

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	機能性素子の開発に向けたレーザー照射による分相ホウケイ酸塩ガラスおよびシリカガラスのナノ-マイクロ構造制御
Title(English)	Nano-micrometer size structural modification through laser absorption in borosilicate and silica glasses for functional device fabrication
著者(和文)	富田夏奈
Author(English)	Kana Tomita
出典(和文)	学位:博士(学術), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12472号, 授与年月日:2023年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:矢野 哲司,松下 伸広,須佐 匡裕,林 幸,岸 哲生,比田井 洋史
Citation(English)	Degree:Doctor (Academic), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12472号, Conferred date:2023/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	材料 材料	系 コース	申請学位（専攻分野）： 博士 Academic Degree Requested Doctor of	( 学術 )
学生氏名： Student's Name	富田夏奈		指導教員（主）： Academic Supervisor(main)	矢野哲司
			指導教員（副）： Academic Supervisor(sub)	岸哲生

## 要旨（和文 2000 字程度）

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters )

本論文は「Nano-micrometer size structural modification through laser absorption in borosilicate and silica glasses for functional device fabrication（機能性素子の開発に向けたレーザー照射による分相ホウケイ酸塩ガラスおよびシリカガラスのナノ・マイクロ構造制御）」と題した全 8 章で構成された論文である。ガラスへのレーザー吸収は、局所的にナノ・マイクロスケールの構造変化をもたらす。この材料特性の空間的なギャップを利用して、シリカガラスに機能を付与したデバイスを提案、作製した。レーザーによるナノ～マイクロスケールの構造変化メカニズムは、加熱・冷却過程の過程ガラス構造の変化挙動の直接観察及び計算機シミュレーションにより求められたレーザー照射中の熱履歴より解明された。

第 1 章「Introduction（緒言）」では研究背景および研究目的が述べられている。ガラスの構造は周期性を持たないが、網目形成酸化物ユニット同士の連続度は温度や組成によって規則性を持つ。材料の持つ結合によって吸収し得るレーザー光の波長や吸収率、反射率は異なるため、レーザー加工において材料とレーザー種の選択は重要であることが指摘されている。最も汎用性の高いシリカガラスを例に結合や添加元素種によるレーザーの吸収挙動、これに伴う結合や状態の変化を踏まえ、レーザー加工によるガラスデバイス作製の事例が説明されている。ただし、レーザー吸収によるガラスの物性や結合状態の変化は多く報告されているが、ナノ～、マイクロ組織の変化やその空間分布に関しては殆ど注目されず、未解明な点が多く存在する。機能性ガラス素子開発の上でさらに多くの知見が必要となることから、本研究の意義が述べられている。

第 2 章「Space selective porous/non-porous design on silicate glass substrate by CW laser (CW レーザー照射によるシリケートガラス基板の多孔質/非多孔質領域の空間分布制御)」では、分相によってホウ酸リッチ相とケイ酸リッチ相の 2 相がナノ組織を形成しているガラス基板をレーザー加熱で局所的に均質化することで組織の作り分けを試みた。分相したホウケイ酸塩ガラスは酸エッチングによりホウ酸相のみが溶出し、多孔質シリカガラスとなることが知られている。波長が 1064 nm の CW レーザー光源を分相ホウケイ酸塩ガラスに吸収させるため、この波長域に吸収帯を持つ  $\text{Ni}^{2+}$  または  $\text{Cu}^{2+}$  イオンをガラスに予め添加した。添加したこれらの遷移金属はホウ酸相のみに偏在することが知られており、レーザーを照射していない分相形成領域では添加した  $\text{Ni}^{2+}$  や  $\text{Cu}^{2+}$  の溶出が確認された。レーザー照射部位ではこれらの添加イオンは残留が確認しており、局所的にエッチング耐性のある均質なホウケイ酸塩ガラスが形成された。これに酸エッチングを施すことで多孔質/非多孔質領域を併せ持つガラス基板の作製が達成された。このような基板は多孔質部分を流路とし、レーザー照射部位で仕切りを形成するような大面積リアクタの基板材料としての活用が期待される。

第 3 章「Evaluation on phase immiscibility in borosilicate glass probed by  $\text{Ni}^{2+}$  ion ( $\text{Ni}^{2+}$  の配位構造をプローブとした分相ガラスの均質相形成に関する評価)」では、第 2 章においてレーザー照射により均質化した領域で  $\text{Ni}^{2+}$  イオンによる発色の変化が見られたことに着目し、分相組織の形成と  $\text{Ni}^{2+}$  イオンの配位数の相関から高温加熱中でのガラスの状態を評価した。 $\text{Ni}^{2+}$  イオンは配位構造により幅広い発色を呈することが知られており、紫外可視近赤外光吸収スペクトルおよび X 線吸収分光法 (XAFS) を利用して評価した。XAFS 測定は高温加熱中に測定を行うことで冷却過程での分相成長の影響を受けていない混和融液における  $\text{Ni}^{2+}$  の配位構造の変化が観測された。

第 4 章「Time resolved in-situ observation of dynamic transition behavior of phase miscibility during heat treatment (熱処理過程における動的な分相挙動の時分割 in-situ 観測)」では周期的に分布しているナノ～数百ナノスケールの組織の観測が可能な X 線小角散乱 (SAXS) を利用してガラス内部の分相組織を評価した。異なる熱処理後の室温における評価に加え、室温～1200°C における加熱・冷却過程での動的な変化挙動を調査することで分相の均質化に要する温度や時間、また均質状態を保ち冷却する過程における分相成長が速い温度域が見出された。

第 5 章「Computer simulation on spatial distribution of thermal history and phase separation in glass substrate by laser heating (レーザー照射がガラス内部に与える熱履歴と分相組織の空間分布に関する計算機シミュレーション)」では、第 2 章で実現したレーザー局所加熱による多孔質/非多孔質の明瞭な境界が形成された機構を明らかにするため、有限要素法を用いてレーザー走査中のガラス内部における温度分布の時間変化を計算により求めた。熱伝導方程式においてはレーザー吸収による発熱、輻射による熱伝導に加え、代表的なホウケイ酸塩ガラスの持つ材料物性の温度依存性を考慮した。熱履歴はレーザー出力に加え、走査速度に強く依存していた。得られた温度分布と第 2 章で求められた均質化領域を比較すると、多孔質/非多孔質の境界が形成されてい

る位置は第4章で求められた分相が消失し均質になる境界温度とよく一致していた。レーザーを1.0 mm/s程度ですばやく走査することにより、境界温度に到達した位置で十分な冷却速度が与えられることにより、多孔質/非多孔質の明瞭な境界が形成されることが明らかになった。

第6章「3D micro processing and microstructure control of silica glass by femtosecond laser irradiation (フェムト秒レーザーを用いた3次元マイクロ形状加工がシリカガラスに及ぼす影響)」では、フェムト秒パルスレーザー照射とウェットエッチングを用いたシリカガラスの3次元マイクロ形状加工技術を利用し、マイクロサイズのカンチレバーにアコースティックブラックホール効果の付与を試みた。これにより制振材の付加を伴わない共振振動の減衰が確認された。この時、共振振動数がシミュレーションで得られた値と大きく異なることから、振動に影響を与える材料物性（ヤング率、密度）がレーザー加工の影響を受けていることが示唆された。これまでレーザー照射により影響を受けた領域はエッチングによりすべて除去されると考えられていたが、本研究により加工後の動的な用途においてレーザー照射中心から離れた位置における構造変化を考慮すべきであることが明らかになった。

第7章「Nano-micrometer size structural control by laser irradiation on glass (レーザー照射によるガラスのナノマイクロ構造制御)」ではCWレーザー及びフェムト秒パルスレーザーによって成し得るガラスの状態や構造の変化を挙げ、具体的な応用や本論文で得られた成果を踏まえた今後の展望について述べられている。

第8章「Summary (総括)」では本論文を総括し、レーザー照射を用いたガラスのナノマイクロスケールの組織・構造制御によって実用的な応用の範囲が広がられたことが述べられた。さらにこのような制御を実現するための機構を明らかにするためガラスの持つ性質を高温・時分割測定を含めた幅広い観点から評価が行われた。

備考：論文要旨は、和文2000字と英文300語を1部ずつ提出するか、もしくは英文800語を1部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	材料 材料	系 コース	申請学位（専攻分野）： 博士 Academic Degree Requested Doctor of	( 学術 )
学生氏名： Student's Name	富田夏奈		指導教員（主）： Academic Supervisor(main)	矢野哲司
			指導教員（副）： Academic Supervisor(sub)	岸哲生

要旨（英文 300 語程度）

Thesis Summary (approx.300 English Words )

Laser absorption in glass causes the structural modifications selectively at irradiated area. Since glass is metastable material at room temperature, absorption of high energy will transfer the glass into various metastable states within same composition. The laser irradiation gives contrast on material properties in the monolithic glass plate.

Although, understanding of the laser absorption mechanism is difficult to be achieved since physical and chemical reaction take place at short period of time.

In this study focused on two different laser and glass composition which are expected to realize functional glass device fabrication. The first one is CW laser and phase separated borosilicate glass with bearing transition metal ion as a laser absorber. By local heating on phase separated borosilicate glass, laser irradiated area turned miscible and showed higher chemical durability against acid leaching. By acid leaching on laser irradiated borosilicate glass, borate rich phase in phase separated area selectively washed away, and the glass substrate with porous/non-porous region with clear boundary could be fabricated. In order to understand the mechanism of glass transformation through laser absorption, structural investigations were derived including high temperature in-situ and time resolved measurements. From the measurements, temperature and time dependence of phase separation homogenization and development was clarified and structural modification though laser absorption was understood by thermal history calculated by solving heat conduction equation with finite element method.

Another combination is femtosecond (fs) pulse laser and silica glass. Taking advantage of high-resolution space selectivity of fs laser and wet etching, 3D micro structural control technique had been established. A silica glass cantilever with Acoustic Blackhole effect could be successfully fabricated by realizing precise thickness control in micro scale. From comparison of experimental and calculated results, the modification of material property which affects dynamic behavior was observed and remaining effect of laser exposure at surrounding of focal point was suggested.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).