

# ガラス内金属微粒子の形態変化による光学特性制御手法の開発

千葉大学 ○新海格, 千葉大学大学院 ○松坂壮太 ○比田井洋史 ○千葉明 ○森田昇

電圧印加を併用した固体イオン交換法により、銀ナノ微粒子をガラス中に添加した。微粒子の存在によりガラスの光学特性が変わるため、微粒子の形態を変化させて光学特性を制御するためにレーザー照射を行った。まずレーザー照射によって光学特性変化を発現させるためのエネルギー密度の閾値を明確化し、複数回のレーザー照射した場合の吸収率の限界値を測定した。このような光学特性変化の要因を微粒子の存在形態の観点から考察した。

## 1. 緒言

ガラスに対してイオン交換法により銀ナノ微粒子を添加することが可能である。この方法によって作製された銀添加ガラスは通常のガラスに比べて、紫外域での吸収率が上昇することが知られている<sup>1)</sup>。このため、金属添加ガラスがレーザー加工などへ応用されることが期待されている。銀ナノ微粒子がガラスの光学特性を変化させる要因となっているため、その形態を変化させることで光学特性制御を試みた。銀添加ガラスの加熱処理では微粒子の存在形態に変化は生じなかった<sup>2)</sup>。そこで、銀添加ガラスに対して、レーザー照射を行うことで光学特性の変化と微粒子の存在形態の関係について調査した。

## 2. 実験方法

### 2.1 銀添加ガラスの作製

陽極と陰極の間に銀箔とガラスを設置し、銀箔側を陽極として3時間100Vの電圧印加を行った。使用するガラスはTEMPAX[Schott]で寸法は $25 \times 25 \times 1.1(\text{mm}^3)$ である。また、銀箔の寸法は $20 \times 20 \times 1(\text{mm}^3)$ である。これまでの研究でこの条件での添加深さはおよそ $150 \mu\text{m}$ である<sup>3)</sup>。

### 2.2 銀添加ガラスへのレーザー照射

凸レンズ( $f:100\text{mm}$ ,  $d:10\text{mm}$ )の焦点前後15mm以内の場所にガラスを支持固定し、赤外パルスレーザー(直径10mm)を集光してガラスに照射した。照射するレーザーのパラメータをTable 1に示す。ガラスは自動ステージ上に固定し、銀添加面に対して、均一なレーザー照射を行った。

### 2.3 光学特性変化が表れる出力の閾値と吸収特性の向上

あらかじめダミーサンプルに対してレーザー照射を行い、 $3.0\text{J}/\text{cm}^2$ 以下の出力ではガラスの光学特性変化がないことを確認した。そこで、 $3.0\text{J}/\text{cm}^2$ から徐々に出力を上昇させ、光学特性が変化する閾値を計測した。その結果レーザー照射によって、光吸収特性の向上がみられた。そこで、レーザー照射を複数回行い、吸収特性の向上限界を調査した。一つ目の試料は $7.9\text{J}/\text{cm}^2$ の出力で9回照射し、二つ目の試料は $8.5\text{J}/\text{cm}^2$ で5回照射した。三つ目は4回照射を行い回数ごとに $8.5, 23.9, 39.6, 82.8\text{J}/\text{cm}^2$ と出力を上昇させた。

### 2.4 微粒子の観察

レーザー照射後のガラスに対してTEMによる観察を行なった。観察した試料はレーザー照射を1, 2, 4回行ったものである。1, 2回照射の試料は $8.5\text{J}/\text{cm}^2$ の出力で照射し、4回照射の試料は2.4で作製したものを観察した。

### 2.5 レーザー照射後の加熱処理

レーザー照射後のガラスを電気炉で加熱処理( $550^\circ\text{C}$ )を2時間行なって光学特性の変化を調べた。

## 3. 実験結果

### 3.1 光学特性変化が表れる出力の閾値

レーザー照射後の銀添加ガラスの着色とクラックの有無をTable 2に示す。銀添加ガラスに対して $3.0\text{J}/\text{cm}^2$ 以上の出力のレーザー照射を行うと、クラック

が生じるようになった。さらに出力を上昇させると $7.7\text{J}/\text{cm}^2$ でクラックが生じなくなったが、光学特性に変化はみられなかった。 $7.9\text{J}/\text{cm}^2$ の照射では $400\text{nm}$ における透過率が3%程度低下した。さらに、Fig. 1に示すように $8.5\text{J}/\text{cm}^2$ の照射では $400\text{nm}$ 付近の透過率が20%程度低下した。したがって、光学特性変化に必要な出力はおよそ $8\text{J}/\text{cm}^2$ であることがわかった。

上の結果より、銀添加ガラスに対してレーザー照射を行うと光吸収特性が向上することがわかった。そこで、吸収特性が向上し、透過率がどの程度まで低下するのかを複数回のレーザー照射を行うことによって調査した。過大な出力を照射するとガラス表面が加工されると考えたため、まずは比較的弱い $7.9\text{J}/\text{cm}^2$ での照射を行った。その結果、9回の照射で $400\text{nm}$ の透過率は約40%まで低下したが、10回目以降は変化が生じなかった。このときガラス表面には複数回の照射によるクラックの成長がみられたため、次の実験では別の試料に対して出力を上昇させて、できるだけ少ない回数でレーザー照射することで吸収特性の向上を試みた。

Table 1 Parameter of laser

Laser	Nd:YAG
Wavelength (nm)	1064
Spot diameter (mm)	1, 1.5, 2, 3, 4

Table 2 Results of Ag doped glasses with laser irradiation.

Spot diameter [mm]	Energy density [ $\text{J}/\text{cm}^2$ ]	Coloring	Crack
4	4.7	×	○
	5.5	×	○
3	6.3	×	○
	7.0	×	○
	7.7	○	○
	8.5	○	×
	9.1	○	×

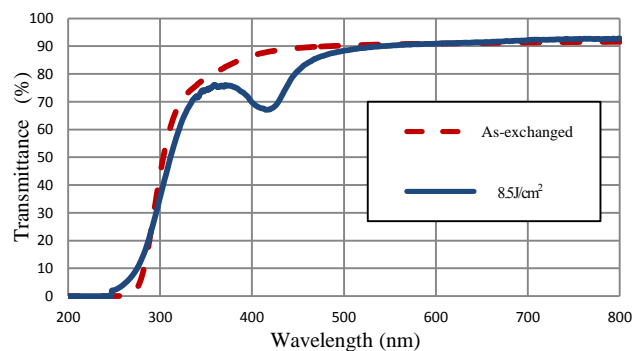


Fig. 1 Transmittance of Ag doped glass under laser irradiation with  $8.5\text{J}/\text{cm}^2$

ここでは出力  $8.5\text{J}/\text{cm}^2$  で照射した後のスペクトル分析の結果を Fig. 2 に示す。5回目の照射で  $400\text{nm}$  の透過率は17%まで低下したが、ガラス表面にはレーザ加工痕がみられ、グラフでは  $800\text{nm}$  における透過率が10%以上低下している。そのため、透過率は加工痕によって全体的に10%程度低下していることを考慮すると、 $400\text{nm}$  の透過率はおよそ30%になると考えられる。また、6回目の照射後のスペクトルに変化は生じなかった。さらに別の試料で出力を上昇させて実験を行ったが、 $400\text{nm}$  での透過率はおよそ30%まで低下した後、変化がみられなくなった。そのため、今回用意した添加深さ  $150\mu\text{m}$  の銀添加ガラスでは、 $400\text{nm}$  において透過率約30%が吸収特性の向上限界になると考えられる。

### 3.2 TEMによる微粒子の観察

レーザ照射によってガラス中の微粒子に生じた存在形態の変化を調べるため、TEMによる微粒子添加領域の断面観察を行った。レーザの1, 2, 4回照射後のガラス表面のTEM像をそれぞれ Fig. 3~5 に示す。Fig. 3(a)より1回照射のガラスでは表面から  $10\text{nm}$  の深さに微粒子の凝集がみられた。また、表面から  $10\sim 100\text{nm}$  の区間では欠乏層がみられる。(b)の拡大図で確認すると粒子同士が結合している様子はみられないが、粒子の密度が少ない部分と多い部分に分かれて点状している。密度の多い部分では  $2\sim 3\text{nm}$  程度の粒子が集まって  $10\text{nm}$  程度の島を形成している。Fig. 4 に示す2回照射の試料では、(a)よりガラス表面に集まった微粒子層が確認できる。また、欠乏層は表面から  $10\sim 400\text{nm}$  の範囲でみられる。(b)の拡大図を見ると Fig. 3(b)で確認できた微粒子の集まりとは異なる粒径  $5\sim 10\text{nm}$  の微粒子がみられる。Fig. 5 に示した4回照射の試料では、(a)より微粒子の層が表面  $10\text{nm}$  以外に深さ  $200\text{nm}$  の所にもみられるようになった。(b)を見ると粒径  $10\sim 20\text{nm}$  の微粒子が存在していることがわかる。微粒子の移動の原因はレーザ照射中に高温になったガラス表面に生じた温度勾配による微粒子の熱泳動によるものと考えられる。また、これらの画像の比較からレーザ照射を行うことで、微粒子が集まり、さらに複数回の照射により凝集することで粒径が拡大することがわかった。

### 3.3 レーザ照射後の加熱処理

ガラス中の微粒子は高温状態で移動可能であると考えたため、 $8.5\text{J}/\text{cm}^2$  の出力で5回照射した試料を  $550^\circ\text{C}$  で加熱処理を行なった。処理後のスペクトル分析の結果を Fig. 6 に示す。加熱処理前は  $400\text{nm}$  における透過率は約40%だったが、処理後は全体的にスペクトルが長波長側に移動するとともに、 $400\text{nm}$  付近の透過率だけが減少し、 $430\text{nm}$  で約3%になった。銀添加直後の試料やレーザ1, 2回照射後の試料に対しても同様の加熱処理を行なったが、変化は生じなかった。そのため、加熱処理で光学特性を変化させるためにはレーザ照射によってある程度粒径が拡大した微粒子が必要であると考えられる。加熱処理による吸収特性向上の原因は、凝集して粒径の拡大した微粒子が核となって、高温により軟化したガラス内を移動する際周囲の微粒子と結合したことが考えられる。今後、TEMによる観察を行って加熱後の微粒子の存在形態について調査する予定である。

## 5. 参考文献

- 1) 小早川友子 他, 「固体イオン交換法によるレーザ加工用ガラスの開発」, 精密工学会誌 Vol. 79, No.5 (2013), 455
- 2) Souta Matsusaka et al, 「Transmittance properties and TEM observation of metal doped glass by field-assisted ion exchange」, 2014 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 61 012011
- 3) 前原直友 他, 「順/逆電圧印加によるガラス中への金属層形成と電気伝導路への応用」 精密工学会卒業研究発表講演論文集(2014)

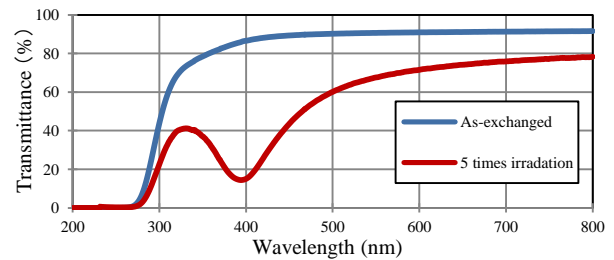


Fig. 2 Transmittance of glass after 5 times laser irradiation with  $8.5\text{J}/\text{cm}^2$ .

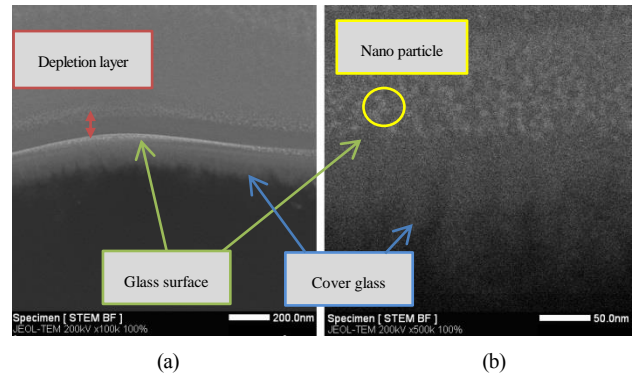


Fig. 3 TEM image of 1-shot laser annealed glass (a) 100k (b) 500k magnifications.

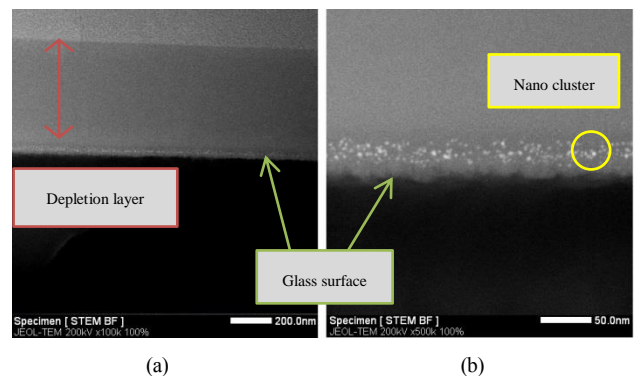


Fig. 4 TEM image of 2-shot laser annealed glass (a) 100k (b) 500k magnifications.

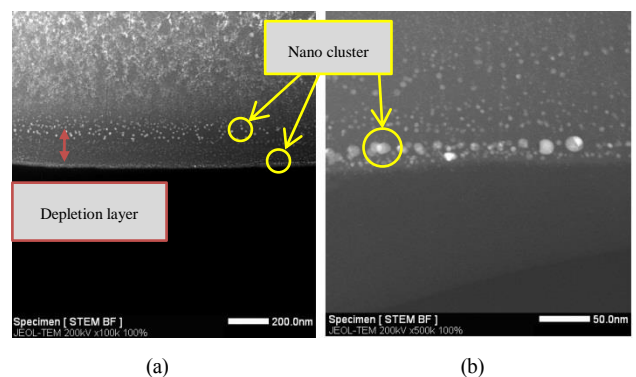


Fig.5 TEM image of 4-shot laser annealed glass (a) 100k (b) 500k magnifications.

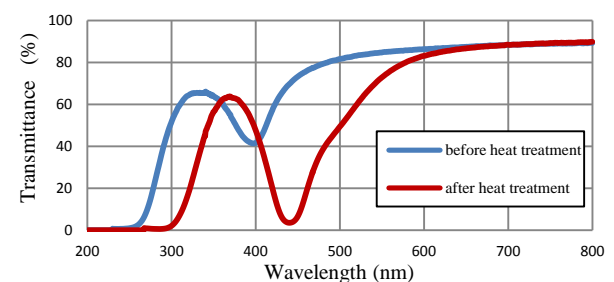


Fig. 6 Transmittance of 5-shot laser annealed glass after heat treatment.