

超短パルスレーザーによるガラス内部の局所溶融技術

¹ 京都大学産官学連携本部, ² 京都大学大学院工学研究科

坂倉 政明¹, 三浦 清貴²

Local melting inside glasses using ultrashort pulsed laser

Masaaki Sakakura, Kiyotaka Miura

SACI, Kyoto University, Faculty of Engineering, Kyoto University

1. レーザーによるガラスの溶融

ガラスの局所溶融技術には、ガラス材料の開発やガラスの応用において様々な魅力的な点がある。第一に、局所溶融によってガラスの物性を空間的に操作できる点である。例えば、ガラス表面にレーザー光を吸収させると局所的にガラスが溶融し、レーザー照射条件やガラス組成によっては結晶が析出する¹⁾。そうすることで、ガラス表面に光非線形性・複屈折性・圧電性などの複雑なパターンを形成できる。第二に、ガラスの局所融着に利用できる点である²⁾。ガラスを局所的に溶融できれば、様々な形状のガラス同士を接着剤なしで溶接し、完全密封したガラス容器を作ることができる。そのようなガラス局所溶接技術は、酸素や水に弱い有機デバイスなどの封止に不可欠である。

ガラスを局所溶融するためには、ガラス表面を傷つけずに局所的にガラスを熱する手段が必要である。おそらくその唯一の手段が超短パルスレーザー直接描画法である。超短パルスレーザーは瞬間的に強い光電場を生じるため、その集光点のみで非線形光励起を誘起する³⁾。従って、透明固体の内部に集光すれば、ガラスの内部や重ねたガラス板の界面のみで、表面を傷つけずにガラスを溶融することができる^{4,5,6)}。本稿では、超短パルスレーザーを用いたガラスの局所溶融の基礎物理・特徴・有用性・最新研究成果などについて解説する。

2. 高繰返しレーザー照射による熱蓄積

超短パルスレーザー加工、特にフェムト秒レーザーを用いた加工はしばしば「非熱加工」と呼ばれているために、ガラスを溶融できないと思われる。しかし、フェムト秒レーザーによる「非熱加工」とは、「電子励起による加工」「熱励起電子による吸収を抑えた加工」などを意味し、決して「熱発生がない」ということではな

〒615-8245 京都市西京区御陵大原 1-30
イノベーションプラザ 204 号室

TEL 075-383-2856

FAX 075-383-2857

E-mail: msakakura@saci.kyoto-u.ac.jp

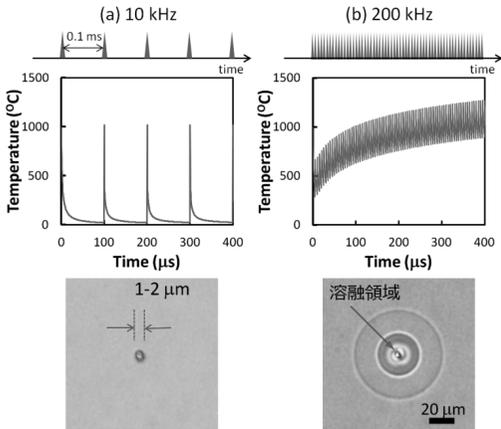


図1 繰り返しの異なるフェムト秒レーザー照射によるガラス内部の温度変化と構造変化の違い。

い。励起電子の緩和や余剰エネルギーによって、光励起領域の温度は確実に上昇する。その上昇温度は光励起領域の中心で数千度に達することが分かっている⁷⁾。しかし、低い繰り返し(<10 kHz)でフェムト秒レーザーを集光しても、光励起領域の温度は数マイクロ秒でほぼ室温に戻り、ガラスはほとんど溶融しない(図1(a))。しかし、光励起領域が室温に戻る前に次のレーザーパルス照射によって再び温度を上げれば、熱が蓄積していき、ついには、光励起領域の周囲が溶融する(図1(b))。このように内部を溶融する場合、ガラスの溶融領域は硬いガ

ラスで囲まれているため、クラックが生じにくく、継続的に安定してガラスを溶融することができる。

3. 局所溶融でのフェムト秒レーザーの利点

熱蓄積を利用したガラス内部の局所溶融は、高繰り返しのピコ秒レーザーでも可能である。しかし、より安定した加工を行うには、パルス幅が短いフェムト秒レーザーを用いる方がよい。なぜなら、短いパルス幅の方がガラスに与えるエネルギーの微調整を容易に行えるからである。図2(a)に集光点で吸収される光エネルギーの違いをフェムト秒レーザーとピコ秒レーザーで比較する。フェムト秒レーザー照射の場合、パルスエネルギーを上げていくと低いパルスエネルギーで非線形光吸収が起り始め、その後吸収されるエネルギーがゆっくりと増加する。それに対して、ピコ秒レーザー照射の場合、高いパルスエネルギーで非線形光吸収が起り始め、そのエネルギーを少しでも超えると急激に吸収されるエネルギー量が増大する。

この違いは、オーディオのボリュームに置き換えると分かりやすい。あるオーディオ(図2(b))では、ボリュームのつまみを回すと音量が少しずつ大きくなるのに対して、別のオーデ

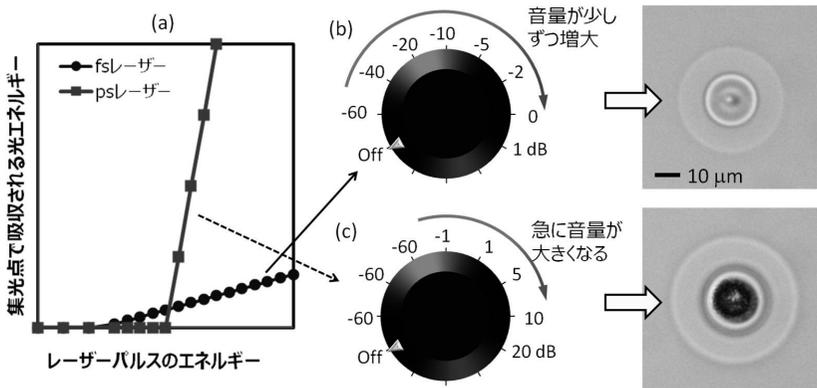


図2 (a) ガラス内部の集光点で吸収される光エネルギーのパルスエネルギー依存 (b), (c) 回転角度による音量変化が異なるオーディオのボリューム。

イオ（図2(c)）では、ボリュームのつまみを回しても音が全く出でこず、あるところまで回すと急に音が大きくなる。ストレスなく楽しめるオーディオは間違いなく前者の方である。前者がフェムト秒レーザー照射に対応し、後者がピコ秒レーザー照射に対応する。その違いの結果、ピコ秒レーザーを用いると、集光点に到達するレーザーパルスのわずかな変化（例えば、ガラス表面の汚れ、光吸収領域周辺のガラスのひずみなどによる強度や波面の変化）に対して吸収されるエネルギー量が大きく変化し、安定な溶融が困難になる。

4. ピコ秒レーザーを用いた溶融の安定化

前節で、より安定にガラスを溶融するためにはピコ秒レーザーよりもフェムト秒レーザーを用いる方がよい物理的理由を説明した。しかし、ピコ秒レーザーは、高出力・高安定の製品を安価に入手できる点で魅力的である。最近、筆者らはピコ秒レーザー照射によるガラスの不安定溶融のメカニズムに基づいて、不安定化の原因となる現象を緩和することで安定にガラス溶融できるレーザー照射方法を見出した。

高繰り返しピコ秒レーザー照射（図3(a)）によるガラス溶融が不安定になる原因のひとつは、熱蓄積にともなって増大する熱励起電子である。熱励起電子はピコ秒レーザーパルスの線形吸収に寄与するため、熱励起電子が増大する

と、吸収率の急激な上昇や光励起領域の移動が起こる^{5,6)}。吸収率の急激な上昇や光励起領域の移動によって、レーザーパルスの集光状態が変化するため、溶融が不安定になる。例として、図3(b)に500 kHzのピコ秒レーザー（パルス幅10 ps, 出力10 W）の集光によって無アルカリガラス板内部に描画した溶融ラインの顕微鏡像を示す。幅20 μm程度の塊が並んだ溶融ラインが形成される。このような塊が見えることは、レーザー照射中に急激な温度変動が周期的に起こり、溶融ライン中に大きな密度分布が生じたことを示唆している。

筆者らは、熱励起電子の密度上昇を抑えるために、レーザーパルス毎の強度を変調する方法（図3(c)）を考案した。熱励起電子が過度に増加する前にパルス強度を減少すれば、熱励起電子の増加と吸収率の急激な上昇を緩和し、安定してガラスを溶融できると考えた。図3(d)に強度変調したピコ秒レーザーパルスを用いて無アルカリガラス内部に描画した溶融ラインの顕微鏡像を示す。図3(b)と比較すると、緻密な溶融ラインが形成できたことは明らかである。パルス強度の変調周期は熱蓄積による温度上昇の時定数と同程度であるため、強度の時間変調によって熱励起電子の増大を抑えられたと考えられる。

このようにピコ秒レーザーでも照射方法を工夫すれば、安定してガラス内部を局所的に溶融

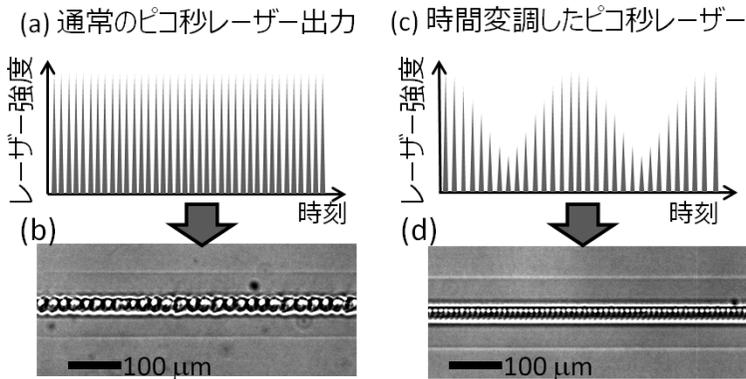


図3 ピコ秒レーザーの時間変調によるガラス溶融の安定化方法。

できることが明らかになった。本手法と安価で安定なピコ秒レーザーによって、ガラスの局所溶接技術が広く使われるようになると期待できる。

5. ガラス内部の溶融領域での元素移動

ガラス内部での局所溶融領域では、ガラスの構成元素の移動が見られる。図4(a), (b)に aluminoborosilicate ガラスに 250 kHz のフェムト秒レーザーパルスを集光照射した後の溶融領域の透過光学顕微鏡像と Electron Probe MicroAnalyzer (EPMA) による元素の分布を示す。透過光学顕微鏡像で観察される二重の境界を持った構造変化のうち、内側の境界の内部でレーザー照射中にガラス融液の流動が観察される。この領域では、ガラスの構成元素の移動が起こり、ガラス組成の空間分布が変化する(図4(b))⁸⁾。例えば、溶融領域の中央で Si の組成比が高くなり、溶融領域の境界では Ca の組成比が高くなる。一方、溶融領域の外側の領域は、レーザー照射中のガラスの粘弾性緩和がレーザー照射停止直後に凍結して生じた構造変化であるため、元素分布の変化が全く見られない⁹⁾。

溶融領域での元素分布の変化(図4(b))はガラスの物性の空間制御に応用できる。例え

ば、清水ら¹⁰⁾は元素分布変化を利用して、 SiO_2 - Na_2O ガラスを局所的に相分離組成に変化させ、空間選択的にスピノーダル分解による網目構造を形成した(図4(c))。また、Fernandezらは、屈折率上昇に寄与する La がドーブされたガラスに対してフェムト秒レーザーを照射し、局所的に La を移動させることで大きなコア径の光導波路を描画した¹¹⁾。このように、フェムト秒レーザーによる局所溶融は、ガラスの物性を局所的に大きく変化させることができるため、様々な組成のガラスに試せば、多くの応用が期待できる。

6. おわりに

超短パルスレーザーを用いたガラスの局所溶融技術について基礎から最新技術まで解説した。単なる溶融だけでなく、ガラスの組成比を変え、物性を局所的に制御できるため、まだまだガラス機能のポテンシャルを引き出せる応用が期待できる。また、超短パルスレーザーは非常に高価で手が届きにくいという印象があるが、近年、安価・安定・高出力のピコ秒レーザーが入手できるようになっており、ピコ秒レーザーで起こる問題を解決する技術も見つかりつつある。今後、ガラスの高機能化、ガラスの応用範囲の拡大のために、超短パルスレーザーが産業でも広く応用されるようになるだろう。

本稿の成果の一部は、NEDO：戦略的イノベーション創造プログラム(SIP)／革新的設計生産技術および日本板硝子材料工学助成会科学研究費補助金の支援により行われた。

参考文献

- 1) 小松高行, New Glass 19(1), p. 4 (2004).
- 2) T. Tamaki, W. Watanabe, J. Nishii, and K. Itoh, Jp. J. Appl. Phys. 44, p. L 687 (2005).
- 3) K. Miura, J. R. Qiu, H. Inouye, T. Mitsuyu, K. Hirao, Appl. Phys. Lett., 71, p. 3329 (1997).
- 4) S. M. Eaton, H. Zhang, P. R. Herman, F. Yoshino, L. Shah, J. Bovatsek, A. Y. Arai, Opt.

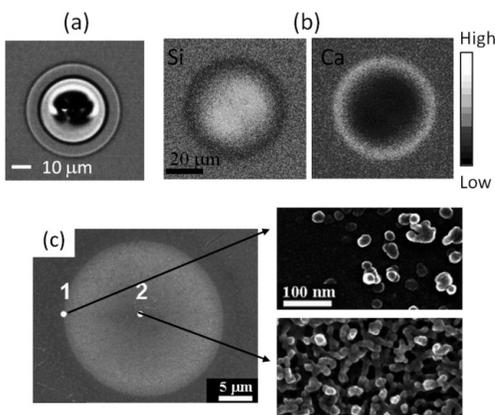


図4 (a)aluminoborosilicate ガラス内部をレーザー溶融した後の光学顕微鏡画像、(b)溶融領域でのEPMA mapping、(c)レーザー溶融元素移動を利用した $\text{SiO}_2\text{Na}_2\text{O}$ ガラスでの局所相分離。

- Express, 13, p. 4708 (2005).
- 5) I. Miyamoto, K. Cvecek, and M. Schmidt, *Opt. Express*, 19, p. 10714 (2011).
 - 6) Miyamoto, Y. Okamoto, R. Tanabe, Y. Ito, K. Cvecek, and M. Schmidt, *Opt. Express*, 24, p. 25718 (2016).
 - 7) M. Sakakura and M. Terazima, *Phys. Rev. B*, 71, p. 024113 (2005).
 - 8) S. Kanehira, K. Miura, and K. Hirao, *Appl. Phys. Lett.*, 93, 023112 (2008).
 - 9) M. Sakakura, M. Shimizu, Y. Shimotsuma, K. Miura, and K. Hirao, *Appl. Phys. Lett.*, 93, 231112 (2008).
 - 10) M. Shimizu, K. Miura, M. Sakakura, M. Nishi, Y. Shimotsuma, S. Kanehira, T. Nakaya, and K. Hirao, *Appl. Phys. A*, 100, p. 1001 (2010).
 - 11) T. Toney Fernandez, P. Haro-González, B. Sotillo, M. Hernandez, D. Jaque, P. Fernandez, C. Domingo, J. Siegel, J. Solis, *Opt. Lett.*, 38, p. 5248 (2013).