

CW-LBI 法によるガラス内部への 強誘電性結晶微細パターンの形成

東京工業大学 物質理工学院・材料系
助教 岸 哲生

(平成 26 年度 奨励研究助成 AF-2014225)

キーワード：CW レーザー，ガラス，内部改質

1. 研究の目的と背景

比田井ら¹⁾によって開発された CW-LBI 法 (Continuous wave laser backside irradiation: CW レーザー背面照射法) は、ガラスの背面に金属箔を密着させガラス越しに高出力の CW レーザーを集光照射することで、ガラス内部にライン状の変質部を形成する手法である。変質部の形成プロセスとしては、(1) 透明材料内部へのレーザー照射によるフィラメンテーション現象¹⁾と、(2) レーザー照射により金属微粒子が形成しガラス内部に導入されてレーザー光源方向に移動する現象²⁾の 2 種類が報告されている。いずれの現象でも、ガラスの内部に光学的に検知可能な変質部が形成される。前者の現象によりシリカガラス内部に仮想温度の異なる領域をライン状に形成できることがわかっている。後者の金属微粒子の移動によってもガラス内部の改質が可能で、レーザー照射によって金属微粒子が高温に加熱され、周囲のガラスを軟化させながら移動することで変質部が形成される。この変質部はガラスが高温・高圧状態に置かれたことで生成された相となる。

我々は、CW-LBI 法により誘起される金属微粒子の移動によるガラスの内部改質に着目した。高温・高圧環境下でガラス内部に引き起こされる構造変化を利用して局所的に組成変動や結晶析出を促すことで機能性材料を創出することを目指している。本研究では、母ガラス組成として $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系を対象とし、CW-LBI 法による SUS 球の導入および移動によりガラス内部にライン状の変質部を形成する。このガラス系は、マグマやスラグの構成成分であり地球科学や鉄鋼材料における研究対象とされ、物性や構造に関する知見が広く調査されている³⁾。また、ゲーレンイト ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) のような圧電結晶⁴⁾を含む系でもあり、機能性材料として興味深い組成系となりえる。本報告では、CW-LBI 法によるガラスを基板とした機能性材料の作製に向けて、CW レーザー照射による金属球の運動解析と、それによって誘起されるガラスの組成変化について述べる。

2. 実験方法

2.1 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ガラスの作製

$30\text{CaO-10Al}_2\text{O}_3\text{-60SiO}_2$ [mol%] ガラス (以下、CAS ガラス) を通常の熔融急冷法により作製した。得られるガラスが 100g となるように、ガラス原料 (CaCO_3 , Al_2O_3 および SiO_2) を秤量し、ガラス乳鉢を用いてエタノールにより湿式混合

した。このバッチを白金ルツボに入れ、 1550°C で 1 時間溶解しグラッシーカーボン板上に流し出して急冷した。ガラスの均質性を高めるために 2 次溶解を行った。細かく粉碎したガラスを再び白金ルツボに入れ 1550°C で 3 時間溶解し、グラッシーカーボン板上に流し出した。その後、速やかに 760°C の徐冷炉に移して 1 時間保持した後、毎分 1°C で室温まで冷却した。得られたガラスを 20mm 四方、厚さ 4mm の板状に切り出し、レーザー照射および内部観察のために 4 面を研磨して鏡面とした。

2.2 CW-LBI 法による $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ガラスへの SUS 球の導入と移動

CAS ガラスに直接 SUS 箔を押し付けて SUS 球を導入しようとしたところ、ガラスが割れてしまった。そこで、まずパイレックスガラス (Pyrex®, Corning 7440, Corning Inc.) に SUS 球を導入して CAS ガラスに SUS 球を移し変えた。図 1 に本研究で用いた光学系の模式図を示す。厚さ 0.01mm の SUS304 (Nilaco Corp.) 箔を Pyrex ガラスに密着させ、箔とパイレックスガラス接触面の反対面に CAS ガラスを設置した。波長 1064nm の CW レーザー (RFL-CO20/A/2/A, Wuhan Raycus Fiber Laser Technologies) をレンズ (NYTL-30-40PY1, Sigma Koki Co., Ltd.) により集光し CAS ガラスおよび Pyrex ガラス越しに SUS 箔に照射した。SUS はレーザー光を吸収し加熱されて溶解し Pyrex ガラスに半径数十 μm の球として導入された。この球はレーザー光源方向に自発的に移動しレーザーの焦点位置から離れていき、パワー密度が十分に低下した地点に到達すると停止する。試料を固定している治具を電動ステ

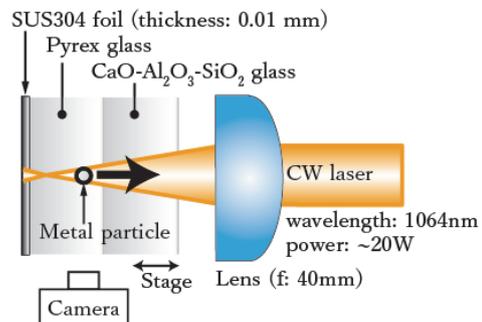


図 1. CW レーザー背面照射法による CAS ガラスへの SUS 球の導入および移動に用いた光学系の模式図。ガラス試料は電動ステージに載せてありレーザースポットを任意の位置に移動できる。

ージにより移動させることでレーザーの焦点位置を動かして SUS 球を逐次動かし CAS ガラスへと移した。CAS ガラスへ SUS 球を導入した後、すぐにレーザーを切り SUS 球を停止させた。その後、レーザーを再照射して SUS 球を CAS ガラス内部で移動させた。SUS 球の運動を CCD カメラ (LUMIX DMC-G6, Panasonic) で横方向から撮影した。撮影した画像をフリーソフト ImageJ で解析し、各時間における SUS の移動距離を計測した。

2.3 SUS 球の移動した軌跡に形成される $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ガラス内部の変質部の評価

電子線マイクロアナライザー (EPMA : Electron probe micro-analyzer (JXA-8200, JEOL)) により、CW-LBI 法により CAS ガラス内部に形成した変質部の組成の変化を評価した。SUS 球の移動方向に対して垂直または水平に試料を切断し、表面を平滑に研磨した面の定性および定量分析を行った。

3. 研究成果

3.1 CAS ガラスへの SUS 球の導入

図 2 は、SUS 球の移動過程を透過照明系で撮影したスナップショットである。図 2(a) および (b) はそれぞれレーザー照射パワー密度が 32kW/cm^2 および 62kW/cm^2 の画像である。低いパワー密度 (32kW/cm^2) の場合、CAS ガラス中の SUS 球はレーザー照射と同時にゆっくりと動き始める。その全ての軌跡は画像の暗い部分となって確認できる。一方、高いパワー密度 (62kW/cm^2 以上) のレーザーを照射した場合、照射開始直後に SUS 球は急速に移動しその後減速する。移動開始直後のガラスには光学的な変質部は確認できないが、減速していくにつれて画像の暗部として視認できるようになる。レーザー照射パワーに応じて SUS 球の運動は異なり、それに伴って光学特性の異なる変質部が形成さ

れることがわかる。

3.2 CAS ガラス内部における SUS 球の運動解析

図 3 は、横方向から SUS 球の位置を捉えた画像を解析し、照射開始後の移動距離を時間に対してプロットしたものである。図 3 (a) および (b) のレーザー照射パワー密度はそれぞれ 32kW/cm^2 および 62kW/cm^2 である。SUS 球の位置の時間に対する差分を計算することで図 4 の速度の時間変化を得た。図 4 (a) は照射パワー密度が 32kW/cm^2 で直径約 $42\mu\text{m}$ の SUS 球の時間に対する速度の変化である。SUS 球はレーザー照射開始とともに徐々に加速し、8 秒後に最高速度 $23\mu\text{m/sec}$ に到達した後減速していく。照射パワー密度が 62kW/cm^2 の場合 (図 4 (b))、移動開始直後の SUS 球の速度が速すぎて移動開始直後の加速領域を捉えることができなかったが、図 4 (a) と同様に照射直後に加速して最高速度に到達した後、減速していくことがわかる。

CW-LBI 法では、金属球がレーザー光を吸収し加熱され、その熱が周囲のガラスに伝わることでガラスの温度が上昇する。軟化点以上の高温になったガラスを金属球が押しつけながらレーザー光源方向へ移動しているものと考えられている⁵⁾。抵抗力を受けながら移動する物体の減速は、加速度が速度に比例している場合には粘性抵抗が支配的であり、加速度が速度の 2 乗に比例する場合には慣性抵抗が支配的であることが知られている。図 5 に、照射パワー密度 32kW/cm^2 、直径約 $42\mu\text{m}$ の SUS 球の加速度を速度に対してプロットした。この図から、SUS 球の加速度は、移動開始直後は一定で加速していき、速度の 2 乗に比例して減速した後、速度に比例して減速していく。つまり、CW レーザー照射による SUS 球の運動は、レーザー照射開始直後は等加速度運動で加速し、その後慣性抵抗続いて粘性抵抗を受けながら減速していくことがわかる。物体の運動が粘性力または慣性力のいずれに支配されるかは、レイノルズ数

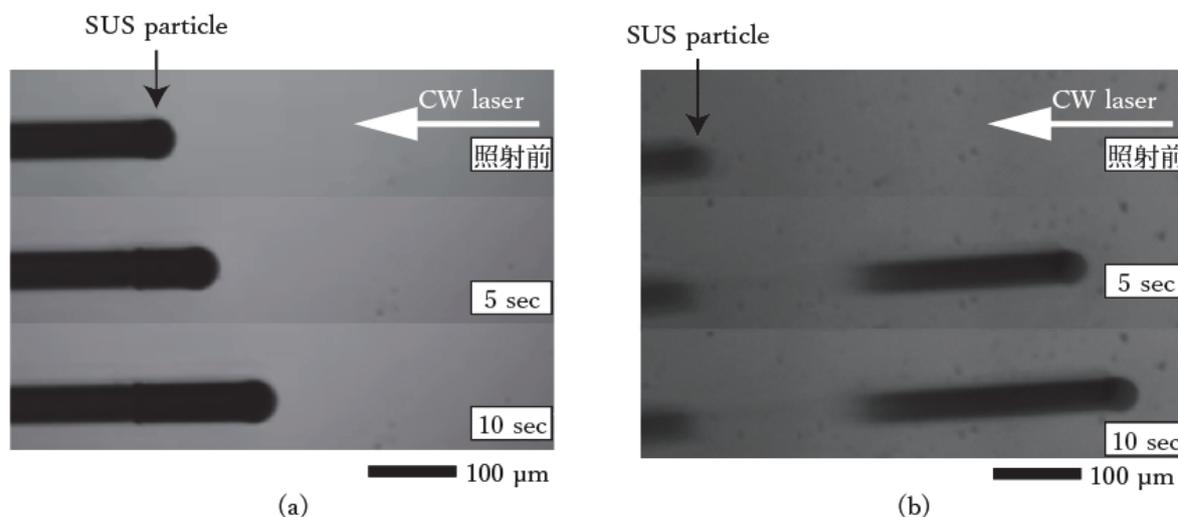


図 2. CW レーザー照射により CAS ガラス中を移動する SUS 球の連続写真。レーザーは写真の右側から左方向へ集光照射した。照射したレーザーパワー密度は (a) 32kW/cm^2 および (b) 62kW/cm^2 。

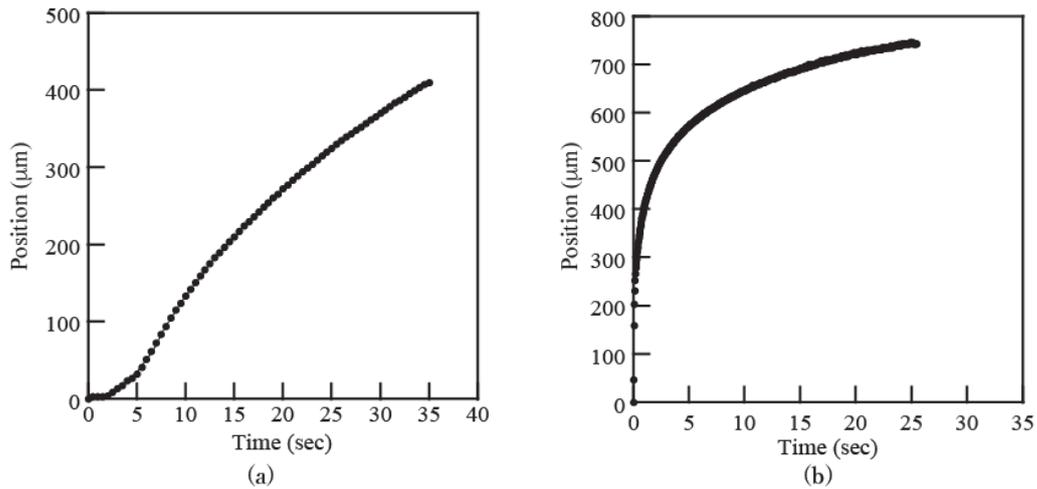


図3. レーザー照射によりCASガラス中を移動するSUS球の照射開始からの時間に対する位置の変化。レーザー照射パワー密度は、(a)32kW/cm² および (b)62kW/cm²。SUS球の直径はどちらも約42μm。

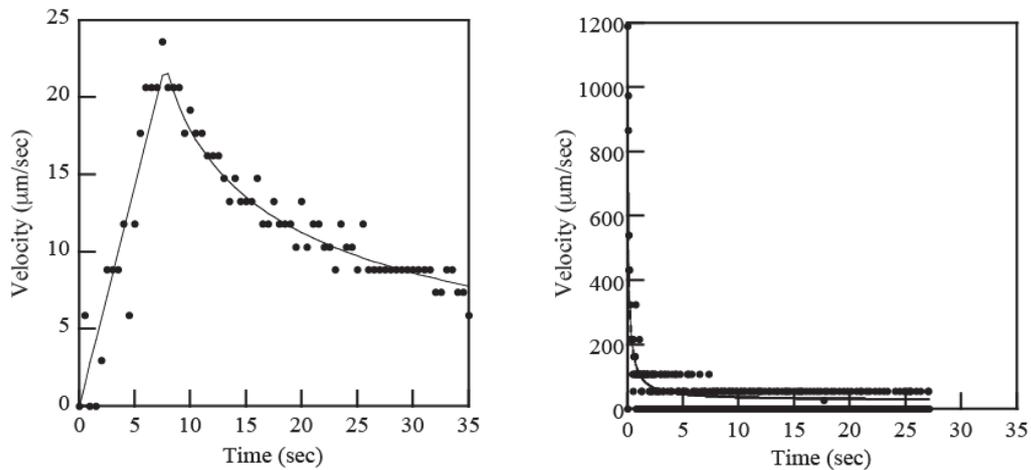


図4. レーザー照射によりCASガラス中を移動するSUS球の照射開始からの時間に対する速度の変化。照射パワー密度は、(a)32kW/cm² および (b)62kW/cm²。SUS球の直径はどちらも約42μm。

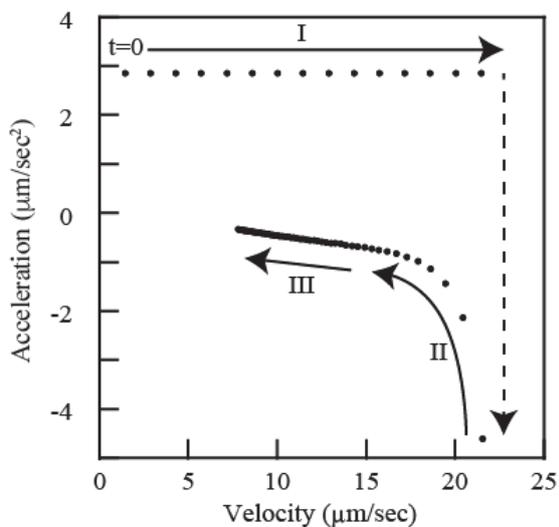


図5. CASガラス中のSUS球の速度に対する加速度の変化。照射パワー密度は34kW/cm²、SUS球の直径は約42μm。矢印はプロットの時間変化に対応している。矢印はそれぞれI：等加速度運動，II：慣性抵抗運動，III：粘性抵抗運動に対応する。

$Re = \rho V r / \mu$ (ρ : 密度, V : 速度, r : 球の半径, μ : 粘度) によって決まる。SUS球が慣性抵抗を受ける運動を示すということは、ガラスは非常に低い粘性つまり極めて高い温度になっていると考えられる。

3.3 SUS球の移動によりCASガラス内部に形成された変質部の組成変動

CW-LBI法によりCASガラス中をSUS球が移動して残された軌跡の組成分布をEPMAにより分析した。図6は直径約50μmのSUS球の軌跡を進行方向に対して垂直に切断した断面の透過光学顕微鏡写真(図6(a))およびEPMAによる元素分析マッピング(図6(b))である。光学顕微鏡で確認できる変質部の直径は47μmで、この場所を通過したSUS球の大きさとはほぼ同じサイズである。EPMAのマッピングの結果から、変質部の中心部は円周部に比べてCaの濃度が低くSiの濃度が高いこと、Feは円周部に多く分布していること、Alにはほとんど組成変化がないことがわかる。

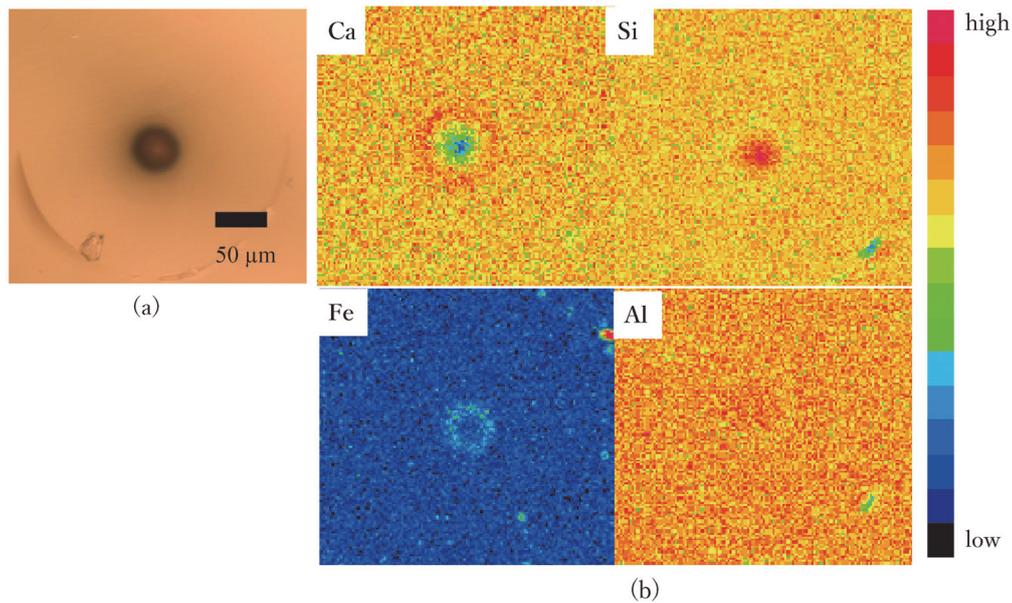


図6. CAS ガラス中を移動した SUS 球の軌跡に形成された変質部の断面図. 光学顕微鏡写真 (a) および EPMA による元素マッピング (b).

SUS 球の運動とガラス内部の組成変動の関係を調査するために、SUS 球の運動解析を行った試料を用いて、その移動方向に対して平行に切断・研磨し、光学顕微鏡観察および EPMA による組成分析を行った。図 7 (a) は作製した断面の透過光学顕微鏡写真である。SUS 球移動時のレーザー照射パワー密度は $62\text{kW}/\text{cm}^2$ 、SUS 球の直径は約 $42\mu\text{m}$ であった。SUS 球が $170\mu\text{m}$ 移動するまではその軌跡を視認できないが、 $170\mu\text{m}$ 以上の位置では黒色の軌跡が確認できる。黒色の変質部が確認できない領域での移動速度は $250\mu\text{m}/\text{sec}$ 以上と速く、SUS 球は慣性抵抗を受ける運動を示した。SUS 球の運動のメカニズムに応じて形成される変質部の光学物性が変化していると推測される。図 7 (a) で示した慣性抵抗領域および粘性抵抗領域における組成分布を測定した結果を図 7 (b) および (c) にそれぞれ示す。SUS 球が慣性抵抗を受けながら移動した領域では、母ガラスの組成にはほとんど変化がなく、SUS 球の主成分である Fe が軌跡の中心部分において増加している。一方、粘性抵抗領域では軌跡の中心における SiO_2 濃度が母組成に比べて約 $6\text{ mol}\%$ 増加し、逆に CaO 濃度が約 $6\text{ mol}\%$ 減少した。 Al_2O_3 の濃度には変化がなかった。FeO の濃度は軌跡の外周部で増加した。SUS 球の移動速度が速い慣性抵抗領域では、ガラス組成に変化はなく球の成分である Fe が微量ながらガラスマトリックス中に溶け出して軌跡の中心部に残存した。一方、SUS 球の移動速度が遅い粘性抵抗領域では、母ガラスに含まれる成分の組成分布が変化した。このような組成変動は CW レーザーによる局所的な加熱に起因するものと考えられ、Soret 効果のように温度勾配のある場において熱拡散が生じて、低温側に Ca と Fe が移動し高温側に Si が移動したものと考えられる。

CW-LBI 法における金属球の移動により局所的な組成コントラストが形成されたという事実は、微細な組成変動を

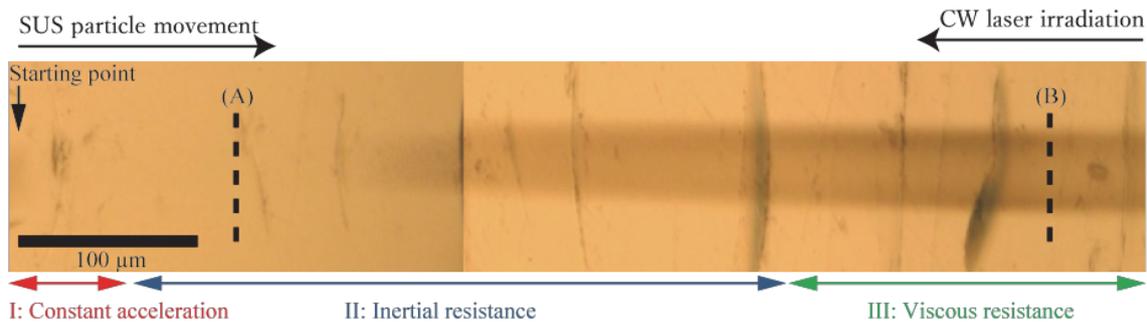
ガラス内部に作り込むことが可能であることを示唆している。本研究で得られた知見を基に、ガラス組成、金属の種類、レーザー照射条件を検討していくことでガラスの内部改質による機能性材料の開発へとつながるものと期待している。

4. 結論

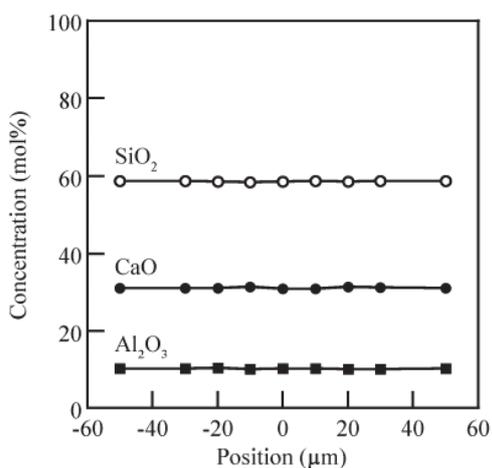
$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ガラスに対して CW-LBI 法を適用し SUS 球の運動解析およびガラスの局所的な内部改質を行った。CAS ガラス内部での SUS 球の運動は、等加速度で加速して最高速度に到達した後、慣性抵抗続いて粘性抵抗を受けながら減速した。慣性抵抗を受けた軌跡では、微量の Fe が残存し母ガラス組成に変化はなかった。粘性抵抗を受けた領域では、軌跡の中心で SiO_2 濃度が増加し CaO 濃度が減少し、最大で $6\text{ mol}\%$ の組成変化が誘起されることを明らかにした。CW-LBI 法により微細な組成変動をガラス内部に形成することが可能であることを明らかにした。

謝 辞

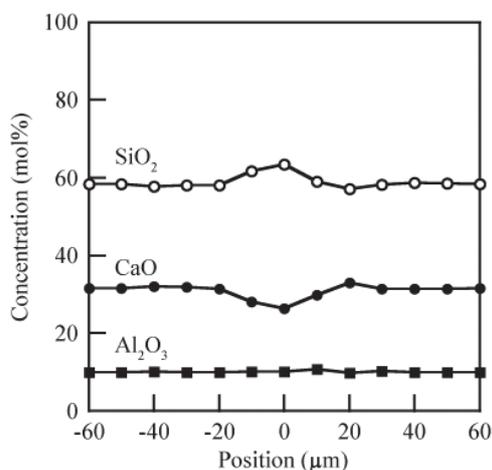
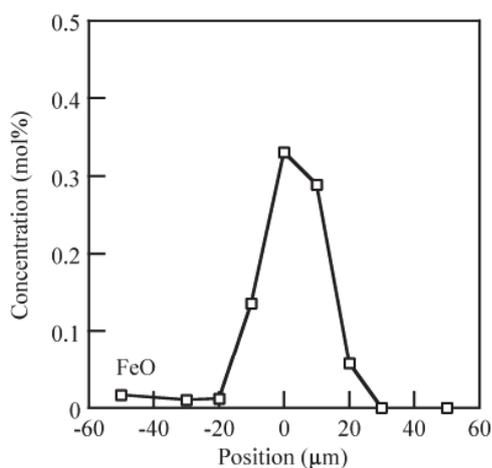
本研究は、公益財団法人天田財団平成 26 年度奨励研究助成 (AF-2014225) により行われたものであり、千葉大学大学院工学研究科人工システム科学専攻准教授の比田井洋史先生、学生の岩元健樹氏、ならびに東京工業大学物質理工学院・材料系教授の矢野哲司先生、学生の古閑哲人氏に多大なご協力をいただいた。ここに深く感謝の意を表します。また、EPMA 分析のための試料作製および測定において、東京工業大学技術部分析支援センターの幸喜順氏と多田大氏に適切な助言をいただいたことに心より御礼申し上げます。



(a) 透過光学顕微鏡写真



(b) 慣性抵抗領域の点線 A における線分析結果



(c) 粘性抵抗領域の点線 B における線分析結果

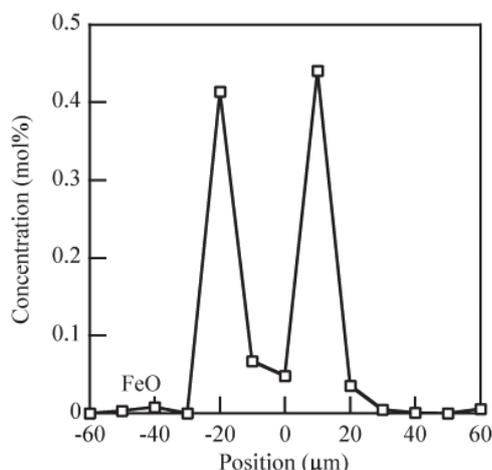


図7. CAS ガラス中を移動した SUS 球の軌跡に形成された変質部断面の光学顕微鏡写真と EPMA による組成分析。

参考文献

1) 吉岡将人・谷召輝・比田井洋史・戸倉和：精密精密工学会誌, **72** (2006), 1118.
 2) 山崎貴人・比田井洋史・戸倉和：精密工学会誌, **76** (2010), 668.
 3) M. Moesgaard・Y. Yue：Journal of Non-Crystalline Solids, **355**, (2009), 867.

4) H. Takeda・M. Hagiwara・H. Noguchi・T. Hoshina・T. Takahashi・N. Kodama・T. Tsurumi：Appl. Phys. Lett. **102** (2013) 242907.
 5) H. Hidai・M. Matsushita・S. Matsusaka・A. Chiba：Optics Express, **21** (2013), 18955.