

機関番号：14301

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20360315

研究課題名 (和文) 局所構造改質による酸化ガラス内部への三次元シリコン構造体形成と新機能発現

研究課題名 (英文) Formation and new functions of three-dimensional Si structure in silicate glasses by local structural modification

研究代表者

三浦 清貴 (MIURA KIYOTAKA)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：60418762

研究成果の概要 (和文)：フェムト秒レーザー照射によるガラス内部からの Si 析出を試み、金属 Al を添加したシリケートガラスにおいてレーザー照射と熱処理とを組み合わせることでミクロンオーダーの Si 析出が可能であることを確認した。これらのガラスにおいては、ガラス形成酸化物が SiO₂ のみの場合に比べ、析出した Si 周辺のガラス構造が破壊されにくい傾向にあることも確認できた。以上の結果は、酸化ガラス内部にレーザー照射によちガラス構造を脆弱させることなく Si 構造体が形成できる可能性を示唆する。また、照射するレーザーの空間モード、パルスエネルギー、繰り返し周波数、パルス幅および集光する対物レンズを調整することで、数ナノメートルサイズの Si ナノ微粒子がレーザー集光点近傍のみに析出することを FE-SEM, TEM および顕微ラマン分光の結果より確認した。Si ナノ粒子の析出はレーザー集光照射による Si の集光点への移動(高濃度化)とともにレーザーにより Si-O 結合が切断され、O が Al に補足されることで Si 同士のクラスター化が促進された結果と考えられる。Si をはじめとする半導体ナノ粒子は量子サイズ効果により粒径を制御することで可視域において発光することが知られており、ガラス材料の優れた成形性と組み合わせることで新しい形態の発光素子としての応用が期待できる。

研究成果の概要 (英文)：Mixing metallic Al into the starting material for silicate glass is proposed as a means of forming Si structures in glass. We confirmed that Si nanocrystals are space-selectively deposited in silicate glass via a thermite reaction triggered by femtosecond laser pulses. Small Si particles were transformed into larger, but still micrometer sized, Si particles by laser irradiation. These structures grew to micro-size particles due to the thermite reaction promoted by heat treatment. We discuss what effect the irradiation of the focused laser pulse had on the Si deposition process in the laser-irradiated region. Localized high temperatures and pressures and generation of shock waves appear to be very important in forming Si-rich structures that contribute to the growth of Si particles. The diffusion of calcium ions by the generation of shock waves and the presence of Al-rich structures is important for forming Si-rich structures such as Si clusters, which is achieved by continuously breaking Si-O bonds using localized high temperatures. These findings have opened up new possibilities in the field of Si-integrated devices and Si photonics.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	7,500,000	2,250,000	9,750,000
2009年度	4,300,000	1,290,000	5,590,000
2010年度	2,500,000	750,000	3,250,000
総計	14,300,000	4,290,000	18,590,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：新機能材料、レーザープロセッシング

1. 研究開始当初の背景

フェムト秒レーザーは、集光照射することで非常に高いピークパワーを容易に得ることができ、更にそのエネルギーがフェムト秒オーダーの非常に短時間でガラスに吸収され熱伝導や膨張によるエネルギー損失を伴わないことから、レーザーの波長に対して透明な材料においても通常の光相互作用では起こりえない反応を起こさせることができる。申請者らは、この事実をいち早く発見、解明する過程においてフェムト秒レーザーパルスとガラス材料との相互作用の結果として生じる屈折率変化、イオンの価数変化、金属、半導体や非線形結晶の析出等、種々の光誘起現象を観測し、基礎研究と同時に光誘起現象により得られた個々の光誘起構造について三次元光回路、回折光学素子、三次元高速大容量光メモリー、高速光スイッチ、高効率波長変換素子等への応用検討を実施してきた。申請者らのゴールは、これらの機能を同一ガラスチップ内に集積化し、複数の機能を組み合わせたコンパクトなマルチ機能光デバイスの実現であり、個々の光機能をコンパクトサイズで複合化するためには、可能な限り小さいサイズにおいて、光の合分波、進行方向、モード、波長、位相、振幅や偏波制御が可能な機能を有する光誘起構造体の形成が必要である。これらの機能をできるだけ狭い空間において高効率に発現させるためには、できるだけ大きな屈折率差を有する材料同士を組み合わせることが好ましい。そこで、ガラス材料内部に母体となるガラスの二倍以上の屈折率を有するサブミクロンからミクロンオーダーのサイズの構造体形成（誘起）について検討を開始した。その結果、原料に金属A1を添加した無色透明ガラスを新たに研究開発し、その内部にフェムト秒レーザーを集光照射することで、レーザーによる高電場をトリガーとしてガラス内部でテルミット反応を誘発させ、局所領域におけるSiナノ微粒子やSi構造体の析出・成長による三次元Si構造体の形成を実施した。

2. 研究の目的

Siは酸素に次いで多い元素であり、最もポピュラーな半導体材料であるとともに、石英ガラスのような酸化物ガラスに比べ高い屈折率を有している（Si:n=3.35、SiO₂:n=1.47）。加えて、Siは光通信帯域の波長（1.3μm、1.55μm）を透過する。この特性を利用すれば、透明ガラス内部へのSiフォトニック結晶やSi細線導波路形成が可能となり、フォトニ

ック結晶による光

の制御と細線導波路によるミクロンオーダーでの光の三次元空間的な取り回しが可能となり、ガラス材料への高機能性付与と光素子のコンパクト化が期待できる。また、Si以外にもGeや化合物半導体等への適用が期待でき、ガラスの基本骨格を光還元し半導体化するという本課題は、応用面以外においても基礎科学研究としても非常に興味深く、研究の推進は有意義であると考えられる。また、異種機能を有する素子の三次元的実装（三次元ハイブリッド集積）と複数素子の三次元的集積（三次元モノリシック集積）による新しい形態の三次元光・電子集積デバイス創製へと繋がることも期待できる。

3. 研究の方法

ガラス内部の三次元Si構造体形成による機能性光・電子材料の創製においては、まず、そのメカニズムを明らかにする必要がある。メカニズムの解明においては、既に石英系ガラス内部でのSi析出が確認されている金属A1添加ガラスを中心に、フェムト秒レーザー集光照射前後におけるガラス状態の詳細なデータを取得・解析し、金属A1添加がSi析出に及ぼす効果を明らかにする。同時に、Si構造体による細線導波路やフォトニック結晶の作製において不可欠となるサイズ、形状や形態の制御についても検討を行う必要がある。

(1) Si析出のメカニズム解明

金属A1を添加していない石英あるいは石英系ガラスへのフェムト秒レーザー集光照射では、Siの析出を確認することができない。サブミクロンからミクロンサイズのSiを透明ガラス内部に析出させるためには、ガラス原料への還元剤（金属A1等）の添加、フェムト秒レーザー照射及び熱処理が必要であることが現在までにわかっている。金属A1の添加とフェムト秒レーザー照射によって、石英系ガラス内部にSiリッチ領域（≡Si-Si≡、≡Si-Si-Si≡、Siクラスター等）が形成されることが考えられるが、これらの存在を示す明らかなデータは得られていない。本課題ではこれまでの研究を通して得られた結果をもとに、ガラス基本骨格であるSiO₂の還元によるSi化及びSi成長のメカニズムの解明を図った。

(2) サイズ、形状および形態の制御

Si細線導波路やフォトニック結晶をガラ

ス内部に構築するためには、サイズ・形状の制御と任意の構造体（周期構造等）の形成が必要不可欠である。また、析出する Si の形態（多結晶、単結晶や非晶質）はレーザー照射条件に依存する可能性があり、析出条件と形態との関係を明らかにする必要もある。そこで、次の二点を中心に検討を進める。Ⅰ：制御可能なガラス材料探索と組成の最適化、Ⅱ：サイズ・形状へのレーザー照射条件の依存性把握とその最適化を実施した。

4. 研究成果

Si 析出メカニズムを明らかにするため、フェムト秒レーザー集光照射における構造変化のピコ秒～ナノ秒領域における動的過程（ダイナミクス）をポンププローブ法の一つである過渡レンズ法を利用して観測・シミュレーションすることで、フェムト秒レーザー内部加工の特徴を調べた。図1は石英ガラスに異なるエネルギーのレーザーパルス（200 fs、780 nm）を 20 倍の対物レンズで集光照射した照射領域にプローブ光を入射して得られた過渡レンズ信号である。フェムト秒レーザーをガラス内部に集光照射すると、集光点付近では光イオン化によって生じたプラズマの消失によって温度が急激に上昇する。パルスエネルギーが大きい程より急激な温度上昇が起こり、集光点に大きな熱歪みを生じさせ、この歪みの緩和過程における密度分布が図1の過渡レンズ信号振動を引き起こすと考えられる。

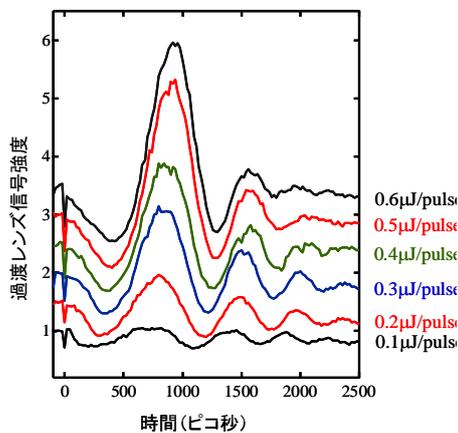


図1 過渡レンズ信号のパルスエネルギー依存性

図2はプローブ光の強度分布 $I_{src}(x',y')$ から位相分布 $\Delta\phi(x,y)$ の時間変化を解析した結果であり、 $\Delta\phi > 0$ が屈折率の上昇に対応する。この結果から、レーザー照射直後に集光点中心の屈折率が減少し、100 ps から 200 ps にかけて中心から 2 μm 付近に屈折率上昇領域が認められ、その後徐々に高屈折率化領域が中心から周囲に向かって同心円状に伝搬し、400 ps 以降はガラスの音速に近い 6

$\mu\text{m}/\text{ns}$ (6 km/s) で圧力波として伝播することが確認できる。図1の過渡レンズ信号の振動はこの圧力波の発生・伝搬により説明することができる。振動の原因はレーザー照射領域中心の屈折率分布の変化に起因しているのではなく、圧力波によって生じたリング状の高屈折率領域が移動することで、中心での光の干渉が変化するためである。また、パルスエネルギーが大きくなるに従い振動強度が大きくなるのは、圧力波の幅と強度が励起光強度に依存して大きくなることを意味しており、2000 ps 以降に振動成分が観測されなくなるのは、そこで構造変化が完了するのではなく圧力波の伝搬速度から 2000 ps 以降は圧力波がプローブ光の観測範囲外（12 μm 以上）に到達してしまうためである。ナノ秒レーザーパルスでは、圧力波が伝播する時間よりもはるかに遅い速度で熱歪みが生じることになるため、大きな熱歪みが形成される前に応力緩和がほとんど終わってしまい、ガラスの破壊を伴わずに圧力波を発生させることは困難である。一連の実験とシミュレーションから、パルスエネルギー：0.2 μJ 、パルス幅：200 fs、波長：780 nm のレーザーを 20 倍の対物レンズを通して1パルス集光照射することで、焦点中心の温度は半径 1 μm の領域において 1 ps 以内に数千 K 以上に、圧力は 1 GPa 程度まで上昇することも確認しており、ガラス内部での瞬間的な高温・高压状態実現による圧力波発生が、Si 析出のドライビングフォースと考えられる。

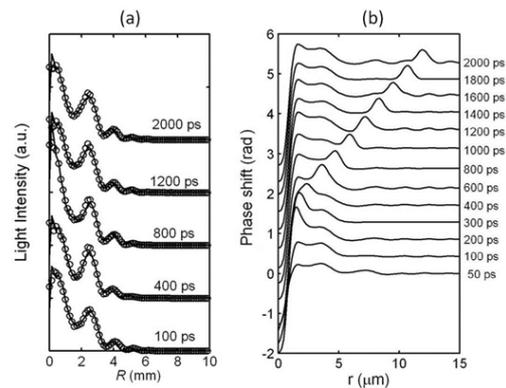


図2 プローブ光の強度分布から求めた位相分布の時間変化

この現象を利用し、 SiO_2 系ガラスに出発原料として金属アルミニウムを添加した無色透明のガラスにフェムト秒レーザーを集光照射することで、元素移動により中心領域の Si 元素濃度を高くすると同時に Si-O が切断され、O イオンが Al の酸化により補足されることで Si が凝集析出させることが可能であることを確認した。この Si ナノ粒子や構造体は、レーザーによる Si の移動とともにレーザーにより Si-O 結合が切断され、O が

Al に補足されることで Si 同士のクラスター化が促進された結果と考えられる。半導体ナノ粒子は量子サイズ効果により粒径を制御することで可視域において発光することが知られており、ガラス材料の優れた成形性と組み合わせることで新しい形態の発光素子が開発できる可能性がある。SiO₂-B₂O₃系ガラスや SiO₂-P₂O₅系ガラスにおいてもレーザー照射と熱処理とを組み合わせることでマイクロオーダーの Si 析出が可能であることを確認した。従来は、ガウシアンビームを対物レンズを通して集光照射することで、Si 析出領域を形成したが、将来的に微細なパターンや周期構造、あるいは三次元構造体の形成を高速・高精度で実施可能とするために、空間位相変調素子 (LCOS-SLM) を波面制御モジュールとして利用するホログラフィックフェムト秒レーザー加工システムを構築した。SLM に入力するホログラムは、形成したい任意のパターンを表すビットマップファイルを用いて、フーリエ反復法による数値計算により得た。結果、レーザービームの形状 (強度分布) や複数 (100 点以上) ビームへの分割が制御可能となり、複雑な形状や周期構造を、レーザービームやステージを移動させることなく形成することが可能となった。さらに、フレネルレンズを CGH (Computer Generated Hologram) に組み込むことで、Z 軸方向においてもステージを稼働させることなく一括加工することもできた。このシステムを用いて Si のパターンニングを実施した。加えて、レーザーエネルギーによる Si-O 結合切断とイオンの拡散現象を利用したシリコン析出に加え、Si 析出よりも低いエネルギー密度で Ge や CdSe 等の半導体ナノ微粒子あるいは Au や Ag 等の金属ナノ微粒子が析出可能であることも確認した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 12 件)

1. T. Matsuoka, M. Nishi, Y. Shimotsuma, K. Miura, K. Hirao, "Selective growth of gold nanoparticles on FIB-induced amorphous phase of Si substrate", J. Ceram. Soc. Jpn., 査読有, 118, **2010**, 575-578.
2. M. Shimizu, K. Miura, M. Sakakura, M. Nishi, Y. Shimotsuma, S. Kanehira, T. Nakaya, K. Hirao, "Space-selective phase separation inside a glass by controlling compositional distribution with femtosecond laser irradiation", Appl. Phys. A, 査読有, 100, **2010**, 1001-1005.
3. Y. Shimotsuma, M. Sakakura, P. G. Kazansky, M. Beresna, J. Qiu, K. Miura, K. Hirao, "Ultrafast Manipulation of Self-Assembled Form Birefringence in Glass", Adv. Mater., 査読有, 108, **2010**, 073533-1-10.
4. S. Zhou, N. Jiang, K. Miura, S. Tanabe, M. Shimizu, M. Sakakura, Y. Shimotsuma, M. Nishi, J. Qiu, K. Hirao, "Simultaneous Tailoring of Phase Evolution and Dopant Distribution in the Glassy Phase for Controllable Luminescence", J. Am. Chem. Soc., 査読有, 132, **2010**, 17945-73952.
5. M. Shimizu, M. Sakakura, M. Ohnishi, Y. Shimotsuma, T. Nakaya, K. Miura, K. Hirao, "Mechanism of heat-modification inside a glass after irradiation with high-repetition rate femtosecond laser pulses", J. Appl. Phys., 査読有, 108, **2010**, 073533-1-10.
6. M. Sakakura, M. Terazima, Y. Shimotsuma, K. Miura, K. Hirao, "Elastic and thermal dynamics in femtosecond laser-induced structural change inside glasses studied by the transient lens method", Laser Chem., 査読有, 2010, **2010**, 128268-1-15.
7. S. Kanehira, M. Sakakura, Y. Shimotsuma, M. Eida, K. Miura, K. Hirao, "Phase control on iron silicieds using femtosecond laser irradiation", Appl. Phys. A, 査読有, 101, **2010**, 81-85.
8. M. Sakakura, T. Sawano, Y. Shimotsuma, K. Miura, K. Hirao, "Fabrication of three-dimensional 1 x 4 splitter waveguides inside a glass substrate with spatially phase modulated laser beam", Opt. Express, 査読有, 18, **2010**, 12136-12143.
9. M. Sakakura, T. Sawano, Y. Shimotsuma, K. Miura, K. Hirao, "Parallel Drawing of Multiple Bent Optical Waveguides Using a Spatial Light Modulator", Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 48, **2009**, 126507-1-5.
10. Y. Liu, M. Shimizu, B. Zhu, Y. Dai, B. Qian, J. Qiu, Y. Shimotsuma, K. Miura, K. Hirao, "Micromodification of element distribution in glass using femtosecond laser irradiation", Opt. Lett., 査読有, 34, **2009**, 136-138.
11. Y. Liu, M. Shimizu, X. Wang, B. Zhu, M. Sakakura, Y. Shimotsuma, J. Qiu, K. Miura, K. Hirao, "Confocal Raman

imaging of femtosecond laser induced microstructures in germanate glasses”, Chem. Phys. Lett., 査読有, 477, 2009, 122-125.

12. K. Miura, K. Hirao, Y. Shimotsuma, M. Sakakura, S. Kanehira, “Formation of Si structure in glass with a femtosecond laser”, Appl. Phys. A, 査読有, 93, 2008, 183-188.

[学会発表] (計 16 件)

1. 松岡智代、西正之、坂倉政明、三浦清貴、平尾一之、D. Palima、S. Tauro、A. Bañas、J. Glückstad. Manipulating functionalized 2PP structures on the BioPhotonics Workstation、Photonic West 2011、2011/1/27、米国・サンフランシスコ
2. 西村将和、兼平真悟、坂倉政明、下間靖彦、三浦清貴、平尾一之. Formation of Silicon and Silicon-based Semiconductor Materials via Photoinduced Reaction Using Femtosecond Laser、2010 MRS Fall Meeting、2010/11/30、米国・ボストン
3. 松岡智代、西正之、坂倉政明、下間靖彦、三浦清貴、平尾一之. Selective Growth and SERS Property of Gold Nanoparticles on Amorphized Silicon Surface、3rd International Congress on Ceramics、2010/11/16、大阪国際会議場
4. 坂倉政明、清水雅弘、下間靖彦、三浦清貴、平尾一之. Fundamental studies of heat modification inside glasses by repeated irradiation with ultrashort laser pulses、International Conference FLAMN-10、2010/7/6、ロシア・サンクトペテルブルグ
5. 三浦清貴、清水雅弘、下間靖彦、坂倉政明、兼平真悟、平尾一之. Formation Mechanism and applications of laser induced elemental distribution in glasses、The 17th International Symposium on Non-Oxide and New Optical Glasses、2010/6/13、中国・Ningbo
6. 三浦清貴. フェムト秒レーザー材料加工の特徴とホログラフィック加工、第3回ガラス科学技術研究会、2009/12/10、日本・東京
7. 清水雅弘、三浦清貴、保田直美、坂倉政明、兼平真悟、西正之、下間靖彦、平尾一之. Migrating element in glass with laser irradiation、MRS 2009 Fall Meeting、2009/12/2、米国・ボストン
8. 三浦清貴. Formation of elemental distribution in glass with a

femtosecond laser、10th International Conference on Laser Ablation、2009/11/24、シンガポール

9. 三浦清貴. フェムト秒レーザーガラス材料プロセッシングの特徴と可能性、第50回ガラスおよびフォトニクス材料討論会、2009/10/30、京都大学
10. 西村将和、兼平真悟、坂倉政明、下間靖彦、三浦清貴、平尾一之. 光誘起反応によるガラス界面への Si 結晶析出、第50回ガラスおよびフォトニクス材料討論会、2009/10/29、京都大学
11. 下間靖彦、坂倉政明、三浦清貴、平尾一之. 偏光依存酸素欠陥構造の超高速制御、2009年秋季第70回応用物理学会学術講演会、2009/9/8、富山大学
12. 松岡智代、西正之、下間靖彦、三浦清貴、平尾一之. FIB で加工した金ナノ粒子の自己組織的成長、2009年秋季第70回応用物理学会学術講演会、2009/9/8、富山大学
13. 下間靖彦、坂倉政明、三浦清貴、平尾一之、邱建荣、Peter G. Kazansky. Ultrafast switching of nanostructure in fused silica、Nanotech Insight 2009、2009/3/31、スペイン・バルセロナ
14. 保田直美、清水雅弘、坂倉政明、下間靖彦、三浦清貴、平尾一之. フェムト秒レーザーによる熱蓄積効果を利用したガラス内部への元素分布形成①、日本セラミックス協会 2009 年年会、2009/3/18、東京理科大学
15. 清水雅弘、坂倉政明、下間靖彦、三浦清貴、平尾一之. フェムト秒レーザーによる熱蓄積効果を利用したガラス内部への元素分布形成②、日本セラミックス協会 2009 年年会、2009/3/18、東京理科大学
16. 下間靖彦、坂倉政明、三浦清貴、平尾一之. フェムト秒レーザーによるガラス内部の偏光依存ナノ構造制御、レーザー学会学術講演会第 29 回年次大会、2009/1/12、徳島大学

[図書] (計 2 件)

1. 三浦清貴、下間靖彦、坂倉政明、平尾一之、(株)エヌ・ティー・エス、セラミック機能化ハンドブック、2010、120-150.
2. 下間靖彦、三浦清貴、平尾一之、シーエムシー出版、最先端高密度配線銅めっき技術、2009、221-236.

[産業財産権]

○出願状況 (計 4 件)

名称：配線導体の形成方法および配線基板
発明者：福島俊彦、吉田幸治、山名毅、渡辺静晴、川上章彦、平尾一之、三浦清貴、下間

靖彦、坂倉政明、兼平真悟
権利者：株式会社村田製作所
種類：特許
番号：特許公開 2010-192786
出願年月日：2009年2月20日
国内外の別：国内

名称：レーザー光照射装置及び照射方法
発明者：坂倉政明、平尾一之、三浦清貴、下間靖彦、福智昇央、伊藤晴康
権利者：浜松ホトニクス株式会社
種類：特許
番号：特許公開 2010-184265
出願年月日：2009年2月12日
国内外の別：国内

名称：配線導体の形成方法および配線基板
発明者：吉田幸治、福島俊彦、山名毅、渡辺静晴、川上章彦、平尾一之、三浦清貴、下間靖彦、坂倉政明、兼平真悟
権利者：株式会社村田製作所
種類：特許
番号：特許公開 2010-186842
出願年月日：2009年2月12日
国内外の別：国内

名称：組成分布を生じる光学部品用透明材料及びこれを利用する光学部品
発明者：三浦清貴、下間靖彦、平尾一之、富田礼子、田中修平、橋本智弘、山口勝彦
権利者：京都大学、田中修平、株式会社オハラ
種類：特許
番号：特許公開 2010-70399
出願年月日：2008年9月16日
国内外の別：国内

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

三浦 清貴 (MIURA KIYOTAKA)
京都大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：60418762

(2) 研究分担者

下間 靖彦 (SHIMOTSUMA YASUHIKO)
京都大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：40378807

(3) 兼平 真悟 (KANEHIRA SHINGO)

京都大学・学際融合教育研究推進センター
・上席高度専門技術職
研究者番号：30437248