

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23246121

研究課題名(和文)ホログラフィックレーザープロセッシングによる元素拡散制御

研究課題名(英文)Controlling of elemental distribution by holographic laser processing

研究代表者

三浦 清貴 (MIURA, Kiyotaka)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60418762

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 32,100,000円、(間接経費) 9,630,000円

研究成果の概要(和文)：超短パルスレーザー照射による元素拡散傾向を系統的に調べデータベース化すると共に、元素拡散がレーザー照射により誘起される温度分布(勾配)に依存することを明らかにした。ケイ酸塩ガラスではSiが中心に集まり、その領域は低屈折率化するが、リン酸塩やホウ酸塩ガラスにおいて、中心の高屈折率化に成功し、光導波路等の光学素子が形成可能であることを確認した。また、レーザー照射領域の組成変化により、非線形光学結晶を連続的に析出できることも確認した。更に、位相空間変調器を利用することで、元素分布の形状制御にも成功した。これらの結果により、均質なガラス内部の様々な物性を任意の形状で局所的に制御することが可能となる。

研究成果の概要(英文)：Based on experimental results obtained for various types of glass, it was found that the tendency in the elemental distribution depended on the strength of the bond. The temperature gradient should be responsible for element migration, i.e., this phenomenon should be interpreted as thermomigration. In the case of the phosphate glass, it was also confirmed that Ge and Ga were moved to the center in the laser irradiated area. With this phenomenon, an optical waveguide was formed and we succeeded in guiding light through it. Additionally, space-selective crystallization of nonlinear optical crystal inside glass was achieved. It was also confirmed that various shapes of element distribution can be produced by making multiple irradiated points with a LCOS-SLM. The spatial distribution of glass components is very important for controlling the property of glass, because the composition of a glass affects its chemical, mechanical and optical properties.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学

キーワード：アモルファス材料 フェムト秒レーザー

1. 研究開始当初の背景

フェムト秒レーザーに代表される超短パルスレーザーと物質との相互作用では、レーザーのパルス幅が熱拡散速度に比べて十分に短いことから、熱拡散等によるエネルギー損失を伴うことなく、電子系と格子系の不一致により生じる非平衡状態をレーザー照射点近傍において形成することができる。申請者らはこの事実をいち早く発見し、レーザーの波長に対して透明なガラスや結晶内部の三次元加工、溶液中に分散させた金属や半導体材料の液相アブレーションや生体材料内部の局所加工などが可能であることを明らかにしてきた。とりわけ脆性材料であるガラスにおいて、クラック等の損傷を発生させることなく内部を局所的に構造改質させる手段として、フェムト秒レーザーの集光照射は非常に有効である。ガラス表面近傍に限れば、電子ビーム、イオンビーム、エキシマレーザー等の UV レーザーや炭酸ガスレーザーなどの赤外レーザーでの加工も可能であるが、内部加工に限れば、熱拡散はもとよりオージェ再結合や放射再結合などの電荷再結合の時間スケールよりも短いパルス幅を有し、材料内部の局所励起が可能な超短パルス(数 ps 以下) レーザーの集光照射が唯一の方法と言える。さらに、繰り返し周波数(パルス照射間隔)の選択により、非熱プロセスでの構造誘起と熱蓄積を積極的に利用する熱プロセスによる構造誘起とを制御することもでき、内部構造の自由度が大きいガラスでは、その種類(構成元素)とレーザー照射条件との組み合わせにより、通常の光相互作用では実現できない状態(温度、圧力等)を局所領域において実現することができる。

本研究は、超短パルスレーザーの集光照射により実現できる局所的な高温・高圧状態(数千 K、数 GPa 以上)および衝撃波の発生とその伝搬を利用することで、集光点近傍において急峻な温度勾配が形成可能であることに着目し、「固体ガラスの内部においてもルードヴィヒ・ソレー効果(溶液に温度勾配を与えて放置しておくとは一般には濃度勾配を生じ、特定の成分がより高温側に拡散して濃縮される。)と同様な効果によりガラス構成元素間においても濃度勾配が生じ、結果として元素分布が形成できるのでは」との発想をスタートとし、実際に均一なガラス内部への元素分布が形成可能であることを確認している。同時に申請者らは、NEDO「三次元光デバイス高効率製造技術」プロジェクトにおいて実施した液晶空間光位相変調器(LCOS-SLM)とフェムト秒レーザーを組み合わせたホログラフィックレーザープロセッシングの研究開発をとおして、1つのビームを任意の強度分布を有する複数のビームに分割するとともに、フレネルレンズのパターンをホログラムに組み込むことで、複数のビームを三次元空間の任意の位置へ同時集光照射することにも成功している。このホロ

グラフィックレーザープロセッシングを利用することで、フェムト秒レーザー集光照射によりガラス内部に形成される温度勾配や分布を制御することが可能となり、結果として元素分布の程度や形状制御ができる可能性がある。均質なガラス材料の物性(光学、熱、機械的特性等々)を任意の形状で局所的に制御するまったく新しい技術の創製が期待できる。

2. 研究の目的

均質なガラス媒体に元素分布を形成する方法として、ガラス構成元素中の特定の1価イオンを他の1価イオンを含む熔融塩に長時間浸漬させて表面近傍においてイオン交換を行う方法があり、屈折率分布型レンズ等の作製方法として実用化されている。本研究の元素分布は、ガラス構成元素間での三次元イオン交換とも言えるものであるが、ガラス内部の三次元空間において網目形成イオン、中間イオン、修飾イオン等、拡散種を問わない様々なイオン拡散の結果として形成され、前述のイオン交換とは全く異なるものである。また、水素原子のイオン化に必要な電場強度(10^{16} W/cm²)よりも大きな電場強度($\sim 10^{18}$ W/cm²)をガラス内部の局所領域に付与することではじめて実現する現象であることから、この現象は気体や液体におけるルードヴィヒ・ソレー効果(温度勾配が駆動力)だけでは説明しきれず、これまでに報告の例がない衝撃波、応力分布やガラス構造と元素分布形成との相関をも明らかにしていく必要がある。同時に、他の方法で固体材料内部において数十ミクロンの領域で数千Kの温度勾配を形成させることは困難であり、このような特殊な状態下におけるガラス材料の基礎物性を測定することは、今後のガラス材料設計においても有意義である。さらに、液晶ホログラムによる位相変調を利用したホログラフィックレーザー集光照射により、より複雑な電場強度の分布をガラスに与えることで、元素の拡散速度や方向が制御でき、任意のサイズ・形状での元素分布形成が実現できる可能性がある。均質なガラス媒体に人工的な元素の濃度分布を付与することが可能となれば、機能性ガラス基板、素子やデバイス設計の自由度が格段に広がり、ガラス材料の新しい可能性を開拓することができる。

3. 研究の方法

本研究の均質なガラス媒体中への局所的な特定元素の濃度分布形成においては、フェムト秒レーザー集光照射により実現できる急峻な温度勾配が重要な要因であると考えられるが、元素分布の形成に要する時間がナノ秒オーダーであることから、温度勾配以外の要因、例えば衝撃波、圧力分布や超急冷効果(10^9 K/s オーダー)等が元素分布形成の駆動力となっている可能性がある。元素分布のサイズや形状を制御するために

は、これら元素拡散の要因を特定し、元素分布形成メカニズムを明らかにする必要がある。さらに、通常、集光点近傍に形成される温度分布、圧力分布や衝撃波の伝搬は、照射レーザービームの強度分布を反映することから、元素拡散を制御し任意の形状で分布領域を形成するためには、フェムト秒レーザーの強度分布を制御することが必要不可欠となる。そこで、本研究では (1) 元素拡散メカニズムを明らかにするとともに、(2) レーザー光の空間的な位相分布に変調をかけ、繰り返し周波数の異なる（熱蓄積効果が異なる）フェムト秒レーザーを任意のパターンで複数同時集光照射することで、集光点での温度や圧力の分布形状やその勾配、あるいは衝撃波の強度や伝搬領域等の制御を試み、任意形状での元素分布形成を実現する。さらに、(3) 元素分布形成による局所的物性変化を利用した光デバイスやマイクロリアクターへの応用の可能性を明らかにする。

4. 研究成果

(1) イオン移動による元素分布形成メカニズムの解明

図 1 は 50 (mol%) CaO-50SiO₂ ガラス内部に 80 fs、800 nm、2.0 mJ、250 kHz の高繰り返しフェムト秒レーザーを空間的に離れた一点に照射、もしくは二点に同時照射、することにより形成された構造変化の光学顕微鏡像（左）、および元素分布（右）を表している。まず、(a) の光学顕微鏡像中に二重の境界が存在しているのがわかるが、このうち外側の境界におけるレーザー照射中の温度は、このガラスのガラス転移温度に近く、ガラスの応力緩和により屈折率が上昇している。一方、内側の境界内部ではガラスを構成する Si、Ca、O の元素の濃度分布が変化していることがわかる。屈折率は組成に依存するため、内側の境界が存在すると考えられる。次に元素の濃度分布を見ると、Si が照射点中心の高温領域で、Ca が照射外側の低温領域で多くなっていることがわかる。一方、二点同時照射した場合の (b) (c) で特徴的な元素分布が見られる。(b) において、照射二点間においてカルシウムの高濃度領域（赤もしくは

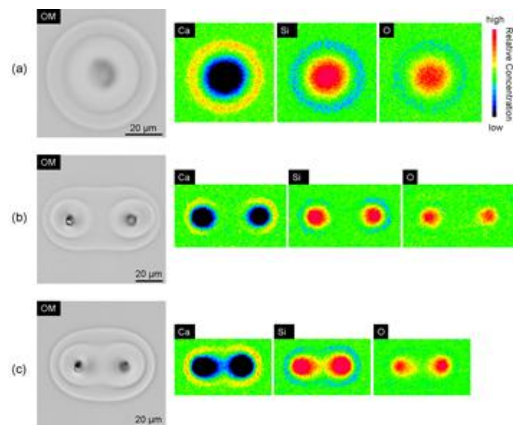


図 1 レーザー照射後の光学顕微鏡像と元素分布 (a) 一点照射 (b) (c) 二点照射

黄色の領域) が存在しておらず、また (c) のカルシウムの分布はひょうたん型の形状となりかつ二点間でのカルシウムの高濃度領域が薄くなっている。さらに、(c) のシリコンの分布は涙形の形状となっている。以上の特徴的な濃度分布は、照射した二点間における相互作用を表していると考えられ、メカニズムの解明に大きなヒントを与えてくれる。

そこで、濃度勾配と温度勾配によるイオンの拡散のみが現象を主に支配していると仮定し、拡散方程式に基づくシミュレーションを行った。図 2 はシミュレーションに使用した温度分布 (a)-(c) と拡散後の Ca 濃度のシミュレーション結果 (d)-(f)、および Si 濃度のシミュレーション結果 (g)-(i) を表している。この結果から上述の特徴的な元素分布が非常に良く再現されていることがわかる。計算で考慮しているのは濃度勾配と温度勾配による拡散のみであり、特に前者は、できた濃度分布を均一にする方向へ働くため、元素分布形成の原因は主に温度勾配が原因であると特定できた。以上のシミュレーション結果から、二点照射時の特徴的な元素分布のメカニズムを予測することができる。具体例として、図 1 (b) において二点間で Ca の高濃度領域が存在しなかったが、これについて考察を試みた。

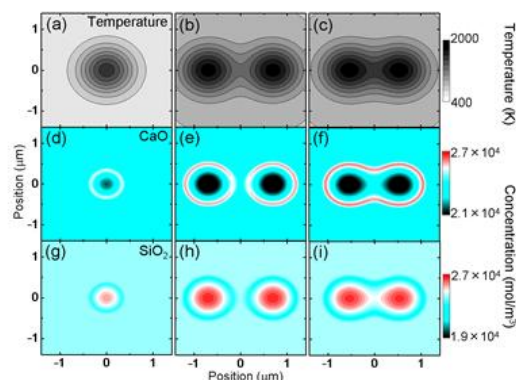


図 2 シミュレーション結果 (a)-(c) 計算に用いた温度分布 (d)-(f) Ca の元素分布 (g)-(i) Si の元素分布

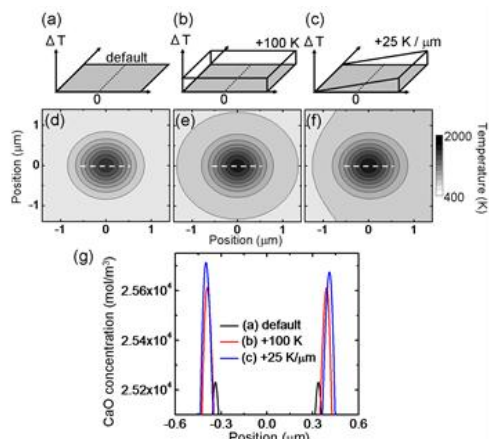


図 3 追加温度下で Ca の元素分布。(a)-(c) 追加した温度の模式図 (d)-(f) 温度分布 (g) Ca の濃度分布 ((d)-(f) における白い点線上の値)

一点照射を仮定し、図 3 (a) (d) の温度分布を初期値としてそこに全体的に 100 K の温度上昇を加えた場合(図 3 (b) (e))と 25 K/mm の温度勾配を加えた場合(図 3 (c) (f))で、どのように Ca の温度分布が変化するかを計算した結果が図 3 (g) である。全体的に 100 K の温度上昇を加えた場合では元素分布の濃度のピークはより大きくなっていることがわかる。一方、温度勾配を加えた場合には、右側の方が濃度のピークが小さくなっていることがわかる。平均的な温度は中心より右側で高いため濃度のピークは高くなるはずであるが、この場合小さくなっているということは温度勾配が中心より右側で緩やかであるために濃度分布ができにくくなっていると言える。以上から図 1 (b) において二点間で Ca の高濃度領域が存在しなかった理由は、照射二点間での熱の干渉によって温度勾配が緩やかになり元素分布が形成され難くなったためと考えられる。

高繰り返しフェムト秒レーザー照射時の元素移動現象が主に温度勾配が駆動力となり生じていることを明らかにした。また、今回提示した二点同時照射による元素分布の形成は今後、ガラス内部にレーザーを多点で同時照射し、一括で任意の元素分布を形成する際の最も基礎的なデータである。

(2) 元素分布形状の制御と (3) 光デバイス等への応用

250 kHz レーザーと 1 kHz レーザーを同時照射することによって、元素分布の形状が大きく変化することを確認した。図 4 は、LCOS-SLM を用いて、250 kHz レーザー照射点の周囲に 4 点分割した 1 kHz レーザーを照射した場合に得られた元素分布の結果を示す。シャープな四角形の形状を持つ元素分布が形成可能であることが確認できる。

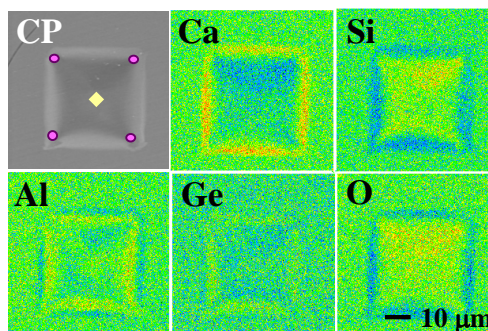


図 4 1 kHz と 250 kHz レーザーの多点同時照射による元素分布形状制御

図 5 は、図 4 の元素分布を形成した照射条件での温度分布サイクルの計算結果を示す。250 kHz に比べて 1 kHz の照射点で非常に鋭い温度分布が形成されていることが分かる。また、1 kHz レーザー照射によって生じる高温領域が、照射後約 100 us 間で広がっていき、四角い温度分布を経て変形していくこと

も確認できる。四角形の元素分布形状はこの温度分布を反映したものであり、1 kHz レーザーが 1 パルス打ち込まれる毎にこのような温度分布が繰り返されることで、元素分布形状が特徴的な形状へと変化する。以上、LCOS-SLM を用いた多点同時照射により、元素分布形状の制御に成功した。

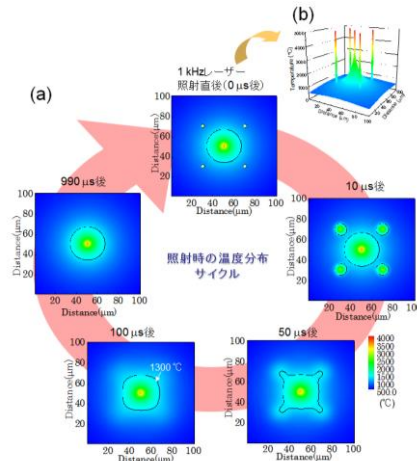


図 5 250 kHz レーザー1点と 1 kHz レーザー4点の同時照射時の温度分布サイクル

光学特性に大きく影響を与える元素を中心に集めることで局所的に光学特性が異なる領域を形成することができ、例えば基板内部へのマイクロレンズアレイや光導波路アレイが形成できる可能性がある。実際に、元素分布形成を利用して光導波路構造を形成し、光伝搬が可能であることも確認している(図 6)。さらに、ガラス材料は構成元素を選択することで紫外から 10 ミクロン以上の赤外領域にいたる幅広い波長領域で優れた透過特性を有する材料が種々存在し、センサーや通信分野において多様な波長域で利用可能な光学素子の開発が期待できる。

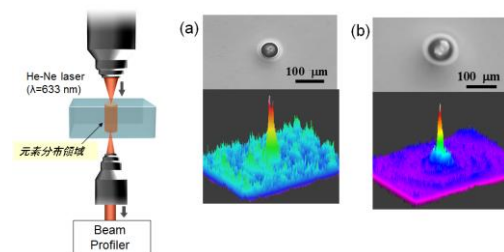


図 6 コア領域の光学顕微鏡像と光導波路からの出射光強度分布

- (a) $P_2O_5-Ga_2O_3-GeO_2-K_2O$ ガラス
- (b) $B_2O_3-GeO_2-K_2O$ ガラス

さらに、元素分布形成を利用したガラスへの新たな機能付加として局所的な相分離形成に着目し、相分離組成でないガラス中において組成分布をレーザーで制御することにより、局所的に相分離組成の領域を形成した

後、熱処理、エッチングを行うことで、ガラス表面の直径数十マイクロメートルの領域に、数十ナノメートルの周期を持ったネットワーク構造を形成することに成功した。図7はNa₂O mol%が21 mol%, 30 mol%のガラスにレーザー照射をした後の照射点中心および未照射部の共焦点顕微ラマンスペクトルを表している。出発組成が30 mol%の場合には図中矢印で示したように、ピークが560 cm⁻¹から527 cm⁻¹にシフトしていることがわかる。このピークはNa₂O mol%によって位置が決まることが知られており、今回はこのピーク位置からレーザー照射点近傍の組成変化を確認した。出発組成が21 mol%の場合にはピークは533 cm⁻¹から519 cm⁻¹、495 cm⁻¹の二つにシフトしつつ分かれている。これはラマンの励起光の当たっている領域に二種類の組成が存在する、すなわち相分離が起きていることを示している。30 mol%で相分離が起こらない理由は元素移動で誘起できる濃度変化が約10 mol%程度であり、照射点中心が不混和領域(4~17 Na₂O mol%)に入らなかったためである。出発組成が21 mol%の相分離した試料について相分離領域を表面に出してエッチングしても何も構造が観察できなかった。これはレーザー照射のみでは相分離が発達できなかったからであると考えられるため、熱処理後のエッチングの結果相分離構造が確認されたがリング状であり照射点中心付近に相分離構造は確認できなかった。照射点中心付近はSiO₂が多く存在し、相分離が発達できなかったからだと考えられる。

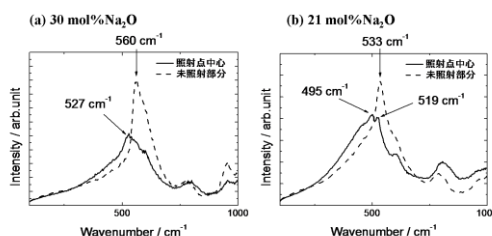


図7 レーザー照射後のラマンスペクトル

図8は26 mol%についてのFE-SEMの結果を示すが、3時間の熱処理時にはリング状ではなく円盤状の相分離領域が確認され、そのときの構造は粒子に似た形であった。出発組成のNa₂O濃度が21 mol%試料に比べて高かったため、照射後中心にSiO₂が多くなりすぎることがなく、相分離が発達できたためであると考えられる。また12時間の熱処理時には周期が数十ナノメートルのネットワーク構造が確認された。この手法を利用して、表面から内部にかけてネットワーク構造をつくり、ガラス内部に高比表面積を持ったμ-TAS等への応用が期待できる。

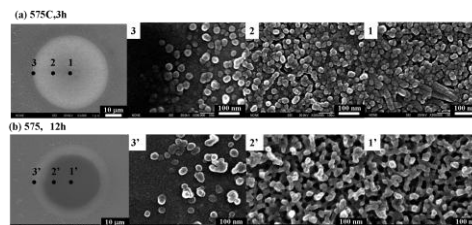


図8 26 Na₂O mol% ガラスにおける相分離構造

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計19件)

1. A. Stone, H. Jain, V. Dierolf, M. Sakakura, Y. Shimotsuma, K. Miura, and K. Hirao, "Multilayer aberration correction for depth-independent three-dimensional crystal growth in glass by femtosecond laser heating", *Journal of the Optical Society of America B*, 査読有, 21, 2013, pp.26921-26928
DOI: 10.1364/JOSAB.30.001234.
2. M. Sakakura, T. Kurita, M. Shimizu, K. Yoshimura, Y. Shimotsuma, N. Fukuda, K. Hirao, and K. Miura, "Shape control of elemental distributions inside a glass by simultaneous femtosecond laser irradiation at multiple spots", *Optics Letters*, 査読有, 38, 2013, pp.4939-4942
DOI: 10.1364/OL.38.004939.
3. M. Shimizu, M. Sakakura, M. Onishi, M. Yamaji, Y. Shimotsuma, K. Miura, and K. Hirao, "Three-dimensional temperature distribution and modification mechanism in glass during ultrafast laser irradiation at high repetition rates", *Optics Express*, 査読有, 20, 2012, pp.934-940
DOI: 10.1364/OE.20.000934.
4. M. Shimizu, M. Sakakura, S. Kanehira, M. Nishi, Y. Shimotsuma, K. Hirao, and K. Miura, "Formation mechanism of element distribution in glass under femtosecond laser irradiation", *Optics Letters*, 査読有, 36, 2011, pp.2161-2163
DOI: 10.1364/OL.36.002161.

[学会発表] (計9件)

1. K. Miura, M. Shimizu, M. Sakakura, T. Kurita, Y. Shimotsuma, and K. Hirao, "Formation Mechanism and Applications of Laser Induced Elemental Distribution in Glasses" PIERS2012, 2012/08/19-23, ロシア・モスクワ.
2. M. Shimizu, M. sakakura, M. Nishi, Y. Shimotsuma, K. Hirao and K. miura, "Control of element distribution in glass with femtosecond laser" SPIE Photonics West 2012, 2012/01/22-26, 米国・サンフランシスコ.

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) 連携研究者

坂倉 政明 (SAKAKURA, Masaaki)
京都大学・産官学連携本部・特定准教授
研究者番号：90402958

(平成 23～24 年度は研究分担者、平成 25 年度より連携研究者)