

---

## 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について調べた。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ルス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

## 2. 実験

ザーパルスを得た。チャープパルス増幅では、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<sup>3+</sup>: 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( $\beta$ -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。

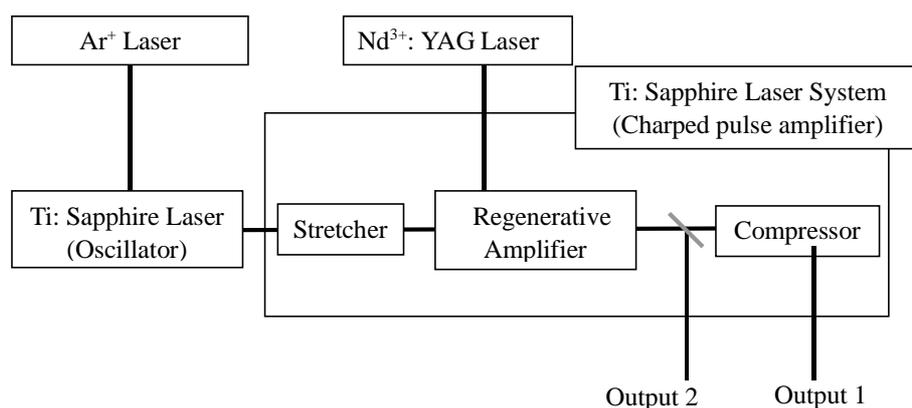


図2-1 高出力チタンサファイアレーザーシステムの構成図。

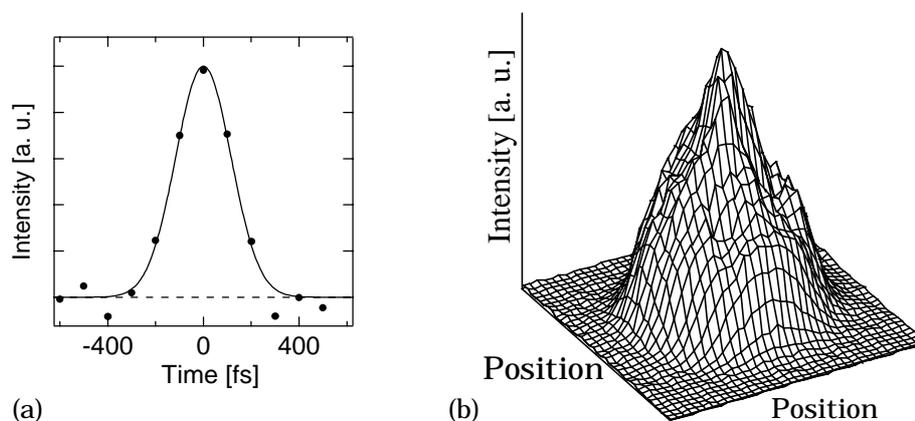


図 2-2 フェムト秒レーザーの自己相関波形(a)と空間形状プロファイル(b)。自己相関波形の半値幅は 210 fs。

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 $\sim 20$  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。

## 2. 実験

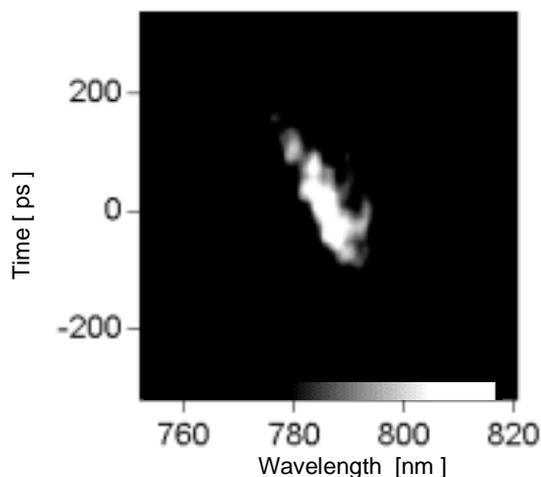


図 2-3 再生増幅後の出力パルスのストリークカメラによるイメージ。

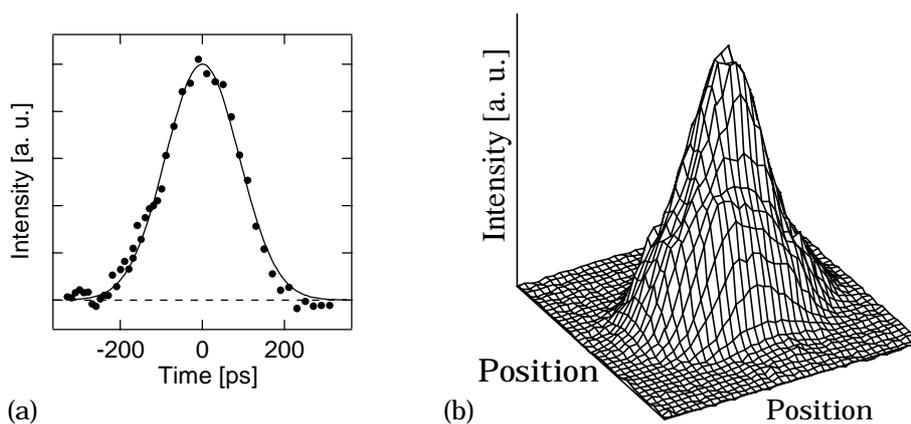


図 2-4 ピコ秒レーザーの時間波形(a)と空間形状プロファイル(b)。パルスの半値幅は 220 ps。

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場合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。

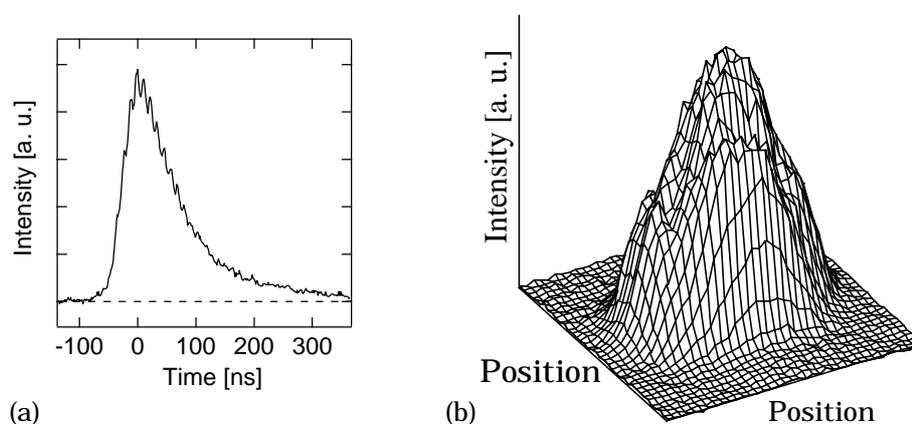


図 2-5 ナノ秒レーザーの時間波形(a)と空間形状プロファイル(b)。パルスの半値幅は 100 ns。

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。そのために、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た。時間分解顕微透過像測定以外の実験では、励起光を焦点距離 200 mm のレンズにより約 500  $\mu\text{m}$  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、 $\lambda/2$  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) の平均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  $\text{H}_2\text{O}$  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

## 2. 実験

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。

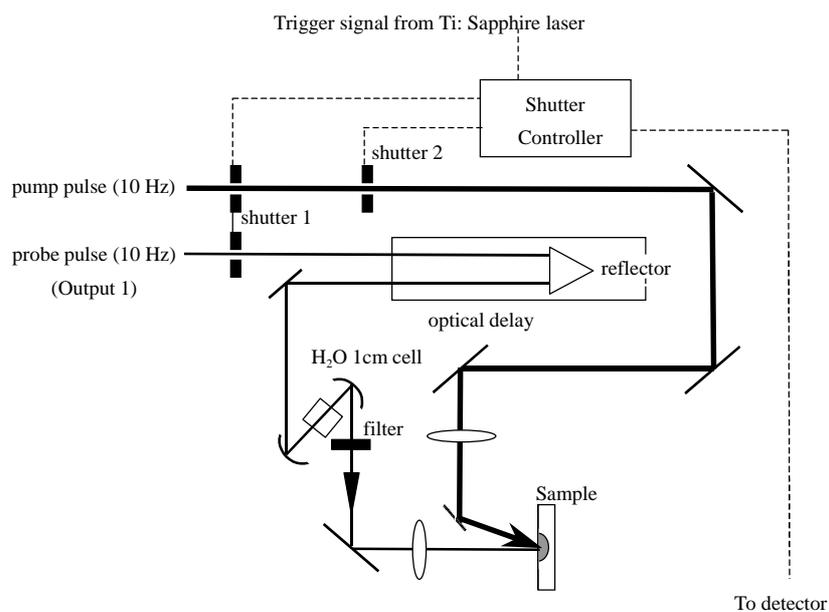


図 2-6 フェムト秒白色光を検出光とした時間分解測定システムの構成図。

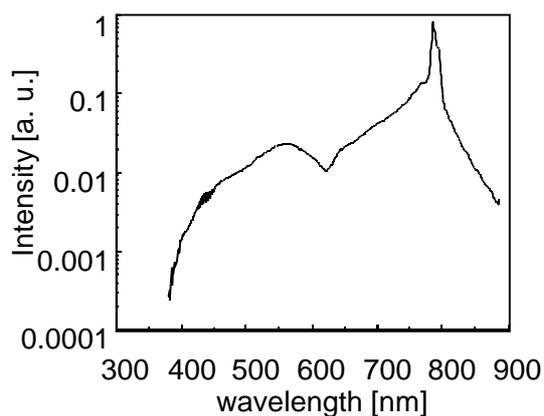


図 2-7 フェムト秒白色光のスペクトル。

## 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

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

を求めた。

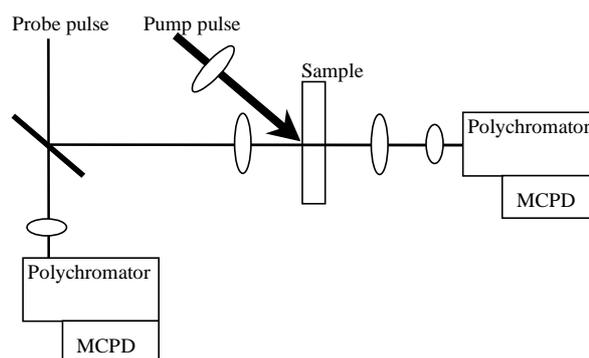


図2-8 透過型可視・紫外吸収スペクトル測定の光学系。

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、

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

で表すことができる。 $\sigma_g$  と  $\sigma_{ex}^n$  が基底状態の分子と状態  $n$  にある分子の吸収断面積、 $\rho_0$  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、

$$\Delta A(t) = \sum_n \epsilon_{ex}^n \int_0^d \rho_{ex}^n(x,t) dx - \epsilon_g \sum_n \int_0^d \rho_{ex}^n(x,t) dx \quad (2-3)$$

と書き換えられる。 $\epsilon_g$  と  $\epsilon_{ex}^n$  は基底状態分子と状態  $n$  に励起された分子のモル吸光係数である。

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。 $\epsilon_g$  と  $\epsilon_{ex}^n$  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。反射型の可視・紫外吸収スペクトル測定により、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  $4^\circ$  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、

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

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、

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

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。

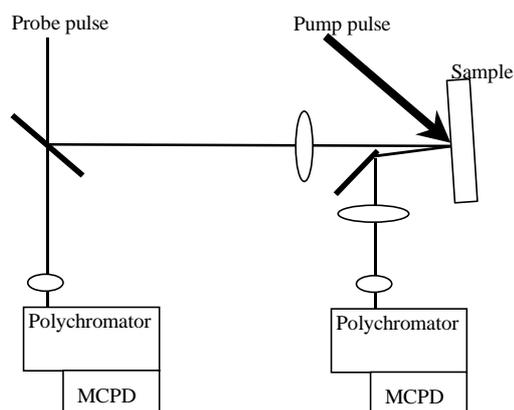


図 2-9 反射型可視・紫外吸収スペクトル測定的光学系。

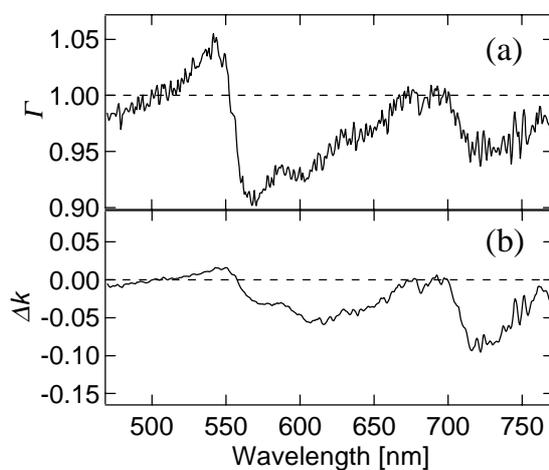


図 2-10 励起 5ns 後の銅フタロシアニン圧縮成型板の過渡正反射率比スペクトル (a)と Kramers-Kronig 解析の結果得られた過渡吸収係数差スペクトル(b)。

### 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を使うため、その時間分解能で物質飛散過程を測定でき

## 2. 実験

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。

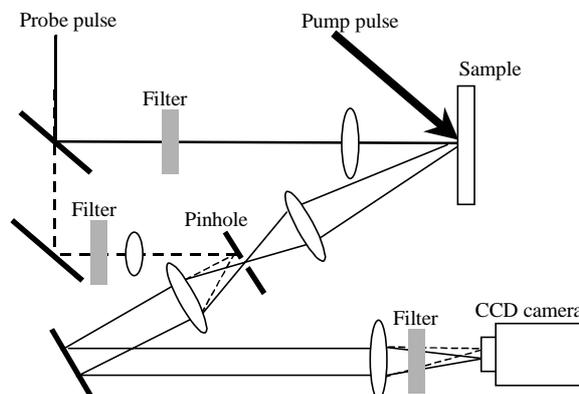


図 2-1-1 時間分解表面光散乱画像観察の光学系。

試料からの光散乱を定量的に評価するために、

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

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の検出画素に対して個別に行った。

図 2-1-2 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 2-1-2 (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 2-1-2 (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 2-1-2 (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 2-1-2 (c) の三次元グラフである。 $I(t)$  の増加している部分が、図 2-1-2 (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。

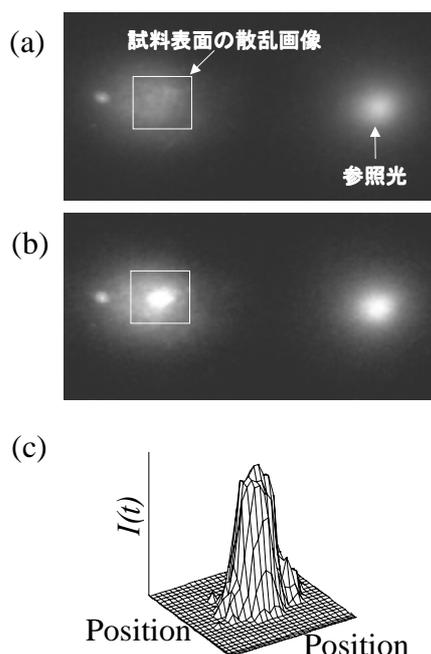


図 2-12 銅フタロシアニン微結晶薄膜の時間分解表面光散乱画像。(a) 励起していない時の表面光散乱画像。(b) 励起 6 ns 後の表面光散乱画像。(c) 励起光照射部((a)と(b)の白枠中)の散乱光強度の相対変化  $I(t)$  の 3 次元グラフ。

#### 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  $45^\circ$  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  $100 \mu\text{m}$  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  $10 \mu\text{m}$  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。

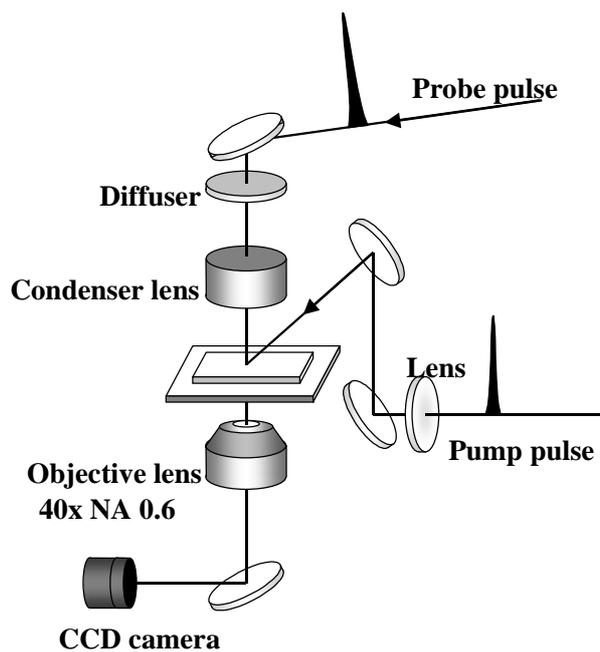


図 2-13 時間分解顕微透過像観察の光学系。

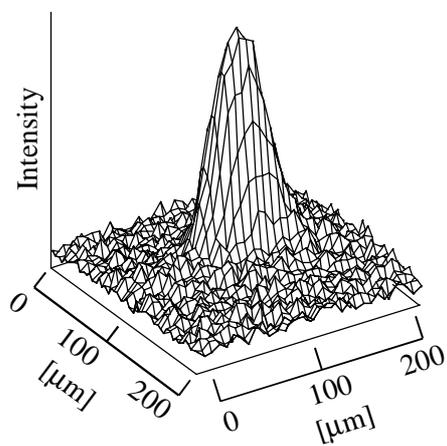


図 2-14 顕微鏡に集光された励起光の空間形状。

### 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。倍率 10 倍で NA 0.4 の対物レンズを用いた。

さらに、試料のエッチングされた深さ(エッチ深さ)を触針型の表面形状測定器(Sloan, Dektak III)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<sup>®</sup> 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  $\mu\text{m}$  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  $\mu\text{l}$  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プン(SIMADZU, CTO-10AS)により、カラムの温度を 40  $^{\circ}\text{C}$  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。

## 2. 実験

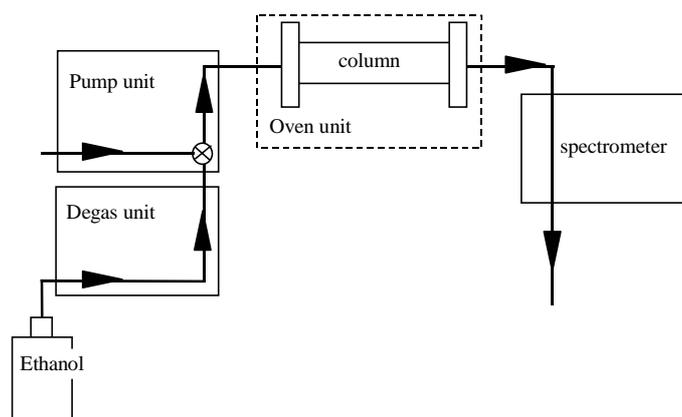


図 2-15 高速液体クロマトグラフィのシステム構成図。

### 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、 $\beta$ 型銅フタロシアニン微結晶粉末を $6.0\sim 6.4\times 10^4$  Kg/cm<sup>2</sup>で10分間加圧することで作成した。 $\beta$ 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。 $\beta$ 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キ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 $-50$  °C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の上に横たわり、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、 $\alpha$ 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 $\alpha$ 型銅フタロシアニン微結晶の集合であった。 $\alpha$ 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]。

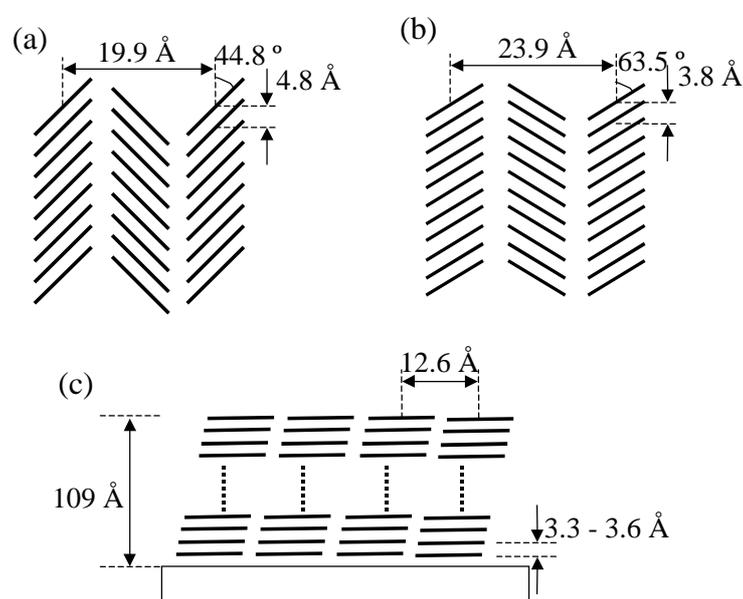


図 2-16 銅フタロシアニン固体の分子配列。(a) $\beta$ 型結晶。(b) $\alpha$ 型結晶。(c)銅フタロシアニン超薄膜。

### 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( $3.0 \times 10^{-3}$  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

## 2. 実験

---

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 $\pi$ 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 °C 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  $\mu\text{m}$  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  $\mu\text{m}$  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 $\pi$ 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( $3.0 \times 10^{-3}$  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 °C 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  $\mu\text{m}$  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 $\mu\text{m}$  の領域におけ

る凹凸は 10 nm 以下であった。

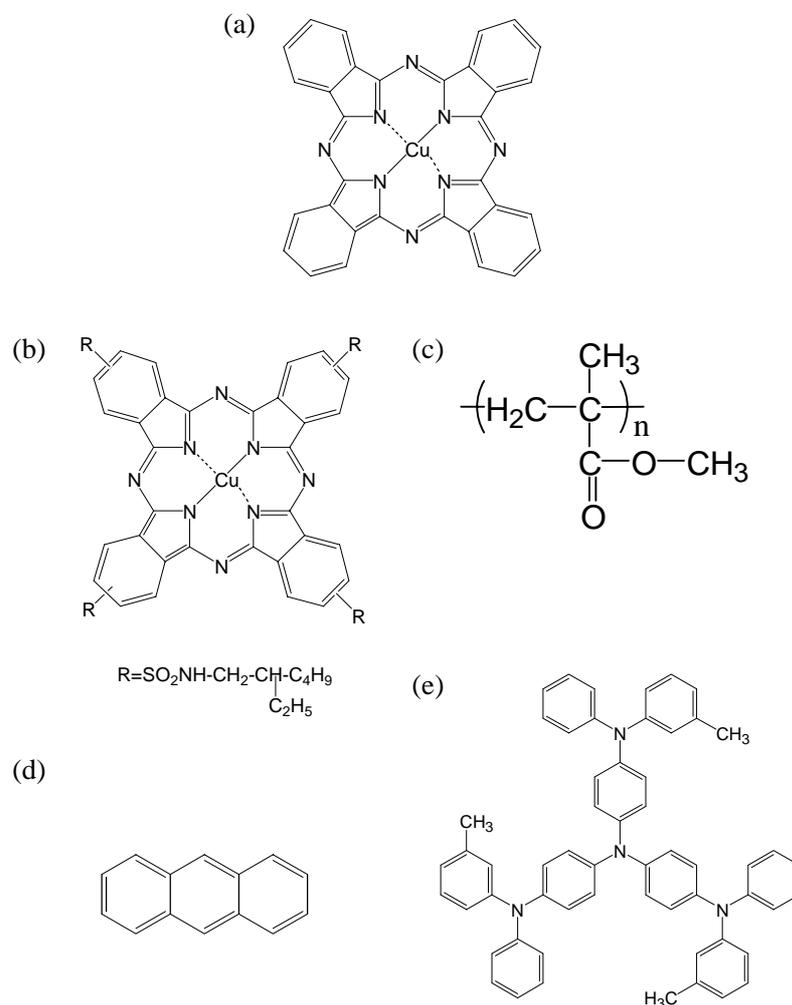


図 2-17 試料の化学構造。(a) 銅フタロシアニン。(b) サビニルブルー。(c) PMMA (poly (methyl methacrylate))。 (d) アントラセン。(e) m-MTDATA (4,4',4''-tris(3-methylphenyl)-phenylamino)triphenylamine)。

## 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).

## 2. 実験

---

- [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).