

機関番号：14301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010 年～2011 年

課題番号：22750187

研究課題名（和文）

レーザー誘起局所加熱と温度分布制御によるガラス内部の組成分布変化現象の解明

研究課題名（英文）

Composition distribution change inside glasses by laser induced local heating and control of temperature distribution

研究代表者

坂倉政明（SAKAKURA MASAOKI）

京都大学・次世代低炭素ナノデバイス創製ハブ 特定専門業務職員

研究者番号：90402958

研究成果の概要（和文）：

高繰り返しフェムト秒レーザー照射によるガラス内部の元素分布変化(組成分布変化)の制御方法を開発した。元素分布変化には温度分布や冷却速度が重要であるため、複雑な温度分布を形成させるための多点同時レーザー照射システムを開発し、照射の繰返しを選ぶことで冷却速度を制御した。同時に、元素分布変化に伴う熱変形を解析することにより、照射中の温度分布と熱変形メカニズムを明らかにした。多点同時照射システムと温度分布解析により、元素分布の形状を制御することが可能になった。また、実験とシミュレーションの比較により元素移動の駆動因子を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

We developed the technique to control the elemental distribution changes inside glasses by irradiation with focused femtosecond laser pulses at a high repetition rate. Because the temperature distribution during laser irradiation is important for elemental distribution change, we developed the multi-spots' irradiation system to make multiple heat sources which produce variously shaped temperature distribution. In addition, the temperature distribution and the mechanism of thermal deformation which is accompanied with the elemental distribution change were elucidated by analyzing the shape of thermal deformation. Based on the elucidated temperature distribution and using the multi-spots' irradiation system, we succeeded to make variously shaped elemental distributions inside glasses. The controlling factors for element migration were also elucidated based on the simulation study.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
22 年度	2,600,000	780,000	3,380,000
23 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：ガラス

1. 研究開始当初の背景

ガラスは広範囲に選べる組成比によって

様々な機能を持たせることができるが、通常の製造方法では、ほぼ均質あるいは空間制御

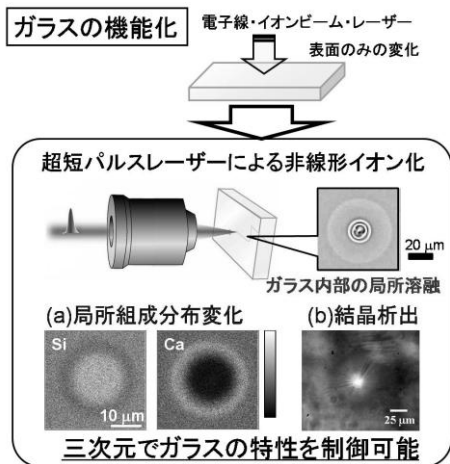


図 1. 超短パルスレーザーを利用したガラス内部の三次元物性制御

されていないものしか作ることができない。従って、ガラスの機能性を局所的に制御するためには様々な処理が必要となる。その処理技術の 1 つが、「レーザー光照射による局所加熱」である。近年、超短パルスレーザーによるガラスの局所溶融によって、結晶析出や組成分布変化が起こることが報告された(図 1)。超短パルスレーザーを用いた局所溶融は、ガラスの組成を三次元的に制御し、三次元的に様々な機能が配列された機能材料を作製する技術として期待できる。しかし、元素移動の駆動力やそれらの空間分布を決める要素が明らかになっていなかったため、制御された技術であるとは言い難かった。ガラス内部のレーザー誘起元素移動による組成変化をガラスの機能化に利用するためには結晶析出や組成分布変化の制御因子やメカニズムを明らかにすることが不可欠である。

元素移動現象を理解する上では、まず元素移動を駆動する温度分布を明らかにし、温度分布の効果を明らかにする必要がある。したがって、レーザー照射中の温度分布と温度履歴と最終的に形成される元素分布の関係を

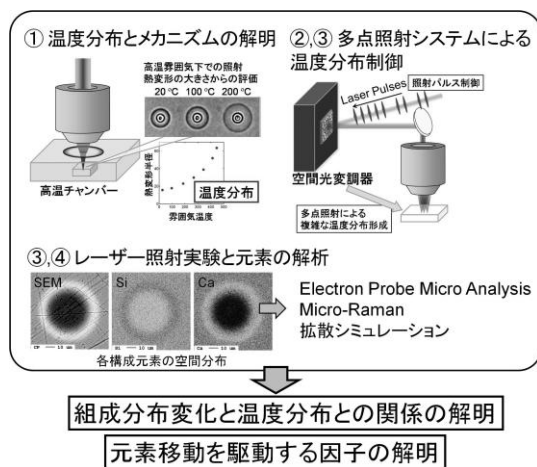


図 2. 研究の方法

明らかにすれば、組成の分布を制御する新たな技術を生み出せると期待される。

2. 研究の目的

本研究の目的は、ガラス中の超短パルスレーザー照射によって形成される温度分布と冷却速度の効果を明らかにした上で、レーザー照射領域の組成・元素分布を調べ、温度分布・冷却速度と組成分布の関係を明らかにし、組成変化や結晶析出を制御する指針を得ることである。

本研究の特徴の一つは、多様な「温度分布」と「冷却速度」の制御方法を開発することである。本研究では、「空間光変調による多点同時照射」を用いて複数の点熱源による複雑な温度分布を作り、「レーザーパルス制御」によって様々な冷却速度を作る。

そのようにして作った様々な温度分布と冷却速度によって、(1)ガラス中のどの元素が動きやすいか、(2)集中している成分元素とその位置での温度との関係、(3)温度勾配と元素の移動の関係、(4)冷却速度と分布の鋭さの関係に注目し、組成分布を決めている要素を明らかにする。

3. 研究の方法

本研究では多点同時フェムト秒レーザー照射によって様々な温度分布を作ることによってガラス内部に局所溶融領域を形成して元素移動を誘起し、元素移動と温度分布の関係を明らかにする。これを実現するために申請者は、①高繰り返しレーザー照射による温度分布を評価することによって熱蓄積で起こる構造変化(熱変形)のメカニズムを明らかにする、②空間光変調器による多点同時レーザー照射システムを開発する、③多点同時レーザー照射とパルスの繰り返しを組み合わせて元素移動領域の形状制御を行う、④溶融領域における元素移動の傾向を実験とシミュレーションにより明らかにする、の 4 点を行った。①では、高温チャンバー下で制御した様々な雰囲気温度下でガラス内部にフェムト秒レーザーを集光照射し、それによって生じた熱変形の形状と雰囲気温度の関係から温度分布を推定した。②では、液晶空間光変調器によってレーザー光の空間位相分布を制御することによって多数の光スポットを形成するレーザー照射システムを開発した。③では、異なる繰り返しのレーザーパルスをガラス内部の多点に同時に集光照射することにより、様々な元素分布形状を形成し、レーザーの繰り返しの効果・温度分布・構成元素の関係を調べた。④では、二成分系ガラスの各構成元素の分布の変化を熱拡散方程式に基づいてシミュレーションを行い、温度分布と元素の移動方向の関係を調べた。

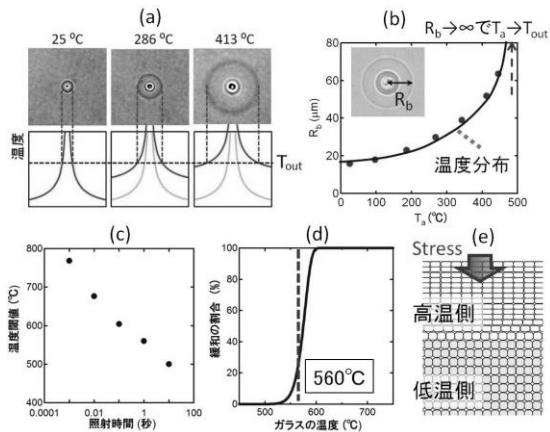


図3 (a) 熱変形の雰囲気温度依存と変形温度閾値の関係 (b) 熱変形の半径と雰囲気温度の関係 (c) (b)の解析によって得られた熱変形の温度閾値 (d) 粘弾性体モデルによる1秒照射での緩和割合と温度の関係 (e) 熱変形のメカニズム

4. 研究成果

①レーザー照射による温度分布と熱変形のメカニズムの解明

様々な雰囲気温度中に置いたガラス中に250 kHzの繰返しでフェムト秒レーザーパルスを集光照射すると、雰囲気温度が高くなるにつれて熱変形の直径が大きくなる[図3(a)]。そこで、熱変形が生じる温度閾値 T_{out} を定義し、熱変形の直径と雰囲気温度の関係[図3(b)]を得ることで、レーザー照射終了直前の温度分布を推定することができる。また、熱変形の直径を無限大に外挿することで温度閾値 T_{out} が得られる。

この方法により得られた熱蓄積中の温度分布と温度閾値の照射時間依存を図3(c)に示す。温度分布から中心部の温度は1000°C以上であり、その温度勾配は非常に急峻であった。このことから、元素移動は1000°C以上の温度上昇による熔融と急峻な温度勾配によって起こると考えられた。温度勾配の効果の検証については、④のシミュレーションにより行った。一方、熱変形が起こる温度閾値 T_{out} は照射時間が1秒で約560°Cであり、照射時間が長くなるほど低くなるのが分かった。ここで得られた温度閾値の妥当性を確認するために、レーザー照射中のガラスの構造緩和シミュレーションを粘弾性体の基本的なモデルであるVogt-Kelvinモデルを用いて行った。図3(d)がレーザー照射中の応力緩和の割合 P_{relax} と照射中の温度の関係である。低温(500°C以下)では照射時間中に応力緩和がほとんど起こらない($P_{relax} \sim 0\%$)のに対して、高温(700°C以上)では、照射時間中にほとんど応力緩和が起こる($P_{relax} \sim 100\%$)。応力緩和割合が0%から100%に変化する温度範囲に実験で得られた温度閾値 T_{out} が入ることが分かった。このことから外側の境界が生じるメカニズムは、「構造変化の境界の外側は粘度が高いために構造緩和が遅くてほとんど壁のようになっているのに対して、境界の内側では

構造緩和の時定数が照射時間に比べて十分に短いために、外へ膨張しようとして高い圧力になっている。その結果、境界付近で歪みが生じてはっきりとした境界が現れる。[図3(e)] というメカニズムになる。

②空間光変調器による多点同時レーザー照射システムの開発

開発した多点同時レーザー照射システムの概略図を図4に示した。フェムト秒レーザーが液晶空間光変調素子で反射することによりその空間位相分布が変調され、その後縮小光学系で対物レンズに合ったビーム系に縮小された後、対物レンズによってガラス内部に集光されるという光学系になっており、液晶空間光変調器に表示する位相分布に依存して任意の位置に多数の集光点を生じることができる。レーザー照射時の熱変形の形状が分かるように、照射領域をLED光源によって照明し、透過光をCCDカメラで観察できるようにした。特に本研究のように熱蓄積が起こる照射条件では、黒体放射が明るすぎて照射中の観察が困難になるため、青色LEDを照明光として用い、CCDの前には青色のバンドパスフィルターを設置することにより黒体放射の影響を抑えた。この照射システムによる元素分布形成の結果については③で述べる。

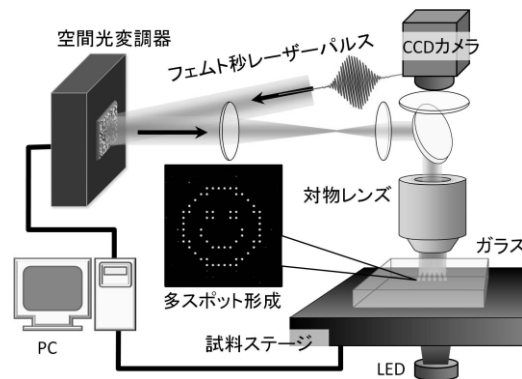


図4. 空間光変調器による多点同時レーザー照射システム

③多点同時レーザー照射による元素移動領域の形状制御

250 kHzと1 kHzの繰返し周波数のフェムト秒レーザーを用いてアルミノシリケートガラス中に形成した元素分布を図5に示した。250 kHzでレーザーパルスを集光しながら、周囲の4点を1 kHzでレーザーパルスを集光することによって、正方形に近い形状の元素分布が形成された。レーザー照射中にCCDカメラによって融液の流れを観察すると、1 kHzで集光している点から融液が流れ出している様子が見られた。そのことから、250 kHzの照射によってガラスが常に熔融状態にな

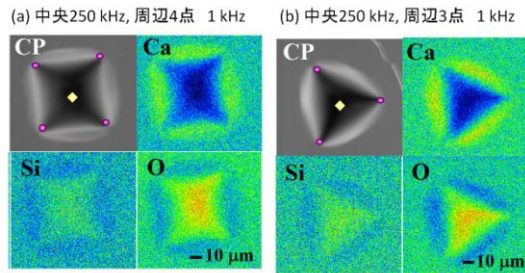


図 5. 250 kHz で 1 点、1 kHz で複数点に同時にレーザー照射することでアルミノシリケートガラス中に形成された元素分布

り、1 kHz の照射によって急峻な温度勾配が過渡的できることで、元素の流れを駆動して元素分布の形状ができあがったと考えられる。同様にして、250 kHz でのレーザー集光とその周囲 3 点を 1 kHz でレーザー集光した場合にも、正三角形に近い元素分布を形成することも可能になった。

④ 元素移動のシミュレーション

③の成果では、温度分布を制御することによって様々な形状の元素分布を形成することができたが、元素の移動方向を決める因子が明らかになっていなかった。実験から推測されることは、温度勾配が大きい方向に元素が移動するということである。そのモデルを検証するために、レーザー照射中と同じ温度分布下での元素分布の変化を拡散方程式によってシミュレーションし、実験結果との比較を行った。比較対象の実験結果は図 6 であり、単一スポット照射と二点同時照射によって CaO-SiO₂ ガラス中に形成した元素分布である。単一スポットの場合は、元素分布は同心円状であり、Ca が外側にリング状に分布し、Si は中央部に集まり、O は電荷補償するように分布した。一方、二点同時照射の場合は、単なる分布の重ね合わせではなく、温度勾配が大きい方へ Ca イオンが移動しやすく、温度分布が重なる領域では温度が周囲よりも高いにも関わらず Ca の移動が少ないことが分かった。この実験結果に対応する温度分布下での元素の拡散シミュレーションの結果を図 7 に示す。横軸のスケールが異なるが、実験の傾向をおおむね再現した。このことは、シミュレーションに用いたモデルが正しいことを示しており、モデル中の元素移動を駆動する因子を見出せば、元素移動の傾向を知ることができる。シミュレーションのモデル式には、それぞれの元素の拡散定数が含まれており、その値が小さい場合は温度の高い方向へ移動し、逆にその値が大きい場合は温度の低い方向へ移動することが分かった。また、その移動の速度は温度勾配に比例するため、温度勾配が緩やかな領域では温度が周囲よりも高くても Ca が移動しにくいと解釈できる。拡散係数は、ガラスの融液中の相互作用

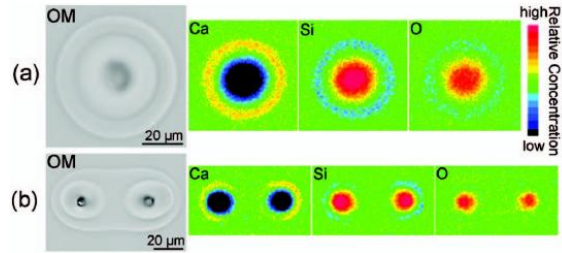


図 6 CaO-SiO₂ ガラス中に 250 kHz の繰り返しでフェムト秒レーザーを集光照射して形成した元素分布。(a) は単一スポット、(b) は二点同時照射。

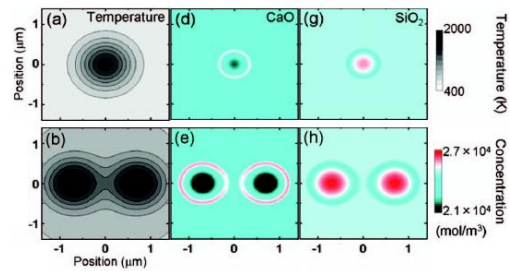


図 7 拡散シミュレーションによって得られた元素分布。上は単一スポット照射による温度分布、下は二点同時照射による温度分布による結果。

の強さや拡散種の大きさによって決まる。このガラスの融液の場合、酸素との結合強度が強いほど拡散が遅い、すなわち拡散係数が小さくなる。従って、Si が高温側へ Ca が低温側へ移動する。他のガラスについても同様の傾向が確認されており、ガラスの骨格成分のアニオンとの結合強度によって元素の移動傾向を予測することが可能になった。

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 15 件)

- ① T. Tochio, M. Sakakura, S. Kanehira, Y. Shimotsuma, K. Miura, K. Hirao, "Laser-induced transient stress distribution inside a single crystal by time-resolved birefringence imaging" Laser Applications in Microelectronic and Optoelectronic Manufacturing (LAMOM) XVII. Proceedings of SPIE, Volume 8243, pp. 82430E-82430E-8 (2012). 査読あり DOI: 10.1117/12.908186
- ② M. Sakakura, T. Tochio, M. Shimizu, N. Yasuda, M. Ohnishi, K. Miura, Y. Shimotsuma, K. Hirao, "Control of material properties by parallel laser irradiations at multiple laser spots using a spatial light modulator" Laser Applications in Microelectronic and Optoelectronic Manufacturing (LAMOM) XVII.

- Proceedings of SPIE, Volume 8243, pp. 824310-824310-8 (2012). 査読あり
DOI: 10.1117/12.908190
- ③ M. Shimizu, M. Sakakura, M. Ohnishi, M. Yamaji, Y. Shimotsuma, K. Hirao, and K. Miura,
"Three-dimensional temperature distribution and modification mechanism in glass during ultrafast laser irradiation at high repetition rates"
Optics Express, (2012) Vol. 20, pp. 934-940. 査読あり
<http://www.opticsinfobase.org/oe/abstract.cfm?uri=oe-20-2-934>
- ④ A. Stone, M. Sakakura, Y. Shimotsuma, K. Miura, K. Hirao, V. Dierolf, and H. Jain,
"Unexpected influence of focal depth on nucleation during femtosecond laser crystallization of glass"
Optical Material Express, (2011) Vol. 1, pp. 990-995. 査読あり
<http://www.opticsinfobase.org/ome/fulltext.cfm?uri=ome-1-5-990&id=221984>
- ⑤ M. Sakakura, T. Tochio, M. Eida, Y. Shimotsuma, S. Kanehira, M. Nishi, K. Miura, and K. Hirao
"Observation of femtosecond laser induced stress wave and structural change inside a rock-salt crystal "
Optics Express, (2011) Vol. 19(18), pp. 17780-17789. 査読あり
<http://8.18.37.105/oe/fulltext.cfm?uri=oe-19-18-17780&id=222161>
- ⑥ X. Wang, M. Sakakura, Y. Liu, JR. Qiu, Y. Shimotsuma, K. Hirao, and K. Miura
"Modification of long range order in germanate glass by ultra fast laser"
Chemical Physics Letters,(2011) Vol. 511(4-6), pp. 266-269. 査読あり
DOI: 10.1016/j.cplett.2011.06.063
- ⑦ 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, (2011) Vol. 36, pp. 2161-2163. 査読あり
<http://www.opticsinfobase.org/ol/abstract.cfm?uri=ol-36-11-2161>
- ⑧ M. Sakakura, T. Sawano, Y. Shimotsuma , K. Miura, and K. Hirao
"Improved phase hologram design for generating symmetric light spots and its application for laser-writing of waveguide"
Optics Letters, (2011) Vol. 36, pp. 1065-1067. 査読あり
<http://www.opticsinfobase.org/ol/abstract.cfm?uri=ol-36-7-1065>
- ⑨ M. Sakakura, M.Terazima, Y. Shimotsuma, K. Miura, and K. Hirao
"Thermal and shock induced modification inside a silica glass by focused femtosecond laser pulse"
Journal of Applied Physics, (2011) Vol. 109, Article ID: 023503. 査読あり
DOI: 10.1063/1.3533431
- ⑩ M. Sakakura, M.Terazima, Y. Shimotsuma, K. Miura, and K. Hirao
"Elastic and thermal dynamics in femtosecond laser induced structural change inside glasses studied by the transient lens method"
Laser Chemistry, (2010) Vol. 2010, pp. 1-15. 査読あり
<http://www.hindawi.com/archive/2010/148268>
- ⑪ M. Shimizu, K. Miura, M. Sakakura, M. Nishi, Y. Shimotsuma, S. Kanehira, T. Nakaya, and K. Hirao
"Space-selective phase separation inside a glass by controlling compositional distribution with femtosecond-laser irradiation"
Applied Physics A, (2010) Vol. 100, pp. 1001-1005. 査読あり
DOI: 10.1007/s00339-010-5879-6
- ⑫ Y. Shimotsuma, M. Sakakura, P. G. Kazansky, M. Beresna, J. Qiu, K. Miura, and K. Hirao
"Ultrafast manipulation of self-assembled form birefringence in glass"
Advanced Materials, (2010) Vol. 22, pp. 4039-4043. 査読あり
DOI: 10.1002/adma.201090163
- ⑬ M. Shimizu, M. Sakakura, M.Ohnishi, Y. Shimotsuma, T. Nakaya, K. Miura, and K. Hirao
"Mechanism of heat-modification inside a glass after irradiation with high-repetition rate femtosecond laser pulses"
Journal of Applied Physics, (2010) Vol. 108, Article ID: 073533. (10 pages). 査読あり
DOI: 10.1063/1.3483238
- ⑭ M. Sakakura, T. Sawano, Y. Shimotsuma , K. Miura, and K. Hirao, **"Fabrication of three-dimensional 1x4 splitter waveguides inside a glass substrate with spatially phase modulated laser beam"**
Optics Express, (2010) Vol. 18, pp. 12136-12143. 査読あり
<http://www.opticsinfobase.org/oe/abstract.cfm?uri=oe-18-12-12136>

〔学会発表〕(計 10 件)

- ① 坂倉政明, 朽尾孝哉, 下間靖彦, 平尾一之, 三浦清貴
"Transient stress imaging inside single crystals after photoexcitation by a focused fs laser pulse"
第 59 回応用物理学関係連合講演会(招待講演),
平成 24 年 3 月 15 日-18 日, 早稲田大学
- ② M. Shimizu, M. Sakakura, M. Nishi, Y. Shimotsuma, K. Hirao, K. Miura
"Control of element distribution in glass with femtosecond laser" Photonics West 2012 平成 24 年 1 月 26 日 The Moscone Center, San Francisco
- ③ M. Sakakura, T. Tochio, M. Shimizu, N. Yasuda, M. Ohnishi, K. Miura, Y. Shimotsuma, K. Hirao, "Control of material properties by parallel laser irradiations at multiple laser spots using a spatial light modulator " Photonics West 2012 (招待講演) 平成 24 年 1 月 25 日 The Moscone Center, San Francisco
- ④ T. Tochio, M. Sakakura, S. Kanehira, Y. Shimotsuma, K. Miura, K. Hirao
"Laser-induced transient stress distribution inside a single crystal by time-resolved birefringence imaging" Photonics West 2012 平成 24 年 1 月 24 日 The Moscone Center, San Francisco
- ⑤ M. Sakakura, T. Sawano, Y. Shimotsuma, K. Miura, K. Hirao "Three-dimensional structuring inside transparent materials by a phase modulated fs laser beam with a LCOS-SLM" Photonics West 2011 (招待講演) 平成 23 年 1 月 23 日 The Moscone Center, San Francisco
- ⑥ 坂倉政明 「応力・温度解析から見た透明固体内部のフェムト秒レーザー誘起構造変化」レーザー学会学術講演会第 31 回年次大会(招待講演)平成 23 年 1 月 10 日 電気通信大学
- ⑦ 坂倉 政明・澤野 勉・下間靖彦・三浦清貴・平尾一之 「液晶空間光変調器 LCOS-SLM と超短パルスレーザーを用いたガラス内部への高効率三次元加工」第 51 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会 平成 22 年 12 月 16 日 東京大学 駒場リサーチキャンパス
- ⑧ 清水雅弘・保田直美・坂倉政明・兼平真悟・西正之・下間靖彦・三浦清貴・平尾一之「レーザーによるガラス内部の元素移動制御」第 51 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会 平成 22 年 12 月 16 日 東京大学 駒場リサーチキャンパス
- ⑨ 坂倉 政明・澤野 勉・下間靖彦・三浦清貴・平尾一之 「空間位相変調による光

スポット形成と光導波路レーザー描画への影響」2010 年秋季第 71 回応用物理学学会学術講演会 平成 22 年 9 月 15 日 長崎大学

- ⑩ 朽尾孝哉・坂倉政明・兼平真悟・下間靖彦・三浦清貴・平尾一之 「MgO 結晶内部のレーザー誘起過渡応力イメージング」2010 年秋季第 71 回応用物理学学会学術講演会 平成 22 年 9 月 14 日 長崎大学

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

坂倉政明 (SAKAKURA MASAOKI)
京都大学 ・ 次世代低炭素ナノデバイス創製ハブ 特定専門業務職員
研究者番号：90402958

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：