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]。

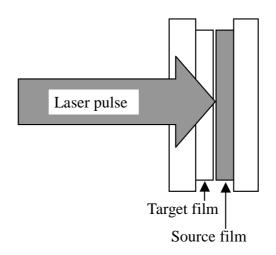


図5-1 レーザー転写の実験図。

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るソース膜の表面形状観察とレーザー転写の結果を併せて、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)の影響について考察し、脆性破壊による物質飛散モデルの正当性を示す。

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的性質を高速液体クロマトグラフィーを用いて調べ、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/cm² 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/cm² 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 μ m の幅を持つ縞状のパターンが観察された。励起光強度 167 mJ/cm² 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。

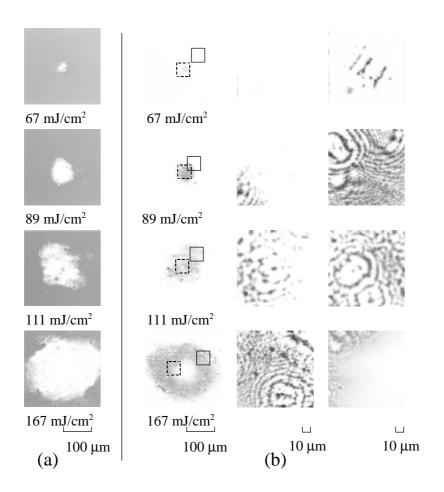


図5-2 銅フタロシアニン微結晶薄膜のフェムト秒レーザー転写後のソース膜とターゲット膜の顕微写真。透過型の光学顕微鏡による明視野像。励起波長は 780 nm。励起パルスの時間幅は 150 fs。(a)ソース膜。 (b)ターゲット膜。中央の写真は左側の写真の実線部の拡大図。右側の写真は左側の写真の破線部の拡大図。

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/cm² 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 μ m 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/cm² におけるターゲット膜の顕微写真に数 10 μ m 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。

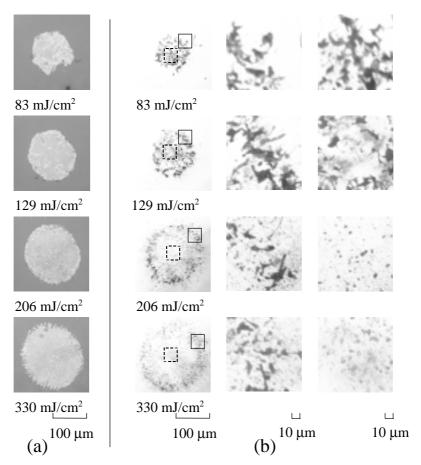


図5-3 サビニルブルー薄膜のフェムト秒レーザー転写後のソース膜とターゲット膜の顕微写真。透過型の光学顕微鏡による明視野像。励起波長は 780 nm。励起パルスの時間幅は 150 fs。(a)ソース膜。 (b)ターゲット膜。中央の写真は左側の写真の実線部の拡大図。右側の写真は左側の写真の破線部の拡大図。

5-2 飛散物質の形状

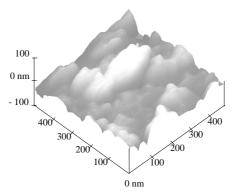
5-2-1 銅フタロシアニン微結晶薄膜

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/cm² 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/cm²の励起後 1 ns 以降に観察された(図4-9 (b))。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 -4)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。

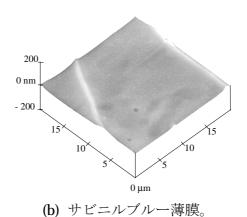


図5-4 銅フタロシアニン固体表面の原子間力顕微鏡像。

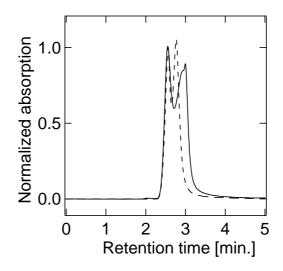
5-2-2 銅フタロシアニン非晶質固体薄膜

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。

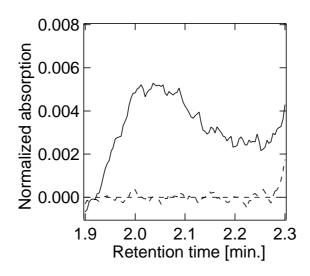
図 5-4 (b) にサビニルブルー薄膜表面の原子間力顕微鏡像を示す。薄膜表面には数 $10~\mu m$ の間隔で山脈状の盛り上がりが観察された。膜表面の数 $10~\mu m$ 平方の領域で膜表面の凹凸は 10~n m 程度であり、平らであった。これは、サビニルブルーが非晶質性であり n m オーダーで一様に凝集していることを示す。つまり、サビニルブルー薄膜には、数 $10~\mu m$ の間隔で存在する大きなクラックと分子オーダーで一様に存在する小さなクラックが先在すると考えられる。このクラックの様子は 50~n m 程度の間隔でクラックが先在する銅フタロシアニン微結晶薄膜と大きく異なる。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 4-1~3)。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 $10~\mu m$ 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 $10~\mu m$ 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 \mathbf{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/cm²。 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。

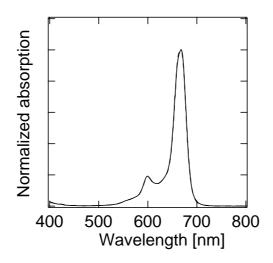


図5-6 高速液体クロマトグラフィーによって成分分離されたサビニルブルー粉末溶液の吸収スペクトル。実線と破線はそれぞれ保持時間が 2.54 分と 2.90 分の吸収スペクトル。実線と破線は完全に重なっている。

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/cm² 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。

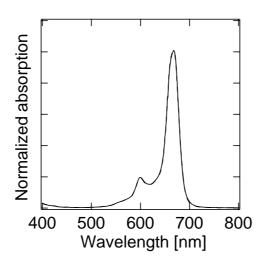


図5-7 高速液体クロマトグラフィーにより成分分離された飛散物の吸収スペクトル。励起波長は780 nm。励起パルスの時間幅は150 fs。励起光強度は350 mJ/cm²。 実線と点線はそれぞれ保持時間が2.54 分と2.90 分の吸収スペクトル。実線と破線は完全に重なっている。

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 5μ m 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 μ 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。

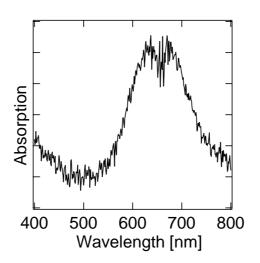


図5-8 高速液体クロマトグラフィーにより成分分離された飛散物の吸収スペクトル。保持時間 2.02 分の吸収スペクトル。励起波長は 780 nm。励起パルスの時間幅は 150 fs。励起光強度は 350 mJ/cm²。

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、分子オーダーの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).