

第6章

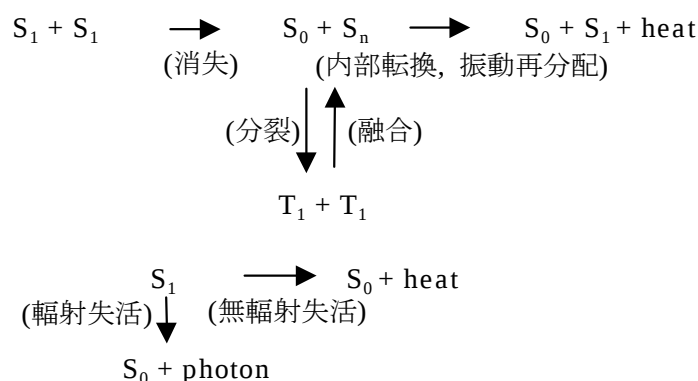
芳香族分子固体のフェムト秒レーザーアブレーション

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。代表的な芳香族分子固体であるアントラセン単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。この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ける物質飛散過程を調べることで、内部応力の増加に基づく脆性破壊によるアブレーションの特徴とその一般性を明確にすることができた。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]。一光子吸収のない励起波長で芳香族分子固体にフェムト秒レーザーアブレーションを誘起したときも、特別なエッチング現象が引き起こされる可能性がある。第2節では、m-MTDATA 薄膜のフェムト秒レーザーアブレーションの励起波長依存性について調べ、一光子吸収のない励起波長で芳香族分子固体にフェムト秒レーザーアブレーションを誘起したとき、脆性破壊のみでは説明できない特異なエッチング現象が起こることを示す。

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、 S_0 状態の振動励起状態、もしくは蛍光として緩和する。 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、390 nm の励起波長を用いたとき 2 光子吸収でイオン化が起こる可能である。しかし、励起 390 nm の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ま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にアブレーションを引き起こしたとき、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、その形態変化過程に関与すると予想される。以上のアントラセン結晶の光励起状態緩和過程に関する知見より、そのフェムト秒レーザーアブレーションによる飛散過程として、

- ・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、

が有力であると考えられる。

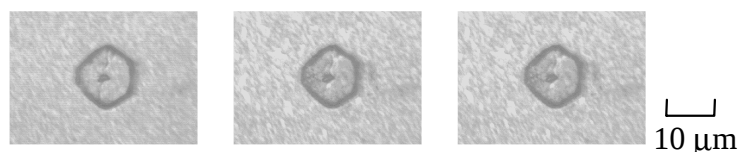
アントラセン結晶の飛散過程を理解するため、フェムト秒白色光を検出光(照明光)とした顕微透過像観察により、 μm 程度のアントラセン結晶の飛散の様子を時間分解観察した。アントラセン結晶は 400 nm 以下の波長に強い吸収帯を持つので、フェムト秒レーザーの第二高調波(390 nm)により直接励起できる。

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後 50 ns の時間分解顕微透過像を図 6-1 に示す。

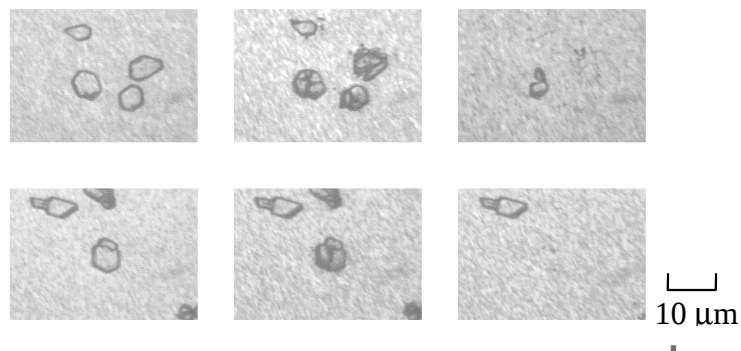
- (A) 顕著な変化が起こらない。
- (B) 励起数 10 ns 後に亀裂が生じ飛散する。
- (C) 励起数 10 ns 後に細かな微結晶が生成して飛散する。
- (D) 励起数 10 ns 後には微小変化しか起こらないが、アブレーション後に結晶の位置が移動する。

(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。

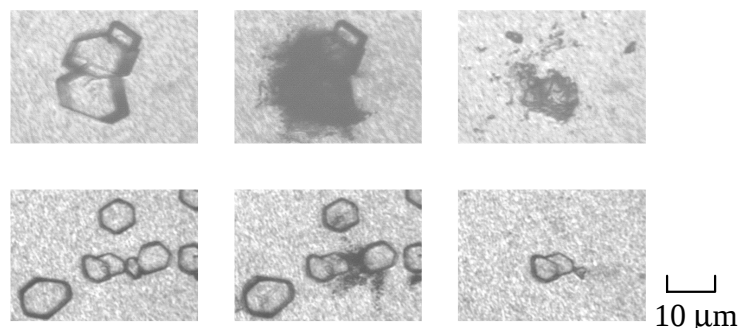
(B)では、アントラセン結晶の破壊の様子が明確に観察される。また、アブレーション後の顕微透過像から、亀裂の発生した結晶が消失したことは、結晶が破壊した後に飛散したことを示す。



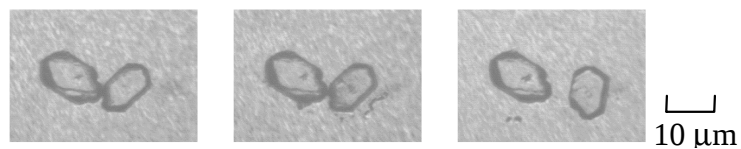
(a) 無変化のアントラセン結晶。



(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/cm²。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。

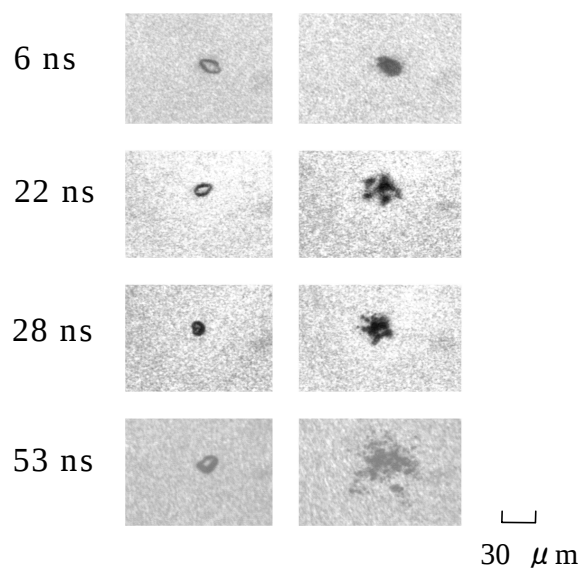


図6-2 アントラセン結晶の飛散の時間変化を示す時間分解顕微透過像。透過型の光学顕微鏡による明視野像。検出波長は 610 nm から 680 nm。励起波長は 390 nm。励起パルスの時間幅は 150 fs。励起光強度は 150 mJ/cm²。左側は励起光照射前の像。右側は励起光照射後の像。

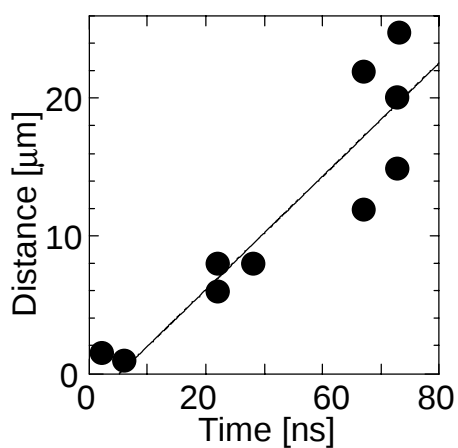


図6-3 アントラセン微粒子の飛散距離の時間変化。励起波長は 390 nm。励起パルスの時間幅は 150 fs。励起光強度は 150 mJ/cm²。

(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、このような結晶の移動は、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 $^{\circ}\text{C}$ 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 $^{\circ}\text{C}$ 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 $^{\circ}\text{C}$ 上昇すると考えられる。

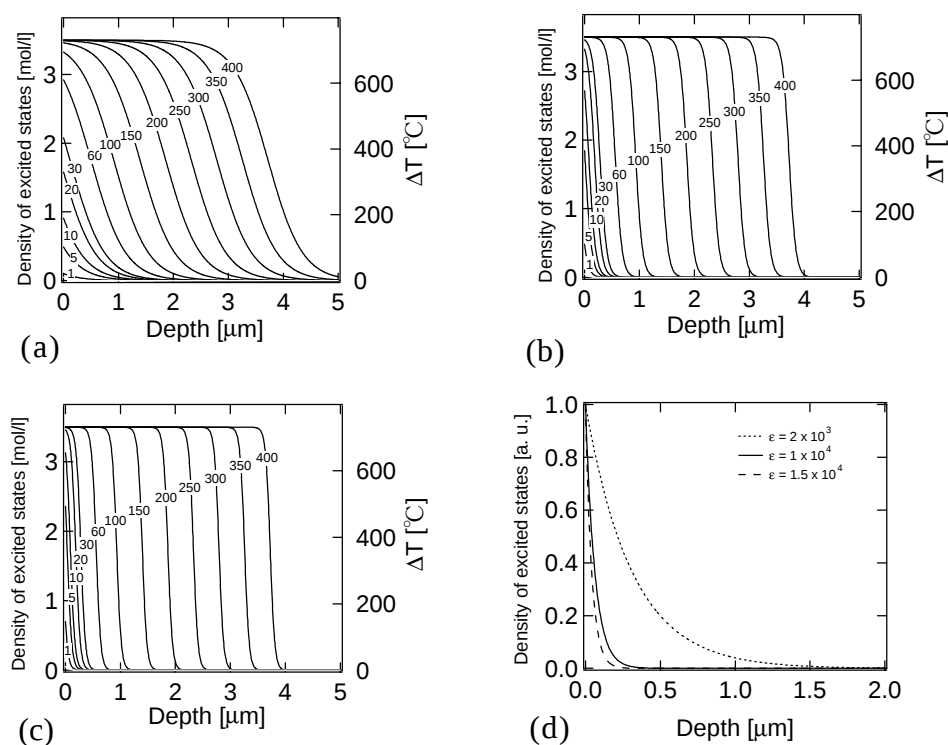


図 6 - 4 アントラセン結晶における励起光のしみこみ深さの計算。励起波長は 390 nm。分子密度は 7 [mol/l]。図中の数字は励起光強度 [mJ/cm²]。モル吸光係数が 5×10^3 [mol⁻¹cm⁻¹](a)、 1×10^4 [mol⁻¹cm⁻¹] (b)、 1.5×10^4 [mol⁻¹cm⁻¹] (c)、および励起光強度が十分に低い時(d)。

アントラセンの融点は 218 °C、沸点は 342 °C であるので、急激な温度上昇によ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が、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。

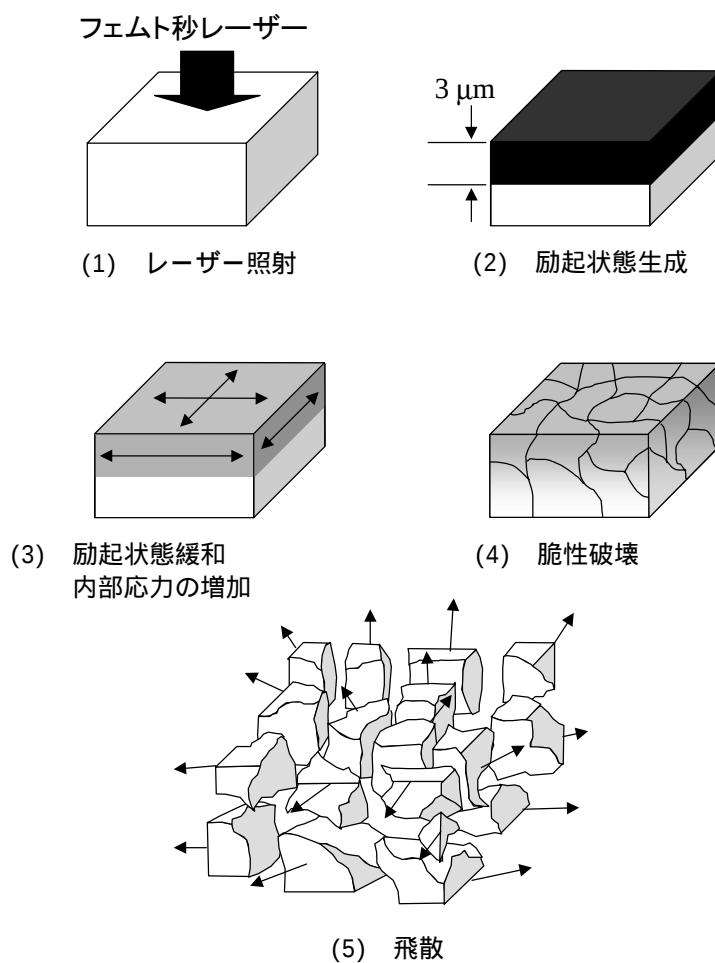


図 6-5 急激な内部応力の増加による脆性破壊に基づくアントラセン結晶の飛散モデル。

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。

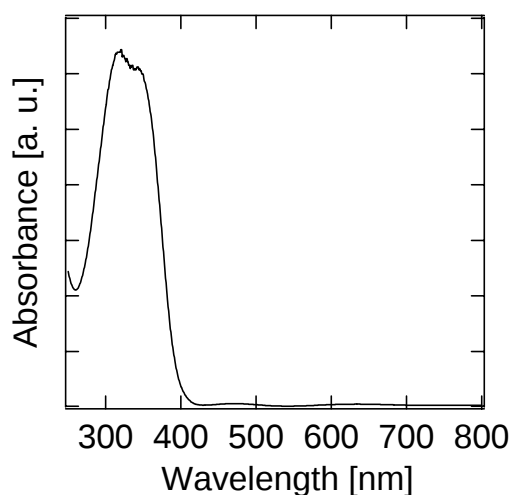


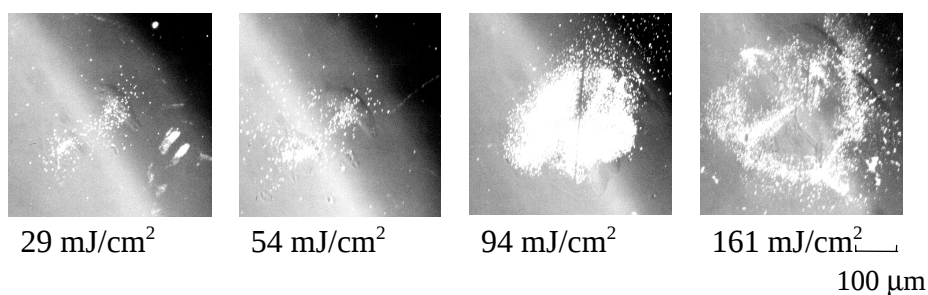
図6-6 m-MTDATA 薄膜の吸収スペクトル。

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。

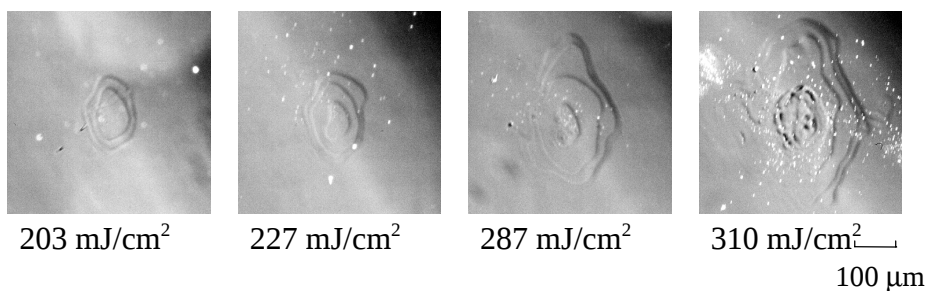
ところが、フェムト秒レーザーの基本波(780 nm, 150 fs)で励起したとき、励起波長 390 nm の時と全く異なるエッチングパターンが形成された。図6-7(b)にそのエッチングパターンの顕微写真を示す。m-MTDATA 薄膜の膜厚は 15 μm である。アブレーションしきい値である 180 mJ/cm^2 以上で階段状のエッチングパターンが観察された。励起

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。

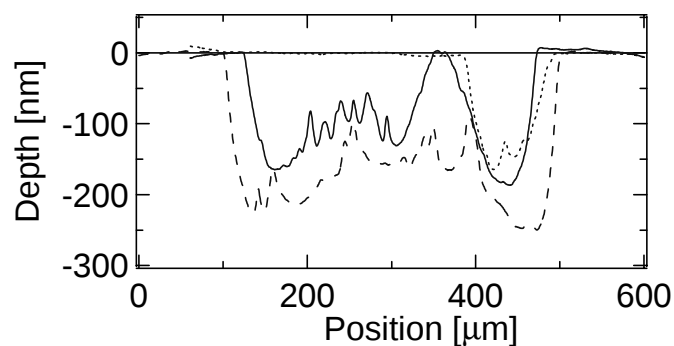


(a) 390 nm 励起の時。

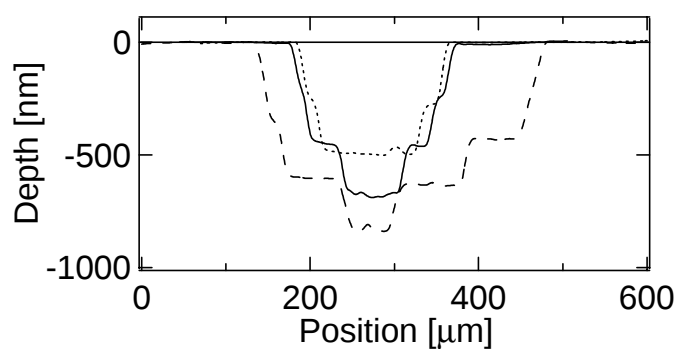


(b) 780 nm 励起の時。

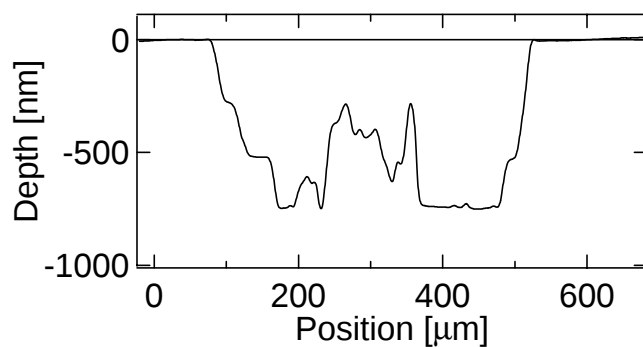
図 6 - 7 m-MTDATA 薄膜の顕微写真。反射型の光学顕微鏡による暗視野像。励起光の時間幅は 150 fs。膜厚は $15 \mu\text{m}$ 。



(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 。

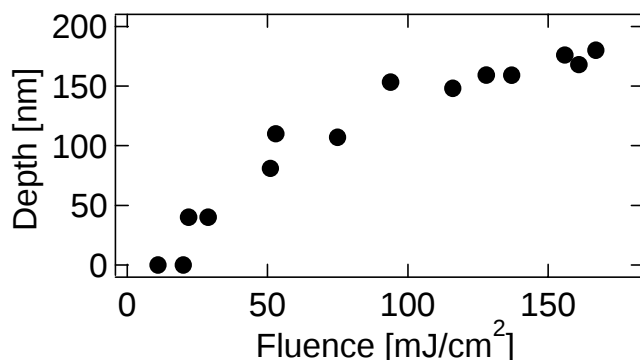


(b) 780 nm 励起の時。点線、実線、破線の励起光強度はそれぞれ 203 mJ/cm^2 、 227 mJ/cm^2 、 287 mJ/cm^2 。



(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 $15 \mu\text{m}$ 。



(a) 390 nm 励起の時。

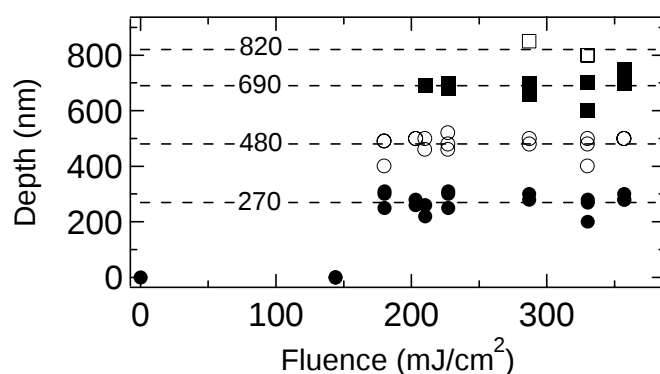
(b) 780 nm 励起の時。黒丸、白丸、黒四角、白四角はそれぞれ階段状のエッチングの1段目、2段目、3段目、4段目のエッチ深さ。図中の点線と数字はそれぞれの段の平均の深さを表す。膜厚は 15 μm 。

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、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. Sutchcliffe, 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).