

レーザーパターニングを用いたガラス表面の高機能化

長岡技術科学大学 物質材料工学専攻

篠崎 健二, 本間 剛, 小松 高行

Functionalization of Glass Surface Using Laser Patterning Technique

Kenji Shinozaki, Tsuyoshi Honma, Takayuki Komatsu

Department of Materials Science and Technology, Nagaoka University of Technology

1. はじめに

材料表面にレーザーを照射し加熱、溶融、あるいは蒸発させることで、材料表面に付加価値を与える試みは金属、プラスチック、セラミックスにおいて幅広く行われている¹⁾。ガラスにレーザーを照射した場合もやはり加熱や溶融が可能であるが、ガラス特有の熱力学非平衡状態とオープンな構造のため、屈折率変化や元素の拡散、結晶化、イオンの価数変化などユニークな変化が誘起可能である。ガラスはマクロには等方的な無秩序構造をもつため、構造に起因する機能発現が困難であり、例えば、巨視的な反転対称性を有するため強誘電性や二次光非線形性は原理的に発現しないため、電気光学効果を用いた光スイッチや第二高調波発生を利用した波長変換デバイスなど光アクティブなデバイス

への応用は不可能である。熱ポーリング（電場印加）等によって反転対称性を破壊し二次光非線形性を賦与することは可能だが、構造緩和により時間とともに機能を損なう問題がある。そこで筆者らが注目しているのが、無秩序なガラス中への局所的な規則構造形成、すなわちガラスの結晶化である。一般的にはガラス試料を電気炉中で結晶化開始温度（ T_c ）以上に加熱することでガラスの結晶化を行うが、バルク全体を均一に加熱するために結晶は材料全体あるいは表面全体に析出する²⁾。そこで、レーザーをガラスに照射しそのエネルギーで結晶化させることでガラスの一部のみ結晶化を誘起する試みがなされている。本稿では筆者らが取り組んでいるレーザーを用いたガラス表面への機能性結晶パターニングについて解説する。

2. レーザー誘起局所加熱法によるナノ結晶・単結晶ライン形成

レーザーにより結晶化を誘起するためには、レーザーのエネルギーをガラスに吸収させる必

〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1

TEL 0258-47-9383

FAX 0258-47-9300

E-mail: kshinozaki@mst.nagaokaut.ac.jp

要がある。筆者らが提案する手法では、主に連続発振型の近赤外レーザー（Yb:YVO₄レーザーの $\lambda=1080$ nm等）を利用するが、この波長域は本来ガラスの光吸収領域ではない。微量添加したNi²⁺やCu²⁺などの遷移金属イオンの $d-d$ 遷移やSm³⁺やDy³⁺などの希土類イオンの $f-f$ 遷移によりレーザーのエネルギーを吸収し、非輻射緩和として熱に変換されることを利用して局所加熱を行うため、遷移金属原子加熱法（TMAH）あるいは希土類原子加熱法（REAH）と命名した³⁾。本稿ではまとめてレーザー誘起局所加熱法と呼称する。連続発振の近赤外固体レーザーを使用するので、レーザー本体の取り扱いが容易かつ比較的安価であり、ミラーやレンズが可視光に透明であるため照射中の様子を直接観察でき、レーザーの集光も容易であるという光学系でのメリットだけでなく、単純な熱過程でありガラスに加わるエネルギーが小さいことは結晶成長上のメリットであると考えている。この手法を用いて適当なガラス組成にレーザー照射することで、所望の機能を持ったナノ結晶や配向結晶を様々なサイズのドットやラインとして形成可能で、筆者らの研究グループはLiNbO₃、 β -BaB₂O₄、 β' -Gd₂(MoO₄)₃、Ba₂TiSi₂O₈、BiBO₃ (II)、Sr_xBa_{1-x}Nb₂O₅、CaF₂などの強誘電性、二次光非線形性、蛍光など様々な機能を持ったナノ結晶や配向結晶のパターニングに成功している⁴⁻¹¹⁾。

ナノ結晶ライン形成の例として、ここではCaF₂ナノ結晶を紹介する。CaF₂-Al₂O₃-SiO₂系ガラスを熱処理結晶化させると、ガラス内部に希土類イオンの固溶により優れた蛍光特性を示すCaF₂ナノ結晶を析出し、残存ガラス相が高い機械的・化学的耐久性を持つことが知られている^{12,13)}。このようなガラス系にレーザーパターニングを施すと、レーザー照射された部位にCaF₂ナノ結晶が析出することをTEMからも確認した¹⁰⁾。この酸フッ化物ガラスはアルミノシリケートからなる強固なガラスネットワークをCa²⁺とFが切断していると推測されるが、

結晶析出に伴いこれらの成分が残存ガラス中から失われると粘度が上昇し結晶成長が抑制される。そのため結晶成長はナノサイズで停止し、ナノ結晶が分散析出した結晶ラインとなると推測される。

単結晶のパターニングを狙う場合は、結晶成長を阻害する残存ガラス相をできるだけ少なくするため、結晶と同組成、あるいはできるだけ近い組成のガラスを選択することが重要なポイントである。近年、筆者らは50 BaF₂-25 Al₂O₃-25 B₂O₃ガラスを電気炉中で熱処理結晶化させることで50-100 nm程度の大きな二次光非線形性を示すBaAlBO₃F₂ナノ結晶が析出することを見出した¹⁴⁾。このガラス組成に熱源となるNiOを添加した組成、3 NiO-50 BaF₂-25 Al₂O₃-25 B₂O₃ガラス表面にYb:YVO₄レーザー（ $\lambda=1080$ nm, レーザー強度 $P=1.2$ W）を照射し、 $S=8$ μ m/sでステージを動作させることで結晶パターニングを行うと、図1に示すように均質なレタデーションを示す結晶ラインが形成した¹⁴⁾。BaAlBO₃F₂結晶はフッ素イオンがアニオン中の40%を占める酸フッ化物結晶であ

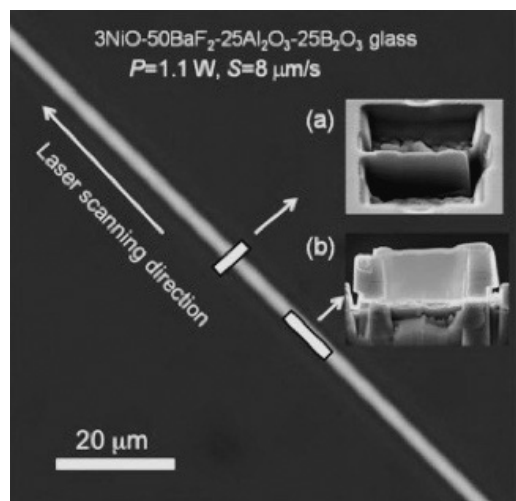


図1 3NiO-50BaF₂-25Al₂O₃-25B₂O₃ガラス上にレーザー誘起局所加熱法を用いて形成した結晶ラインの偏光顕微鏡像と(a)結晶ラインに直交および(b)結晶ラインに平行な方向にFIBで切り出した試料片のSEM像

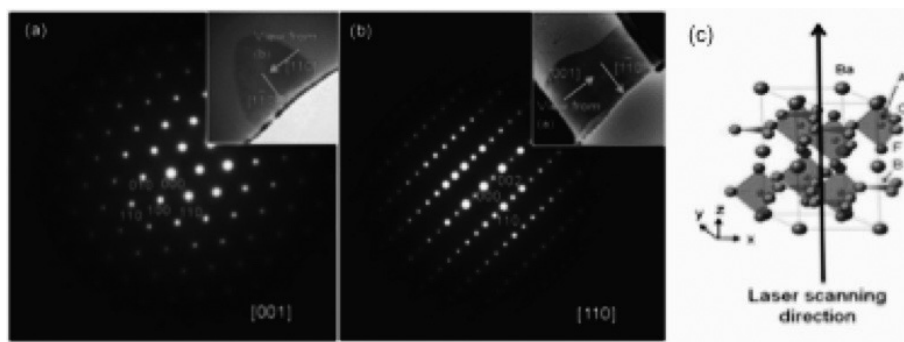


図2 FIBにて図1の結晶ラインを直交および平行方向に切り出して観察した試料の電子線回折像および明視野像(図内)。(c)BaAlBO₃F₂結晶の結晶構造

り、Ba²⁺サイトに希土類イオンが固溶することで良好な蛍光特性を示すことも報告されている。Er³⁺を添加したガラスにパターニングした結晶ラインでは、Er³⁺が結晶内に固溶し、結晶由来の良好な蛍光特性を示すことを顕微PL測定より明らかにしている。この結晶ラインを図1の図内に示すように、集束イオンビーム(FIB)を用いてラインに対し直交及び平行に切り出し、厚さ100 nm以下の薄片にすることでTEM試料片を得た。この試料片のTEM像と電子線回折パターンを図2に示す。この回折スポットをそれぞれ帰属した結果、レーザーの走査方向に従い c 軸に成長していることがわかった。このBaAlBO₃F₂結晶の結晶構造を図2(c)に示すが、この結晶はBO₃平面ユニットとAlO₃F₂双三角錐ユニットが組み合わさったAlBO₃F₂ユニットの頂点共有により層を形成し、これが c 軸方向に積み重なり、その間にBa²⁺が位置することで構成されている。このような結晶構造の異方性により c 軸成長しやすく、 c 軸に配向した結晶が得られたと考えられる。

電子線回折では明瞭な回折スポットが現れ、アモルファスリングやストリークは現れなかったことや高分解TEM像では粒界のない均質な格子縞により構成されていたことから、レーザーの走査に伴い結晶が配向するのではなく、一つの結晶子(単結晶)としてライン状に結晶

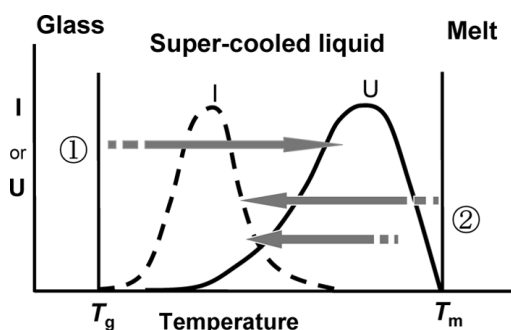


図3 温度と核形成速度 I および結晶成長速度 U の関係。①通常の熱処理での昇温中の結晶析出、②レーザー誘起局所加熱法による急加熱からの冷却過程

成長が誘起されていると結論した。このガラス系において熱処理結晶化ではナノ結晶が析出するが、レーザーパターニングでは単結晶ラインを形成するのはレーザーによる急加熱過程を経ることによる特徴であろう。結晶核形成速度(I)および結晶成長速度(U)と温度の関係は図3に示すようなモデルで説明される。レーザーの集光部の正確な温度は不明であるが、少なくとも結晶化温度以上に急速に加熱される。この急加熱により核形成が優位な温度域をすばやく通りぬけ、結晶成長しやすい高温域に到達するため、レーザー照射領域近傍では結晶成長が優位となり、新しい結晶核が形成することなく一つの結晶子が成長し続け、単結晶ラインが形成するものと推測される。

3. 屈曲を持つ配向ライン及び平面パターンニング

屈曲部をもつ結晶ラインのパターニングは導波路デバイスなどへの応用のため重要である。図4に8 Sm₂O₃-42 BaO-50 B₂O₃上に形成した屈曲部を持つ β -BaB₂O₄結晶ラインの複屈折イメージ画像を示す。Yb:YVO₄レーザー($\lambda=1080$ nm, レーザー強度 $P=0.8$ W)を照射し, $S=8\ \mu\text{m/s}$ でステージを動作させ, 屈曲前後も同じ速度を維持した。 β -BaB₂O₄結晶は三方晶系の結晶で大きな第二高調波発生や大きな電気光学効果(E-O)を示す最も重要な二次光非線形結晶の一つであり, 導波路形成により波長変換や光変調デバイスとして機能することが報告されている¹⁵⁾。複屈折イメージの色相は遅相軸方向を意味し, この結晶系では c 軸方向に対し遅相軸は直行方向であり, 直線ラインにおいて結晶はレーザー走査方向に沿って c 軸方向に成長している。屈曲させた部分で急激に結晶配向方向が変化するのはではなく, $\sim 15\ \mu\text{m}$ の領域で徐々に配向方向が変化した。 β -BaB₂O₄結晶の格子定数は $a=b=0.12547$ nm, $c=1.2736$ nmで, 結晶の成長方向は c 軸であるから, c 軸に沿って結晶セル $\sim 10,000$ ユニット分の距離で

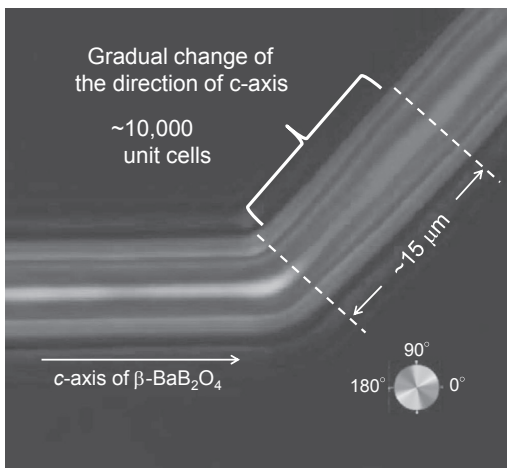


図4 30°の屈曲部をもつ β -BaB₂O₄結晶ラインの複屈折イメージング

一つの結晶子が徐々に方位を変えながら結晶成長していることが示唆される。この屈曲直後の配向方向変化の挙動は, 屈曲の角度やレーザー走査条件, あるいは析出結晶相によって違うようであり, 詳細は調査中である。

結晶の“ライン”のパターニングだけではなく, “平面”のパターニングへの展開にも取り組んでいる。一度直線の結晶ラインを形成し, この結晶ラインにレーザー加熱部が一部だけオーバーラップするようにレーザースポットをずらしながら往復を繰り返すことで, 初めに形成した結晶ラインを起点として直交方向に結晶成長させ, 薄膜のように平面として結晶をパターニングすることに成功した¹⁶⁾。実際に形成したパターンの複屈折イメージを図5に示す。平面パターニング初期の領域では, 起点となる結晶ラインの結晶方位に従い c 軸の直交方向に平面が形成されるが, 徐々に結晶方位が回転し, 元の結晶ラインと直交方向に配向した状態で平面を形成している。直線上のラインと平面パターンのSHG強度の面内角度依存性を図6に示すが, 角度の依存性が90°シフトした。これは初めにパターニングした結晶ラインが結晶

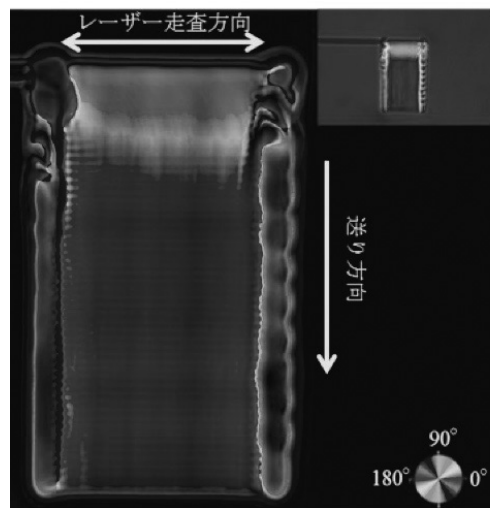


図5 平面状にパターニングした β -BaB₂O₄結晶ラインの複屈折イメージ。レーザー走査方向にレーザーを往復しながら送り方向に結晶の平面を形成した。

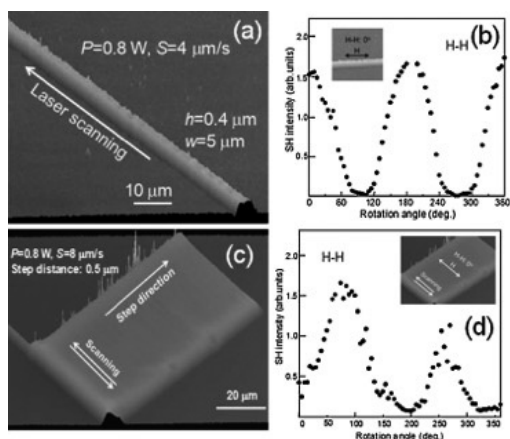


図6 (a) β -BaB₂O₄ 結晶ラインの共焦点レーザー顕微鏡像と(b)SHG強度の面内角度依存性, (c)平面状にパターンニングした β -BaB₂O₄ 結晶ラインの共焦点レーザー顕微鏡像と(d)SHG強度の面内角度依存性

成長の起点となり、往復を繰り返すことで結晶が元の結晶ラインの直交方向に成長し、成長優位方向である c 軸に配向方向が変化したことを示唆している。はじめに形成した結晶ラインを起点として直交方向へ結晶成長を誘起する、“ホモエピタキシャル成長”をガラス中で誘起させることに成功した。

本稿では β -BaB₂O₄ 結晶へのパターンニングを中心に挙げたが、照射条件や結晶によって形成する結晶の配向に違いが見られる。例えば、強弾性・強誘電性のマルチフェロイック結晶 β' -Gd₂(MoO₄)₃を平面にパターンニングしたものを図7に示す¹⁷⁾。レタデーションが縞状に変化していることから、周期構造を形成しながら結晶成長していることが示唆される。このように、本手法と結晶構造・特性の組み合わせによっては、ユニークな異方性を持った新材料を合成できることを強調したい。

4. おわりに

筆者らの研究グループで開発されたレーザー誘起局所加熱法を用いることで、無秩序構造の固体からの相転移現象を利用し、ガラス表面に自在な形状の単結晶として結晶成長を誘起する

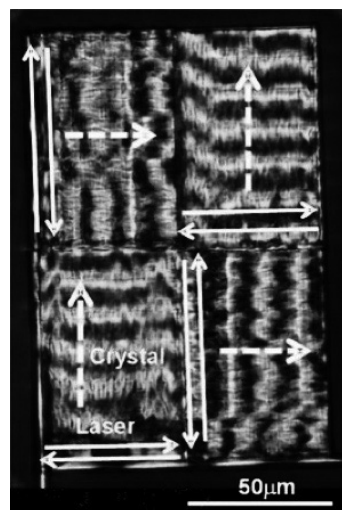


図7 3Sm₂O₃-18.25Gd₂O₃-63.75MoO₃-15 B₂O₃ ガラス上に平面パターンニングした強弾性 β' -Gd₂(MoO₄)₃ 結晶ラインの偏光顕微鏡写真¹⁷⁾

ことに成功した。屈曲や交差、平面パターンニングは結晶成長が優位な方位だけではなく任意の方位に結晶成長を誘起できることから、デバイス応用だけでなく結晶成長学の観点からも魅力的である。また、近年はガラス内部(ファイバーなど)への自在な結晶成長の誘起にも成功している¹⁸⁾。このように形成した結晶ラインは光導波路として機能するため光波制御デバイス応用への可能性があることを確認しているが、光学応用にとどまらず、イオン伝導・電子伝導の伝導パスや局所的な電気・磁気異方性の賦与など、光機能に限らず様々な分野への展開が可能である。ガラス表面に所望の機能を持った結晶を自在な形状で形成する本手法は、ガラスと結晶の双方の特性を組み合わせた新たな材料・デバイス開発に展開するものと期待している。

参考文献

- 1) レーザープロセッシング応用便覧, レーザー学会編, NGT, 2006
- 2) 小松高行, セラミックス, 43 (2008) 1022.
- 3) 本間剛, セラミックス, 43 (2008) 1042.
- 4) T. Komatsu et al., J. Solid State Chem., 184 (2011) 411.
- 5) K. Ogawa et al. J. Solid State Chem., 207 (2013) 6.

- 6) Y. Tsukada et al., Appl. Phys. Lett., 94 (2009) 059901.
- 7) T. Honma et al., J. Mater. Res., 23 (2008) 885.
- 8) K. Koshiba et al., Appl. Phys. A, 89 (2007) 981.
- 9) T. Yamazawa et al., J. Am. Ceram. Soc., 92 (2009) 2924.
- 10) K. Shinozaki et al., J. Fluorine Chem., (2013) 81.
- 11) T. Komatsu et al., J. Asian Ceram. Soc. 1 (2013) 9.
- 12) Y. Wang et al., Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 3268.
- 13) K. Shinozaki et al., Opt. Mater., 33 (2011) 1350.
- 14) K. Shinozaki et al. J. Appl. Phys., 112 (2012) 093506.
- 15) G. Poberaj et al. Opt Mater. 31 (2009) 1049.
- 16) F. Suzuki et al. J. Solid State Chem. 185 (2012) 130.
- 17) F. Suzuki et al., Mater. Chem. Phys., 125 (2011) 377.
- 18) A. Nishii et al., J. Solid State Chem., 221 (2015) 145.