

# 多孔質基板を用いたレーザー局所加熱法による ガラスの非接触成形技術の開発

東京工業大学 物質理工学院・材料系

助教 岸 哲生

(平成 29 年度 一般研究開発助成 AF-2017228)

キーワード：レーザー加熱，ガラス，多孔質，成形

## 1. 研究の目的と背景

酸化物ガラスは、可視から近赤外波長域の透明性が高く熱的・化学的・機械的耐久性に優れることから、古くからレンズや窓ガラスとして用いられてきた。近年では光ファイバやディスプレイ用基板として情報化社会を支える基幹材料となっている。光学用途にガラスが広く利用される理由として、優れた光学特性と耐久性に加えて良好な賦形性が挙げられる。例えば、板ガラスの作製法であるフロート法では、高温で溶融したガラスを Sn 金属融液上に濡れ広がらせることで表面が滑らかで厚さの均一な板材が成形される。また、レンズの作製では、軟化温度付近まで加熱したガラスに鋳型を押し付けて形状を転写するモールドプレス法が利用されている。このように、新しいガラス成形プロセスは次世代の社会を支えるキーテクノロジーとなってきた。

近年、容器を用いずにガラスを溶融する無容器溶融法が開発され、高い屈折率や高い強度を持つ新規ガラスが開発されている<sup>1,2)</sup>。空中に浮遊させた原料を炭酸ガスレーザーで加熱して、非接触で融液を形成し不均一核生成を抑制しながら急冷することで、通常の溶融急冷法では結晶化により失透してしまう組成でも透明なガラスが得られている。非接触でガラスを成形する技術は、ガラスの機能向上や新たな用途への展開を開拓するものと期待される。

透明なガラスを光で加工するにはガラスに光を吸収させる必要があり、(1) ガラスの基礎吸収波長域である遠赤外または紫外レーザーを用いる、(2) 超短パルスレーザーによる多光子吸収を用いる、(3) ガラスに光吸収イオンを微量添加する、といった方法が採られている。(1)はガラス自身の吸光係数が大きく効率よくガラスにエネルギーが伝達できる。ただし、遠赤外や紫外レーザーは、他の材料の吸収係数も高く、光学系にはカルコゲナイドやフッ化カルシウムなどの特殊な光学材料を要する。(2)では時間的・空間的に光子を集中させ多光子吸収によりガラスに光を吸収させる。微小スポットで非線形光学効果が誘起され、ガラス内部に光の波長以下のサイズの微細加工を施すことができる<sup>3)</sup>。(3)ではガラスに遷移金属や希土類金属イオ

ンを添加し、これらのイオンにレーザー光を吸収させ非輻射緩和による熱をガラスに伝える。連続波 (Continuous-Wave: CW) レーザーをガラスに集光照射し走査することで、ガラス表面を加熱して単結晶ラインが形成されている<sup>4)</sup>。これまでのガラスのレーザープロセッシングでは mm サイズ以下の試料の加熱・溶融や  $\mu\text{m}$  サイズ以下のスポットの改質に関する研究が広く行われている。最近のレーザー技術の発展は目覚ましく、レーザーの高出力化・低価格化が急速に進んでおり、これに伴ってバルクガラス製造技術においても新たなレーザープロセッシングが重要な位置を占めていくものと予想される。

我々はこれまでにレーザー局所加熱 (Localized-Laser Heating: LLH) 法によるガラス微小球作製技術を開発してきた<sup>5-7)</sup>。Nd<sup>3+</sup>や Yb<sup>3+</sup>イオンを微量添加したガラス微粉を透明基板に静置し近赤外の高出力 CW レーザーを集光照射して、基板を加熱せずにガラス微粉のみを加熱・液滴化することでガラスを真球状に成形できる。電気炉などによる均一加熱では、ガラス液滴は濡れ性に従って基板上に濡れ広がるが、LLH 法では接触面のない球体を基板上で形成できる。作製したガラス微小球は、Whispering Gallery Mode (WGM) と呼ばれる光共振現象により、低い閾値でレーザー発振を示した。これは作製したガラス微小球が高い真球性を有していることを意味する。平坦面が存在しないことから、ガラスは基板と接触せずにガラス転移点  $T_g$  以下の温度に冷却されたことがわかる。LLH 法による真球の形成メカニズムは明らかではないが、液滴内部の温度差によるマランゴニ対流により液滴と基板の間に極薄い空気層が生じ、液滴と基板が非接触となっているものと考えられる。LLH 法では表面張力の温度勾配による対流により、ガラスと基板の間に空気層が保持されるように、熱源となる添加イオンの種類や濃度の選択、レーザー照射位置などの作製パラメータを高度に制御しなければならず、安定的に非接触状態を維持するのは容易ではない。本研究では、LLH 法において安定して非接触状態を実現し、新たなガラスの成形技術の基礎を確立することを目的とした。かつて、新しい板ガラス成形法として発明され

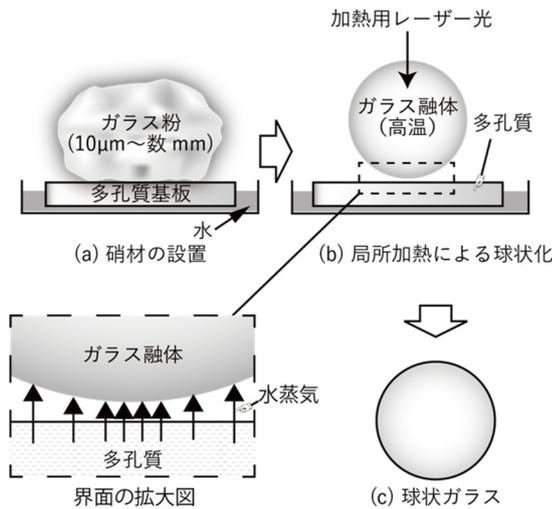


図1. 本研究のコンセプトを示す模式図.

たアクアフロート法<sup>8)</sup>に着想を得て、水を含浸した多孔質基板を用い、ガラスと基板の非接触状態を実現することを目指した。図1に本研究のコンセプトを示す。水を含んだ多孔質基板上にレーザー吸収イオンを添加したガラスを載せ、レーザーをガラスに集光照射すること加熱・液滴化する。多孔質から生じる水蒸気によりガラスと基板の間に水蒸気層が形成され、ガラスと基板の非接触状態が実現する。また、得られた球状ガラスの光共振を測定し、真球性を確認する。

## 2. 実験方法

### 2・1 多孔質基板を用いたLLH法によるガラス球の作製

図2に多孔質基板を用いたLLH法の光学系を示す。水を入れたシャーレにアルミナ多孔質基板を設置し水分を気孔に含ませた。多孔質基板上にガラス試料を載せ、対物レンズを通して高出力CWレーザー（波長980nm、出力

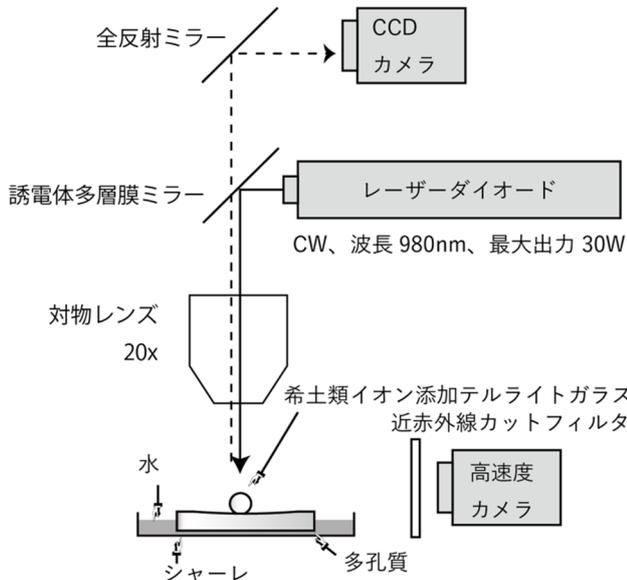


図2. 構築した実験装置の模式図.

30W)を集光照射した。対物レンズ下でのレーザースポットは直径200 $\mu\text{m}$ で、出力は10Wであった。ガラス試料は熔融急冷法で自作し、粉碎・篩分けにより微粉として多孔質基板に分散させた。ガラス組成は、10K<sub>2</sub>O-10W<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-80TeO<sub>2</sub> (mol%)を用い、レーザー吸収イオンとしてYb<sup>3+</sup>を1mol%添加した。このテルライトガラスは、 $T_g$ が310 $^{\circ}\text{C}$ で融点が600 $^{\circ}\text{C}$ の低融点組成である。Yb<sup>3+</sup>は波長980nmのみに吸収を持ち可視域では透明である。また、球の光共振の評価に向けた発光スペクトル測定のために、典型的な赤色発光を示すEu<sup>3+</sup>イオンを共添加した。レーザー照射中の試料の形状変化を水平方向から高速度カメラにより観察した。

### 2・2 アルミナ多孔質基板の作製

モールドに用いる多孔質基板材料には、水を安定的に保持できること、高温の水蒸気に暴露されても形状が安定的に保たれていること、加熱用レーザー光を吸収しないこと、が求められる。これらの条件を満足する基板として本研究では、アルミナ多孔質材料を用いた。アルミナは、連通孔を有する多孔質化が可能で、高い耐熱性・機械的強度・化学的耐久性を有し、紫外から中赤外域まで透明な材料であり、本研究の多孔質基板として最適な材料の一つと言える。

平均粒径約150nmのアルミナ粉末（大明化学工業、DM-DAR）と0.62mass%のポリアクリル酸アンモニウム（セルナD-305、中京油脂）、70vol.%の蒸留水を加え攪拌した後、公転速度2000rpm、自転速度800rpm、2minの条件で攪拌した<sup>9,10)</sup>。得られたスラリーを鋳込成形法で直径約16mm、厚さ約1-3mmに成形した。その後、大気下1000 $^{\circ}\text{C}$ で1時間焼成し、有機成分を除去した。得られた多孔質の平均細孔径および気孔率を水銀ポロシメーターで測定したところ、それぞれ74nmおよび40%であった<sup>11)</sup>。

### 2・3 得られたガラス球の光共振特性の評価

作製したガラス球の真球性の確認のために、WGM光共振器としての性能を評価した。測定には、共焦点顕微レーザーラマン分光光度計（堀場製作所、XploRA PLUS）を用いた。波長532nmのCWレーザーで励起し、発光スペクトルを測定した。

## 3. 実験結果

### 3・1 多孔質基板を用いたLLH法によるガラス球の作製

図3に水を含んだアルミナ多孔質基板上でレーザー照射したガラス微粉を水平方向から観察した連続写真を示す。図3(a)のように粒径が100 $\mu\text{m}$ 程度と小さい場合、レーザー照射後、ガラスは変形する前に浮上を開始し、空中で熔融・球状化した。その後、高速度カメラの視野の外へと弾き飛ばされたが、基板から出ることなく回収することができた。粒径数百 $\mu\text{m}$ のガラス微粉(図3(b))では、

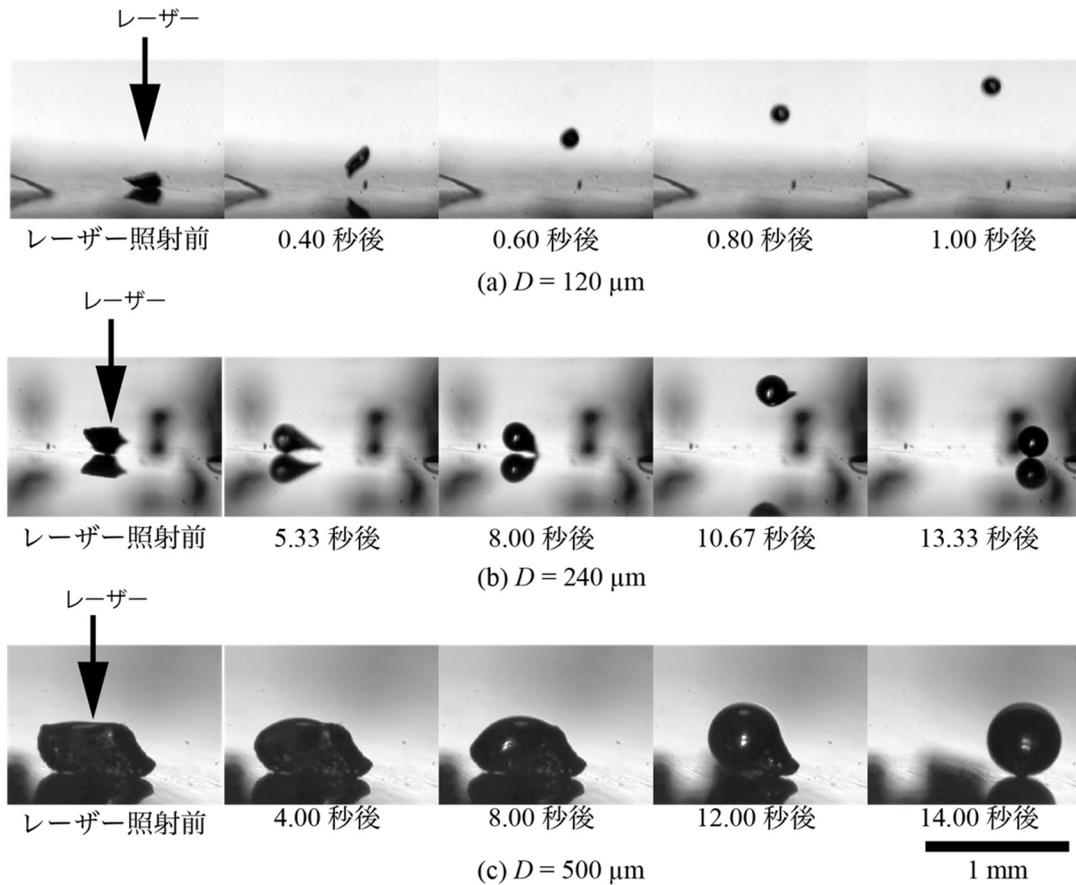


図3. 水を含有したアルミナ多孔質基板上でレーザー加熱したYb<sup>3+</sup>添加テルライトガラス微粉の連続写真。(a),(b)および(c)はサイズの異なるガラス微粉で、Dは球状化した後のガラス球の直径である。右下のスケールバーは全ての写真で共通である。

基板上で軟化し始め、そのまま加熱し続けると変形しながら浮上した。浮上高さは100 $\mu\text{m}$ 程度に比べて低く、カメラの視野内で移動が確認できた。球状化した後のガラスは弾むようにして基板上を移動したことから、100 $^{\circ}\text{C}$ 以上の状態で移動しレーザースポットから外れた後、室温まで冷却されたと考えられる。粒径がレーザースポットより大きい500 $\mu\text{m}$ 以上のガラスカレットでは、ガラスはレーザー照射領域から徐々に軟化・変形し始め、10秒以上の時間をかけて球状化した。球状化した後、水平方向に転がるようにして移動した。高速度カメラの画像からでは、ガラス球が基板から浮上しているかどうか判別できなかったが、回収したガラス球に平坦面が見られなかったことから、球状化したまま $T_g$ 以下の温度まで冷却されたものと考えられる。

水を含んだアルミナ多孔質基板上でのレーザー加熱により軟化したガラス微粉はほぼ100%の歩留りで球状化することができた。シャーレから水を取り除き多孔質基板からの水の供給量を制限した場合、球状化することはできなかった。したがって、アルミナ多孔質基板が持つ連通孔を通して基板下部から水を常時供給することで、高温ガラ

ス液滴と基板との非接触状態を安定的に維持できることがわかった。

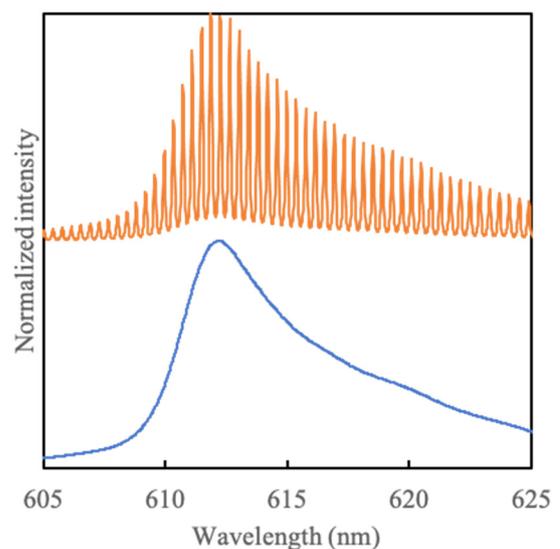


図4. Eu<sup>3+</sup>添加テルライトガラスの発光スペクトル。ガラス微粉(下)およびガラス微小球(上)。微小球の直径は180 $\mu\text{m}$ 。

### 3・2 得られたガラス球の光共振特性の評価

図4に、アルミナ多孔質基板を用いたLLH法により作製したガラス微小球のEu<sup>3+</sup>の発光スペクトルを示す。ガラス微粉ではEu<sup>3+</sup>の<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>j</sub> (j=0,1,2) 遷移に基づくブロードな発光のみが見られた(図4には<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>の発光ピークのみ示した)。一方、ガラス微小球からの発光には、Eu<sup>3+</sup>の発光ピークの上に非常に鋭いピークが周期的に並んでいる。このピークの間隔は10.3 cm<sup>-1</sup> (3.9 nm)であった。WGMのモードスペーシングをガラスの屈折率(2.0)と直径(180μm)から計算すると10.5 cm<sup>-1</sup>であり、これらの鋭いピークはWGM光共振によるものであることがわかる。また、ピークが極めて鋭いことから、このガラス微小球は、理想的な球形状に近いことが推測される。これは、水を含む多孔質基板上でガラス微粉をレーザー加熱することにより非接触でガラスが成形されたことによるものであると考えられる。

### 4. まとめと今後の展望

本研究では、連通孔を有するアルミナ多孔質を基板材料とし、その上でガラスをレーザー加熱することでガラスを非接触で成形するための基礎技術を開発した。細孔径74nm、気孔率40%のアルミナ多孔質基板に安定的に水分を供給しながら、基板上のガラス微粉をレーザーにより局所加熱することで、ガラスが軟化し球状化した。100から500μmのガラス球が得られ、ガラス球からの発光スペクトルにはWGMに基づく光共振ピークが確認された。これは、ガラス球が高い真球性を有していること示している。研究期間を通して、レーザー照射条件、多孔構造およびガラス組成など複数のパラメータを調整し続けることで、安定して非接触状態を形成できる条件を見出すことができ

た。これらの事実は、本手法が、将来的にガラスの非接触モールド成形技術へと展開できる可能性を示唆するものであり、今後の発展が期待される。

### 謝辞

本研究の実施に際し、公益財団法人天田財団より一般研究開発助成(AF-2017228)を賜りました。厚く御礼申し上げます。

多孔質材料の作製と最適化には、東京工業大学物質理工学院・材料系、磯部敏宏先生にご協力いただき、共同で研究を進めました。深く感謝申し上げます。

### 参考文献

- 1) A. Masuno, H. Inoue, J. Yu, and Y. Arai, *J. Appl. Phys.*, **108**, 1–5 (2010).
- 2) G. A. Rosales-Sosa, A. Masuno, Y. Higo, H. Inoue, Y. Yanaba, T. Mizoguchi, T. Umada, K. Okamura, K. Kato, and Y. Watanabe, *Sci. Rep.*, **5**, 15233 (2015).
- 3) Y. Shimotsuma, K. Hirao, J. Qiu, and K. Miura, *J. Non. Cryst. Solids*, **352**, 646–656 (2006).
- 4) T. Komatsu, *J. Non. Cryst. Solids*, **428**, 156–175 (2015).
- 5) T. Kishi, T. Kumagai, T. Yano, and S. Shibata, *AIP Adv.*, **2**, 042169-1–5 (2012).
- 6) T. Yano, T. Kishi, and T. Kumagai, *Int. J. Appl. Glas. Sci.*, **6**, 375–386 (2015).
- 7) T. Kumagai, T. Kishi, and T. Yano, *J. Appl. Phys.*, **117**, 113104 (2015).
- 8) G. Kojima, *New Glas.*, **21**, 22–26 (2006).
- 9) T. Isobe, N. Yamamoto, and A. Nakajima, *Powder Technol.*, **214**, 99–104 (2011).
- 10) T. Isobe, A. Ooyama, Y. Kameshima, A. Nakajima, and K. Okada, *Powder Technol.*, **200**, 25–29 (2010).
- 11) T. Isobe, M. Shimizu, S. Matsushita, and A. Nakajima, *J. Asian Ceram. Soc.*, **1**, 65–70 (2013).