

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410240

研究課題名(和文) ガラス内部のレーザー誘起元素移動を利用した空間選択的多孔質構造形成

研究課題名(英文) Space selective formation of porous structures inside glass by laser induced elemental migration

研究代表者

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：異なる繰り返し周波数の超短パルスレーザーをガラス内部の複数点に同時集光照射することにより、ガラス内部の温度分布を変調し、ガラス内部に熔融領域の形状と組成分布の制御を行った。その結果、ガラス内部で局所的に相分離や結晶化が起こり、ガラス内部に様々な多孔質構造などの微細構造を形成できることが明らかになった。さらに、新たに構築したレーザー加工・観察システムと温度分布シミュレーションにより、ガラス融液の流れの予測とひずみ発生を抑制したガラスのレーザー熔融を可能にした。

研究成果の概要(英文)：We elucidated that the transient temperature distribution, the shape of the molten region as well as the elemental distributions inside glasses can be controlled by parallel irradiation with focused ultrashort laser pulses at different repetition rates. We found that the result of the elemental distribution changes by laser irradiation can induce phase separation and precipitation of nanocrystals in the molten region inside glasses and that microstructures such as porous structures are formed by the phase separation and nanocrystal precipitation. In addition, the parallel laser irradiation system developed in this study and the simulation of heat accumulation enabled estimation of the flow of glass melt during laser irradiation and laser melting with suppression of residual strain in the heated region.

研究分野：物理化学

キーワード：ガラス 超短パルスレーザー 空間光変調器 微細加工 レーザープロセッシング

1. 研究開始当初の背景

多孔質材料は吸着材・分離膜・断熱材など、様々な利用価値があるため、様々な材料の多孔質材料が開発されている。無機ガラスを成分とした多孔質材料は、相分離による自発的な変化によって多様な微細構造を作製できる点と熱的・化学的な耐久性の高さの点で利点を有する。しかし、無機ガラス内部の微小領域に多孔質構造を作製するためには、空間選択的にガラスの組成を制御し、局所的に相分離組成を形成する必要があるため、従来の手法では容易ではなかった。

研究開始当初までに、研究代表者らは高繰り返しフェムト秒レーザー集光照射によるガラス内部の局所熔融と元素分布変化を利用して、局所的に相分離組成を形成し、その後の熱処理と化学処理によって局所的に多孔質構造を形成できることを示した。同時に、申請者らは、多点同時レーザー照射法によりガラス内部の局所熔融領域と元素分布の形状を変化できることを示した。この多点同時レーザー照射法を用いれば、ガラス組成の空間分布をより高い自由度で変化させられるため、相分離と多孔質構造形成の自由度を向上させることが期待された。

2. 研究の目的

多点同時レーザー照射法と高繰り返しフェムト秒レーザーパルス照射によるガラス内部の局所熔融法を用いることで、ガラス内部の熔融領域と元素分布の形状を制御し、ガラス内部に様々な多孔質構造を生じる微細構造を形成することが本研究の目的である。本研究では、多孔質構造形成を可能とするガラス組成の設計、レーザー照射によるガラスの熔融領域の形状と元素分布制御の高精度化、ガラス組成・レーザー照射条件と組成変動・微細構造の関係の解明を行い、空間選択的多孔質構造の方法論を確立する。

3. 研究の方法

(1) 多点同時レーザー照射時のガラス内部の熱蓄積と熔融領域のシミュレーション

光伝播計算と熱拡散方程式により多点同時レーザー照射中のガラス内部の温度分布の時間変化を計算した。計算した温度分布とガラスの粘度の温度依存から粘度の空間分布を算出し、熔融領域での元素の移動量の期待値を計算することで、熔融領域の形状をシミュレーションした。シミュレーションした結果と実験で得られた結果を比較し、ガラス融液の流れと元素分布変化のメカニズムを推測した。

(2) レーザー照射方法・観察の高機能化

レーザー照射によるガラス内部の元素移動は、「レーザー照射中の温度分布」と「ガラス融液の流れ」によって決まる。従

って、ガラス内部の組成分布を精密に制御するためには、温度分布と融液の流れの精密制御が不可欠である。本研究で、「異なる繰り返し周波数の二つのレーザーパルス列を独立で制御できる光学系」と「高繰り返しレーザーのパルスエネルギーの時間変調」を導入し、レーザー照射を従来方法よりも厳密に行えるようにした。さらに、シュリーレン干渉計を導入した側面観察顕微鏡を構築し、レーザー照射中の熔融領域内のガラス融液の流れを可視化しながらレーザー照射条件の調整を可能にした。

(3) 様々なガラスの作製と局所相分離形成

ガラス内部に様々な多孔質構造を形成するために、酸化ホウ素や酸化亜鉛を含む様々な組成の異なるガラスを作製した。それらのガラスに対してレーザー照射によって形成した構造を、電子顕微鏡観察、電子線マイクロアナライザーによる元素分析、顕微ラマン散乱観察を行い、熔融領域での元素分布の形状や結晶化の分布などの分析を行い、化学エッチングなどにより多孔質構造を生じるために必要なレーザー照射条件を明らかにした。

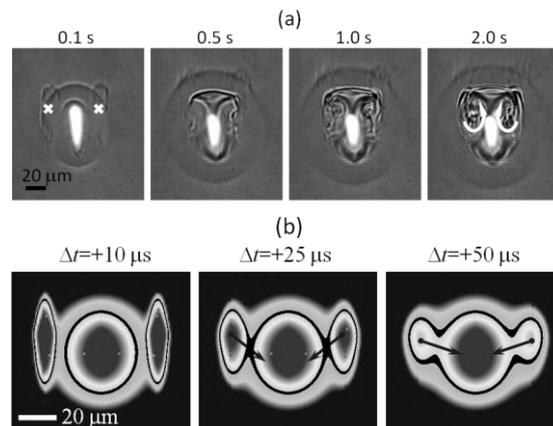


図 1. 250kHz1 点+1kHz4 点同時レーザー照射中のガラス内部の局所熔融領域の顕微鏡像 (a) および、熱拡散シミュレーションによって得られた粘度分布の時間変化 (b). (b) の時刻は 1 kHz のパルス照射時からの時間を意味する。

4. 研究成果

(1) 多点同時レーザー照射時のガラス融液の流れの観察とシミュレーション

多点同時フェムト秒レーザー照射中のガラス内部の局所熔融をレーザー照射方向に沿った面で観察し、シミュレーションによって得られたガラス内部の粘度分布からガラス融液の流れのメカニズムを推測した。図 1(a) はレーザー照射中のガラス内部の局所熔融領域の透過顕微鏡像を示す。照射後 0.1 秒の画像中の中央の明るい領域に 250kHz の繰り返しでフェムト秒レーザーパルスを集光照射し、×印の領域に 1kHz の繰り返しでフェムト秒レーザーパルスを集光照射した。照射開始後、時間が経過するに従って、1kHz の集光領域の周辺にガラス融液の流れが渦状に

形成し、中央領域のガラス融液が上方に移動するような流れが形成された。この流れの形成の結果、熔融領域の上の境界領域で Si の組成比が大きくなることが明らかになった。ここで観察された融液の流れのメカニズムを明らかにするために、シミュレーションによるガラスの粘度分布に注目した。図 1(b) は 1kHz のレーザーパルスを集光した直後の粘度の空間分布を示す。低粘度の領域が 250kHz の集光領域と 1kHz の集光領域の周囲に現れ、熱拡散により低粘度の領域が広がる様子が見られた。低粘度領域は、1kHz の集光領域のガラス融液が 250kHz の領域へ流れ込むように変化したため、図 1(a) で観察されたガラス融液の流れは、1kHz 照射後の粘度分布の時間変化によって駆動されたと推測した。この観察結果とシミュレーション結果の比較により、1kHz のレーザー照射領域の位置を制御することによりガラス融液の流れを制御し、ガラス内部の組成の空間分布を制御できることが明らかになった。

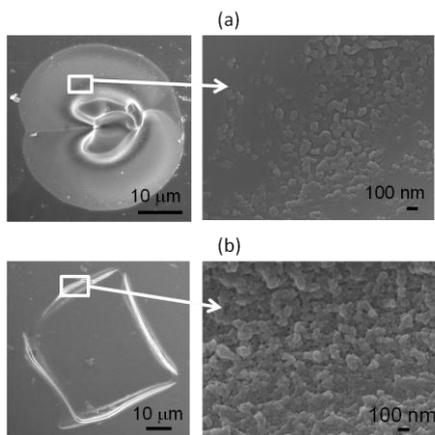


図 2. ボロシリケートガラス内部のレーザー熔融領域の電子顕微鏡像。(a) 250kHz 1 点照射。(b) 250kHz 1 点 + 1kHz 4 点同時照射。

(2) ボロシリケートガラスでの多孔質構造形成

これまでにフェムト秒レーザー照射による相分離誘起によって多孔質構造形成が確認されたガラスは、 SiO_2 と Na_2O の 2 元系ガラスのみであったが、このガラスは化学的な耐久性に劣ることが問題であった。本研究では、より化学的耐久性に優れた $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 三成分系ガラスにおいて、多点同時レーザー照射によるレーザー誘起相分離の形状制御を行うとともに、相分離した領域をエッチングすることで局所的な多孔質構造の形成を試みた。

図 2(a) に 250 kHz レーザーのみをボロシリケートガラス内部に集光照射し、熱処理・研磨・HCl によるエッチング処理の後の局所熔融領域の電子顕微鏡像を示す。中央の大きく歪んだ構造の周辺でわずかに相分離によって生じた多孔質構造の形成

が確認された。熱処理後の相分離によりシリカ骨格から成る多孔質構造が形成したと考えられる。次に、同じガラスに対して、250 kHz 1 点、1 kHz 4 点同時レーザー照射を行い、同様の熱処理・研磨・酸エッチング処理を行った後の局所熔融領域の電子顕微鏡像を図 2(b) に示す。熔融領域は四角形状になり、熔融領域の境界で多孔質構造が観察された。多孔質構造の形成領域は 250 kHz のみの照射によって生じたものよりも広がっており、より微細な構造が生じることが明らかになった。この結果により、レーザー照射領域と初期組成を適切に選択することでガラス内部に局所的に様々な多孔質構造が形成されることが示された。

(3) ガラス内部の微結晶析出領域の制御
250 kHz と 1 kHz の多点同時レーザー照射によりガラスの結晶化領域の形状制御を試みた。レーザー照射したガラスは ZnO を 25% mol 含むアルミノシリケートガラスである。このガラスに高繰り返しフェムト秒レーザーを集光照射した後、ガラス転位温度以上で熱処理すると、図 3(a) に示すように、レーザー照射中の熔融領域に褐色の微粒子が大量に生成した。顕微ラマン観察により、褐色領域にウルツ鉱型 ZnO の $E_2(\text{high})$ 振動モードが検出された。このことから、褐色微粒子は ZnO 微結晶であると考えられる。一方、熔融領域の境界付近の 4 点に 1 kHz のレーザーパルスを同時に集光照射すると、図 3(b) に示すように ZnO 微結晶の生成領域は四角形に変化した。その他、ソーダライムガラス内部でもシリコン微結晶が形成し、多点同時レーザー照射によって四角形状にその分布が変化することも確認された。この結果は、ガラス内部の結晶化領域の形状や位置を多点同時レーザー照射によって制御できることを示しており、多孔質構造形成制御の可能性を示すものである。

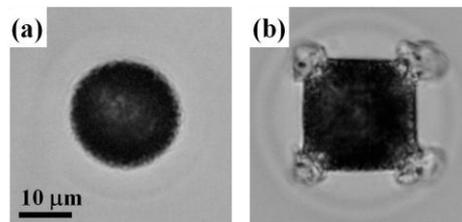


図 3. ZnO を含むガラス内部にフェムト秒レーザーパルスを集光した後の光学顕微鏡像。(a) 250kHz 1 点照射。(b) 250 kHz 1 点、1 kHz 4 点同時照射。暗い領域に多数の ZnO 結晶が析出したことが顕微ラマン観察によって確認された。

(4) 光吸収と熔融領域形成の安定化

高繰り返し超短パルスレーザー照射によるガラス内部の局所熔融では、熱蓄積による過剰な温度上昇が起こると熱歪みの急激な増大によって光吸収と熔融領域形成が不安定になり、亀裂形成やひずみ集中が起こる。それらを避けるために、照射レーザーエネルギーを抑える必要があるため、大きな熔融領域を形成することが困難であった。本研究では、

溶融領域の形成を安定化させるために、過剰な温度上昇を抑えるようなパルスエネルギーの時間変調を施したレーザー照射をガラス内部に行い、ひずみ集中を大幅に抑えた局所溶融が可能になった。

図4(a)に10 μJ , 500 kHzのピコ秒レーザーパルスによりアルカリガラス内部に描画した溶融ラインの透過光学顕微鏡像と偏光顕微鏡像を示す。溶融ラインの幅は不均一であり、偏光顕微鏡像は溶融ラインにランダムに応力集中が起こったことを示している。そこで、500 kHzのレーザーパルスのエネルギーを1kHzの周波数で変調しながらレーザー照射をすることで溶融ラインを描画した。その照射方法で描画した溶融ラインの透過光学顕微鏡像と偏光顕微鏡像を図4(b)に示す。図4(a)と同程度の幅の溶融ラインが描画できたにもかかわらず、溶融ラインの幅は均一であり、偏光顕微鏡像が示す溶融ライン内の応力分布は均一であった。このようにパルスエネルギーの時間変調により応力集中を防いだことにより、亀裂形成の閾値が1.5倍程度になり、より幅の広い溶融ラインをガラス内部に描画できるようになった。パルスエネルギーの時間変調による亀裂形成の抑制は、過剰に温度上昇する前にパルスエネルギーが減少し、急激な温度変化が起こらなくなり、ガラスにかかる熱応力が軽減されたことによると考えられる。

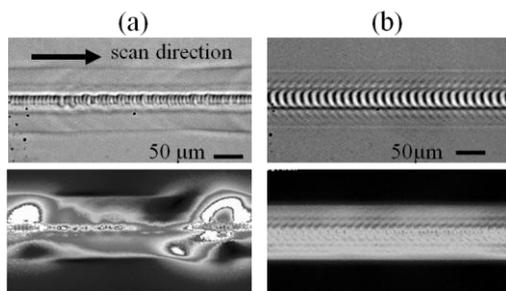


図4. 高繰り返しピコ秒レーザー照射によってアルカリシリケートガラス内部に描画した溶融ラインの光学顕微鏡像(上)および偏光顕微鏡像(下)。(a)パルスエネルギー一定でレーザー照射した。(b)パルスエネルギーを1kHzの周波数で三角関数状に変調しながらレーザー照射した。

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13件)

① Masaaki Sakakura, T. Okada, V. Bharadwaj, B. Sotillo, S. M. Eaton, R. Ramponi, A. Serpenguzel, U. S. Gokay, Yasuhiko Shimotsuma, and Kiyotaka Miura, "Modification and Dynamics inside Diamond by Femtosecond Laser Double-Pulse Irradiation" *Journal of Laser Micro/Nanoengineering*, 査読有, 11巻, 2016, 346-351.

DOI: 10.2961/jlmm.2016.03.0012

② Yasuhiko Shimotsuma, T. Sei, M. Mori, Masaaki Sakakura, and Kiyotaka Miura, "Self-organization of polarization-dependent periodic nanostructures embedded in III.V semiconductor materials" *Applied Physics A*, 査読有, 122巻, 2016, Article ID: 159. DOI: 10.1007/s00339-016-9686-6

③ M. Shimizu, D. Hanakawa, M. Nishi, K. Nagashima, V. Heidy, Masaaki Sakakura, Yasuhiko Shimotsuma, K. Hirao, and Kiyotaka Miura, "Soret coefficients of alkali oxides in alkali borate glass melts" *Journal of the Ceramics Society of Japan*, 査読有, Vol. 124巻, 2016, 774-776. DOI: 10.2109/jcersj2.16053

④ X. Du, Masaaki Sakakura, T. Kurita, H. Zhang, Yasuhiko Shimotsuma, K. Hirao, Kiyotaka Miura, and J. Qiu, "Square-shape distribution of ZnO crystals in glass by using a spatial light modulator" *Journal of Non-Crystalline Solids*, 査読有, 448巻, 2016, 79-82. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2016.06.042

⑤ 坂倉政明, 三浦清貴, 「超短パルスレーザーによるガラス内部の局所溶融技術」 *NEW GLASS*, 査読無, 32巻, 2017, pp. 24-28.

⑥ A. Stone, H. Jain, V. Dierolf, Masaaki Sakakura, Yasuhiko Shimotsuma, Kiyotaka Miura, K. Hirao, J. Lapointe, and Raman Kashyap, "Direct laser-writing of ferroelectric single-crystal waveguide architectures in glass for 3D integrated optics" *Scientific Reports*, 査読有, 5巻, 2015, 10391. DOI: 10.1038/srep10391

⑦ Masaaki Sakakura, T. Kurita, K. Yoshimura, Yasuhiko Shimotsuma, N. Fukuda, and Kiyotaka Miura, "Control of Si-rich region inside a sodalime glass by parallel femtosecond laser focusing at multiple spots" *Applied Physics B*, 査読有, 119巻, 2015, pp. 485-492. DOI: 10.1007/s00340-015-6061-9

⑧ Masaaki Sakakura, Yasuhiko Shimotsuma, N. Fukuda, and Kiyotaka Miura, "Transient strain distributions during femtosecond laser-induced deformation inside LiF and MgO single crystals" *Journal of Applied Physics*, 査読有, 118巻, 2015, Article ID: 023106. DOI: 10.1063/1.4926614

⑨ Masaaki Sakakura, T. Okada, Yasuhiko Shimotsuma, N. Fukuda, and Kiyotaka Miura, "Fast and Slow Dynamics in Femtosecond Laser-induced Crack Propagation inside a LiF Single Crystal" *Journal of Laser Micro Nanoengineering*, 査読有, 10 巻, 2015, pp. 320-324.
DOI: 10.2961/jlmm.2015.03.0015

⑩ S. Mori, T. Kurita, Yasuhiko Shimotsuma, Masaaki Sakakura, and Kiyotaka Miura, "Nanogratings Embedded in Al₂O₃-Dy₂O₃ Glass by Femtosecond Laser Irradiation" *Journal of Laser Micro Nanoengineering*, 査読有, 11 巻, 2016, pp. 87-90.
DOI: 10.2961/jlmm.2016.01.0016

⑪ 坂倉 政明 「フェムト秒レーザー加工での過渡応力分布の観測と多点同時照射による応力変調」 *応用物理*, 査読有, 84 巻, 2015, pp. 997-1001.

⑫ Masaaki Sakakura, K. Yoshimura, T. Kurita, M. Shimizu, Yasuhiko Shimotsuma, N. Fukuda, K. Hirao, and Kiyotaka Miura, "Condensation of Si-rich region inside soda-lime glass by parallel femtosecond laser irradiation" *Optics Express*, 査読有, 22 巻, 2015, pp. 16493-16503.
DOI: 10.1364/OE.22.016493

⑬ Masaaki Sakakura, T. Kurita, K. Yoshimura, N. Fukuda, Yasuhiko Shimotsuma, Kiyotaka Miura, "Modification of flow of glass melt and elemental distributions by parallel irradiation with femtosecond laser pulses" *Proceedings of the SPIE*, 査読有, 9350 巻, 2015, 935013.
DOI: 10.1117/12.2078610

[学会発表] (計 14 件)

① 中村 晃直, 坂倉 政明, 下間 靖彦, 三浦 清貴 「ピコ秒パルス列の時間変調によるガラスの局所溶解現象とその抑制」 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 国内学会, 口頭発表, 2017 年 03 月 14 日~2017 年 03 月 17 日, パシフィコ横浜(神奈川県、横浜市)

② 今若 宏亮, 坂倉 政明, 下間 靖彦, 三浦 清貴 「水中レーザー誘起衝撃波の楕円面反射による局所バブル発生」 レーザー学会学術講演会 第 36 回年次大会講演会, 国内学会, 口頭発表, 2017 年 01 月 07 日~2017 年 01 月 09 日, 徳島大学(徳島県、徳島市)

③ Masaaki Sakakura, Yasuhiko Shimotsuma, and Kiyotaka Miura, "Impact

of multiple stress and heat sources in parallel laser bulk processing inside transparent materials" *CerSJ-COMD Joint Symposium on Glass Science and Technologies*, 国際学会, 口頭発表, 2016 年 11 月 13 日~2016 年 11 月 15 日, 京都大学(京都府、京都市)

④ Masaaki Sakakura, Yasuhiko Shimotsuma, N. Fukuda, and Kiyotaka Miura, "Applications of parallel femtosecond laser writing inside glasses and observation of the dynamics" *Bragg Gratings, Photosensitivity and Poling in Glass Waveguides (BGPP)*, 国際学会, 招待講演, 2016 年 09 月 05 日~2016 年 09 月 08 日, シドニー(オーストラリア)

⑤ Masaaki Sakakura, T. Okada, Yasuhiko Shimotsuma, N. Fukuda, and Kiyotaka Miura, "Spatially modulated beam for investigation of femtosecond laser-induced modification in transparent materials" *The 17th International Symposium on Laser Precision Microfabrication (LPM)*, 国際学会, 口頭発表, 2016 年 05 月 23 日~2016 年 05 月 27 日, 西安市(中国)

⑥ 坂倉 政明, 岡田 拓郎, 下間 靖彦, 福田 直晃, 三浦 清貴 「転位により阻害される LiF 単結晶内部の集光フェムト秒レーザー誘起構造変化の時間分解観測」 *日本化学会第 96 春季年会, 国内学会, 口頭発表*, 2016 年 03 月 27 日~2016 年 03 月 27 日, 名古屋国際会議場(愛知県、名古屋市)

⑦ 坂倉 政明 「レーザーが拓く未来技術」 *日本機械学会 関西支部第 91 期定時総会講演会*, 国内学会, 招待講演, 2016 年 3 月 11 日, 大阪電気通信大学(大阪府、寝屋川市)

⑧ 坂倉 政明, 福田 直晃, 岡田 拓郎, 下間 靖彦, 三浦 清貴 「多点同時レーザー照射による単結晶内部の亀裂進展過程の観測と亀裂阻害応力の消失」 *第 17 回破壊力学シンポジウム*, 国内学会, 口頭発表, 2015 年 10 月 14 日~2015 年 10 月 14 日, 京都テルサ(京都府、京都市)

⑨ 岡田 拓郎, 坂倉 政明, 下間 靖彦, 福田 直晃, 三浦 清貴 「単結晶内部の亀裂や転位バンドに影響を受けるフェムト秒レーザー誘起構造変化の時間分解観測」 *第 76 回応用物理学会秋季学術講演会*, 国内学会, 口頭発表, 2015 年 09 月 13 日~2017 年 09 月 13 日, 名古屋国際会議場(愛知県、名古屋市)

⑩ Masaaki Sakakura, T. Okada, Yasuhiko Shimotsuma, N. Fukuda, and Kiyotaka Miura, "Fast and slow dynamics in femtosecond

laser-induced crack propagation inside a LiF single crystal” The 16th International Symposium on Laser Precision Microfabrication (LPM), 国際学会, 口頭発表, 2015年05月26日～2016年05月26日, 北九州国際会議場(福岡県北九州市)

⑪ Masaaki Sakakura, T. Kurita, K. Yoshimura, N. Fukuda, Yasuhiko Shimotsuma, Kiyotaka Miura, “Modification of flow of glass melt and elemental distributions by parallel irradiation with femtosecond laser pulses” SPIE 2015 Photonics West, LASE, 国際学会, 口頭発表, 2015年02月12日, The Moscone Center (米国、サンフランシスコ)

⑫ 吉村光平, 坂倉政明, 栗田寅太郎, 福田直晃, 下間靖彦, 三浦清貴 「多点同時フェムト秒レーザー照射によるガラス融液の流動と構成元素の空間分布制御」 The 25th Meeting on Glasses for Photonics, 国内学会, 口頭発表, 2015年01月30日, 日本科学未来館(東京都、江東区青梅)

⑬ 坂倉政明, 福田直晃, 下間靖彦, 三浦清貴 「多点同時フェムト秒レーザー照射によるガラス内部の局所組成分布形成」第82回レーザ加工学会講演会, 国内学会, 招待講演, 2015年01月14日, 独立行政法人産業技術総合研究所 臨界副都心センター(東京都、江東区青梅)

⑭ Masaaki Sakakura, T. Kurita, K. Yoshimura, Yasuhiko Shimotsuma, N. Fukuda, and Kiyotaka Miura, “Control of Si-rich region inside a sodalime glass by parallel femtosecond laser focusing at multiple spots” 9th International Conference on Photo-Excited Processes and Application, 国際学会, 口頭発表, 2014年09月30日, くにびきメッセ(島根県、松江市)

[図書] (計0件)

[産業財産権] (計0件)

[その他]

ホームページ等

<http://saci-hitz.saci.kyoto-u.ac.jp/sakakura/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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

(2) 研究分担者

下間 靖彦 (SHIMOTSUMA, Yasuhiko)
京都大学・工学研究科・准教授
研究者番号：40378807

三浦 清貴 (MIURA, Kiyotaka)
京都大学・工学研究科・教授
研究者番号：60418762

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし ()