

令和 5 年 6 月 23 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02482

研究課題名（和文）パルスレーザーの多点同時照射とエネルギー変調による透明材料内部の誘起構造制御

研究課題名（英文）Induced structure control in transparent materials by combining multi-point simultaneous irradiation and energy modulation of pulsed laser

研究代表者

三浦 清貴（Miura, Kiyotaka）

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：60418762

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,800,000円

研究成果の概要（和文）：熱拡散方程式を用いて多点同時照射中の熔融領域における温度分布の時間変化をシミュレーションした。さらに、得られた温度勾配からFulcherの式によって与えられる粘度と温度の関係を利用して空間的な粘度分布を計算した。ピコからナノ秒スケールでの応力変化が観測可能な過渡応力観測システムを確立した。さらに、弾性力学シミュレーションによる応力分布の理論的解析を行った。偏光高速イメージングカメラを用いてレーザー走査中のガラス内部に生じる複屈折の大きさの時間変化を観察した。レーザー集光部に発生するプラズマを完全導体球として、高速カメラで観測した移動現象（上下移動）をFDTD計算により再現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

非晶質内部の空間的な局所温度勾配制御による元素分布領域の形状・サイズ制御や単結晶内部における衝撃波の干渉を利用したクラックの伸長制御を実験的に調べ、その挙動をシミュレーションにより再現する手法を確立したことで、現象のメカニズムの解明に加えプロセス条件や材料設計においても重要な知見を得ることが出来る。さらに、これらの現象をパルスエネルギーに変調をかけた状態で連続的に材料内部に誘起させる方法と組み合わせることで、新規な材料プロセスの開発や、材料への新たな機能発現が期待できる。

研究成果の概要（英文）：The thermal diffusion equation was used to simulate the time variation of the temperature distribution in the molten region during multi-point simultaneous irradiation. Furthermore, the spatial viscosity distribution was calculated from the obtained temperature gradient using the relationship between viscosity and temperature given by Fulcher's equation.

We have established a transient stress observation system that can observe stress changes on the picosecond to nanosecond scale. Furthermore, a theoretical analysis of the stress distribution was performed by elastic dynamics simulation.

A polarization high-speed imaging camera was used to observe the temporal change in the magnitude of birefringence generated inside the glass during laser scanning. The moving phenomenon (vertical movement) observed with a high-speed camera was reproduced by FDTD calculation, using the plasma generated at the laser focusing part as a perfectly conductive sphere.

研究分野：材料化学

キーワード：レーザー ガラス 単結晶

1. 研究開始当初の背景

申請者等は、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 GPs 以上)とこれらを緩和するために同心円状に発生・伝搬する衝撃波を利用することで、集光点近傍において急峻な温度勾配を形成させ、ガラス内部を局所的に熔融状態にすることができる。同時に、固体ガラス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、結果として熔融領域において元素分布が形成可能であることを確認している。また、単結晶内部へのパルスレーザーの集光照射においては、結晶構造に依存する衝撃波の伝搬速度の違いからより複雑な衝撃波の伝搬と干渉が起こることも明らかにしている。さらに、液晶タイプの空間光変調器(LCOS-SLM)を利用したホログラフィックレーザープロセッシングにより、非晶質材料においては繰り返し周波数が異なる(熱蓄積効果の異なる)二種類のレーザーを三次元空間の異なる位置に多点で同時照射することで、元素分布の形状やサイズが変化することも確認している。また、単結晶材料においては異なる位置への多点同時照射により、各レーザー集光点の位置関係により劈開面で発生するクラックの伸長が変化することを確認している。しかしながら、これらの現象を連続的に均一に誘起させようとした場合、プラズマによる逆制動放射や共鳴吸収に由来したレーザー光の吸収や反射が起こり、吸収係数の温度依存により光励起領域(高温領域)が不連続に移動するため、均一なパルスエネルギーでの連続照射では、加工部周囲の熱歪みに由来した残留応力が不均一になる問題があり、これを防ぐためには集光部のプラズマの挙動を制御することが重要である。申請者等は、単純な一点照射による連続加工において、レーザーパルスのエネルギーを時間軸に対して変調することで、レーザー照射部近傍の温度変化に伴う光励起領域の移動現象を制御する方法を考案し[特願 2016-206869]、残留応力の発生を制御することで、透明材料の均一な連続加工を実現している。そこで、定点照射により誘起される学術的に興味深い現象である非晶質内部の空間的な局所温度勾配制御による元素分布領域の形状・サイズ制御や単結晶内部における衝撃波の干渉を利用したクラックの伸長制御を、パルスエネルギーに変調をかけた状態で連続照射して誘起させた場合にどのような現象が起こるかを実験的に調べ、その挙動のシミュレーションによる再現を試みる。制御された非晶質材料内部の元素分布領域(局所的に諸物性が異なる)の三次元空間での連続形成の可能性や、単結晶内部の連続的な応力波の伝搬と干渉が加工痕の形状やサイズに及ぼす影響を明らかにすることは新規な加工技術の提案に止まらず、学術的にも非常に意味が持たれる。

2. 研究の目的

本研究は、ピコ秒あるいはサブピコ秒オーダーのパルス幅を有するパルスレーザーの集光照射による透明材料内部加工において、加工形状やサイズ制御および均一な連続加工を実現することを目的とし、液晶タイプの空間光変調器(LCOS-SLM)を用いた波面制御による多点同時集光照射と、レーザーパルスのエネルギーを時間軸に対して変調することでレーザー照射部近傍の温度変化に伴う光励起領域の移動現象を制御する方法とを組み合わせることで、新規な透明材料内部加工を実現する。具体的には、①ガラスのような非晶質材料においては局所的な温度分布の形状・サイズ制御による元素分布制御を、②単結晶材料においては集光点から発生する衝撃波の干渉を利用した切断形状あるいは構造制御に関する知見を得る研究と、③これらとレーザーパルスの時間変調による連続走査照射とを組み合わせることで新たに誘起される現象を追うとともに、新規な加工技術の創製を目指す。

3. 研究の方法

① 非晶質内部の空間的な局所温度勾配制御による元素分布領域の形状・サイズ制御

レーザーを多点同時照射することで生じる温度分布(勾配)の三次元空間でのシミュレーション(二次元でのシミュレーションは確立済)および温度分布の結果から予測される粘度分布の把握と、最終的に得られる元素分布の実験結果をもとに、多点レーザー照射における空間的な照射位置、繰り返し周波数および照射エネルギーの違いによる元素移動の挙動を調べた。さらに、分子動力学シミュレーションによりガラスに温度勾配をかけた際のイオンの拡散現象(ソレー効果)と材料の構造との関係を調べた。

② 単結晶内部における衝撃波の干渉を利用したクラックの伸長制御や構造変化

衝撃波の干渉効果を利用して特定方向の転位やクラックの形成など、原子配列に依存した異方的な構造変化を制御するためには、レーザー照射により発生する過渡応力(衝撃波)の伝搬過程を観測し、さらには実験結果を再現できるシミュレーションの確立が必要である。そこで、既設の時間分解透過顕微鏡システムを利用し、プローブ光として円偏光を用い、 $\lambda/4$ 波長板と偏光子の条件を変化させたときの透過光強度を解析することで、ピコからナノ秒スケールでの応力

の変化を観測した。同時に、弾性力学シミュレーションによる応力分布の理論的解析および Pump-Probe 法と偏光解析法に基づき、レーザー照射後の結晶内部での過渡応力分布の可視化を行い、理論と実験の両面から結晶構造に依存して異なる種々衝撃波の緩衝効果を比較・検証した。

③ レーザーパルスエネルギーの変調による連続加工との組み合わせ

実験的に確認しているパルスエネルギー変調による透明材料内部の均一加工効果のメカニズムを明らかにするため、高速度カメラを用いた励起領域（例えばプラズマ発光）の時間変化を観測した。さらに、FDTD 法による電磁場解析を用いて光励起領域の時間変化をシミュレーションすることで、材料毎に異なる最適な変調波形やその周期あるいはパルス間隔の推定を可能とする解析手法の開発を行った。最終的に、①、②と③とを組み合わせ、パルスレーザーの集光照射による透明材料内部加工において、制御された形状やサイズを有する特徴ある誘起構造を均一に線あるいは面で連続加工する技術としての可能性について検討した。

4. 研究成果

① 非晶質内部の空間的な局所温度勾配制御による元素分布領域の形状・サイズ制御

繰り返し周波数が 250 kHz のレーザー集光点に対する 1 kHz 集光点位置が相対的に 15 μm 浅い条件でレーザーを掃引照射することで、Si の高濃度領域をリボン上に成形可能であることを確認した（図 1 参照）。また、シミュレーションによって得たレーザー照射中の温度分布から粘度分布を計算した。シミュレーションによって得られた温度分布の時間変化を図 2 に、この温度分布から計算した粘度分布の時間変化を図 3 にそれぞれ示す。1 kHz のレーザーパルスによる光励起の直後に 1 kHz 集光点で急激な粘度の低下が起こり、その後、低粘度領域が 1 kHz の光励起領域を中心に熔融領域の上側で横に広がり、時間の経過とともに低粘度領域が 1 kHz の光励起前とほぼ同じになる。この図で示した粘度分布で、作業点（粘度が 10³ 程度）以下、つまりガラスが十分に熔融している粘度領域が、1 kHz 集光点と 250 kHz 集光点の間で過渡的につながることをわかる。これらの結果は、1kHz でのレーザー照射により、温度分布つまり粘度分布の形状が周期的に変化（振動）することが融液の流動の駆動力となり、Ca 立地領域に比べて粘度の高い Si リッチ領域が対流により照射領域上部に集まる。結果として、高粘度となっている Si リッチ領域が流動しにくくなり上部に残るために図 1 に示したような元素分布が三次元的に形成されたと考えられる。分子動力学シミュレーションによりガラスに温度勾配をかけた際のイオンの拡散現象を調べた結果、SiO₂ のような網目形成イオンと CaO のような修飾イオンが、相対的に高温領域と低温領域のどちらに移動するかについては実験結果を上手く再現することができ、元素分布の形成にソーレ効果が大きく関与していることは確認できたが、重力下の三次元空間における元素分布形成におい

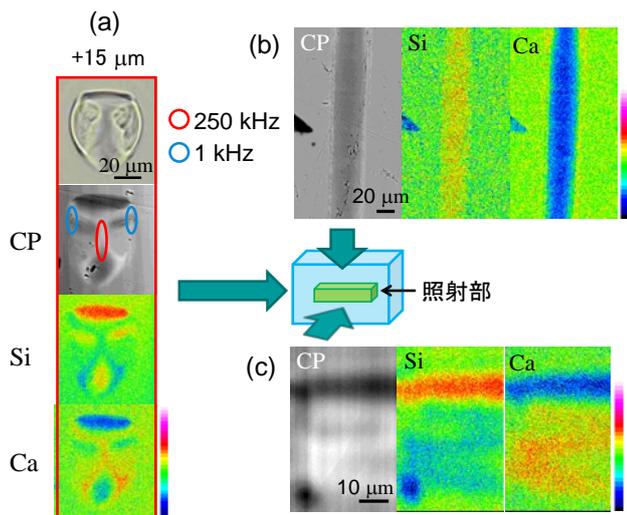


図 1 250 kHz に対する 1 kHz の集光点位置を 15 mm 浅くし、掃引照射した場合の構造変化猟奇（3 方向から）の元素分布。(a) 光軸と掃引方向に垂直 (b) 光軸方向で、照射領域上部 (c) 光軸に垂直で、掃引方向に水平

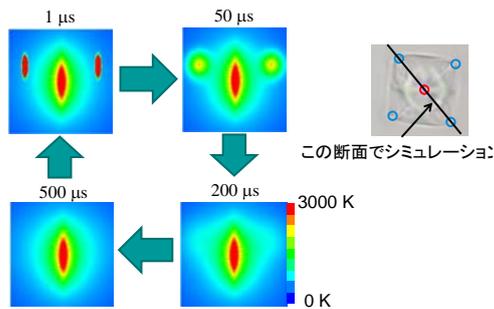


図 2 1 kHz の集光点が 250 kHz に比べて相対的に浅い場合の温度分布のシミュレーション結果

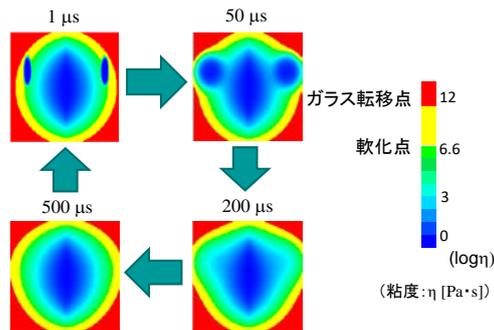


図 3 温度分布より計算した粘度分布の結果

ては密度対流の影響も無視できないことが一連の実験とシミュレーションを通して明らかになった。

② 単結晶内部における衝撃波の干渉を利用したクラックの伸長制御や構造変化

偏光顕微鏡と Pump-probe 法を組み合わせた過渡応力観測法と弾性力学シミュレーションによりレーザー誘起構造変化とレーザー誘起応力の関係を確認した。図 4 は、MgO 単結晶の(001)面、(110)面、(111)面それぞれに垂直な方向からレーザーを照射後 4 ns 後の過渡応力分布の実測値とシミュレーション結果である。図 4(a), (b), (c)は過渡応力観測システムを用いて得られた過渡応力分布の実測値であり、図 4(d), (e), (f)は弾性力学シミュレーションによって得られた過渡応力分布である。全ての結晶面について、実測値とシミュレーション結果が非常に良い一致を示している。

同様に、LiTaO₃ 単結晶の(010)面に垂直な方向からフェムト秒レーザーを照射したときの過渡応力分布の実測値とシミュレーション結果を図 5 に示す。図 5(a)が過渡応力分布の実測値であり、図 5(b)がシミュレーションによって得られた過渡応力分布である。第二応力波の応力分布を見ると、集光点周辺を[100]方向と[100]方向に引き伸ばすような応力が発生している。レーザー照射後の透過顕微鏡像(図 6(a))からは、等方的な構造変化しか確認できないが、偏光顕微鏡像(図 6(b))では第二応力波の応力分布に依存した異方性が確認できる。以上の結果は、弾性力学シミュレーションにより応力波の伝搬が予測可能になったことで、レーザー照射により生じる照射痕の形状予測が可能になったことを意味する。

また、フェムト秒レーザー照射によって誘起される構造変化とレーザー照射時に発生する第二応力波は密接に関係しており、第二応力波の応力成分を制御することによって、異方的な構造変化を制御することが可能であると考えられる。

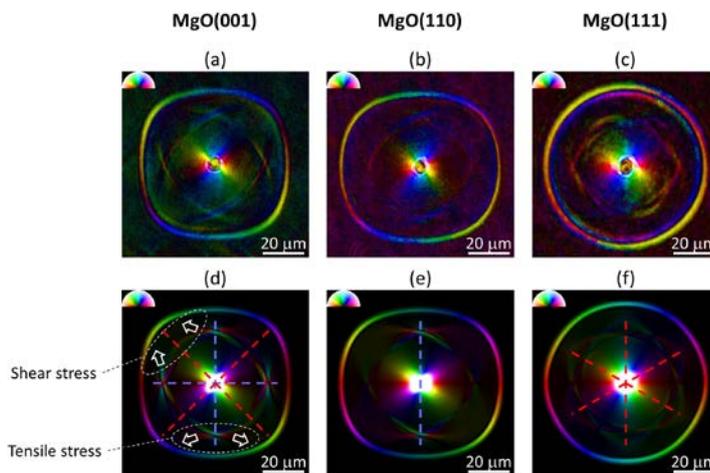


図 4 MgO 単結晶の(001)面、(110)面、(111)面それぞれに垂直な方向からレーザーを照射後 4 ns 後の過渡応力分布の(a)-(c)実測値と(d)-(f)シミュレーション結果結果

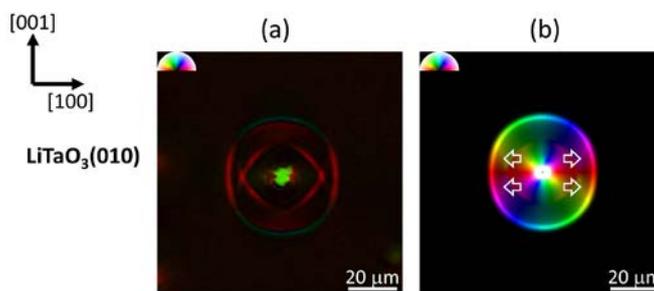


図 5 単結晶 LiTaO₃(010)内部にレーザー照射後の過渡応力分布の(a)実測値と(b)シミュレーション結果

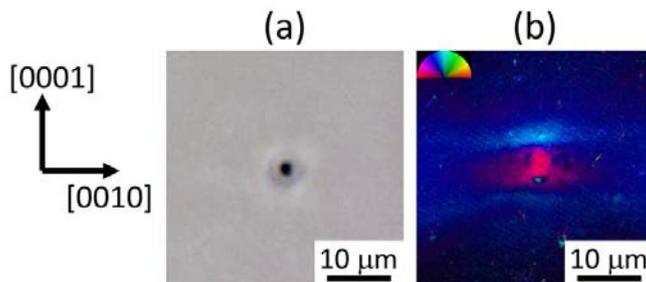


図 6 単結晶 LiTaO₃(010)内部にレーザー照射後の(a)透過顕微鏡像と(b)偏光顕微鏡像

③ レーザーパルスエネルギーの変調による連続加工との組み合わせ

図 7 に高速カメラを用いてプラズマ発光領域の移動の様子を直接観察した結果を示す。レーザーの伝搬方向に対して垂直に焦点を掃引すると、焦点近傍に発生したプラズマの位置 (= 光励起領域) が周期的に上下に移動する。エネルギー変調を行っていない場合、光励起領域は連続的に発生しており、上下に二点同時に発生する時間帯も存在する [図 7(a)]。一方、時間変調を行った場合、光励起領域が発生していない時間帯が存在した [図 7(b)]。この結果は、光励起領域の空間的な重なりの有無が内部応力の均一化と関係していることを示唆している。エネルギー変調による均一化のメカニズムを詳細に調べるために FDTD 計算を用いてレーザー集光部に発生するプラズマを完全導体として移動現象の再現を試みた結果を図 8 に示す。FDTD 計算には、汎用物理シミュレーションソフト COMSOL MULTIPHYSICS を使い、集光部近傍の電場強度がプラズマ生成のしきい値を越えた時、その電場強度の最大値の座標を中心に完全導体を設定し、その移動を計算した。完全導体球より深い位置ではレーザー光は反射され、それより浅い位置で電場強度が増大し、結果としてプラズマ生成領域がレーザー照射方向に上昇した。完全導体球の位置がある程度上昇すると、反射されずにより深い位置にレーザー光がまわり込み、本来の集光点での電場強度が高くなった。この結果は、プラズマを完全導体として置き換えた簡単なモデル計算により、プラズマの移動現象を定性的に再現できることを意味する。偏光高速カメラを用いてレーザー照射中の集光部近傍の応力分布を直接観測することで得られた集光部の掃引中における光励起領域内部の応力の時間変化の結果も、エネルギー変調なしの場合は位相差が不規則に変化するのに対し、エネルギー変調すると、位相差が周期的に変化し、その周期は変調周波数に一致した。位相差の大小は応力に比例することから、エネルギー変調により応力の蓄積と緩和が一定時間ごと

に起こり、不規則な応力分布の形成が抑制されていることがわかる。さらに、エネルギー変調技術の応用の可能性の一例として、AlN の基板からの剥離を試みた。その結果、エネルギー変調を行うことで AlN 試料の界面に均一かつ界面に満遍なく加工痕が広がった加工を実現でき、また剥離後の表面観察の結果から、試料界面での剥離にエネルギー変調を行ったレーザー照射により界面に満遍なく形成されたクラックが大きく寄与している可能性があることも確認できた。一連の結果より、エネルギー変調無しの場合に生じる内部応力の不均一化の原因が、熱の蓄積に伴って発生する応力が熔融領域中央部に連続的に蓄積することにより、エネルギー変調を行うことでプラズマ発光の重なりが起こらず、さらに光励起状態が発生しない時間帯が存在することで、この蓄積を意図的に緩和することができ、その影響で内部応力が均一になることを明らかにした。

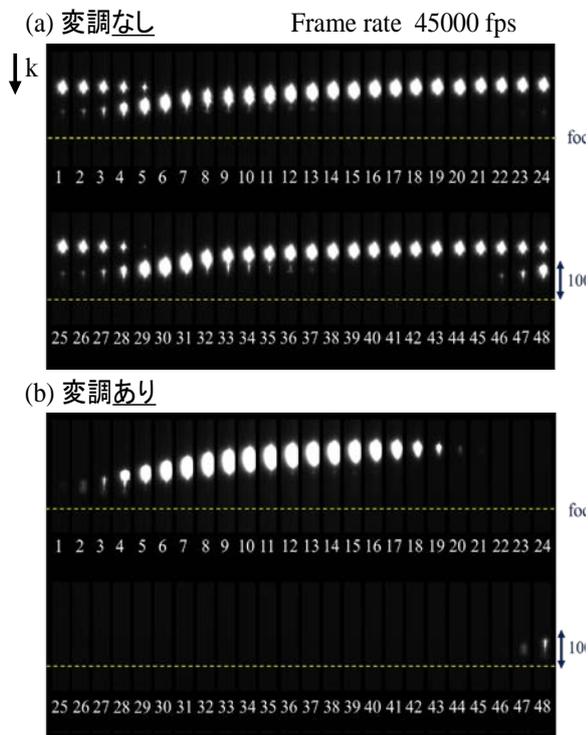


図 7 プラズマ移動の時間観察結果

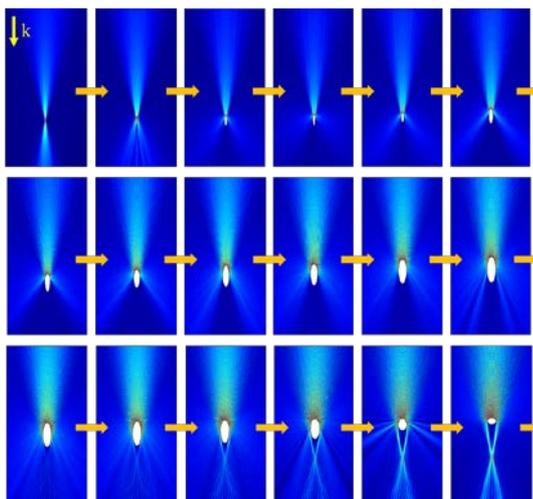


図 8 プラズマ移動現象のシミュレーション結果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 坂倉政明、下間靖彦、清水雅弘、三浦清貴	4. 巻 3
2. 論文標題 フェムト秒レーザー加熱によるガラス内部の機能化 局所結晶析出と組成変化	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 レーザー研究	6. 最初と最後の頁 122-127
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shimizu Masahiro, Sato Kenzo, Nakashima Kento, Kiyosawa Tomohiro, Matsuoka Jun, Shimotsuma Yasuhiko, Miura Kiyotaka	4. 巻 156
2. 論文標題 Composition-dependent sign inversion of the Soret coefficient of SiO ₂ in binary borosilicate melts	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 214504 ~ 214504
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0090939	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shimizu Masahiro, Fukuyo Tsubasa, Matsuoka Jun, Nakashima Kento, Sato Kenzo, Kiyosawa Tomohiro, Nishi Masayuki, Shimotsuma Yasuhiko, Miura Kiyotaka	4. 巻 154
2. 論文標題 Determination of thermodynamic and microscopic origins of the Soret effect in sodium silicate melts: Prediction of sign change of the Soret coefficient	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 074501 ~ 074501
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0040513	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 遠山幸、下間靖彦、清水雅弘、三浦清貴
2. 発表標題 赤外透過フッ化物単結晶内部の光誘起構造変化
3. 学会等名 レーザー学会学術講演会第42回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Y. Shimotsuma, T. Okuno, M. Shimizu, K. Miura
2. 発表標題 Self-assembled nanocrystals with YAG structure induced by femtosecond laser irradiation
3. 学会等名 The 22nd International Symposium on Laser Precision Microfabrication (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 清水 雅弘、福與 翼、松岡 純、中嶋 健斗、佐藤 乾蔵、清澤 友博、下間 靖彦、三浦 清貴
2. 発表標題 温度勾配下におけるナトリウムケイ酸塩ガラス融液の組成分布と構造
3. 学会等名 日本セラミックス協会-第33回秋季シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kenzo Sato, Masahiro Shimizu, Jun Matsuoka, Yasuhiko Shimotsuma, Kiyotaka Miura
2. 発表標題 Composition dependence of the Soret effect in binary B2O3-SiO2 glass melts
3. 学会等名 Glass meeting 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 水田朋希、下間靖彦、清水雅弘、三浦清貴
2. 発表標題 エネルギー変調したピコ秒パルス列によるSiC結晶内部加工
3. 学会等名 第41回レーザー学会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	清水 雅弘 (Shimizu Masahiro) (60704757)	京都大学・工学研究科・助教 (14301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------