

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 1 日現在

機関番号：24201

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560669

研究課題名（和文） 紫外レーザーを用いたホウケイ酸塩ガラスの光誘起高密度化の評価と塑性変形挙動

研究課題名（英文） Evaluation of photo-induced densification of borosilicate glass irradiated by UV laser and its plastic deformation

研究代表者

吉田 智 (YOSHIDA SATOSHI)

滋賀県立大学・工学部・准教授

研究者番号：20275168

研究成果の概要（和文）：

ホウケイ酸塩ガラスに深紫外レーザーを照射することにより、局所的に高密度化したガラスを作製し、その構造をラマン分光法により評価することができた。得られたガラスの構造は、ダイヤモンド圧子を用いて局所的に密度上昇させたガラスの構造と類似していたことから、ガラスの光誘起高密度化を確認することができた。さらに、この光誘起構造と、ファイバー曲げ試験により引張り・圧縮応力を負荷したガラスの構造を比較し、その特徴を明確化させるとともに、深紫外レーザー照射により負圧下のガラス構造を凍結できることを示した。

研究成果の概要（英文）：

Permanently densified borosilicate glass was successfully prepared both by Deep UV laser irradiation and by application of compressive or tensile stress. The structural change of the UV-irradiated glass was investigated by micro Raman spectroscopy. The obtained structure was similar to that of the densified glass under a sharp diamond indenter. It was also found that the glass structures under a tensile stress can be frozen-in by Deep UV laser irradiation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

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：

ホウケイ酸塩ガラス, 高密度化, 紫外レーザー, 塑性変形

1. 研究開始当初の背景

ホウケイ酸塩ガラスに紫外線を照射すると、ガラスが収縮し引張り応力が生じることが知られている。この紫外線によるガラスの収縮は、ガラスの光誘起高密度化であると考えられ、本研究代表者がこれまで行ってきたガラスの応力誘起高密度化の研究との関連性に興味を持たれる。

ホウケイ酸塩ガラスの紫外線照射の影響は、微細加工の分野などで重要であるといえるが、その機構はいまだ明らかではない。どのようなガラスが紫外線耐性を有するのか、どのようなガラスが紫外線加工性に優れているかについて、ガラス組成の点からの知見はほとんど無いといってよい。これは、例えばゲルマニウム含有石英ファイバーの光誘起屈折率変化（ファイバークレーティング）の研究と比較すると、あまりに不十分と言える。

一方、ガラスの応力誘起永久構造変化は、圧子押し込み試験などにより古くから知られているが、脆性材料であるガラスの変形メカニズムやその組成依存性についての理解は十分とは言えない。このため、上述の紫外線照射による構造変化と、応力誘起構造変化との関連性が議論されることはなかった。このような問題を解決するために、紫外線照射ならびに応力負荷によるガラスの永久構造変化について、基礎的なデータの収集とその解析が必要とされている。

2. 研究の目的

本研究の研究目的は、大きく次の2点に分けられる。

(1) ガラスの応力誘起構造変化の評価

紫外線照射によるガラスの構造変化と関連付けることを目的として、ガラスの応力誘起構造変化を詳細に調べる。ここでは、応力により誘起されたガラスの構造をラマンスペクトル測定により評価する。

(2) 深紫外レーザー照射によるガラスの構造変化の評価

深紫外レーザーを照射し、照射部のガラス構造を顕微ラマン分光法により測定し、照射条件と構造変化の関係を評価する。さらに、応力の負荷と紫外線照射を併用する効果についても評価する。

以上により、ガラスの室温における塑性変形挙動の特徴を明確化し、深紫外レーザー照射がガラスの室温塑性変形に与える影響について考察する。

3. 研究の方法

(1) ガラスの応力誘起構造変化の評価

① ファイバー2点曲げ装置によるホウケイ酸塩ガラスファイバーへの高応力負荷

ガラスの破壊応力は、通常数十 MPa である。この値は、原子間の平均結合力から推定される理論強度よりも2桁以上小さい。これは、ガラス表面に存在するクラックに外部負荷応力が集中することによる。

そこで本研究では、ガラス試料作製時にクラックが生じないように、図1に示すファイバー作製装置を用いて直径約 $150\mu\text{m}$ のファイバーを作製し、巻き取り治具に接触していないファイバーを試料とした。得られたガラスファイバーは図2に示す2点曲げ試験法により曲げ試験を行った。破断前後のガラスの構造を評価するために、顕微ラマンスペクトル測定を行った。

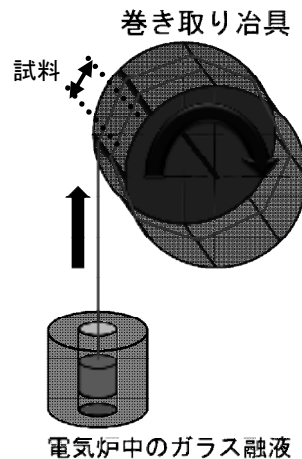


図1 ファイバー作製装置の模式図

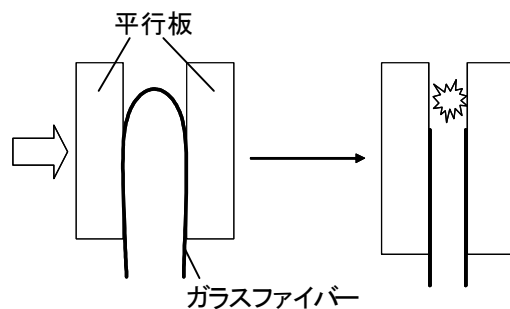


図2 ファイバー2点曲げ試験

② 押し込み試験法による構造変化とガラスの密度上昇率の関係

応力負荷によりガラスは密度の高い状態に構造変化すると言われているが、ダイヤモンド圧子を用いた押し込み試験におけるガラスの密度上昇については、その基礎的なデ

ータが不足している。そこで、押し込み試験によるガラスのラマンスペクトルの変化と密度上昇率を関連付けることを目的として、15 GPa 程度までの静水圧下で密度上昇させたガラスのラマンスペクトル測定を行った。

(2) 深紫外レーザー照射によるガラスの構造変化の評価

ホウケイ酸塩ガラス表面に波長 248 nm の深紫外レーザー (Ne-Cu レーザー、パルスエネルギー 35-40 μ J、パルス幅 40 μ sec、繰り返し周波数 10Hz、照射領域 直径約 0.1mm) を照射し、照射前後のラマンスペクトル測定を行った。総照射エネルギーは 100 J とした。図 3 は、深紫外レーザー照射装置の模式図である。また、ビッカース押し込み試験によって形成した圧痕と、曲げ応力を負荷した直径 $\sim 150 \mu$ m のガラスファイバーにも同条件で深紫外レーザーを照射し、照射前後のラマンスペクトル測定を行った。

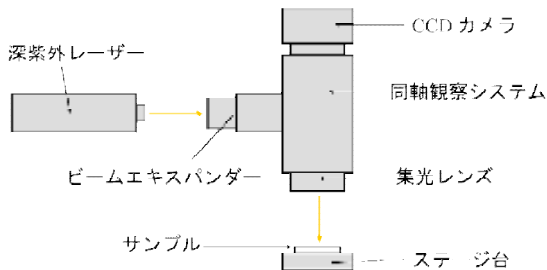


図 3 深紫外レーザー照射装置の模式図

4. 研究成果

(1) ガラスの応力誘起構造変化の評価

① ファイバー 2 点曲げ装置によるホウケイ酸塩ガラスファイバーへの高応力負荷

図 4 に、 $20\text{Na}_2\text{O}-40\text{B}_2\text{O}_3-40\text{SiO}_2$ ガラスの破断前後のラマンスペクトルを示す。破断後のスペクトルは、引張応力が負荷されていた部位のラマンスペクトルである。破壊後のラマンスペクトルに変化が認められ、 500 cm^{-1} 付近

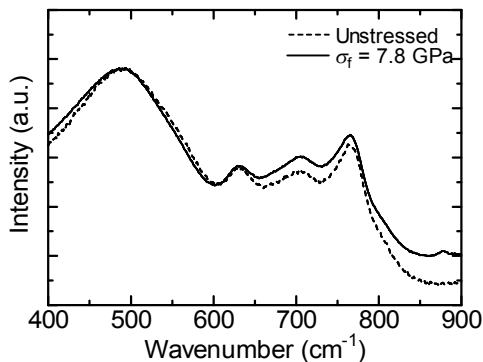


図 4 破断前後のラマンスペクトル

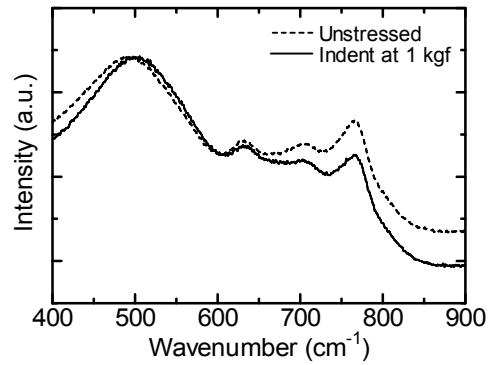


図 5 押し込み前後のラマンスペクトル

の Si-O-Si 曲げ振動モードに起因するピークは、破断により低波数側にシフトし、 $700 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ 付近の酸素 3 配位のホウ素に関連する散乱ピークの強度が増大することが分かった。

この結果を、図 5 に示す押し込み試験前後のスペクトルと比較すると、GPa を超える負荷応力により、引張応力でも圧縮応力であっても、負荷中の構造が除荷後あるいは破壊後も凍結されることを初めて明らかにした。

② 押し込み試験法による構造変化とガラスの密度上昇率の関係

図 6 に、静水圧下で高密度化させたガラスの負荷圧力と密度の関係を示す。図 6 中のガ

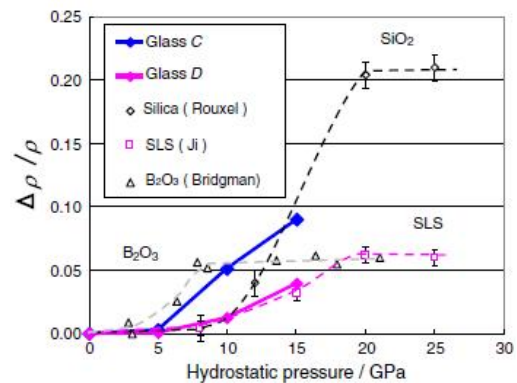


図 6 静水圧とガラスの密度上昇率の関係

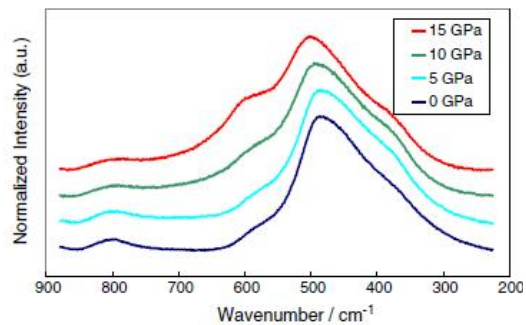


図 7 高密度化ガラスのラマンスペクトル

ラスCが市販のホウケイ酸塩ガラス（主成分は $70\text{SiO}_2-10\text{B}_2\text{O}_3-10\text{Al}_2\text{O}_3$ -その他, mol%）で、ガラスDは比較のため測定したソーダ石灰ガラスである。図6より、ホウケイ酸塩ガラスは、ソーダ石灰ガラスと比べて高圧化で密度上昇し易いと言える。図7は、図6に示すガラスCのラマンスペクトルである。圧力の上昇とともに 600cm^{-1} 付近の散乱強度が増大しており、これはガラス中の Q2 単位（Si 原子に結合する酸素のうち2つが架橋酸素）の増大、あるいは小さな Si-O 環構造の数密度の増大を示している。これらの結果から、ラマンスペクトルとガラスの密度変化の関係を定量的に議論することが可能となった。

これらの知見に基づいて、ガラスの押し込み圧痕直下の密度上昇マッピングをホウケイ酸塩ガラスについて初めて作成することができた。その結果を図8に示す。

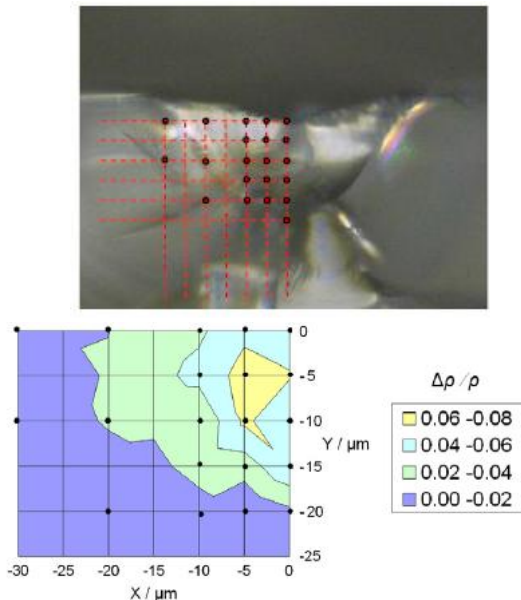


図8 圧痕断面の密度上昇率マッピング

(2) 深紫外レーザー照射によるガラスの構造変化の評価

ホウケイ酸塩ガラス（主成分は $75\text{SiO}_2-10\text{B}_2\text{O}_3-5\text{Na}_2\text{O}$ -その他, mol%）表面に波長 248nm の深紫外レーザーを照射したところ、図9に示すようなラマンスペクトルの変化が認められた。これは、上記研究成果よりガラスの密度上昇に対応していると考えられることができる。したがって、深紫外レーザー照射によっても紫外光照射と同様に照射部分の密度が上昇することが明らかとなった。なお、同じガラスを線引きし、ファイバー形状の試料にもレーザー照射を行い、同様のスペクトル変化が起こることを確認している。

図10は、 100gf で押し込み試験をした際の押し込み圧痕底部のラマンスペクトルと、押し込み圧痕に深紫外レーザーを照射した

後のラマンスペクトルである。図8で示したように、ホウケイ酸塩ガラスは圧子押し込みより高密度化するが、深紫外レーザーを照射すると、高密度構造が緩和され密度が低下することが分かった。なお、熱処理によっても同様の緩和現象が認められ、図10におけるレーザー照射の影響はおよそ 200°C での熱処理の影響と類似していた。熱電対を用いてレーザー照射中の照射面の温度を計測したところ、照射中の温度変化は 1K 以内であった。したがって、図10で観測された深紫外レーザー照射によるラマンスペクトルの変化は、熱によるものではなく、紫外光によるものであると言えた。なお、レーザーの波長 (248nm) に対するガラスの吸光係数 (10^4m^{-1})、比熱、密度と、照射したレーザーのエネルギー密度から温度上昇を見積もったが、その値は 20K 程度であった。この見積値が実際の温度上昇と対応していないのは、光から熱への変換のロス等によるものと考えられるが、この見積値からも図10のスペクトル変化が熱によるものではないと結論付けることができる。

一方、試料をファイバー形状とし、図2に示すようにU字型に応力を負荷しながら紫外レーザー照射を行ったところ、除荷後に照

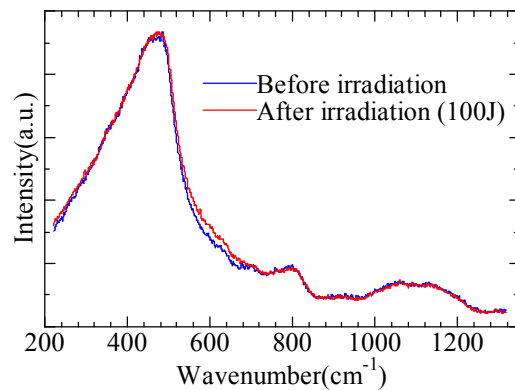


図9 深紫外レーザー照射前後のホウケイ酸塩ガラスのラマンスペクトル

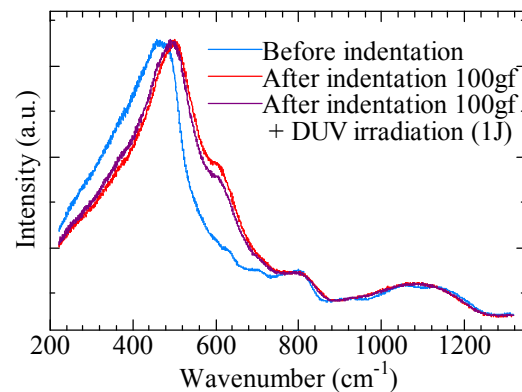


図10 押し込み前後のホウケイ酸塩ガラスのラマンスペクトルと、深紫外レーザー照射の影響。

射前および負荷前とは異なるスペクトルが得られることが分かった(図11)。このときの負荷応力は2.45 GPaである。ここでいうスペクトル変化は、引張応力の負荷により600cm⁻¹付近の散乱強度が低下するというものである。この結果と図10の比較や、図4における引張応力下での構造変化から考えると、深紫外光の照射により結合の開裂と再結合がおり、負荷前と異なる準安定構造が凍結されたと考えることができる。すなわち、ホウケイ酸塩ガラスへ紫外光を照射すると密度上昇が起こるといった過去の報告は、紫外光照射の一つの影響に過ぎず、紫外光の照射によりガラスは別の準安定状態へと移ると考えるべきである。以上の結果は、室温におけるホウケイ酸塩ガラスの永久変形のために、深紫外レーザーの照射が有効であることを示すものである。

しかしながら、(2)の成果は商業用ガラスによるものに限られ、紫外光照射による構造変化とガラス組成の関係を考察するには至らなかった。現在は、単純な組成のホウケイ酸塩ガラスに対して深紫外レーザーの照射効果を評価するために研究を継続している。

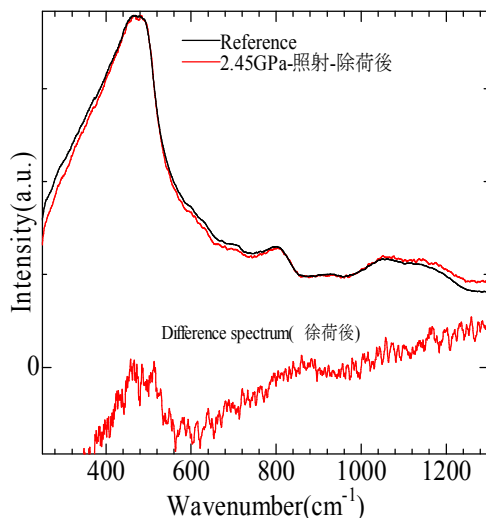


図11 深紫外レーザー照射中に引張り応力を負荷したガラスファイバーの照射前後のラマンスペクトル(除荷後)

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 5件)

- ①S. Yoshida, S. Iwata, T. Sugawara, Y. Miura, J. Matsuoka, A. Errapart, C.R. Kurkjian, "Elastic and residual stresses around ball indentations on glasses using a micro-photoelastic technique",

Journal of Non-Crystalline Solids, 査読有, Vol. 358, 2012, pp. 3465-3472.
DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2012.01.069

- ②Y. Kato, H. Yamazaki, S. Yoshida, J. Matsuoka, M. Kanzaki, "Measurements of density distribution around Vickers indentation on commercial aluminoborosilicate and soda-lime silicate glasses by using micro Raman spectroscopy", Journal of Non-Crystalline Solids, 査読有, Vol. 358, 2012, pp. 3473-3480.
DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2012.04.035

- ③S. Yoshida, Y. Nishikubo, A. Konno, T. Sugawara, Y. Miura, J. Matsuoka, "Fracture- and indentation-induced structural changes of sodium borosilicate glasses", International Journal of Applied Glass Science, 査読有, Vol. 3, No. 1, 2012, pp. 3-13.
DOI:10.1111/j.2041-1294.2011.00077.x

- ④Y. Kato, H. Yamazaki, Y. Kubo, S. Yoshida, J. Matsuoka, T. Akai, "Effect of B₂O₃ content on crack initiation under Vickers indentation test", Journal of the Ceramic Society of Japan, 査読有, Vol. 118, No. 9, 2011, pp. 792-798.
DOI:
<http://dx.doi.org/10.2109/jcersj2.118.792>

- ⑤Y. Nishikubo, S. Yoshida, T. Sugawara, J. Matsuoka, "Intrinsic strength of sodium borosilicate glass fibers by using a two-point bending technique", IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 査読有, Vol. 18, 2011, SYMPOSIUM 8, 2011, Article number112019.
DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2012.01.069

[学会発表] (計 10件)

- ①松本隼人, 吉田智, 松岡純, 菅原透,
“深紫外レーザー照射によるホウケイ酸塩ガラスの構造変化”, 日本セラミックス協会2013年年会, 2013年3月17日, 東京工業大学
- ②S. Yoshida, "Fundamentals of indentation cracking in glass: A measure of strength?", ECI Conference, Functional Glasses: Properties & Application for Energy and Information, 2013.1.8,

Sicily (イタリア) (招待講演)

- ③岩田宗太郎, 吉田智, 菅原透, 松岡純, 曾我直弘, アンドレイ・エラパルト, チャールズ・カーキャン, “顕微光弾性法によるケイ酸塩ガラスの押し込み応力の評価とその組成依存性”, 日本セラミックス協会第53回ガラスおよびフォトニクス材料討論会, 2012年10月25日, 北海道大学
- ④吉田智, “圧子押し込み試験におけるガラスの変形と破壊”, 日本セラミックス協会第25回秋季シンポジウム, 2012年9月20日, 名古屋大学 (招待講演)
- ⑤松本隼人, 吉田智, 松岡純, 菅原透, “深紫外レーザー照射によるガラスの構造変化”, 日本セラミックス協会関西支部第7回学術講演会, 2012年7月13日, 神戸大学
- ⑥S. Yoshida, S. Iwata, T. Sugawara, Y. Miura, J. Matsuoka, C. R. Kurkjian, A. Errapart, "Elastic and residual stresses around ball indentations on glasses using a micro-photoelastic technique", The 19th University Conference on Glass Science, 2011.8.5, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy (米国) (招待講演)
- ⑦S. Yoshida, S. Iwata, T. Sugawara, Y. Miura, J. Matsuoka, C. R. Kurkjian, A. Errapart, "Measurement of elastic and residual stresses in glass using a micro-photoelastic technique", Usable Glass Strength Coalition -Research Strategy Workshop-, 2011.4.14, Savannah (米国) (招待講演)
- ⑧S. Yoshida, Y. Nishikubo, T. Sugawara, Y. Miura, J. Matsuoka, "Permanent structural change of sodium borosilicate glasses during indentation and at fracture", 5th International Workshop on Flow and Fracture of Advanced Glasses, 2011.3.22, St. Malo (フランス) (招待講演)
- ⑨Y. Nishikubo, S. Yoshida, T. Sugawara, J. Matsuoka, "Intrinsic strength of sodium borosilicate glass fibers by using a two-point bending technique", 3rd International Congress on Ceramics, 2010.11.16, Osaka International Convention Center

⑩Y. Nishikubo, S. Yoshida, T. Sugawara, J. Matsuoka, "Indentation- and fracture-induced structural change of sodium borosilicate glasses ", 22nd International Congress on Glass, 2010.9.22, Salvador (ブラジル)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉田 智 (YOSHIDA SATOSHI)
滋賀県立大学・工学部・准教授
研究者番号：20275168

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし