

# ガラスのレーザー微細加工の展望と YAG レーザーによる結晶ラインの書込み

長岡技術科学大学 化学系

小松 高行

## Prospect of Laser Micro-Processing in Glass and Writing of Crystal lines by YAG Laser

Takayuki Komatsu

*Department of Chemistry, Nagaoka University of Technology*

### 1. はじめに

ガラスへ光エネルギーの強いレーザーを照射し、屈折率変化や結晶化などの構造変化、さらにはボイド形成やアブレーションなどの構造破壊を起こさせ、ガラスにはないアクティブな機能の発現やガラスの微細加工を行う研究が非常に盛んである。特に、フェムト秒レーザーによるガラスの加工は、国のナノテクノロジープロジェクト支援もあって、新技術としての期待が大きい。ガラスは結晶と違い、原子配列が不規則であり、しかも自由体積（隙間）の多い構造をしている。この構造不規則性と配列の柔軟性がレーザー照射による多彩な構造変化を演出している。さらに、レーザー照射はガラス全体はもとより、位置選択的に行うことが可能であり、ファイバークレーティングに見られるようにガラスとしての材料学的特徴を生かしながら新たなデバイス機能発現を可能にしている。本

稿では、レーザー加工の研究経緯を振り返りながら、レーザー加工を展望し、さらに、最近我々の研究室で取り組んでいる Nd: YAG レーザー照射によるガラス中への結晶ラインの書き込みに関する研究を紹介する。

### 2. ガラスのレーザー加工の展望

ガラスのレーザー加工に関する最初のエポック的な研究発表は、Hill ら<sup>1)</sup>による Ge-ドープ SiO<sub>2</sub> ファイバーへのアルゴンレーザー（波長 488 nm）による屈折率変化の形成であろう。この研究は、ガラスにおける光誘起屈折率変化に対する Ge 欠陥構造や高密度化の重要性を認識させ、さらに位相マスクを介しての紫外光短波長レーザー照射によるファイバークレーティング作製へと繋がってゆく。Sakai ら<sup>2)</sup>や Osterberg ら<sup>3)</sup>による Ge-ドープ SiO<sub>2</sub> ファイバーへの Nd: YAG レーザーの基本波 1064 nm 照射による第二高調波発生も特筆すべき研究である。彼らの研究は、ガラスへの二次光非線形性の発現という新しい可能性を指摘し、非線形光学ガラスの研究に多大な影響を与えた。藤原

〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1

長岡技術科学大学 化学系

TEL 0258-47-9313

FAX 0258-47-9300

E-mail: komatsu@chem.nagaokaut.ac.jp

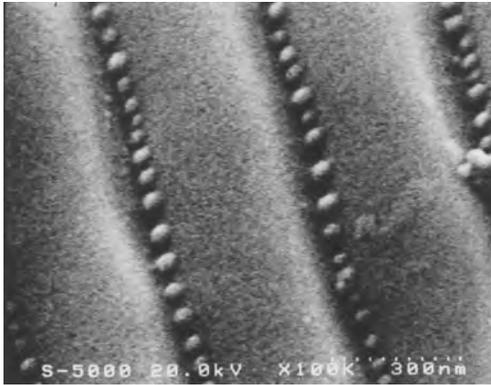


図1 レーザー光の干渉を利用して $15\text{K}_2\text{O}\cdot 15\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot 70\text{TeO}_2$  ガラス表面に形成されたナノ結晶の規則配列構造（粒径：約70 nm）のSEM写真

ら<sup>4)</sup>によるエキシマレーザー等の紫外光照射とポーリング（電場印加）の併用による $\text{LiNbO}_3$ 単結晶に匹敵するGe-ドーパ $\text{SiO}_2$ ガラスでの二次光非線形性の発現はその好例である。HillやOsterbergらの研究は、ガラスのレーザー加工という新しい研究分野を誕生させたと言えるだろう。短波長紫外光レーザーによるガラスの加工は現在でも活発に研究されており、例えば、藤原らは<sup>5)</sup>、 $\text{TeO}_2$ 系ガラスに位相マスクを介してエキシマレーザーを照射し、図1に示すようなナノ結晶が周期的に配列した構造の作製に成功している。杉岡らは<sup>6)</sup>、2種類の紫外光レーザーの同時照射による $\text{SiO}_2$ ガラスのアブレーション加工を報告している。様々な光感性ガラスへの短波長レーザー照射による光導波路の書き込みも数多く報告されており、例えば $\text{Ce}^{3+}$ （ $\sim 240\text{ nm}$ ）や $\text{Eu}^{2+}$ （ $250\text{ nm}$ ）などのレーザー吸収イオンをドーパントすることにより屈折率変化を誘起するような構造変化を起こさせている<sup>7)</sup>。

1990年代に入って、Ti：サファイアレーザーを中心とするフェムト秒レーザー技術、装置が飛躍的に進歩し、ガラスへのフェムト秒レーザー照射に関する研究が発表され始める。Mourouら<sup>8)</sup>、Stuartら<sup>9)</sup>、Hiraoら<sup>10)</sup>、Glezer

ら<sup>11)</sup>による $\text{SiO}_2$ 系ガラスへのフェムト秒レーザー照射によるガラス構造ダメージの誘起とそれによる屈折率変化を利用した3次元記録素子や光導波路の提案は先駆的な研究として評価されている。 $\text{SiO}_2$ ガラスのフェムト秒レーザーによる加工メカニズムは現在完全には解明されていないと筆者は認識しているが、少なくとも超短光パルスが集光された部分では多光子吸収が起こり、アバランシェ過程による多量のイオン化を経て急激な光吸収によってエネルギーが蓄積され、蓄積されたエネルギーの程度によってガラス構造変化、融解、アブレーションが起こっていると考えられる。これまでに、 $\text{SiO}_2$ ガラスに波長 $800\text{ nm}$ のフェムト秒レーザーを照射すると、照射部分には微小空洞と高密度化領域の両方が形成されることが明らかになっている<sup>12),13)</sup>。三沢ら<sup>13)</sup>は、微小空洞を三次元的に作製し、フォトニック結晶の作製を試みている。フェムト秒レーザーによるガラスの加工は、今後ますます活発に研究され、実用技術として大いに展開されることは間違いない。加工メカニズムの解明を含め、 $\text{SiO}_2$ 系以外のガラス系への利用も大いに期待される。

### 3. YAGレーザーによる結晶ラインの書き込み

我々の研究室では、よりアクティブな機能をガラス関連材料で発現させるために、希土類含有、あるいは光非線形性や強誘電性を示す透明な結晶化ガラスの創製に力を注いでいる。ガラスをベースにした波長可変ファイバグレーティングや波長可変光導波路等の次世代デバイスには“結晶”のもつ機能が不可欠であるというコンセプトである。ガラスは反転対称性を有する構造をしており、原理的に二次の光非線形性や強誘電性は発現しない。熱ポーリング等で微視的に、かつ強制的に反転対称性を破壊し、二次光非線形性をガラスから取り出すことは可能であるが、時間的減衰（構造の緩和）という

問題を抱えており、適当な結晶相が生成したガラスと結晶のハイブリッド材料がアクティブな機能の点において究極の材料の1つであると考えている。これまでに、光非線形性を示す  $\text{TeO}_2$  系及び  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  系結晶ガラス、 $\text{LiNbO}_3$  単結晶並みの二次光非線形性 ( $d_{33} \sim 20 \text{ pm/V}$ ) を示すフレソノイト型結晶化ガラスの開発等に成功している<sup>14)~16)</sup>。

$\text{TeO}_2$  系ガラスは、ご存知のように次世代の広帯域用光増幅ファイバーのホストガラスとして注目されている。我々は、透明な  $\text{TeO}_2$  系結晶化ガラスの創製に取り組み、2種類のナノ結晶化ガラスの開発に成功している。1つは、 $\text{K}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$  系であり、バルクナノ結晶化が容易に得られ、かつ第二高調波発生 (SHG) が観測される<sup>14)</sup>。もう1つは、 $\text{BaO-Ln}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$  系の結晶化ガラス (Ln: 希土類) であり、 $\text{Sm}_2\text{Te}_6\text{O}_{15}$  結晶等が生成したナノ結晶化ガラスである<sup>17)</sup>。 $\text{BaO-Sm}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$  系ガラスの結晶化挙動の研究において連続発振型 Nd: YAG レーザーの基本波 1064 nm を照射すると、通常の熱処理で生成する  $\text{Sm}_2\text{Te}_6\text{O}_{15}$  結晶がレーザー照射部分に形成されることが共同研究者の鶴岡高専の佐藤先生によって発見された<sup>18)</sup>。これは、 $\text{Sm}^{3+}$  イオンが YAG レーザー (1064 nm) を  $f-f$  遷移 ( ${}^6\text{F}_{9/2} \leftarrow {}^6\text{H}_{5/2}$ ) によって吸収し、励起された電子の基底状態への緩和がほとんど無輻射であることに起因している。すなわち、原子サイズの局所的な加熱 (サマリウム原子ヒーター) を可能にする新しいレーザー加工プロセスと見なすことができる。特に、Nd: YAG レーザーは短波長のエキシマレーザーやチタンサファイアのフェムト秒レーザーと比較して価格や維持管理の面で非常に有利であることを強調したい。また、レーザー照射条件とガラス組成を変化させることにより、様々なサイズの希土類含有結晶ドットや結晶パターンニングをガラス表面に作製できることから新たな形態制御の手法と位置づけることができる。この発見以来、我々はこのサマリウム原子加熱法を

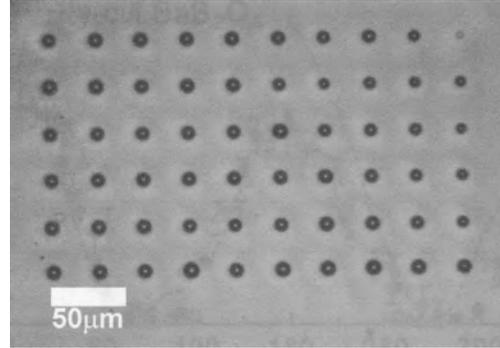


図2 10 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ·35 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ·55 $\text{B}_2\text{O}_3$  ガラス表面に Nd: YAG レーザーの基本波 1064 nm を照射して書き込んだ結晶ドットの偏光顕微鏡写真

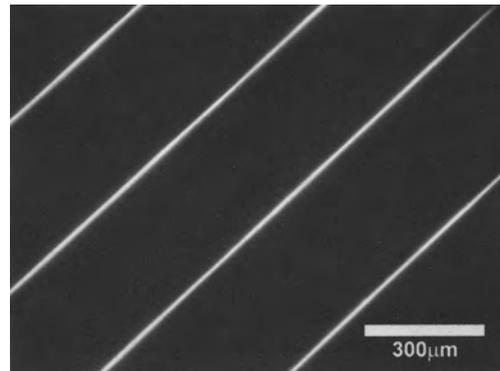


図3 10 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ·35 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ·55 $\text{B}_2\text{O}_3$  ガラス表面に Nd: YAG レーザーの基本波 1064 nm を照射して書き込んだ結晶ラインの偏光顕微鏡写真

様々なガラス系へと応用展開している。

図2及び3に、10 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ·35 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ·55 $\text{B}_2\text{O}_3$  ガラス表面に連続発振型 Nd: YAG レーザーの基本波 1064 nm を照射して書き込んだ結晶ドット (レーザーパワー: 0.6 W, 照射時間 30 秒) と結晶ライン (0.67 W, レーザー一走速度: 10  $\mu\text{m/s}$ ) の偏光顕微鏡写真を示す。結晶であることは X 線回折やマイクロラマン散乱実験から確認されている。現在、この系では直径が約 5  $\mu\text{m}$  の結晶ドット、幅が約 3  $\mu\text{m}$  の結晶ラインの書き込みが可能になっている<sup>19)~20)</sup>。生成している結晶相は我々の研究室で発見された

$\text{Sm}_x\text{Bi}_{1-x}\text{BO}_3$  であり、非常に強い二次光非線形性を示す。実際、書き込んだ結晶ドットやラインからは明瞭な第二高調波が観測される。また、結晶ラインは光導波路として機能することを確認している。図に見られるように、レターデーションが均一であることから、非常に均一な結晶ライン、すなわち単結晶ライクな結晶が書き込まれている可能性が高い。 $\text{Sm}_x\text{Bi}_{1-x}\text{BO}_3$  結晶の構造は現在のところ決定されていないので、書き込んだ結晶ラインが単結晶であるかどうかを調べるのは不可能である。そこで、次に述べるように結晶構造が明確でかつ光非線形性を示す  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  に着目し、この結晶をガラスに書き込んで結晶ラインの質を評価している。

$\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  ( $\beta\text{-BBO}$ ) 結晶ラインの書き込み用の母体ガラスは  $10\text{Sm}_2\text{O}_3$  (or  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ) $\cdot 40\text{BaO}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3$  である。このガラスを通常の電気炉で熱処理すると  $\beta\text{-BBO}$  結晶がランダムに生成した結晶化ガラスができる。このガラスに YAG レーザーを照射すると、 $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  系ガラス (図 2) と同様にラインを書き込むことができる<sup>21)</sup>。マイクロラマン散乱スペクトルの結果からラインは  $\beta\text{-BBO}$  結晶である。また、X 線回折の結果から結晶ラインのレーザー照射面は (110) 面であり、結晶ライン成長方向に沿って c-軸配向している。書き込んだ結晶ラインを偏光顕微鏡写真で観察すると、 $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  系の場合と同様にレターデーションが均一であり、明瞭な偏光角度依存性が現れることから、極めて均一な結晶ラインが形成されていることがわかる。なお、SHG 顕微鏡観察においてもかなり均一な第二高調波が結晶ラインから発生している。直線偏光の入射レーザーに対して結晶ラインを書き込んだ試料を回転させながら第二高調波 (SH) の強度を測定した結果を図 4 に示す。明瞭な回転角度依存性があると同時に、市販の y-カット  $\beta\text{-BBO}$  単結晶と全く同じ SH 強度パターンを示す。y-カット  $\beta\text{-BBO}$  単結晶では、c-軸に対して垂直にレーザー光を入射していることになり、ガラスに

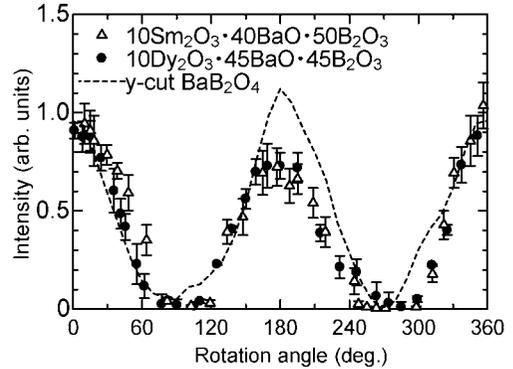


図 4 ガラスに書き込んだ  $\beta\text{-BBO}$  結晶ラインの SH 強度の直線偏光入射光とラインの相対角度依存性

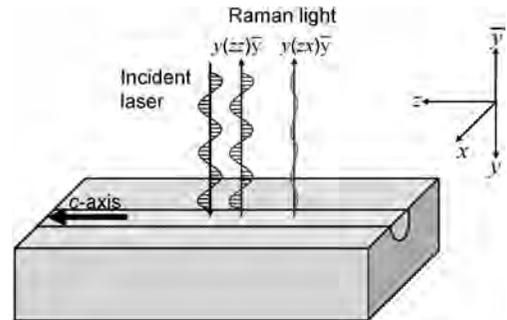


図 5 書き込んだ結晶ラインに対する偏光マイクロラマン散乱スペクトル測定での入射および散乱光の方位関係の模式図

書き込まれた  $\beta\text{-BBO}$  結晶ラインと同じ結晶方位関係になる。

偏光マイクロラマン散乱スペクトルを図 5 に示すような入射及び散乱の方位関係に従って測定した結果を図 6 に示す。方位によって出現するピークの数や強度が変化しており、しかもこれらのスペクトルは、y-カット  $\beta\text{-BBO}$  単結晶の偏光ラマン散乱スペクトルと全く同じである。図 4 や 5 で示された結果は、YAG レーザー照射によってガラスに書き込まれた  $\beta\text{-BBO}$  結晶ラインはほぼ単結晶ラインであることを実証している。なお、 $\beta\text{-BBO}$  結晶では、光非線形性発現の構造的起源は  $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$  の陰イオン

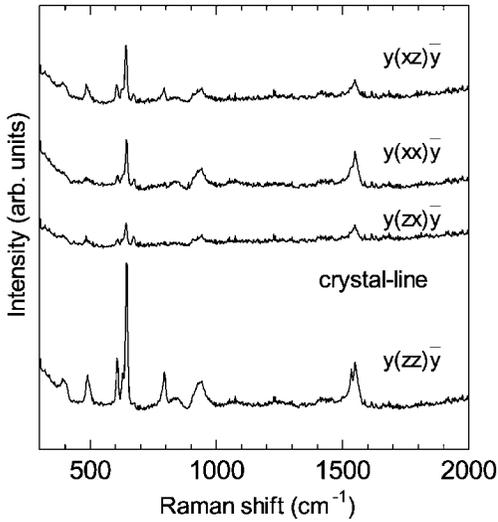


図6 10Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·40BaO·50B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ガラスに書き込んだβ-BBO 結晶ラインの偏光ラマン散乱スペクトル

グループであり、分極方向は [B<sub>3</sub>O<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> 面内にあることから、図4で得られたような回転角度依存性が存在することになる。β-BBO 結晶ラインの書き込みで得られた結果を図7にまとめて模式的に示す。

サマリウム原子加熱法では、Sm<sup>3+</sup> が熱源になっており結晶成長における Sm<sup>3+</sup> の挙動を明らかにする必要がある。図8にガラス及びβ-BBO 結晶ラインの蛍光スペクトルを示す。ガラスと比べて結晶ラインでは蛍光強度はかなり大きくなっており、しかも Stark 分裂によるピークの出現がラインでは観測される。これらのデータは Sm<sup>3+</sup> イオンはβ-BBO 結晶に取り込まれていることを示している。イオン半径や配位数の観点から Sm<sup>3+</sup> はβ-BBO 中の Ba<sup>2+</sup> イオンサイトに置換固溶しているものと考えられる。なお、蛍光スペクトルにおいて Sm<sup>2+</sup> イオンに帰属できるピークは観測されないことから、YAG レーザー照射中において Sm<sup>3+</sup> の価数は変化していない。

ガラス中への結晶ラインの書き込みにおいて生成する結晶相の結晶方位の制御は重要な問題

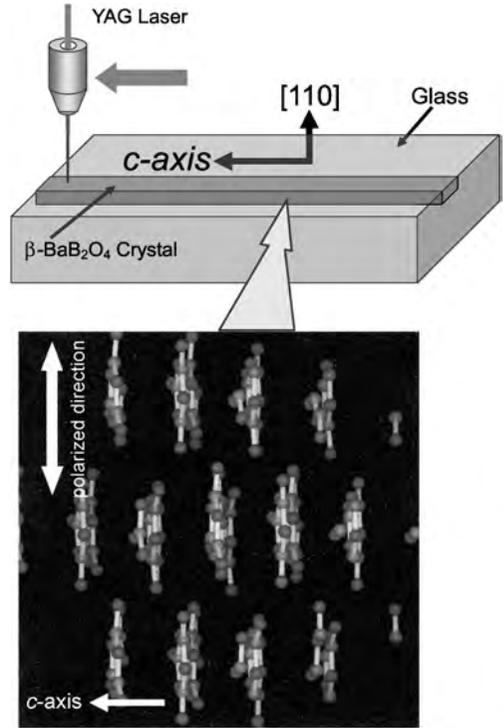


図7 ガラスに書き込んだβ-BBO 結晶ラインの結晶成長方位に関する模式図

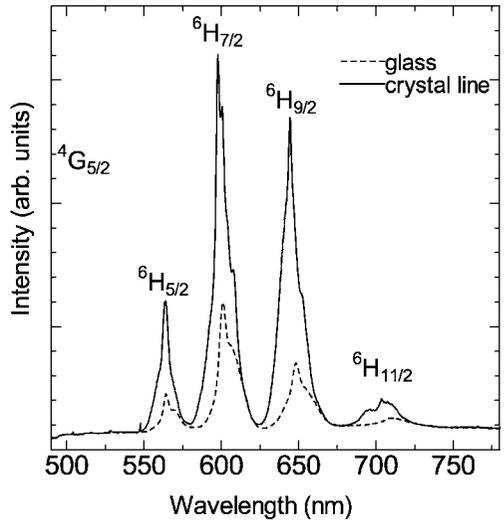


図8 10Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·40BaO·50B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ガラス及びβ-BBO 結晶ラインの蛍光スペクトル

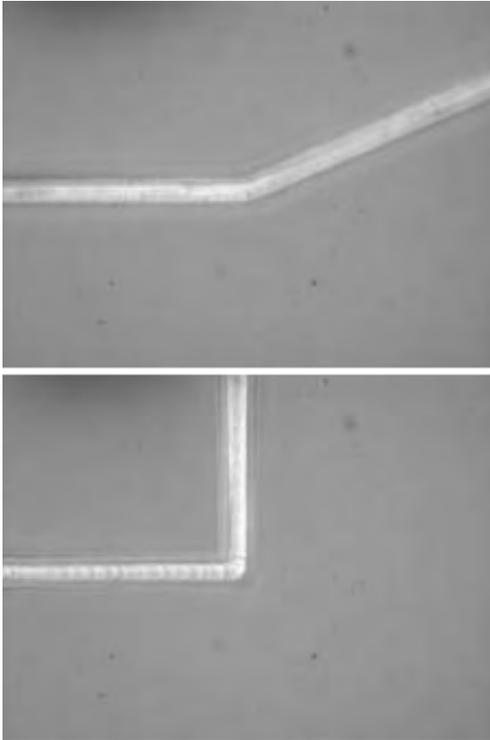


図9 8Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·37Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·55B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ガラス表面に Nd:YAG レーザーの基本波 1064 nm を照射して書き込んだ結晶ラインの偏光顕微鏡写真 (走査速度: 10 μm/s, ライン幅: 約 2 μm)

である。我々は現在この問題にもチャレンジしているが、以下に一例を紹介したい。図9に、10Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·35Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·55B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ガラスへの YAG レーザー照射によって書き込まれた曲がった Sm<sub>x</sub>Bi<sub>1-x</sub>BO<sub>3</sub> 結晶ラインの偏光顕微鏡写真を示す。図に見られるようにレーザー照射の走査方向を変えても、結晶ラインの書き込みはできる。屈曲部分の結晶構造については現在検討中であるが、大変興味深い。なお、これらの結果は方向性結合器型光導波路等の光変調器デバイスの作製に利用できるかと期待している。

## おわりに

これまでレーザー加工における研究は光ファ

イバーとの関連から Ge-ドープ SiO<sub>2</sub> 系ガラスが主体であった。ガラスにレーザー照射した時に何が起こるかは、もちろん使用するレーザーの種類やエネルギーおよびガラス系と組成に依存する。特に、アクティブな機能の発現を目指す場合には、ガラス系の検討は重要と考えられ、またそのような研究の広がりガラスでは可能である。現在、ガラスのレーザー加工は産業界、学会を問わず“トレンド”になっており、国の内外での各種プロジェクトの展開に見られるようにガラスの特性改善やデバイス化への期待は極めて大きい。筆者はガラス研究者の1人として、“ガラス自体の研究”も“ガラスのレーザー加工”に刺激され、新たな展開を見せることを期待している。

## 謝 辞

本稿は、鶴岡高専の佐藤隆士助教授、本間剛君を初めとする多くの大学院生、紅野安彦助手、藤原 巧助教授らとの共同研究で得られた成果の一部をまとめたものである。本研究の一部は、21世紀COEプログラム(長岡技術科学大学)及び三菱財団の支援を受けて進められている。

## 参考文献

- 1) K. O. Hill et al., *Appl. Phys. Lett.*, **32** (1978) 647.
- 2) Y. Sakai and Y. Ohmori, *Appl. Phys. Lett.*, **39** (1981) 466.
- 3) U. Osterberg and W. Margulis, *Opt. Lett.*, **11** (1986) 516.
- 4) T. Fujiwara et al., *Appl. Phys. Lett.*, **71** (1997) 1032.
- 5) T. Fujiwara et al., *Phys. Chem. Glasses*, **43C** (2002) 213.
- 6) 杉岡幸次, セラミックス, **38** (2003) 880.
- 7) H. Ebendorff-Heidepriem, *Opt. Mater.*, in press.
- 8) D. Du et al., *Appl. Phys. Lett.*, **64** (1994) 3071.
- 9) B. C. Stuart et al., *Phys. Rev. Lett.*, **74** (1995) 2248.
- 10) K. M. Davis et al., *Opt. Lett.*, **21** (1996) 1729.
- 11) E. N. Glezer et al., *Opt. Lett.*, **21** (1996) 2023.

- 12) 平尾一之, まてりあ, **40** (2001) 376.
- 13) 三澤弘明, 機能材料, **23** (2003) 44.
- 14) R. Sakai et al., *Appl. Phys. Lett.*, **77** (2000) 2118.
- 15) T. Honma et al., *Opt. Mater.*, **20** (2002) 27.
- 16) T. Takahashi et al., *Adv. Tech. Mat. Mat. Proc. J. (ATM)*, **5** (2003) 64.
- 17) Y. Fujimoto et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **109** (2001) 466.
- 18) R. Sato et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **289** (2001) 228.
- 19) T. Honma et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **110** (2002) 398.
- 20) T. Honma et al., *Appl. Phys. Lett.*, **82** (2003) 892.
- 21) T. Honma et al., *Appl. Phys. Lett.*, **83** (2003) 2796.