

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19560673

研究課題名（和文）

結晶ライン近傍の局所応力誘起および緩和を利用した変調構造形成と機能評価

研究課題名（英文）

Modulated structure formation and resulting functions by local stress control of laser induced crystal lines

研究代表者

紅野 安彦（BENINO YASUHIKO）

岡山大学・大学院環境学研究科・准教授

研究者番号：90283035

研究成果の概要：光学機能を発現する材料開発を目的として、近赤外レーザー光のガラス表面への集光照射局所加熱によるパターン形成技術に関する研究を実施した。半導体レーザー、顕微鏡および自動ステージによるシステムを構築し、その動作性能をステイン着色パターン形成により確認した。本システムを用いたレーザー照射で結晶化挙動を調査し基板ガラスとしての最適組成を決定した。また、レーザー照射点近傍の温度プロファイルをモデル計算により予測した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：無機材料化学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：結晶化ガラス、非線形光学結晶、結晶ライン形成、パターニング、変調構造、結晶化挙動

1. 研究開始当初の背景

大量の情報を高速にやりとりする高度情報化社会の到来により、通信ネットワークの高速化および高機能化は、従来のメタル配線から光ファイバー、さらに全光通信ネットワーク実現への要求を高めている。これらの社会的要求実現に対する材料科学的アプローチの側面から、光通信制御の基盤となる光スイッチ、光変調器といった能動的光学素子を構築するための電気光学特性、非線形光学特性を有した各種の結晶材料の探索や製造技

術が注目されている。研究代表者の属する研究グループでは、非線形光学結晶に代表される機能性結晶をガラス内部または表面に析出させた結晶化ガラス材料に実用材料としての優位性と製造プロセスにおける効率が両立すると考え、

- ・ 高い非線形光学特性を示す結晶化ガラス材料の探索
- ・ レーザー集光照射による位置選択的結晶化技術の開発

に重点を置いて研究を進めてきた。これらの

新材料・新技術の開発により、製造段階で高コストとなる単結晶基板を用いた素子の性能に劣ることなく、既設光ファイバー網への親和性に優れ、低生産コストの光導波路型素子を実現するものと考えている。本研究は、上記の独自材料および技術を活用、発展させることで、結晶ラインパターンによる光導波路型実用素子の設計と開発に向けた基盤研究として位置付けた。

2. 研究の目的

本研究は、ガラス基板上に形成した結晶ライン内部に生じる熱応力を積極的に利用することにより、以下の各調査項目を目的とするガラス基板上の局所応力制御に関する技術開発を行うものである。

(1) 結晶の物性を向上させる応力の誘起

近赤外レーザー集光照射を利用して、結晶ライン近傍を局所加熱することで熱履歴を変化させた領域を形成し、結晶の特性が向上する応力場を探索する。

(2) 結晶ラインに沿った物性変調構造の創製

熱履歴が位置的周期性を有する熱処理を実現することで、物性変調構造を有する結晶ラインを作製する。

(3) 応力誘起と緩和の数値予測技術の開発

伝熱および応力緩和モデルを利用した計算モデルを構築し、経験的手法に頼らない局所応力制御を実現するための数値予測技術を獲得する。

3. 研究の方法

本研究では、レーザー集光照射による結晶ラインパターン形成技術の高度化を目指し、前述の目的に関連する調査および技術開発として、近赤外レーザー集光照射による局所加熱装置の開発、基板ガラス試料の最適組成探索、レーザー集光位置近傍の計算モデル構築を実施した。各項目の詳細は以下の通りである。

(1) 近赤外レーザー集光照射による局所加熱装置の開発

近赤外レーザー光をガラス表面に集光させることで局所的（直径10~30・ μm 程度）高温領域を形成し、ガラス試料のガラス転移温度や結晶化温度に到達させることで局所的な構造緩和あるいは結晶化を生じさせた異質相を形成することが可能となる。本研究で

は、この装置開発として小規模安価な構成を実現するため、半導体レーザー（波長808nm、最大出力1.2W）および市販のシステム偏光顕微鏡を利用し、その落射照明光学系にレーザー光を導入した。偏光顕微鏡によるレーザー光照射位置をその場観察するため、集光位置の微調整、集光深さ調整（コリメート調整）が可能となるように落射照明光学系を独自設計および改造した。

顕微鏡の試料ステージとしてX-Y自動ステージを設置し、レーザー光集光照射位置をガラス試料表面内において任意速度での走査を可能とした。これにより、レーザー照射痕を生じ異質相による任意パターンが形成される。本システムの動作性能を実証することを目的として、ステイン着色によるパターン形成実験を行った。スライドガラス上に市販の銀ステインを塗布、150°Cで10分間乾燥させた後、裏面（塗布面の反対側）より近赤外レーザーを集光照射あるいは照射走査し、局所加熱した。表面に残留したステインを水洗により除去した後、顕微鏡および目視による観察、分光光度計による吸収スペクトル測定でガラスの着色とパターン形成を確認した。

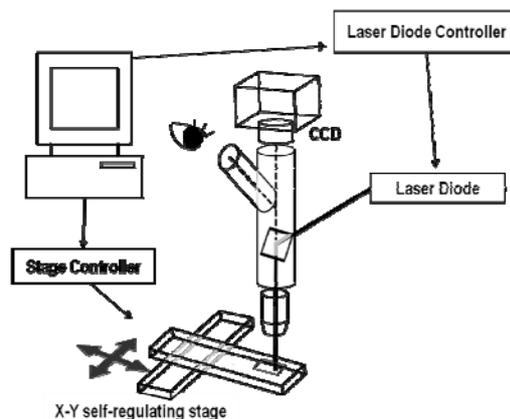


Fig. 1. 近赤外レーザー集光照射による異質相パターン形成装置の構成.

(2) 結晶化挙動調査に基づく基板ガラス試料の最適組成探索

レーザー集光照射による結晶化で高い非線形光学特性の発現が期待できる BiB_3 相の析出を想定し、ビスマスホウ酸塩系ガラスを本研究における研究対象とした。本系主要成分に Dy_2O_3 および ZnO を添加したガラスを熔融急冷法により作製した。前者は(1)で製作した近赤外レーザー集光局所加熱装置の使用レーザー波長域を効率的に吸収し熱源となる Dy^{3+} イオンを必要量ガラス中に供給する。一方、後者は Dy_2O_3 添加によるガラス特性温度の上昇を抑え、ガラスの熱的安定性を維持

する目的で添加された。作製したガラスを粉末状に粉碎あるいは板状加工した後、結晶化挙動の調査を行った。さらに、近赤外レーザー集光局所加熱装置による結晶化挙動の観察を実施した。

(3) レーザー集光位置近傍計算モデルの構築と温度分布に関する予測

加熱点近傍の伝熱のモデル計算には、レーザー集光位置を固定したドットパターン形成過程を想定し、軸対称2次元座標系 (r : 照射光軸に対する動径, z : 照射表面からの深さ) の有限要素法を適用した。屈折率、吸収係数、密度、比熱、熱伝導率等の物性値は、ビスマスホウ酸塩系ガラスを想定してパラメータを設定し、ガラス表面や境界における輻射率および熱伝達に関わるパラメータは計算モデルに大きな矛盾が生じないように設定した。定常状態解と時間依存解を算出し、加熱点近傍の温度分布を導出した。

4. 研究成果

(1) ガラス表面への着色パターン形成とレーザー集光パターンニング装置の動作実証

銀ステインを塗布、乾燥させたガラスに対してレーザー照射スポットの連続走査により Fig. 2(a) の写真に示した黄色の着色パターンが得られた。これは、レーザー照射位置が局所的に加熱されることにより、銀ステインの分解反応、銀イオンのガラス中への拡散、銀コロイド形成が局所的に生じた結果であると考えられる。実際にレーザー照射スポットの連続走査で得られた着色部分について可視紫外域の光吸収スペクトルを測定した結果、波長 410nm に強い吸収ピークが観察され、通常の熱処理による銀ステイン着色と比較すると、1~2 分間の熱処理と同等の着色であることが明らかとなった。このことから、レーザー照射点近傍が 600°C 程度の温度に到達していたことが予想される。本装置がガラス表面における局所的な反応制御に利用可能であることを示した。

さらに良好な着色パターンを得るために、ステイン塗布、塗布後の熱処理、照射レーザー出力、走査速度に関する種々の条件を検討した結果、前処理として 300°C 30 分間の熱処理を行うことで、照射初期段階における着色効率の改善が見られた (Fig. 2(b))。良好な着色パターンにおいて、着色領域の幅は 20-30 \cdot m 程度、深さは 5 \cdot m 程度であることを確認した。

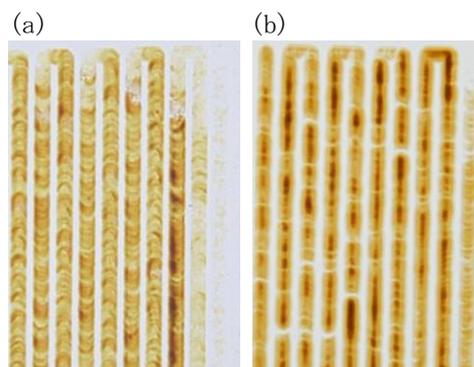


Fig. 2. ステイン法によるガラス表面への着色パターン形成. (a) 予備加熱なし. (b) 予備加熱 300°C 30 分.

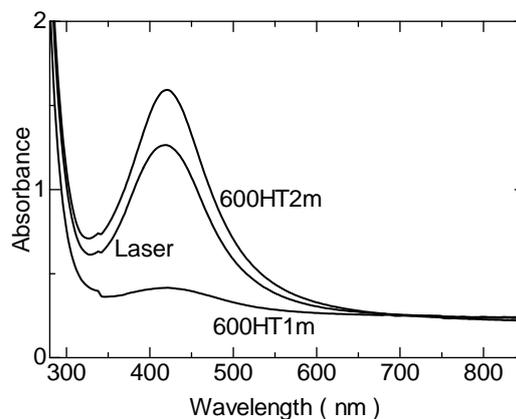


Fig. 3. レーザー照射および熱処理によるステイン着色の吸収スペクトル.

以上のことより、本研究で構築したレーザー集光パターンニング装置は、パターンニング動作に関する性能面では十分なものであることが確認された。しかし、本研究の目的である結晶パターン形成ではなく、ステイン着色パターン形成を用いることで動作性能試験を実施したことと関連するが、加熱能力と最高到達温度、集光性能と空間分解能に関しては十分な性能でないことが示唆された。これを解決し、パターン形成装置として十分な能力を備えるには、使用した半導体レーザーに代えて光源としての品質、最大出力を十分なものに置き換える必要がある。

(2) ビスマスホウ酸塩ガラス系における結晶化挙動と組成探索

種々の組成の Dy_2O_3 を含有するビスマスホウ酸塩ガラス試料の示差熱分析の結果、 Dy_2O_3 含有量が増加するに従って、一般的な傾向としてガラス転移温度 T_g の上昇、結晶化温度 T_c の低下が確認された。これは、 Dy_2O_3 添加により結晶化に対するガラスの安定性が低下することを意味し、熱源イオンとして Sm^{3+} を利

用した過去の研究と比較して、最適組成の探索が困難であることが示唆された。また、本研究で使用したレーザー光の出力上限による制約および Dy^{3+} の光吸収特性から判断して、最低でも 10mol% 程度の Dy_2O_3 含有量が必要であることが予想され、本系ガラスにおける安定性、結晶化温度、レーザー集光加熱による到達温度を制御するには、更なる添加成分を含めた組成探索を実施し、ガラスの安定化と熱特性温度の低下が不可欠であることが判明した。

添加成分 ZnO を含むガラスでは、結晶化に対する安定性が飛躍的に向上した結果、 Dy_2O_3 添加量の増大に対するガラス化領域が拡大した。12mol% の Dy_2O_3 を含む最適組成を決定し、ZnO 添加に伴う副次的効果として、非線形光学特性を示す $BiBO_3$ 相とは異なる結晶相の析出が見出されたが、現時点で結晶構造および光学機能について明らかではない。非線形光学特性を含めた諸特性の調査とレーザー照射による結晶化形態の詳細な調査が必要とされる。

(3) レーザー集光位置近傍計算モデルの構築と温度分布に関する予測

Fig. 4 に有限要素モデル計算により得られた温度分布の時間依存性の一例を示した。加熱点近傍で急激に温度が上昇した後、50~60 秒後にはほぼ定常状態に漸近していることを示し、ガラス転移温度を超えて照射痕を形成したガラス（ピスマスホウ酸塩系）における温度計測の結果と挙動が一致した。一方、両者の動径 r 方向に関する温度プロファイルには分布幅に明確な差異が認められ、温度変化が急峻な領域における伝熱モデルの妥当性ならびに温度計測における空間分解能の向上については更なる検討が必要であることが示唆された。しかし、照射条件を変化させたモデル計算結果を比較することから、現実のレーザー照射において結晶化温度に到達する狭い領域を得るためには、レーザー光の出力だけでなく光源のプロファイルが重要な要素となり、光源品質管理についても改善が望ましいことが示された。

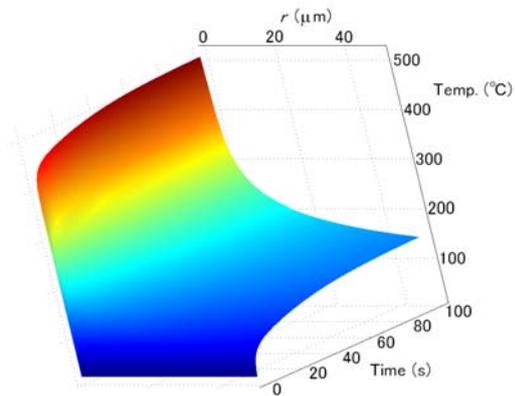


Fig. 4. 計算モデルに基づく照射点近傍の温度プロファイル変化の一例。

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 2 件)

- ① “Creation of ferroelectric, single-crystal architecture in $Sm_{0.5}La_{0.5}BGeO_5$ glass”, P. Gupta, H. Jain, D.B. Williams, T. Honma, Y. Benino and T. Komatsu, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (1), 110-114 (2008). (査読有)
- ② “Patterning and morphology of nonlinear optical $Gd_3Bi_{1-x}B_3O_9$ crystals in CuO-doped glass by YAG laser irradiation”, K. Koshiba, T. Honma, Y. Benino and T. Komatsu, *Appl. Phys. A* 89 (4), 981-986 (2007). (査読有)

[学会発表] (計 8 件)

- ① “Local temperature profiling during laser focused heating process”, Y. Benino, R. Ihara, T. Honma, T. Fujiwara and T. Komatsu, XXIst International Congress on Glass (ICG2007), Strasbourg (France) 2007/7/4-5, Abstracts p. 164 (L30).
- ② “レーザー集光照射過程の伝熱モデル化と局所温度計測”, 紅野安彦, 難波徳郎, 本間剛, 小松高行, セラミックス総合研究会, 京都大学 2007/10/27, 講演予稿集 p. 56.
- ③ “応力場変調による光非線形変調構造の形成”, 下村圭司, 崎田真一, 紅野安彦, 難波徳郎, 第 14 回ヤングセラミストミーティング in 中四国, 岡山理科大学 2007/12/8, 要旨集 p. 142-143 (K68).
- ④ “結晶化ガラスの析出形態制御”, 紅

野安彦, 第3回夢の融合 産・学・官研究マッチング, 岡山 2008/8/29, 要旨集 p. 48-51.

- ⑤ “Optical transparency and nonlinearity of fully crystallized glass-ceramics with high orientation of fresnoite phase”, K. Chida, Y. Benino, S. Sakida and T. Nanba, 6th International Conference on Inorganic Materials, Dresden (Germany), 2008/9/29, Delegate Manual P2-26.
- ⑥ “ZnO 含有低融点ガラスの構造解析とガラス中のハロゲンの存在状態の解明”, 井田憲嗣, 崎田真一, 紅野安彦, 難波徳郎, 第15回ヤングセラミストミーティング in 中四国, 広島大学 2008/11/29, 要旨集 p. 75-76 (K34).
- ⑦ “低融点ビスマスボレーとガラスの構造解析”, 井田憲嗣, 崎田真一, 紅野安彦, 難波徳郎, 日本セラミックス協会 2009 年年会, 東京理科大学 2009/3/17, 講演予稿集 p. 196 (2P074).
- ⑧ “近赤外レーザー誘起による Dy³⁺含有ビスマス亜鉛ホウ酸塩ガラスの局所結晶化”, 下村圭司, 崎田真一, 紅野安彦, 難波徳郎, 日本セラミックス協会 2009 年年会, 東京理科大学 2009/3/17, 講演予稿集 p. 197 (2P076).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

紅野 安彦 (BENINO YASUHIKO)

岡山大学・大学院環境学研究科・准教授

研究者番号: 90283035