

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 以上ではほぼ膜厚に達した。

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。

4. 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

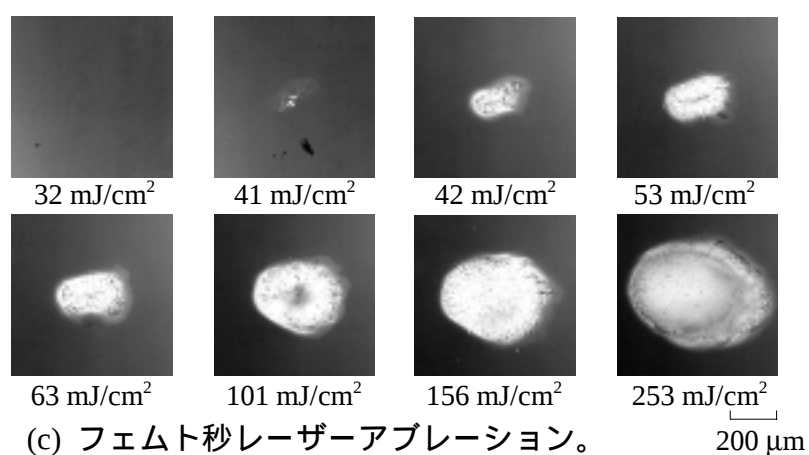
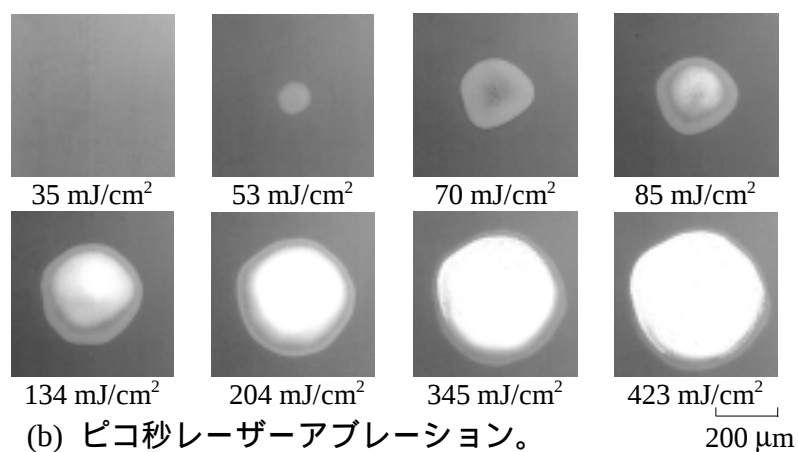
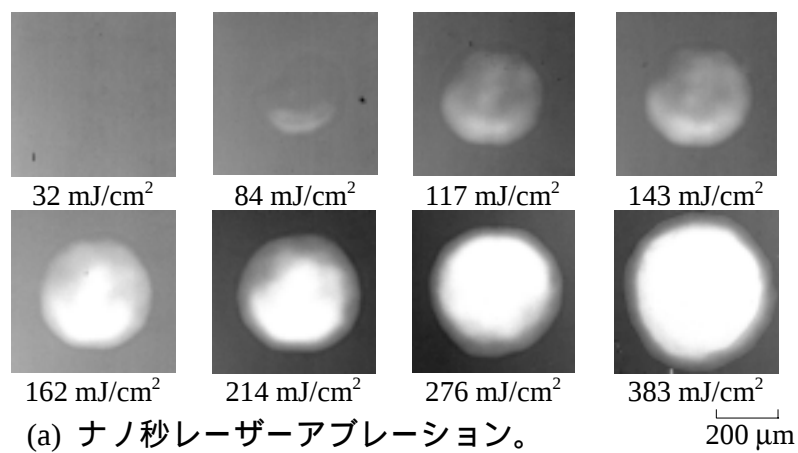
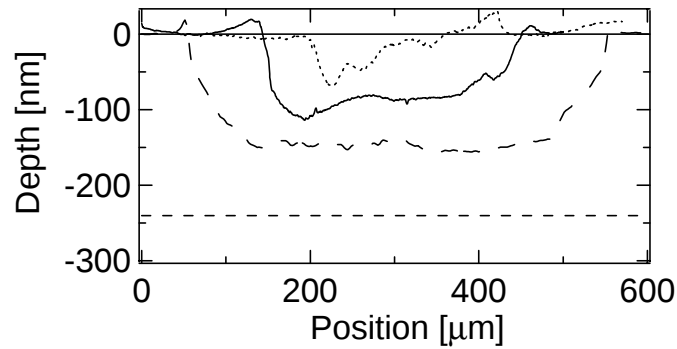
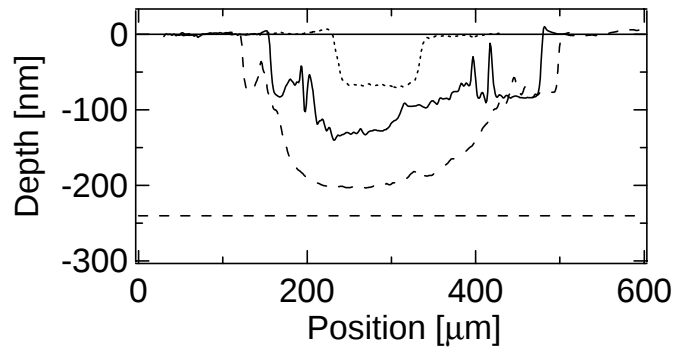


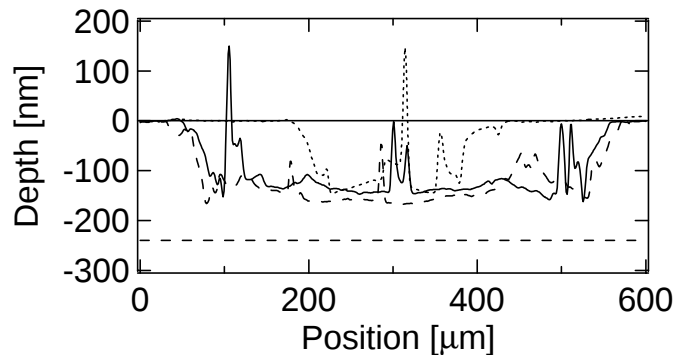
図 4 - 1 銅フタロシアニン微結晶薄膜の顕微写真。透過型の光学顕微鏡による明視野像。



(a) ナノ秒レーザーアブレーション。励起波長は 780 nm。励起パルス 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/cm²、117 mJ/cm²、276 mJ/cm²。膜厚は 240 nm。

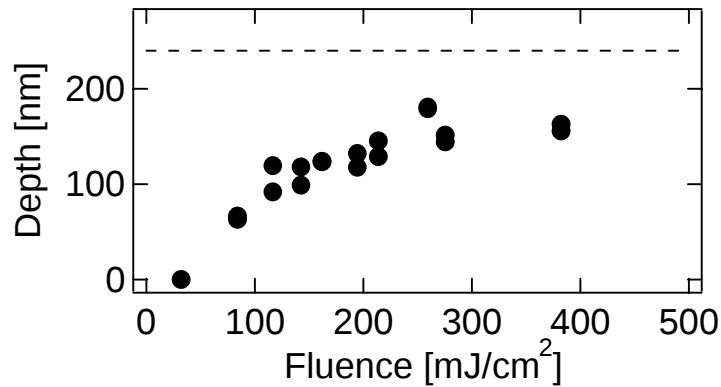


(b) ピコ秒レーザーアブレーション。励起波長は 780 nm。励起パルス の時間幅は 250 ps。点線、実線、破線の励起光強度はそれぞれ 53 mJ/cm²、134 mJ/cm²、204 mJ/cm²。膜厚は 240 nm。

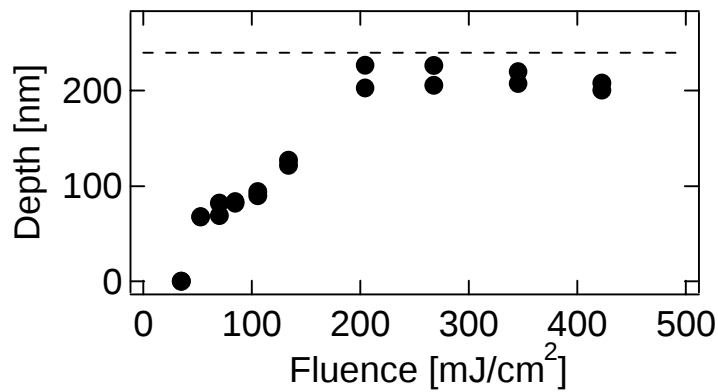


(c) フェムト秒レーザーアブレーション。励起波長は 780 nm。励起パルス の時間幅は 150 fs。点線、実線、破線の励起光強度はそれぞれ 53 mJ/cm²、194 mJ/cm²、253 mJ/cm²。膜厚は 240 nm。

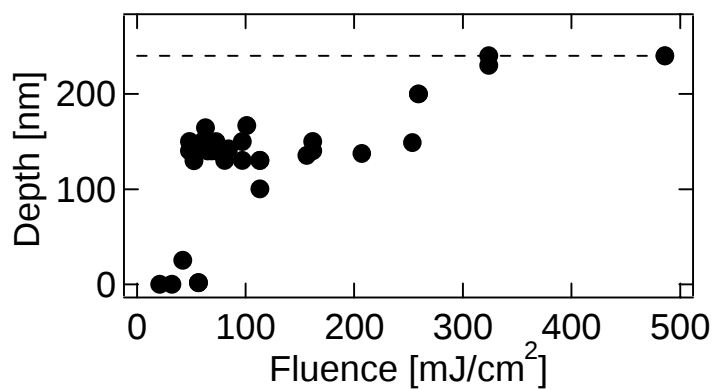
図 4-2 銅フタロシアニン微結晶薄膜のエッチプロファイル。



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



(b) ピコ秒レーザーアブレーション。励起波長は 780 nm。励起パルスの時間幅は 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。励起パルスの時間幅は 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。

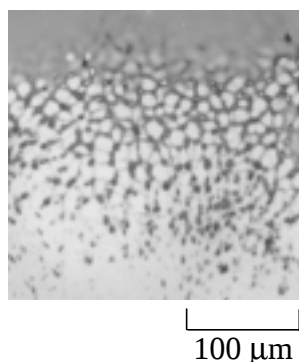


図 4-4 銅フタロシアニン微結晶薄膜の顕微写真。透過型の光学顕微鏡による明視野像。励起波長は 780 nm。励起パルスの時間幅は 150 fs。励起光強度は 194 mJ/cm²。

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/cm² あった。エッチングされる面積は励起強度の増加とともに広がった。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/cm² であった。アブレーションしきい値から励起光強度 160 mJ/cm² 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/cm² 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/cm² 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 $10 \mu\text{m}$ 間隔の細かな亀裂が観察された。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。

4. 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

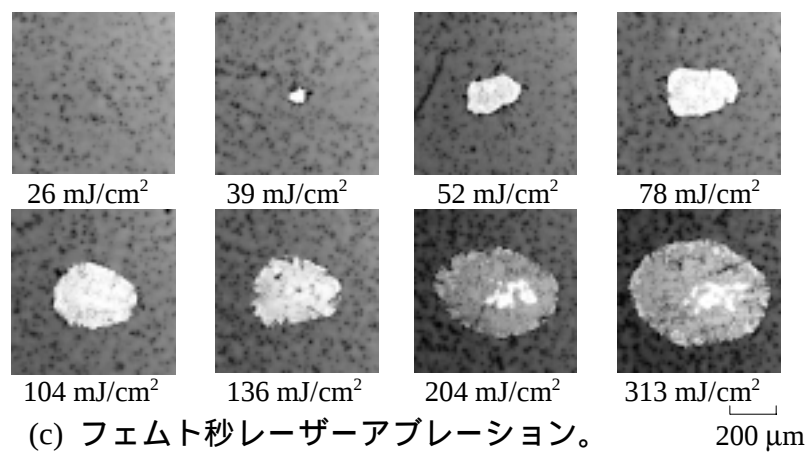
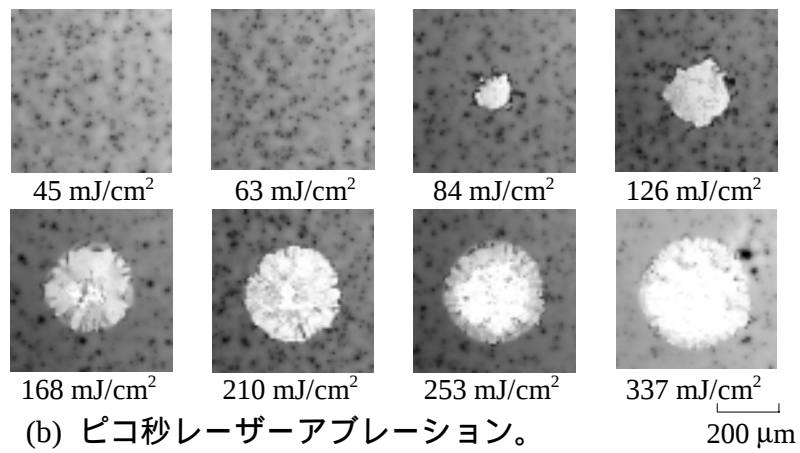
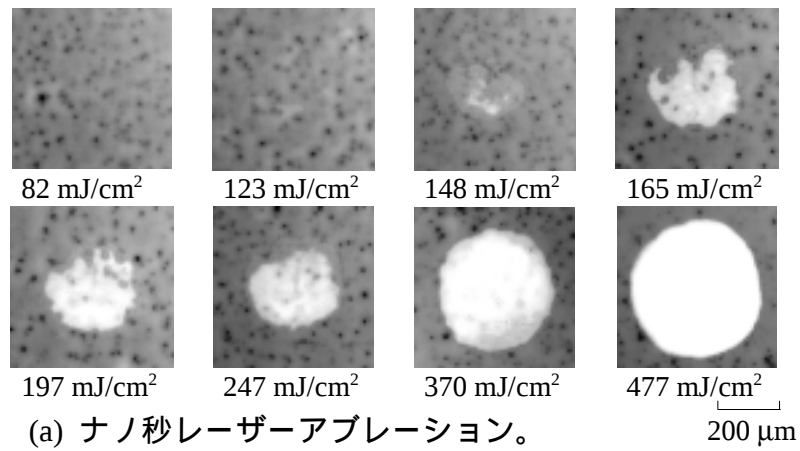
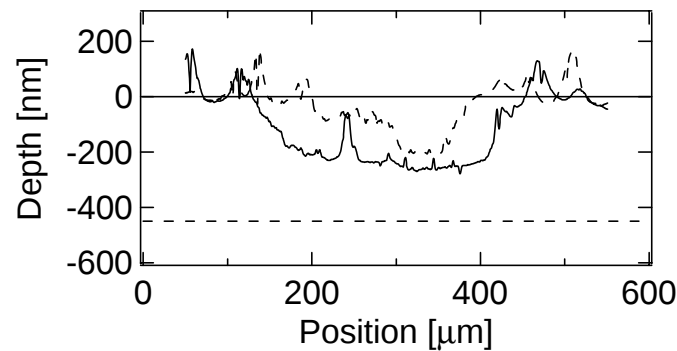
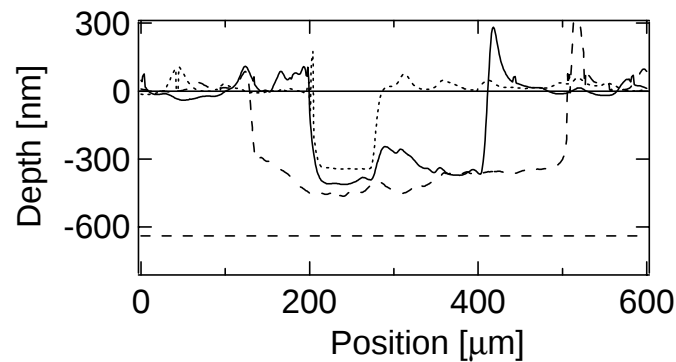


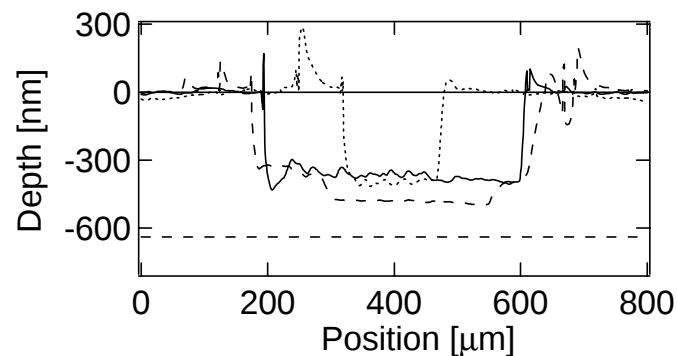
図4 - 5 サビニルブルー薄膜の顕微写真。透過型の光学顕微鏡による明視野像。



(a) ナノ秒レーザーアブレーション。励起波長は 780 nm。励起パルス 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/cm² と 247 mJ/cm²。膜厚は 450 nm。

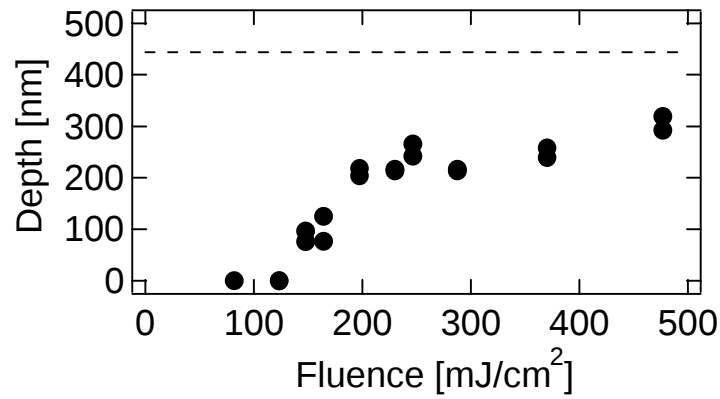


(b) ピコ秒レーザーアブレーション。励起波長は 780 nm。励起パルス の時間幅は 250 ps。点線、実線、破線の励起光強度はそれぞれ 106 mJ/cm²、148 mJ/cm²、329 mJ/cm²。膜厚は 640 nm。

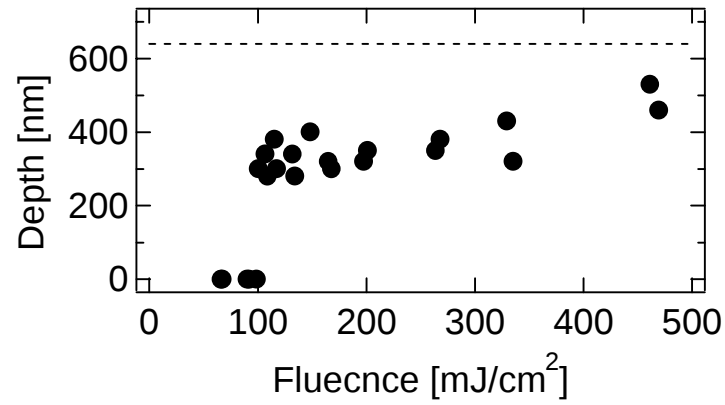


(c) フェムト秒レーザーアブレーション。励起波長は 780 nm。励起パルス の時間幅は 150 fs。点線、実線、破線の励起光強度はそれぞれ 71 mJ/cm²、109 mJ/cm²、273 mJ/cm²。膜厚は 640 nm。

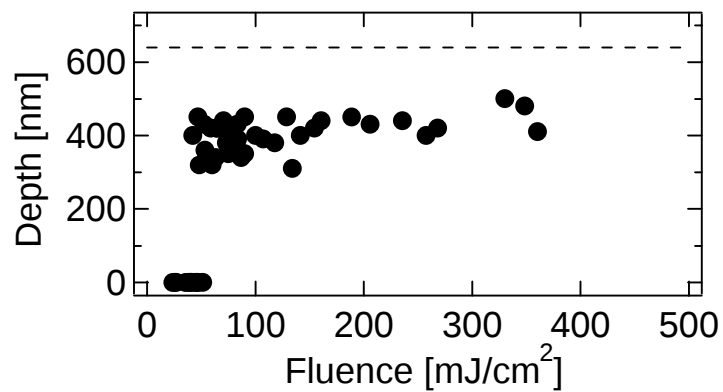
図 4-6 サビニルブルー薄膜のエッチプロファイル。



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



(b) ピコ秒レーザーアブレーション。励起波長は 780 nm。励起パルスの時間幅は 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。励起パルスの時間幅は 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。

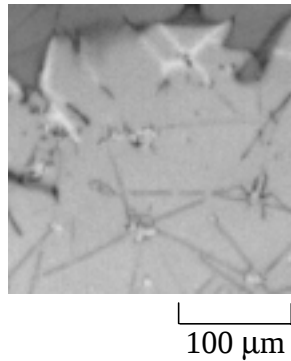


図 4－8． サビニルブルー薄膜の顕微写真。透過型の光学顕微鏡による明視野像。励起波長は 780 nm。励起パルス時間幅は 150 fs。励起光強度は 136 mJ/cm^2 。

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 $10 \mu\text{m}$ の間隔の亀裂が発生する。

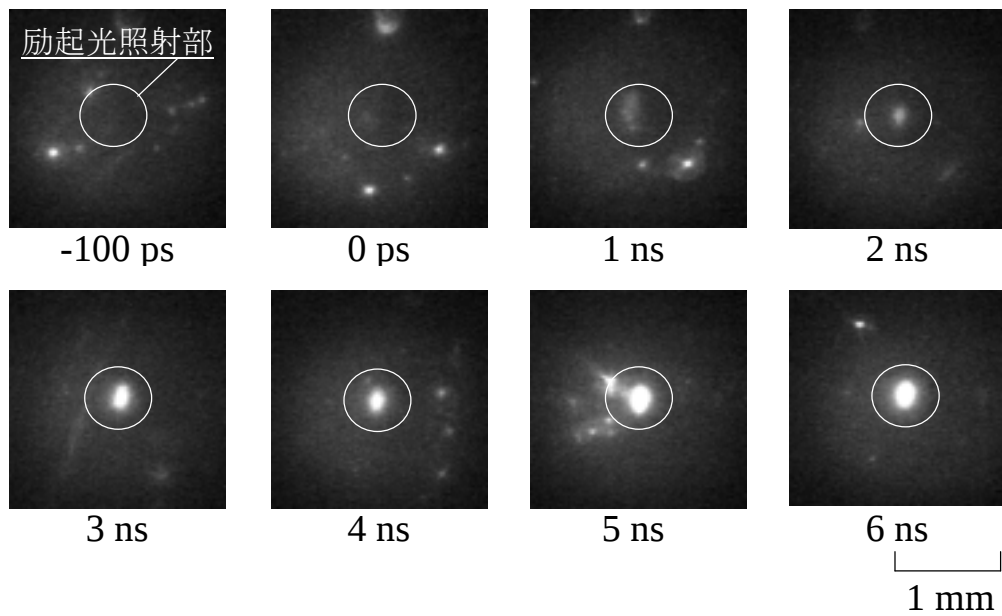
4-2 表面形態変化と物質飛散の過程

4-2-1 銅フタロシアニン微結晶薄膜

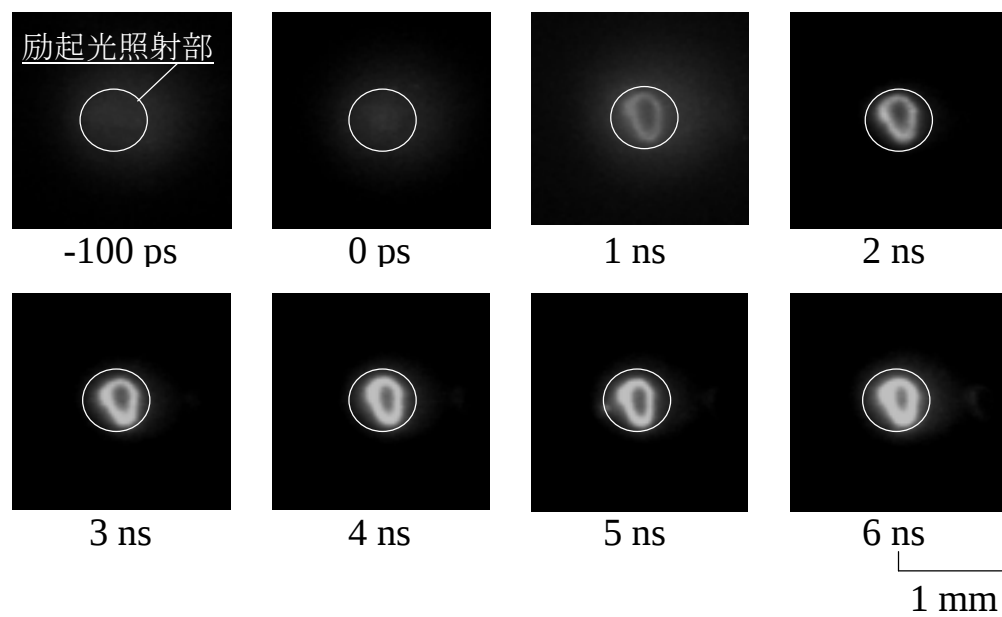
フェムト秒レーザー(780 nm , 150 fs)による時間分解光散乱画像を図4-9に示す。検出光として波長 450 nm から 650 nm のフェムト秒白色光を用いた。膜厚は 250 nm である。励起後約 1 ns 以降の時間に、励起光照射部に散乱光強度の増加が観察された。励起光強度 223 mJ/cm^2 の時には、励起光照射部分の中心の散乱光強度がその周囲より低くなるドーナツ状の散乱光強度の増加が観察された。

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。

4. 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



(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、

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

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、

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

が成り立つとすると、

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

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、

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

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。

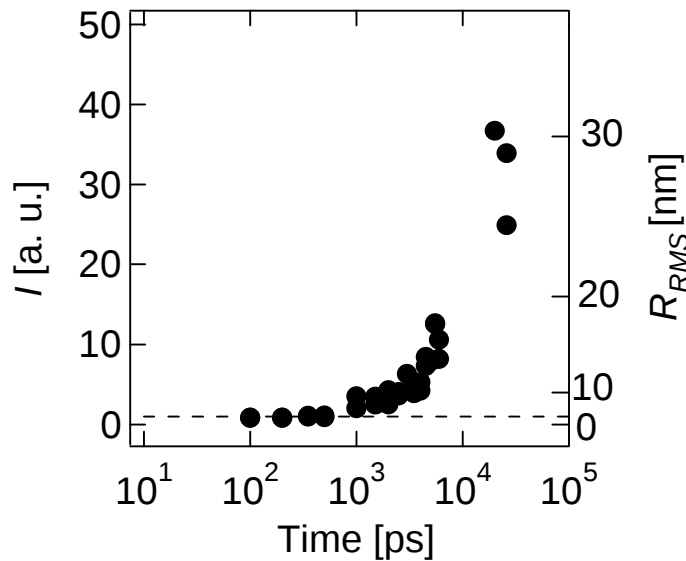


図4-10 銅フタロシアニン微結晶薄膜のフェムト秒レーザーアブレーションにおける散乱光強度の相対変化 I と二乗平均平方根荒さ R_{rms} の時間変化。励起波長は 780 nm。励起パルスの時間幅は 150 fs。励起光強度は 62 mJ/cm²。

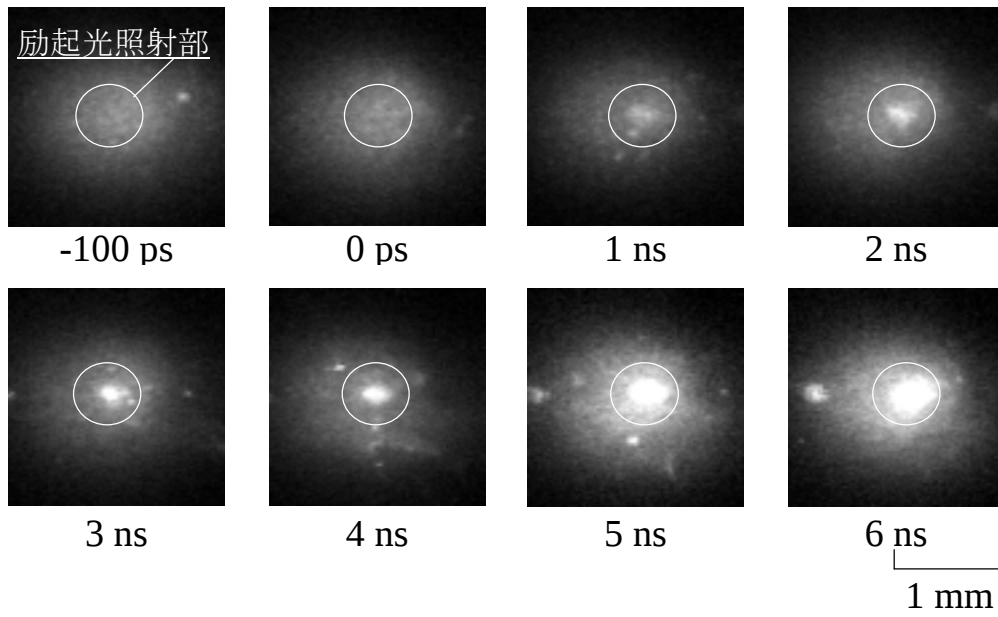
図4-10に、励起光照射部の散乱光強度の相対変化 I と二乗平均平方根荒さ R_{rms} の時間変化を示す。励起後 1 ns から薄膜表面は荒れ始める。励起後 40 ns に R_{rms} は約 30 nm になり、エッチ深さと同程度になる。つまり、銅フタロシアニン微結晶薄膜のフェムト秒レーザーアブレーションにおいて、薄膜表面が隆起もしくは μm オーダーの破片として飛散するためには、実効的に励起後数 10 ns の時間がかかると考えられる。

4-2-2 銅フタロシアニン非晶質固体薄膜

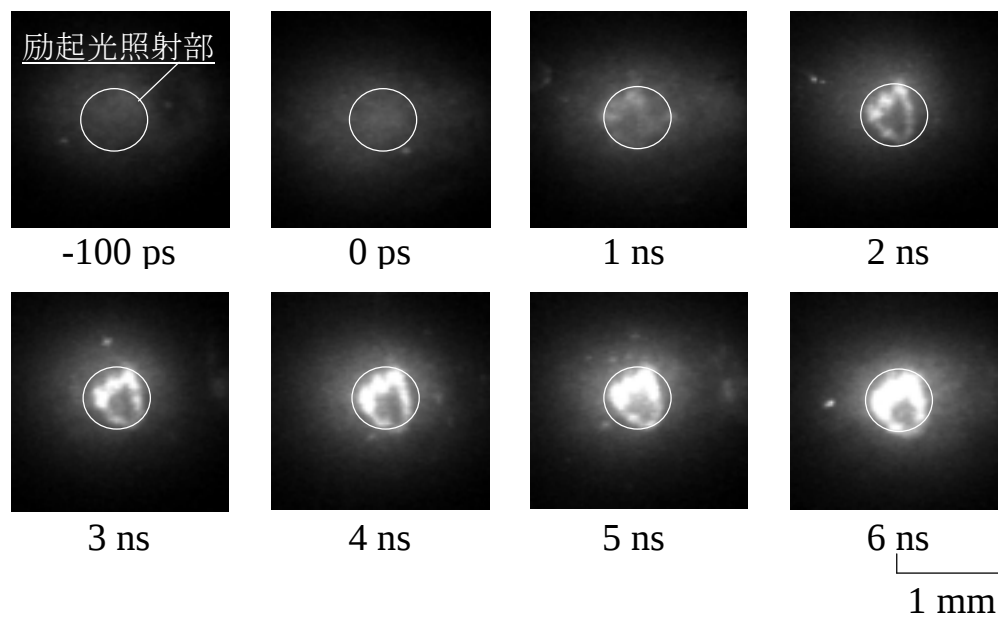
フェムト秒レーザー(780 nm, 150 fs)による時間分解光散乱画像を図4-11に示す。検出光として波長 450 nm から 650 nm のフェムト秒白色光を用いた。膜厚は 650 nm である。励起後 1 ns 以降の励起光照射部に散乱光強度の増加が観察された。また、励起光強度 140 mJ/cm² の時、励起光照射部分の中心の散乱光強度がその周囲より低くなるドーナツ状の散乱光強度の増加が観察された。散乱光強度の時間変化およびその励起光強度依存性は、銅フタロシアニン微結晶薄膜と同様の特徴を持ち、同様の議論が成り立つ。つまり、サビニルブルー薄膜のレーザーアブレーションにおいても、励起光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しすると考えられる。

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/cm² 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。

4. 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



(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 。

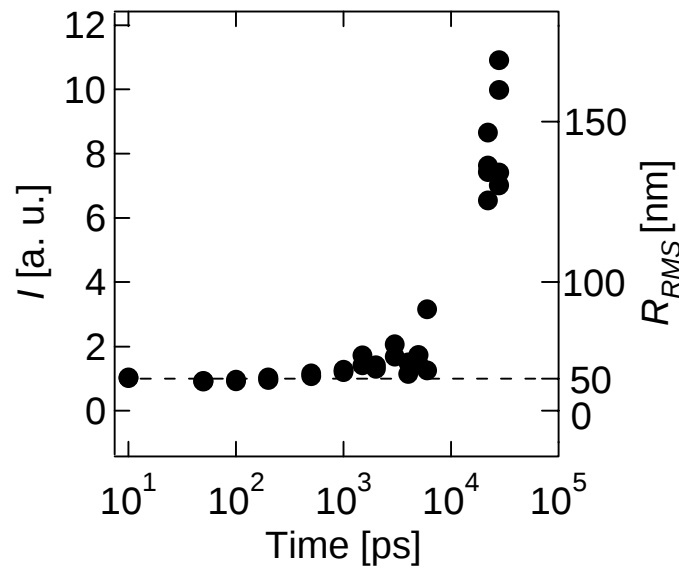


図 4-12 サビニルブルー薄膜のフェムト秒レーザーアブレーションにおける散乱光強度の相対変化 I と二乗平均平方根荒さ R_{rms} の時間変化。励起波長は 780 nm。励起パルスの時間幅は 150 fs。励起光強度は 85 mJ/cm²。

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-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/cm² 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 2×10^{-4} cm²/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され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)。

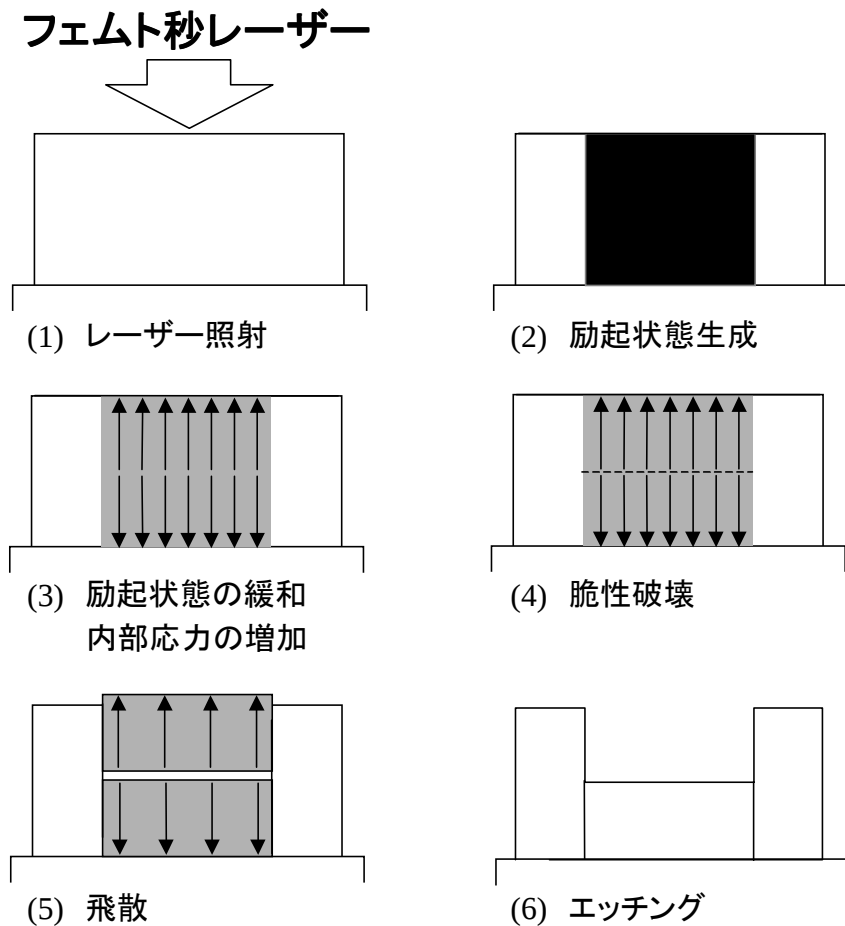


図4-13 急激な内部応力の増加にともなう脆性破壊に基づく薄膜の飛散モデル。

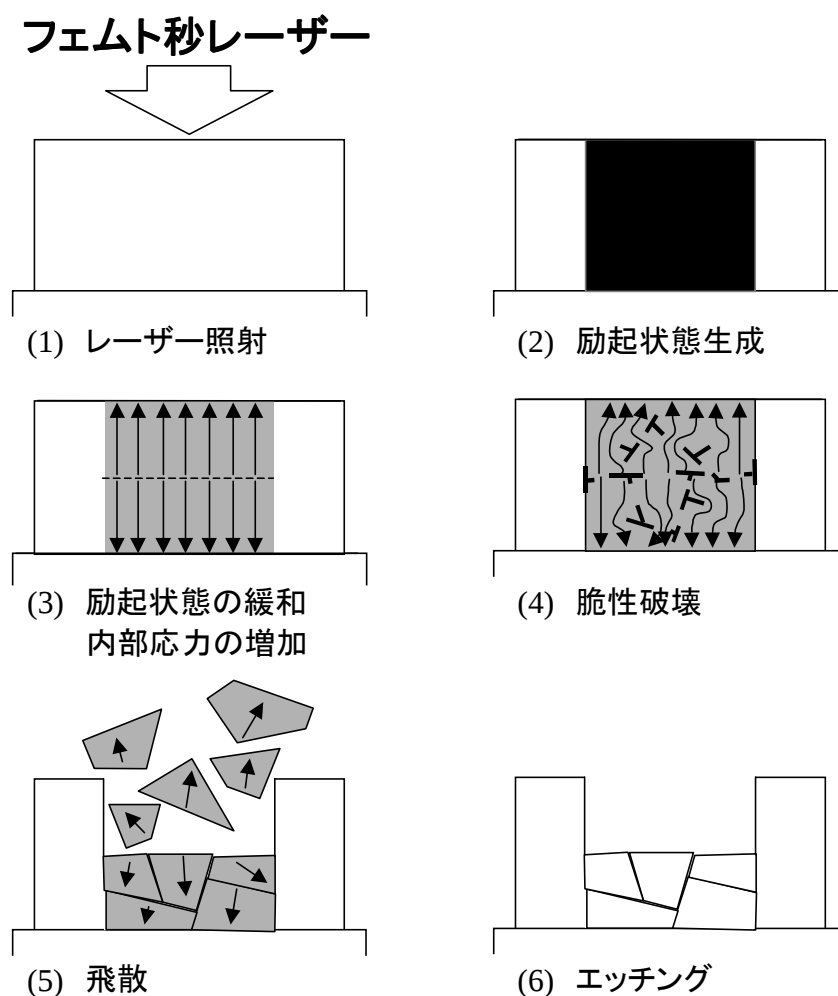


図 4-14 急激な内部応力の増加にともなう脆性破壊に基づく薄膜の飛散モデル。クラックがある場合。

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"の基本原則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法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・デル・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。

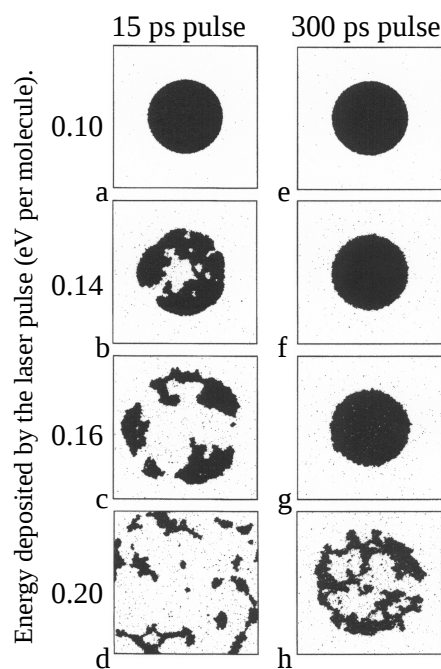


図 4-15 Breathing Sphere モデルに基づく分子動力学シミュレーション。15 ps (a-d) と 300 ps (e-h)の時間に激しい分子振動が始まる時の励起後 500 ps のスナップショット。文献 [13]

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方で吸収される光エネルギーの膜内の分布が一樣になると考えられた。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)に従う温度分布が出来ると考えられる。顕微写真観察とエッチデ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に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れると考えられる。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れると考えられる。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"が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、温度上昇に追従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ではなく、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まなうことを示唆する。

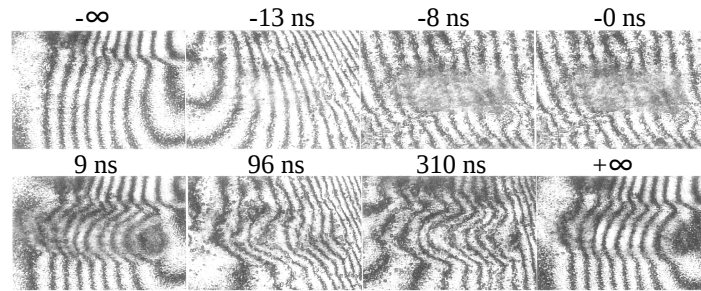


図4-16 サビニルブルー薄膜のナノ秒レーザーアブレーションにおける時間分解干渉画像。レーザーパルスの時間幅は 30 ns。励起光強度は 140 mJ/cm²。文献 [1]

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、体積変化をともし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).