

# CW-LBI 法を用いた様々なガラスに対する金属微粒子のレーザマニピュレーション

千葉大学 ○吉村秀行 ◎比田井洋史 松坂壮太 千葉明 森田昇

## 要旨

ガラスに密着させた金属箔に対し、ガラス越しにレーザを照射することで、ガラス内部に金属微粒子を導入できる。本研究では様々なガラスへの導入を試み、その軌跡の性質を評価した。物性値の異なる5種類のガラスに対して実験を行った結果、全てに対して金属微粒子の導入および内部での移動に成功した。さらに、結晶化ガラス中を金属微粒子が通過すると、AIが集中することが分かった。

## 1. 緒言

ガラスは幅広い波長の光に対して高い透過性を示し、化学的安定性に優れた材料であるため、電気的、光学的に広く応用されている。光学的な応用例として、光ファイバーが挙げられる。ガラスの屈折率特性を生かし、より大容量・高速、低損失で光を安定的に伝播させることができる技術である<sup>1)</sup>。

このような背景に対して、CWレーザ背面照射法(CW-LBI法)は、ガラスに密着させた金属箔に対しガラス越しにレーザを照射し、ガラス内部に金属を微粒子として導入する手法である<sup>2)</sup>。このように、CWレーザを用いてガラス内部に金属微粒子を導入する手法は従来になく、金属微粒子の配列による電気伝導路や、金属微粒子をマニピュレーションすることによって生じるガラスの変質を利用して、光導波路などへの応用が期待できる。しかし、この手法は主にホウ珪酸ガラスや石英ガラスのみが用いられており、その他のガラスにおける検証は行われていない。また、金属微粒子が通過した部分の軌跡の変質は確認されているが、屈折率の変化も含めた軌跡の詳細な観察は行われていないことから、金属微粒子を導入できる、より光学特性に優れたガラスを発見することで、工業的な応用が期待できる。

本研究では金属微粒子の導入および移動が可能なガラスの種類を新たに5種類発見した。また、ガラス内部における金属微粒子通過後の軌跡を光学顕微鏡、SEMおよびEDSを用いて観察することで、金属微粒子のマニピュレーションによるガラスの成分の変化を観察した。

## 2. 種々のガラスへの金属微粒子の導入実験

### 2.1 実験方法

金属微粒子の導入および移動が可能なガラスの種類の発見を目的とし、種々のガラスに対して金属微粒子の導入を試みた。実験方法を図1に示す。CW-LBI法を用いた金属箔からの直接微粒子の導入はホウ珪酸ガラス(Comning, Pyrex<sup>®</sup>, 7740)のみで確認されている<sup>3)</sup>。種々のガラスに対して、箔から金属を微粒子として直接導入することは難しいため、まずホウ珪酸ガラスに金属微粒子を導入し、続けてホウ珪酸ガラスに密着させた対象となるガラスに移動させた。レーザ発振器にはRaycus社製のCWレーザであるRFE-C020/A/2/Aを用いた。また、本研究で用いたガラスおよび金属の物性値をTable 1に示す。

### 2.2 実験結果

図2に種々のガラスに対する導入後の様子を示す。(a)は無アルカリガラス、(b)は結晶化ガラス、(c)は鉛ガラス中の金属微粒子の様子を示している。Table 1に示したガラスすべてに対し、金属微粒子の導入および内部での移動に成功した。図2の(a)、(b)に示すように、無アルカリガラス、結晶化ガラスでは金属微粒子通過後の軌跡に黒色の着色が確認された。さらに、鉛ガラス内において、微粒子のレーザが照射されていない部分には気泡が観察され、微粒子はレーザの集光点の移動に対し急発進と急停止を断続的に繰り返しながら移動する様子が確認された。また被導入材

料の軟化点の違いにおける金属微粒子の導入の可否を調べるため、種々のガラスに加え、CWレーザを透過し、結晶構造を持つサファイアに対して同手法を用いて導入を試みた。その結果、金属微粒子の導入が確認されなかった。Table 1よりサファイアの軟化点は2053[K]であり、従来微粒子の導入が確認されていた中で最も軟化点の高い石英ガラスよりも高いことから、微粒子の持つ熱によってガラスが熔融せず、微粒子が導入されなかったと考えられる。また鉛ガラスは本研究で用いたガラスの中で最も軟化点が高い。微粒子の周りのガラスが熔融しレーザ光を吸収することで、微粒子自体がより高温になり、エネルギーが蓄積されて急発進した可能性がある。

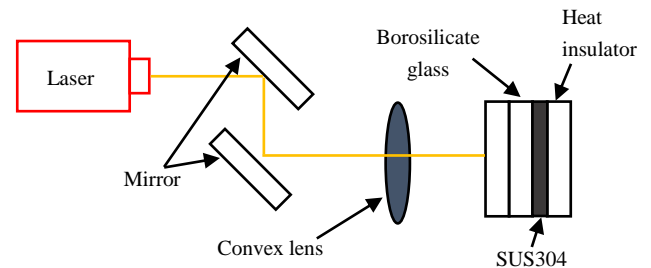


Fig. 1 Experimental equipment

Table 1 Properties of materials

	Softening point [K]	Coefficient of thermal expansion [ $\times 10^{-7}/K$ ]	Density [ $g/cm^3$ ]
Single crystal sapphire	2053	77	3.97
Non-alkali glass	1244	31.7	0.0109
Tempax Float <sup>®</sup>	1093	52	2.23
Crystallized glass	973	-1(303-653[K])	2.5
Lead glass	858	80	2.5

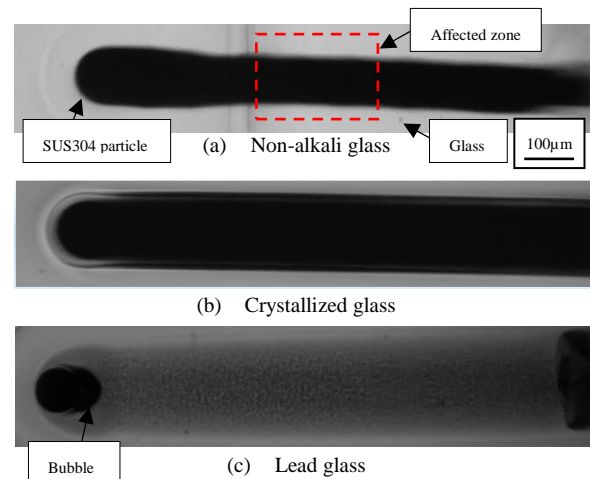


Fig. 2 Snapshot of movement of SUS304 particle in the glass

### 3. 金属微粒子通過後の軌跡の成分観察

#### 3.1 ホウケイ酸ガラスおよび石英ガラスの軌跡の屈折率測定

##### 3.1.1 実験方法

金属微粒子通過後の軌跡の光学的性質変化を調べるため、ホウ珪酸ガラス、石英ガラスの軌跡に対して屈折率の測定を行った。屈折率の測定には、溝尻光学工業所製の透過型二光束干渉顕微鏡を用いて行った。

##### 3.1.2 実験結果

図3に屈折率の測定結果を示す。図3の(a)は光学顕微鏡、(b)は透過型二光束干渉顕微鏡による観察結果である。透過型二光束干渉顕微鏡による測定結果は、ガラスの微粒子が通過していない部分を基準の1とした時の屈折率の分布を示している。図3(b)に示すように、ホウ珪酸ガラスは周りから軌跡の中心に向かうにつれ屈折率が下がり、石英ガラスの場合は上がっていくことが分かった。また、Fig.3(b)から、ガラスの組成によって軌跡部の屈折率の上下が分かる。先行研究により、高エネルギーのレーザー光をガラスに照射することによりガラスの熱的構造緩和を起し、密度上昇により屈折率を変化させる方法が存在する<sup>4)</sup>。ガラス中を移動する金属微粒子はレーザー照射され、高温状態にあることから、この屈折率の勾配は金属微粒子の持つ熱によって生じている可能性がある。模式図を図4に示す。レーザー照射により高温になった微粒子の周囲のガラスは膨張し、ガラス構造が中心から周囲へ押し広げられ、金属微粒子が通過して熱源を失った部分は中心に向かって収縮する。このようにして微粒子の通過した部分は高密度化し、同心円状に屈折率の勾配ができると考えられる。

#### 3.2 結晶化ガラスの軌跡の断面観察

##### 3.2.1 実験方法

2.2で金属微粒子通過後の軌跡に着色が確認されていた結晶化ガラスに対して、その軌跡断面の観察をSEMを用いて行った。観察方向は、金属微粒子の進行方向に対して垂直な方向に対して行った。また断面方向に対して、EDSを用いて元素分析を行った。

##### 3.2.2 実験結果

図5にSEMによる観察結果を示す。図5に示すように、金属微粒子が通過した部分は黒色に変質し、さらにその周りに厚さ80 $\mu\text{m}$ 程度の変質層が観察された。また、図5に示す3点に対してEDSによる点分析を行った結果を図6に示す。①、②の部分には結晶化ガラス主成分であるSiが主に検出され、③の部分ではAlの成分がSiよりも多く検出された。また、この軌跡に対する元素マッピングの結果を図7に示す。金属微粒子通過部ではSiの量が周りよりも減少し、Alが集中していることが分かった。AlはSUS304には含まれないことから、軌跡部におけるAlの集中は、結晶化ガラスの成分によるものである。金属微粒子が通過した部分は、金属微粒子の持つ熱により急加熱され、ガラスの非晶質構造から安定な結晶構造へと変化している可能性があり、Alの集中は軌跡部が結晶構造へ変化する過程で起こったと考えられる。

#### 4. 結言

CW-LBI法を用いて従来金属微粒子の導入が確認されていたガラスに加え、新たに5種類のガラスに対して金属微粒子の導入および内部での移動を確認した。さらに種々のガラスに対して、金属微粒子通過後の軌跡の光学特性の変化を確認した。

#### 5. 参考文献

- 1) 吉田隆”機能性ガラス・ナノガラスの最新技術”, NTS, 9, 2006
- 2) 山崎貴斗, 比田井洋史, 戸倉和, ”CWレーザー背面照射法(CW-LBI)によるガラスの内部変質(第3報)”, 精密工学会誌, 76, 5, 577-581, 2010
- 3) Hirofumi Hidai, Takao Yamazaki, Sho Itoh, Kuniaki Hiromatsu, and Hitoshi Tokura, Metal particle manipulation by laser irradiation in borosilicate glass, OPTICS EXPRESS, 18, 19, 2010
- 4) 倉田豊”レーザープロセッシング応用便覧”, NGT, 458, 2006

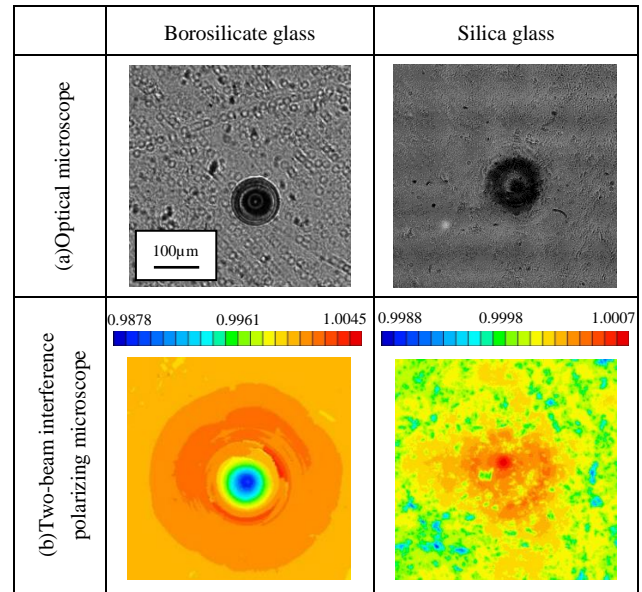


Fig. 3 Phase difference of Borosilicate glass and Silica glass

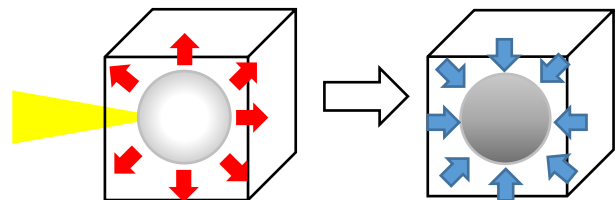


Fig. 4 Schematic illustration of affected zone

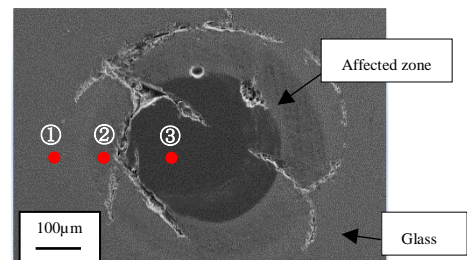


Fig. 5 SEM micrograph of affected zone of crystallized glass

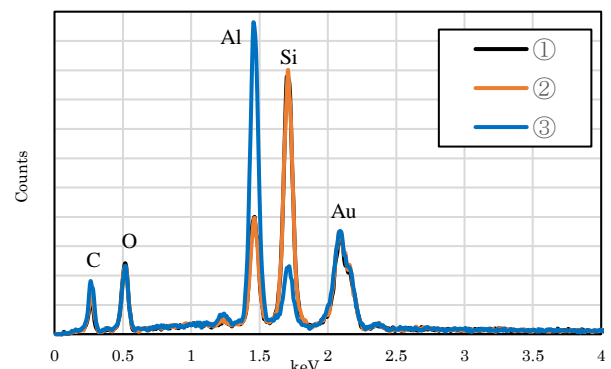


Fig. 6 Elemental analysis of affected zone in the crystallized glass

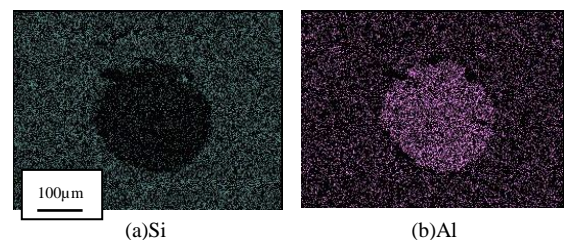


Fig. 7 Elemental mapping of affected zone in the crystallized glass