigma_1 S(x) \gg 1$ 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。このよう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、 $\tau_{IVR} < 1$ 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、

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

となる。この時も励起光強度が低い ($\sigma_1 S(x) \ll 1$) 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、 $\sigma_1 S(x) \gg 1$ 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

1. 序論

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

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

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、

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

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、

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

を満たす領域で起こると考えられる。

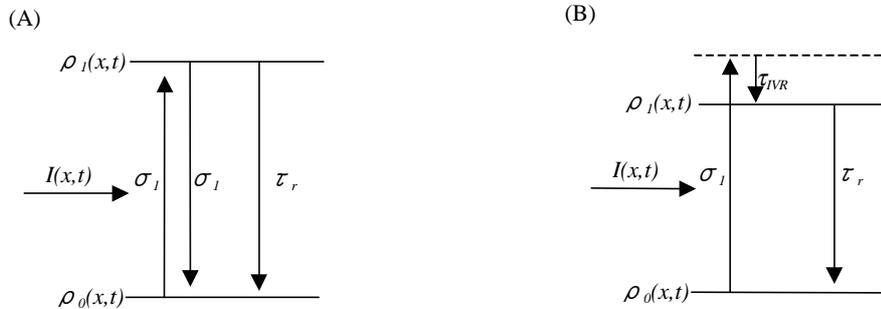


図 1 - 1 1 光吸収と光励起エネルギー緩和の概念図。

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、

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

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、

$$s(x) = S_0 \sigma_1 \rho_m \exp(-\sigma_1 \rho_m x) \quad (1-11)$$

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、

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

誘導放出が無視できるとき、

1. 序論

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

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。

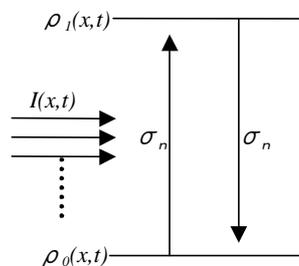


図1-2 同時多光子吸収と光励起エネルギー緩和の概念図。

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、 $\tau_{IVR} < 1$ 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]。

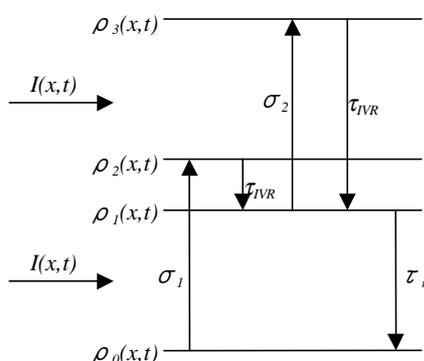


図 1-3 逐次多光子吸収と光励起エネルギー緩和の概念図。

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、

$$l \ll \sqrt{D_e \tau_r} \quad (1-14)$$

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、

$$l \ll \sqrt{D_h \tau_A} \quad (1-15)$$

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、

$$l \ll \sqrt{D_h \tau_L} \quad (1-16)$$

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。この系におけるアブレーションが起こる条件では、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]。現在の計算機的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、

$$L = \frac{1}{2} \sum_i m_i \left(\frac{dr_i}{dt} \right)^2 - \sum_{ij} U_r + \frac{1}{2} \sum_i M_i \left(\frac{dR_i}{dt} \right)^2 - \sum_i U_R \quad (1-17)$$

で示される力が働くことと仮定した。 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。

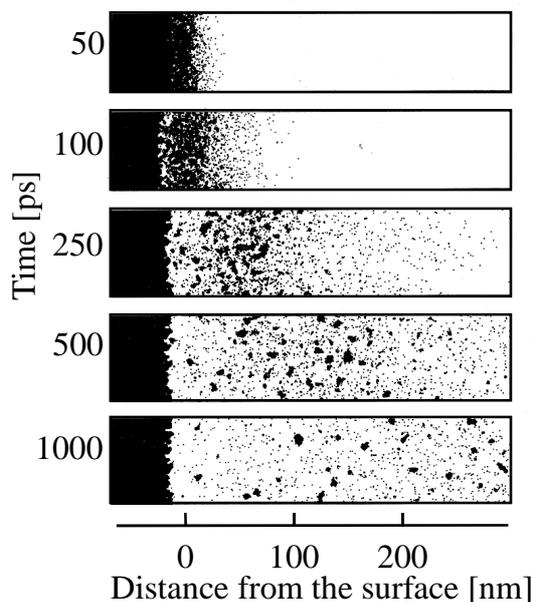


図 1-4 有機分子固体のピコ秒レーザーアブレーションのシミュレーション。文献 [40]。

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。

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。

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、分子集団である有機分子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 $1 \mu\text{m}$ 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。

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、レーザーアブレーションに関する研究の現状をもとにその動的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、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の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. Sutcliffe, 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).