

Ⅲ. 研究開発成果について

1. 事業全体の成果

1.1 研究成果の目標、研究開発成果、達成度

研究は、順調に進捗し、最終目標を達成した。表Ⅲ-1に、研究開発項目毎の最終目標に対して得られた成果、達成度、及び今後の課題を示す。従来の論文等で報じられていない成果も得られ、世界に先駆けてフェムト秒レーザーと波面制御技術による三次元一括加工システムを構築した。さらに、加工システムを検証するための2つの応用デバイステーマのうち、1デバイスに関しては関連業界の企業から採用を考えた引合いがあり、早期実用を念頭に置いた展開が必要になった。これに関しては、て実用化に更に近づけるための継続研究を実施することとなった。この成果については、ナノテク2007及び2008（国際ナノテクノロジー総合展・技術会議）において展示発表するとともに新聞発表を行った。また、ベルギーで開催された国際会議14th Microoptics Conference (Brussels-Belgium)にて Best Paper Awardを、“Three dimensional holographic micropatterning inside silica glass by single pulse femtosecond laser”の発表に対して、受賞した。その他、プロジェクト後半では、ホログラムによる加工技術が知られるようになり、海外で開催された国際会議での発表を国内で発表するように要請されたり、国内での発表を聴講した国内企業から具体的案件で実用化に関する問い合わせがくるようになった。

また、内閣府（総合科学技術会議）において検討された革新的技術戦略に「三次元光デバイス高効率製造技術開発」が「高速大容量通信網技術－オール光通信処理技術」に登録された。

表Ⅲ-1 研究開発項目毎の最終目標に対する達成度

研究開発項目	最終目標	成果 / 達成度	今後の課題		
①デバイス加工用ガラス材料技術	(1)デバイス加工用ガラス材料技術共通目標	自主目標: 異質相形成メカニズムの解明、データの体系化(異質相形成の閾値、速度やサイズのガラス材料依存性)	メカニズム解明。異質相形成の材料依存性を確認/◎	新規異質相(元素分布形成等)の可能性探索	
	(2)三次元光学デバイス用ガラス材料技術	異質相と母材の屈折率差 $\Delta n \geq 0.015$ 可視光領域(400-760nm)	$\Delta n=0.015$ を実現と同様に従来比1/8の短時間加工を実現/◎	モレ除去用光学ローパスフィルタ用ガラス材料の実用化を検討(継続研究)	
	(3)三次元光回路導波路デバイス用ガラス材料技術	直線導波路(三次元加工システムで作製) 9 μ m	光伝搬損失 $\leq 0.1\text{dB/cm}$ 波長1.55 μ m @Single Mode	多点一括描画光導波路において0.1 dB/cm以下の光導波路描画が可能である材料を選定/◎	更なる低損失、低閾値が期待できるガラス材料の探索。
②三次元加工システム技術	(1)三次元加工システム技術目標	60 μ m × 60 μ m × 60 μ m 100個以上の球状異質相 球状異質相 棒状異質相 10 μ m	100個以上の高速加工を実現	100個の点状異質相を一边60 μ mの立方体内に50f以下で実現。100倍以上の高速加工を確認/◎	レーザー照射方向への伸長が2 μ m以下に制御できた。今後、各種デバイスの実現に適用する。(継続研究)
	(2)波面制御三次元加工システム技術	ホログラム 加工精度 $\leq \pm 40\text{nm}$ 設計速度 $\geq \times 10$ (従来比)	加工精度 $\leq \pm 40\text{nm}$ 設計速度 > 12 /◎	更に高精度で複雑なホログラムの設計と製作(継続研究)	
	(3)空間光変調器三次元加工システム技術	空間光変調器: 変調速度 50Hz 光位相変調度 $\geq 2\text{mrad}$ (0~2 π で制御可) 耐光性 $\geq 50\text{GW/cm}^2$ (100fs, 1kHz)	左記の目標仕様を有する空間光変調器を内蔵する光波面制御モジュールとそれを用いた波面制御技術を提案した/◎	特になし	
③三次元加工システム応用デバイス技術	(1)三次元光学デバイス技術	光学LFF(3→1枚) 2軸開き角 $> 0.236^\circ$ モレ抑制の確認 一括描画で確認 $\geq \square 2.5\text{mm}$ $\leq 0.3\text{mm}$	10 × 8 × 0.26mmのガラス基板に作製、モレ抑制効果を確認/◎	更なる高速加工の実現と実用化を検討(継続研究)	
	(2)三次元光回路導波路デバイス技術	直線導波路 9 μ m 光伝搬損失 $\leq 0.1\text{dB/cm}$ 波長1.55 μ m @Single Mode	三次元光カプラ: 1 × 16 挿入損失 $\leq 17\text{dB/cm}$ 反射減衰量 $\geq 45\text{dB}$ 波長1.50~1.60 μ m	内部伝送損失が0.1 dB/cm以下の光導波路が描画可能であることを確認。1 × 16グレーティング型分岐回路作製/◎	グレーティング型分岐回路の回折ロスから最終目標と同等以上の性能が期待できるので、実装評価を行う。

◎ 大幅達成、○ 達成、△ 達成見込み、× 未達

1.2 事業全体の概要

詳細は「2.研究開発項目毎の成果」で述べるが、その概要は以下のとおりである。

【研究項目①デバイス化加工用ガラス材料技術】

1) デバイス加工用ガラス材料技術共通目標

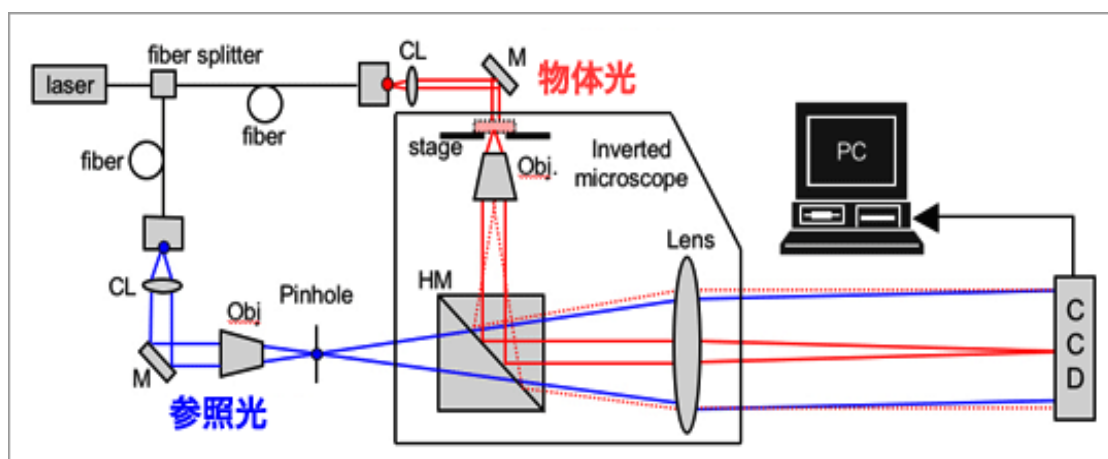
密度変化による異質相形成（屈折率変化）のメカニズム解明に引き続き、元素分布形成による屈折率変化の屈折率制御の可能性とメカニズムの解明を実施した。その結果、元素分布の様子はガラス材料を構成している元素の組み合わせにより変化し、SiO₂を主成分とするシリケートガラスにおいてはSiが中心に集まる傾向にあることがわかった。Si濃度の増加は、結果としてレーザー照射領域中心が低屈折率化することを意味する。そこで、網目形成酸化物が異なる様々な組成のガラスについて元素移動を系統的に調べ、リン酸塩ガラスとホウ酸塩ガラスにおいて、中心が高屈折率化可能であることを確認した。元素分布が形成される領域はガラスが融液に近い領域であり、閉じられた空間における高温かつ急峻な温度勾配が元素分布形成において重要であることを確認したので、この知見をベースにシミュレーションを実施することで、メカニズムの解明を実施した。高繰り返しフェムト秒レーザー照射中に、集光点近傍の温度が数千°C以上に上昇し、かつ1 μmあたり数十°C以上の急峻な温度勾配が生じていることを確認し、この温度勾配の結果をもとにシミュレーションを行った。結果、分子動力学法において温度勾配を支配的な駆動力としたシミュレーションを行うことで、実験結果における元素分布の特徴が非常に良く再現できることが確認でき、元素分布形成メカニズム解明における重要な指針を示すことができた。

To investigate the energy dissipation process after a femtosecond laser irradiation inside various glasses, the refractive index dynamics in the laser focal region were observed. On the basis of the results, the mechanism of the refractive index change with a femtosecond laser was clarified. These results will be important indicator for the development of suitable glass compositions as well as the construction of the basic data. When a lot of laser pulses are focused at high repetition rate (more than several hundred kHz), the released heat is accumulated around the photoexcited region. Under such a condition, the elemental distribution of a ring shaped pattern can be formed in a glass. It was shown that the refractive-index can be controlled by the formation of element distribution. It was concluded that steep temperature gradient, localized high-pressure, and the generation of the shock wave should be considered important components for the formation of the elemental distribution. We found that the tendency in the elemental distribution depended on the strength of the bond between cations and oxygen ions. This migration phenomenon might largely be due to the thermomigration (Soret effect).

2) 三次元光学デバイス用ガラス材料技術

本研究では、光学ローパスフィルタをターゲットデバイスとした光学デバイス加工用材料

の開発を目的としている。フェムト秒レーザー照射によりガラス内部に形成される異質相の母材との屈折率差 (Δn) とその分布の情報を光学デバイスの加工や設計にフィードバックするためには、それらを高精度で測定する必要がある。中間評価までの検討において、定量位相顕微鏡 (図 PP 測定波長: 633nm) は、 Δn の符号も含めて評価できる上、サブミクロン以下の面分解能で、かつ Δn の測定精度が 0.001 ± 0.0005 以下で測定できる。^{1), 2)} また、60x レンズを使用した Δn の実測において 0.001 ± 0.002 で測定できることを確認した。



図PP 定量位相顕微鏡の光学系の模式図

Δn とガラス組成に関する基礎的な知見を得るために、市販の光学ガラスに対して、ガラス内部に異なる集光状態のレンズ 10x (0.3) と 40x (0.85) を使用して、逐次照射加工でライン状異質相を形成し、ラインの断面方向から Δn を評価した。結果として、パワーの増加に伴い Δn の絶対値は増加する傾向が見られた。10x レンズの加工では、比較的均質な異質相が得られ易いことが確認された。一方、40x レンズの加工では、パワーの増加にともない、異質相内の Δn の高低が大きくなり不均質になった。 Δn はガラスによってプラス/マイナス側への変化のし易さの傾向が異なり、 TiO_2 を含有するケイ酸塩系ガラスにおいてマイナス方向に比較的大きな Δn となる ($|\Delta n| > 0.01$) ことが分かった。更にその結果を基に、 TiO_2 を含有するリン酸塩系ガラス (ガラス A) について調査したところ、 Δn が 0.015 を越えることが確認された。より詳しくは次のとおりである。図 XX (a) にガラス A 内部の異質相周辺部の定量位相顕微鏡による Δn 測定画像を示す。また、図 XX (b) は異質相部の Δn のラインプロファイルである。 Δn はマイナス側に変化しており、ピーク値で -0.016 程度であった。また、このガラスは可視光領域 (波長 400-760nm) で透明であった。図 YY に Δn の最大/最小値の絶対値 ($|\Delta n|$) をピークパワー密度に対するプロットを示す。ガラス A では、 $8.5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ で $\Delta n = 0.015$ を越え、従来のシリカガラスの場合の $6.8 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ よりも 1/8 程度のエネルギーで実現した。本研究で開発された光学ガラスを光学デバイスに応用することにより、光学デバイスの薄型化が期待できる。更に、ホログラムを使用した高効率製造技術に適用することにより、高精度な光学デバイスを低コストで作製することが可能となるであろう。

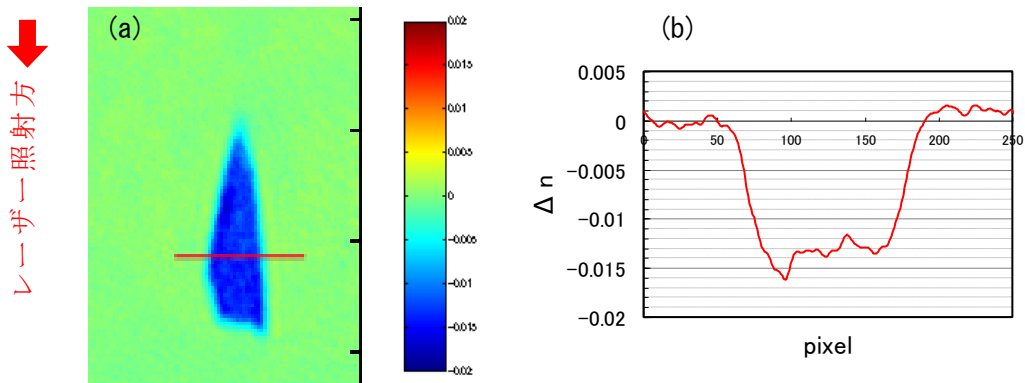


図 XX 異質相ライン断面の Δn 測定画像 (a) と画像 (a) 内の Δn のラインプロファイル (b)。レーザー照射方向は画像の上→下方向 (赤矢印)、焦点走査方向は画像の垂直方向。

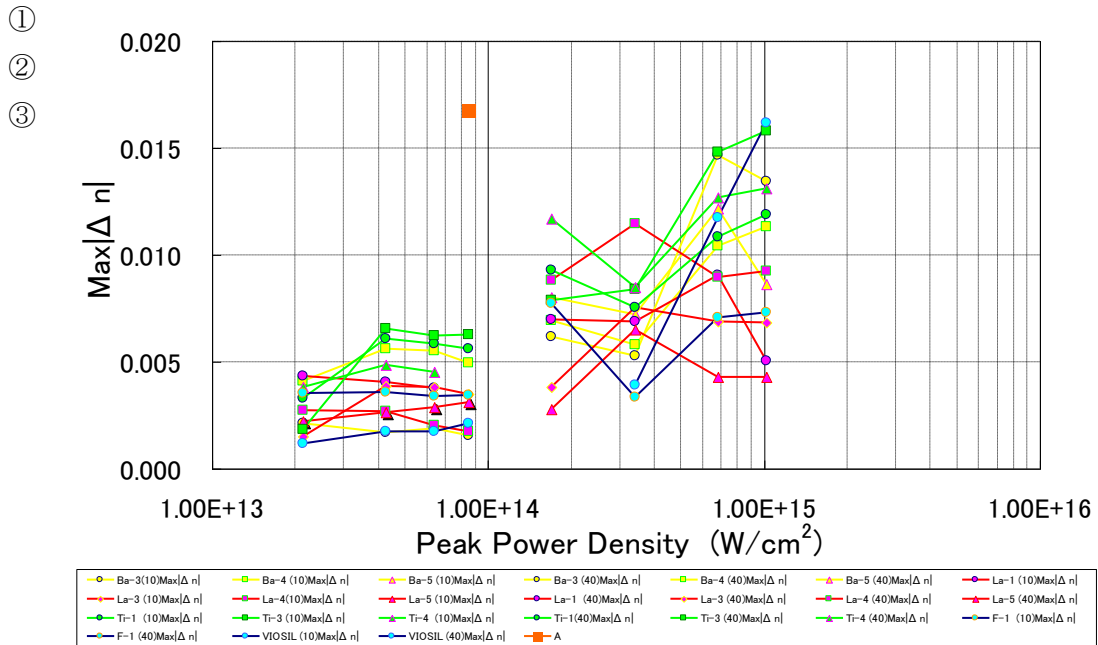


図 YY フェムト秒レーザー照射により形成されたライン状異質相 $\text{Max}|\Delta n|$ のピークパワー密度に対するプロット。 $\text{Max}|\Delta n|$ は Δn の最大値 (プラス側) / 最小値 (マイナス側) の絶対値。

参考文献

- 1) 浜松ホトニクス株式会社HP ;
http://jp.hamamatsu.com/rd/publication/nature/na_0611.htm
- 2) 池田貴裕, 「フィードバック系及びコモンパス光学系により安定化された定量位相顕微鏡, Proceedings of 39th Meeting on Lightwave Sensing Technology, June. 2007.

In this study, our goal is developing the glass material which is suitable for the optical device fabrication regarding Optical low-pass filter as a target device. In order to feed back the information to the fabrication or design of the optical device, it is necessary to measure the refractive index difference, Δn , precisely, which is between the mother glass and modified region formed by the irradiation of the focused femto second laser pulse beam. The Qualitative Phase Microscopy(QPM) technique has been selected so far and used for the Δn measurement because of its superior spec of which sub-micron of plane resolution and high measurement accuracy of $\Delta n = 0.001 \pm 0.0005$. In our own measurement, we found that the Δn was measurable within an accuracy $\Delta n = 0.001 \pm 0.002$ by QPM technique with 60x objective lens. In order to obtain the basic knowledge on the Δn and glass composition, we investigated the Δn for the variety of commercially available optical glasses. The lines were written inside the glass with step-by-step irradiation of laser through different objective lenses 10x(N.A.=0.3) and 40x(N.A.=0.85). The Δn was measured from direction which is perpendicular to the created line. As results, the absolute value of Δn seemed to be increased with increasing input power. When using 10x objective, the profile of Δn was relatively uniform. On the other hand, using 40x objective, the profile of Δn become un-uniform. Whether the Δn increase or decrease was seemed to be different from glass systems. The silicate glass containing TiO_2 as metal oxide showed the relatively large decrease of the Δn ($\Delta n < 0.01$). On the basis of the results, we investigated phosphate glasses containing TiO_2 , and found that a glass (Glass_A) showed relatively large decrease of the Δn ($\Delta n < 0.015$). The detail is as follows.

Fig.XX(a) shows the Δn profile of around the modification inside the Glass_A which was measured by the QPM technique. Fig.XX(b) shows the line profile of the Δn across the modified region in Fig.XX(a). The Δn of the modification for Glass_A decreased, and it was found that the peak value of the Δn was around -0.016. The glass was transparent in the wavelength of the visible range (400-760 nm). Fig.YY shows plot of the maximum $|\Delta n|$ value against the peak power density. Here, the maximum $|\Delta n|$ means the absolute value of the maximum or minimum Δn . In Glass A, the Δn over 0.015 was observed at peak power density of $8.5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, which was 1/8 of the case in silica glass, $6.8 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$. The glass developed in this study should be useful for making the device thinner. Moreover, the manufacturing cost would be reduced by applying the one shot fabrication method with the holographic element.

3) 三次元光回路導波路デバイス用ガラス材料技術

光伝送損失因子の特定とその低減化検討により、合成石英ガラスおよび一部のホウケイ酸塩ガラスにおいて光伝播損失 : 0.1 dB/cm の材料を実現し、中間目標を達成した。また、元素分

布形成により、光導波路構造が形成可能であることを確認した。分岐デバイスとして空間光変調器を利用した一括加工光学システムおよびホログラム作成プログラムを構築し、ダンマングレーティングおよび Y 分岐導波路の一括形成を各種ガラスにて試みた。その結果、Au 含有ガラスにおいて比較的low閾値にて分岐が可能な素子が得られることを確認した。分子動力学法において温度勾配を支配的な駆動力としたシミュレーションを行うことで、実験結果における元素分布の特徴が非常に良く再現できることを確認するとともに、元素分布形成を利用することで、光導波路構造が形成可能であることを確認した。さらに LCOS-SLM モジュール（本プロジェクトにて浜松ホトニクス株式会社が開発）を利用した高繰り返し（250kHz）レーザーと低繰り返し（1kHz）レーザーとの同時多点照射システムを構築し、このシステムによりシミュレーション結果をもとに温度分布形状を変化させることで、元素分布形状を制御することに成功した。

As a temperature change in the material causes a refractive index change, the temperature distribution change due to the thermal diffusion was observed. The observed results can be explained by the thermal diffusion model, and the initial temperature distribution and the thermal diffusion rate can be obtained. It was clarified that the control of the temperature distribution are important for the waveguide writing with the combination of femtosecond laser and spatial light modulation. By specifying the factors behind waveguide loss and investigating ways of reducing that loss, a synthesis silica-glass and borate glass waveguide with a loss under 0.1 dB/cm have been obtained and an intermediate goal has been achieved. It was confirmed that a waveguide structure can be formed by refractive-index control technology based on the formation of element distribution.

【研究項目②三次元化加工システム技術】

1) 三次元加工システム技術目標、2) 波面制御三次元加工システム技術

(a) ホログラム設計用ソフトウェアシステム技術とホログラム設計技術

本研究の目的は、三次元一括加工を実現するためのホログラム設計技術を提案・構築することである。具体的には、①大規模計算のためのソフトウェアシステムを構築すること、②三次元物体を表現するホログラム設計方法を開発すること、③ホログラム設計の高速化を実現することである。

ホログラムの設計に必要な環境として、高性能 CPU を搭載した計算機器による HPC (High Performance Computing) 基盤システムを構築した。ソフトウェアに関しては、波面計算（回折積分）の計算領域を適切に絞り込むことで効率的な設計時間の短縮化を実現した。これを基に、最終目標であるガラス内部で 1 辺 $60\mu\text{m}$ の立方体内に直径 $10\mu\text{m}$ 以下の球状異質相を 100 個以上、三次元で形成するためのホログラムを設計した。その他の設計事例としては、直線形状や三次元螺旋形状、光軸平行直線、マルチレベル強度分布形状などがある。

実際に設計したホログラムを基にガラス・ホログラムを作製し、フェムト秒レーザー加工によってガラス内部への三次元一括加工を実現できたことから、開発したホログラム設計技術は有効な研究成果である。また計算領域を適切に絞り込む計算手法により、最終目標の従来比 10 倍以上の高速化を達成した。図 2-2-1-a-1 は、その計算時間測定の結果である。

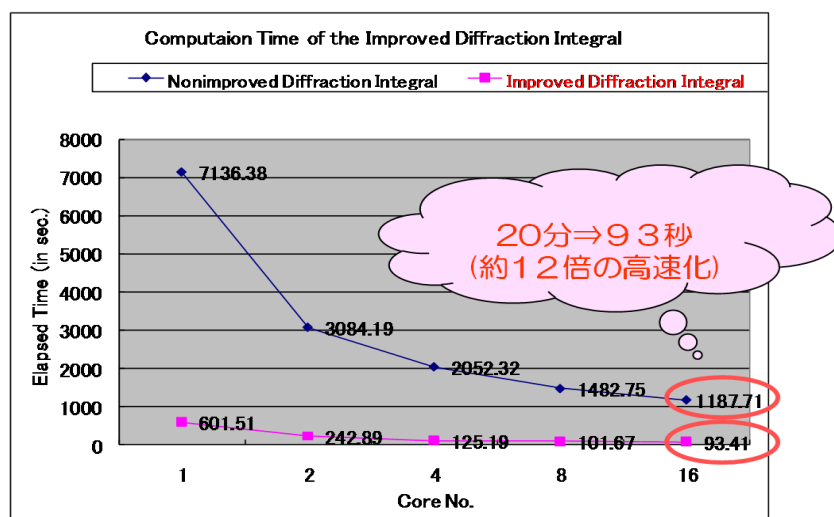


図 2-2-1-a-1. 回折積分 1 回あたりの計算時間測定の結果

Fig.2-2-1-a-1. the result of measurement of wave-front calculating time

The purpose of this research is to develop hologram design technology for three-dimensional (3D) processing by one-shot laser pulse. Actually the works on hologram design are threefold: (1) to build software system for large scale calculation, (2) to develop an effective hologram design method to generate 3D structure, (3) to speed up the calculation time for hologram design.

As hologram design environment, we built the HPC (High Performance Computing) system with computers on high-powered CPUs. We implemented a speed up routine to effectively cut down the design time by appropriately narrowing down the wave-front calculating (diffraction integral) area. We designed the hologram to fabricate 3D dot array of 100 elements inside the sample glass of 60 μ m cubic. This hologram design is final goal of this project. As other examples of hologram design, we had line, 3D spiral, line parallel optical axis and multilevel intensity elements.

Since we could practice 3D processing by one-shot femtosecond laser pulse using fabricated glass-hologram based on designed hologram pattern, we showed that our hologram design technology is effective. We achieved more than 10 times speed up calculation time for hologram design as compared with existing methods. Fig.2-2-1-a-1 shows the result of measurement of wave-front calculating time.

(b) 光デバイスと光情報処理用ホログラムの設計技術

直線導波路や曲線導波路をフェムト秒レーザー一括加工により作製するための位相ホログ

ラムの設計方法について検討を行った。計算機ホログラフィを基に直線、半円、円を再生する位相ホログラムを設計することができた。また、個々の位相ホログラムを合成する方法について検討し、1つのホログラムで2本以上の線を再生可能であることを確認した。

We developed design method for a phase type hologram which generates straight line beam and curved-line beam. Using the hologram, we will fabricate straight-line waveguides and curved-line waveguides in a glass at one-shot exposure of femtosecond laser. Based on the computer-generated holography, we calculate a phase type hologram which reproduces straight line, half ring, or ring. The holograms can successfully generate straight line, half ring or ring beam, when we illuminate femtosecond laser on it. We also discussed how to combine two holograms and confirmed that they could generate two lines simultaneously.

(c) ガラス・ホログラム作製技術

ガラス・ホログラム作製プロセスを構築した。ここでは、短期間でガラス・ホログラムを作製することに重点を置いた。作製プロセスの大半を占める電子線描画の描画時間を約35%に短縮し、作製期間の大幅な短縮を行うことができた。ガラス・ホログラム作製プロセスの問題点の検討を行い、作製プロセスの改良を行った。プロセス改良後、4段のテストパターンでは段幅 $2.5\mu\text{m}$ 以上において設計段幅 $\pm 40\text{nm}$ 、設計段の深さ $\pm 40\text{nm}$ で作製できることを確認した。また、作製した位相4段、ピクセルサイズ $5\mu\text{m}$ のガラス・ホログラムにおいても、パターン幅と段の深さが設計値 $\pm 40\text{nm}$ で作製できることを確認した。これらの結果から、最終目標である「波面制御素子の作製精度 $\pm 40\text{nm}$ 」を達成した。今回作製したガラス・ホログラム作製プロセスでは、ピクセルサイズ $1\mu\text{m}$ (\approx フェムト秒レーザー波長)、位相8段、ホログラムサイズ $13\text{mm}\times 13\text{mm}$ のようなガラス・ホログラムも作製可能となった。

We developed fabrication process of glass-hologram. The glass-hologram fabrication process was required to be as short as possible, for higher productivity. An electron beam (EB) lithography occupied much time in the glass-hologram fabrication process. We modified and improved EB lithography condition, and consequently the EB writing time was reduced to about 35%.

We identified problems in the glass-hologram fabrication process and solved them. After improving the fabrication process, we could fabricate 4-level test pattern of $2.5\mu\text{m}$ width, within pattern design width and depth $\leq \pm 40\text{nm}$. We also confirmed that a 4-level glass-hologram with pixel size of $5\mu\text{m}$ was fabricated within an accuracy of $\pm 40\text{nm}$, in terms of pattern width and depth. These satisfy the criterion of glass-hologram fabrication accuracy within $\pm 40\text{nm}$.

In the fabrication process, we fabricated various glass-holograms with $1\mu\text{m}$ pixel size, 8-level, or $13\text{mm}\times 13\text{mm}$ area.

(d) ホログラム加工に及ぼす設計技術の寄与と三次元加工例

高精度な設計技術に基づき設計したホログラムは、空間的に任意の三次元形状を形成でき

る。直線形状を形成するホログラムを用いた回折格子製作と、逐次加工による回折格子製作の対比から、ホログラム加工の有効性と、その要素技術である設計技術の寄与を示す。

実際に製作した回折格子の仕様は、2mm×4mm（格子定数：80μm）で、長さ2mmの直線形状を50本加工することで実現した。回折格子の光学的な性能（±4次光まで入射光の分離）は、ほぼ同等である。表2-2-1-f-1は、ホログラム加工と逐次加工のフェムト秒レーザー加工条件を比較した表である。

表2-2-1-f-1. 回折格子製作のためのフェムト秒レーザー加工条件の比較

	ホログラム加工	逐次加工
波長	800nm	800nm
パルス幅	30fs	30fs
繰り返し周波数	1kHz	1kHz
入射パワー	3.44W	0.005W
直線1本の加工時間	0.005秒	1秒

ホログラムを用いることで、長さ2mmの直線1本あたりの加工時間は、わずか0.005秒で済んだ。逐次加工の場合は、長さ2mmの直線1本あたりの加工時間が1秒である。これにより、ホログラムを用いることで、加工時間が1/200程度に削減できたことを確認した。正確に設計された直線ホログラムの寄与は大きいと考える。

図2-2-1-f-1は、最終目標である60μm立方体内への異質相100個加工を実現した三次元加工例である。複雑で高密度化した三次元ドット配列を1つのホログラムで一括加工により実現した。この加工例においてもホログラム設計技術の寄与は大きい。

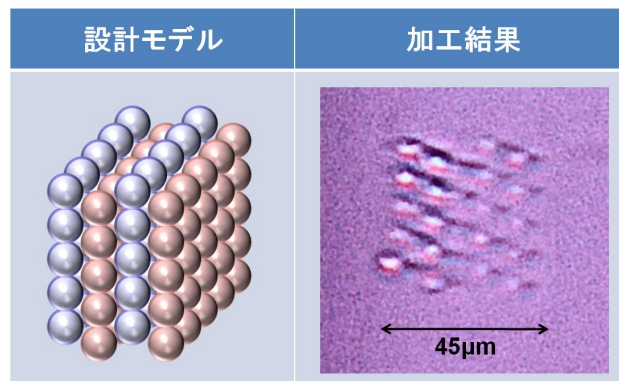


図2-2-1-f-1. 異質相100個の三次元格子配列の加工結果

直線ホログラムによる回折格子製作や、異質相100個の三次元格子配列加工の結果から、正確に設計したホログラムの役割は非常に大きい。このため、ホログラム設計技術の開発は、三次元一括加工の発展させる上で重要なテーマである。

The hologram designed based on high-precision technology is able to generate an arbitrary spatial 3D structure. In this section, we show the effectiveness of hologram

processing and the contribution of design technology by comparing line-hologram processing with direct-writing in grating fabrication.

The size of the designed grating was 2mm x 4mm, and the grating constant was 80 μ m. We fabricated two gratings by 50 repetition of processing 2mm line-structure. The gratings had even optical performance with 4th order diffraction beam.

Tab.2-2-1-f-1. Comparison line-hologram processing with direct-writing in grating fabrication

	Hologram processing	Direct-writing
Wavelength	800 nm	800 nm
Pulse duration	30 fs	30 fs
Repetition rate	1 kHz	1 kHz
Input power	3.44 W	0.005 W
Processing time per a line	0.005 sec	1 sec

Tab.2-2-1-f-1 shows the laser processing conditions about line-hologram processing and direct-writing in grating fabrication. In the grating fabrication based on line-hologram, it took only 0.005sec to write a 2mm line. Roughly speaking, the line-hologram reduced the throughput time by about 0.5%, since it took 1sec to direct-write a 2mm line. We found out that the contribution of precisely designed line-hologram was great enough.

Fig.2-2-1-f-1 is the result of 3D hologram processing for 3D dot array of 100 elements inside the sample glass of 60 μ m cubic. We fabricated the complicated and high-density 3D dot array using one hologram by one shot femtosecond laser pulse. The contribution of hologram design technology was great enough in this example of 3D processing.

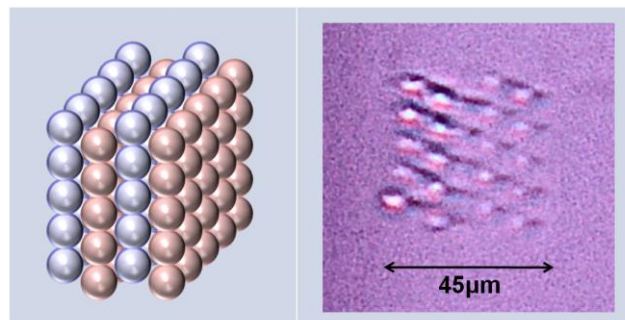


Fig.2-2-1-f-1. 3D hologram processing for 3D dot array of 100 elements

Through grating fabrication using line-hologram and 3D hologram processing for 3D dot array of 100 elements, we showed that the precisely designed hologram was very useful. So it is very important for 3D processing by one shot femtosecond laser pulse that we have developed hologram design technology.

(e) 光デバイスと光情報処理用 T E G の作製

ガラス・ホログラムを用いたフェムト秒レーザー一括加工により、全長 1 cm の直線導波路、半径 0.5mm~3mm の半円導波路、半径 10 μ m や半径 1mm の円等を合成石英内部に作製した。ここでは、ホログラムが生成する直線や曲線を合成石英内部に結像して導波路を作製した。作製した 1cm の直線では、波長 1550nm のレーザー光の導波を確認した。また、作製した半径 1mm 以上の半円導波路では、波長 635nm のレーザー光の導波を確認した。これらの導波路を組み合わせて、結合器や Macha-Zehnder 型干渉計等を試作した。これらの基本的機能を確認した。

We fabricated 1cm-long straight line waveguides, half ring waveguides of 0.5mm~3mm radius and rings of 10 μ m and 1mm, inside fused silica, with one-shot exposure of femtosecond laser. Here we fabricated the waveguides inside fused silica, with directly focusing the femtosecond laser beam shaped by the glass-hologram. We confirmed 1550nm light propagation through the fabricated 1-cm long straight line waveguide and the propagation of 635nm light via half-ring waveguides whose radius was greater than 1mm.

With multi-shots exposure using these holograms, we fabricated optical devices, such as coplers, Mcha-Zehnder interferometer, etc. We confirmed basic functionality of the fabricated devices.

(f) ホログラムを用いた光学ガラスの加工

光学デバイス加工用ガラス材料技術で開発された材料に対して、ガラス・ホログラムを用いた加工の適用について検討する。より具体的には、前項においてレンズを用いた逐次照射加工により屈折率差 $\Delta n > 0.015$ となる材料の検討を行い、従来よりも $\sim 1/8$ 程度の比較的低エネルギーで $\Delta n > 0.015$ となるガラス材料（ガラス A）を開発した。一方で、光学デバイスを高速に加工するためには、開発中のホログラム加工を適用する必要があると、検討を行った。図 XX に示されるようにガラス・ホログラムと対物レンズ 40x(0.55) を配置して加工を行った。レーザー加工条件は、波長：800nm、パルス幅：200fs、照射時間は 0.005 秒とした。

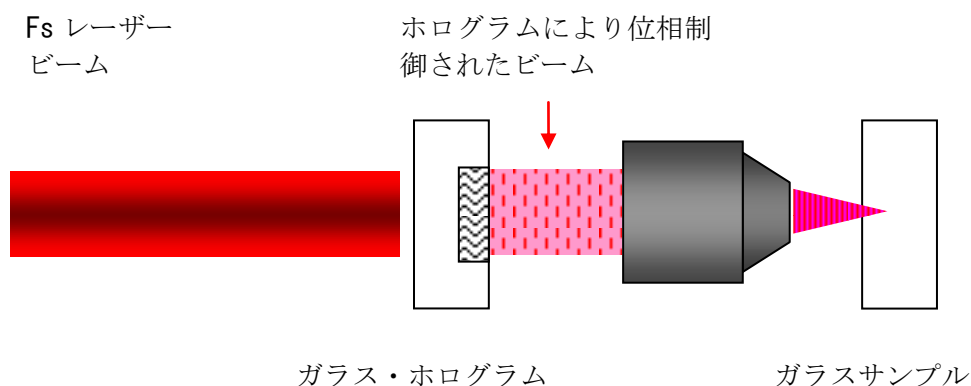


図 XX ガラス・ホログラムを用いてレンズを併用する加工の配置の模式図。

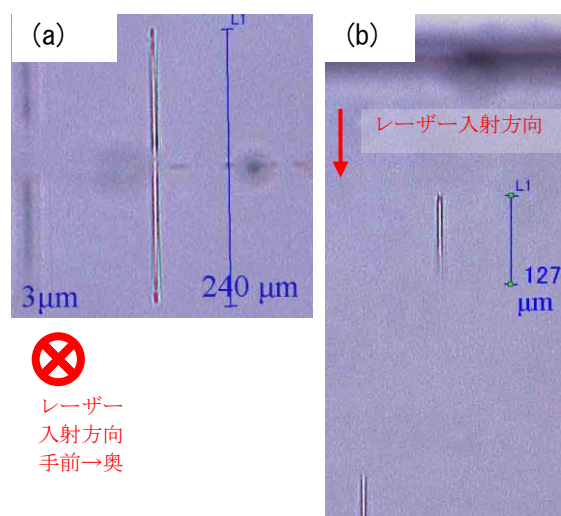


図 YY 照射時間 0.005 秒のときの異質相光学顕微鏡像。
 (a) レーザー入射面から、(b) ライン断面方向から観察

In this section, we investigate the possibility to apply the one-shot fabrication method with holographic element to the developed optical glass, which showed $\Delta n > 0.015$. In order to fabricate the optical devices, it is necessary to use the one shot fabrication method which is developing in this project. As shown in Fig.XX, the holographic element and the objective lens were placed in such geometry. The irradiating condition is as follows, wavelength:800 nm, pulse duration :200fs, time for one shot:0.005s. Fig.YY, shows the optical microscope image of the fabricated line. The line which length was 250 μm was fabricated within 0.005s. The length along the direction of laser propagation was around 100 μm , and which was shorter than a target length of 300 μm . Fig.ZZ shows the Δn profile of the cross-sectional view of fabricated line. The Δn showed decrease in the modified region and the Δn over 0.015 was observed.

(g) 三次元形状計測技術

a) ガラス内部の形状測定

使用した三次元測定器は市販の表面反射により表面形状を測定する非接触式の装置である。このままでは透明体内部の異質相と母材の屈折率差が少なく境界面よりの反射光強度が弱い
 ため、ガラス等の透明体内部の形状測定はできなかった。屈折率差が小さい試料での測定を
 可能とするため、三次元測定器に改良を加えることにより形状測定が可能となった。すなわ
 ち試料の下面にミラーを配置し、レーザー結像点がミラー面となるようにし、この反射像位
 置を検出するようにした。これによりレーザーの光路中にある異質相の屈折率差に応じた光
 路長変化により形状を検出できるようになった。

The three-dimensional measuring instrument can measure shape by non-contact with surface reflection. When we measure the part which there is a slight refractive index difference of the glass inside, the light to reflect from there is very weak. So we cannot measure the inside shape of it. We improved this measuring instrument and succeeded in measuring it.

b) ガラス内部の屈折率の非破壊測定

三種類の異なった方法によりガラス等の透明体内部の異質相の屈折率差を非破壊で測定する方法を開発した。すなわち、異質相の構造や大きさにより異なる方法を用いた。光路長が10 μ m程度までの円柱構造体ではスキューレイ追跡を行い、三次元測定器より測定した光路長差と一致させる方法を用いた。光路長が更に短い球状もしくは円柱状構造体の場合には干渉計による干渉縞の変化を測定し、これに位相増幅処理と超解像処理を行う方法を用いた。OLPF (Optical Low Path Filter) のような層状構造体の場合には、ダブルスリットによる干渉縞の変位を測定する方法を用いた。

We developed three different methods to measure about a refractive index difference of the glass inside.

- 1) To optimize a refractive index to accord with a measurement result with a three-dimensional measure in ray tracing algorithm.
- 2) To measure the quantity that interference fringes is made to be displaced because the refractive indexes of the double slit aperture are different.
- 3) To make phase amplification processing and super-resolution processing on interference fringes image by the interferometer.

By these methods, we succeeded in measuring the difference of the refractive index of the glass inside in non-destructiveness.

3) 空間光変調器三次元加工システム技術

本研究開発の目的は、三次元光デバイスの製造技術のひとつである可変型の三次元加工システムの要素技術となる、フェムト秒レーザー光の位相の空間分布(波面)を動的に変化させるフェムト秒レーザー光波面制御モジュール、およびそれを用いた波面制御技術を開発することである。

そのため、下記の研究開発を進めた。

(i) 三次元加工システム用フェムト秒レーザー光波面制御モジュールの開発

- ・フェムト秒レーザー加工用位相変調型液晶空間光変調器(LCOS-SLM)の開発
- ・LCOS-SLMを内蔵するフェムト秒レーザー光波面制御モジュールの開発

(ii) 高機能三次元加工のための LCOS-SLM による波面制御技術の開発

並行して、社団法人ニューガラスフォーラムおよび国立大学法人京都大学の「三次元光回路導波路デバイス技術」グループと連携して、上記フェムト秒レーザー光波面制御モジュールの評価実験とそれによる検討・改良をおこなった。

これにより本研究開発項目において最終目標を達成できたことを確認した。すなわち、空間分解能45万画素以上の高精細化、変調速度50 Hz、光位相変調度 2π ラジアン以上（256レベルの中間値制御も可能）、50 GW/cm²（100 fs、1 KHz）のフェムト秒レーザーパルスへの耐光性を有するフェムト秒レーザー光波面制御モジュールを実現した。また、フェムト秒レーザーによる高機能三次元加工のためのLCOS-SLMによる波面制御技術の開発を行い、当該加工に必要な波形成形、収差補正を実現した。

Our goal of this project is to develop the programmable phase modulator module for 3-D femto-second laser processing and the optical wavefront control technology.

In order to approach the above mentioned goal, we have been developing the following device and technology.

- ・ Liquid crystal on silicon spatial light modulator (LCOS-SLM) which stands up to intense femto-second laser pulse.
- ・ Optical wavefront control module which consists of LCOS-SLM and optical components such as mirrors and lenses.
- ・ Optical wavefront control technology for waveform shaping and aberration correction by using hologram technology.

We have developed the optical wavefront control module, which consists of the LCOS-SLM and associated optical components. This module has 800*600 pixels, modulation speed of 50Hz, and phase modulation depth of over 2π radian with 256 levels. And the device can withstand intense femto-second laser pulses of 50 GW/cm² (100fs, 1KHz) . Also we have developed optical wavefront control technology, and 3D laser processing in glass was performed by using functions of waveform shaping and aberration correction. As a result, we gained our ends of the project.

【研究項目③三次元加工システム応用デバイス技術】

1) 三次元光学デバイス技術

本プロジェクトでは、高速・高精度にフェムト秒レーザー照射によりガラスに異質相を形成する技術を開発した。異質相とは、ガラス母材と屈折率の異なる部分と呼ぶ。

ここでは、異質相を利用したデバイスの有効性の確認のため、一例として、ガラス光学ローパスフィルタの開発について報告する。光学ローパスフィルタとはデジタルカメラで生

じるモアレを低減する部品である。

通常の光学ローパスフィルタは水晶製であるが、水平垂直両方向のモアレを低減するためには貼り合わせが必要であり、価格と厚みに課題があった。

しかし、我々は、異質相で市松状の回折格子を形成すれば、貼り合わせなく水平垂直両方のモアレを低減する光学ローパスフィルタを実現できると考えた。

そこで我々は、試作検証が容易なデジタルカメラとして、25万画素のCCDカメラを選出した。そのカメラに最適なガラス光学ローパスフィルタ用異質相回折格子の設計を行い、回折格子のピッチと格子の長さを決めた。フェムト秒レーザー加工により異質相回折格子の形成を行い、ガラス光学ローパスフィルタの試作を行った。

試作したガラス光学ローパスフィルタを装着したデジタルカメラでチャートを撮影して、貼り合わせなしで水平垂直両方向がモアレを低減されていることを確認した。

試作したガラス光学ローパスフィルタの正味の厚みは0.3mmであり、用いたデジタルカメラにもともと装着されていた厚み1.5mmの水晶ローパスフィルタより薄くできた。

最後に、本プロジェクトで開発したホログラムによる異質相の一括加工により異質相回折格子を作製した。今後の実用化のための課題として、更なる加工時間の短縮と異質相の無色透明化を抽出した。

In this project, the technology that formed the heterogeneous phase in the glass with femto second laser irradiation in high-speed and high accuracy was developed. The part where the refractive index is different from the glass mother material is called the heterogeneous phase.

Here, it reports on the development of a glass optical low-pass filter as one example for the confirmation of the effectiveness of the device using the heterogeneous phases. The optical low-pass filter is the part that decrease the moire caused with the digital camera.

A usual optical low-pass filter is made of crystal. It is necessary to stick it together to decrease the moire of horizontal, vertical both direction by crystal optical low-pass filter. The crystal optical low-pass filter has a problem in the price and the thickness. But we think that an optical low-pass filter can be achieved by forming the diffraction grating in the state of Ichimatsu with the heterogeneous phases.

Then, we selected CCD camera of 250,000 pixels, the pitch and length of the heterogeneous phase diffraction grating for the glass optical low-pass filter the best for the camera was designed, and were decided. The heterogeneous phase diffraction grating was formed with femto second laser beam machining, and the glass optical low-pass filter was made for trial purposes.

We took a picture of the chart with the digital camera that installed the glass optical low-pass filter made for trial purposes and confirmed that the moire was decreased in horizontal, vertical both direction by the glass optical low-pass filter without sticking together.

The thickness of the net of the glass optical low-pass filter for trial purposes is 0.3mm. We were

able to thin the glass optical low-pass filter more than the 1.5mm thickness crystal low-pass filter which installed properly in the digital camera used.

Finally, the heterogeneous phase diffraction grating was made by holographic high-speed and high accuracy femto second laser technology of this project and It was confirmed to apply to the glass optical filter. Shortening further processing time and a colorless transparent making of the heterogeneous phase have been extracted as a problem for the practical use in the future.

2) 三次元光回路導波路デバイス技術

逐次描画による直線導波路において、レーザー照射条件制御により、目標であるコア径 $9\mu\text{m}$ の直線導波路を描画し、 $\pm 1\mu\text{m}$ の加工精度で伝送損失 0.1dB/cm の導波路を描画することができた。空間変調素子を中心とする波面制御光学系を用いた一括描画システムを用いて多ライン同時加工で 16 分岐回折光学素子を作製、その光伝搬損失および加工精度を確認した。さらに、二次元描画用ホログラムにフレネルレンズのホログラムを合成することで三次元一括描画が可能なホログラフィック加工システム（フェムト秒レーザー+LCOS-SLM）を構築した。このシステムにより、複数の光導波路の一括描画、2分岐～6分岐の光導波路を描画し、これらが分岐回路として機能することを確認することで、構築したホログラフィック加工システムが三次元光デバイスの作製において有力なツールとなることを実証した。

Holographic femtosecond laser processing system with two-dimensional, arbitrary and variable patterning features was fabricated by utilizing the combination of a femtosecond laser and spatial light modulation techniques, which were achieved by using a liquid crystal on silicon device (LCOS) displaying the CGH. A holographic laser processing system was constructed to fabricate optical branching devices. This system is being used to test the formation of straight waveguides, Y-branch waveguides and 1:4x4 beam splitters (DOE). The internal losses of these optical devices are currently under investigation. The laser processing system with a Liquid-Crystal on Silicon: Spatial Light Modulator (LCOS-SLM) has been developed to fabricate three-dimensional optical devices with high efficiency. We applied the system to (1) Parallel writing of multiple bent waveguides, and Fabrication of three-dimensional splitter waveguides inside transparent materials without any movement of a specimen, and specific control methods for sample movement and hologram switching for were developed. In addition, new methods for calculation of phase holograms have been developed to improve the spatial distributions of amplitude and phase around light spots which are generated on the Fourier plane of the hologram. The developed calculation method can be applied very easily, because only one constraint is added to the conventional calculation method. We demonstrated that the new calculation method was very powerful and essential for producing optical devices inside transparent materials with high efficiency.

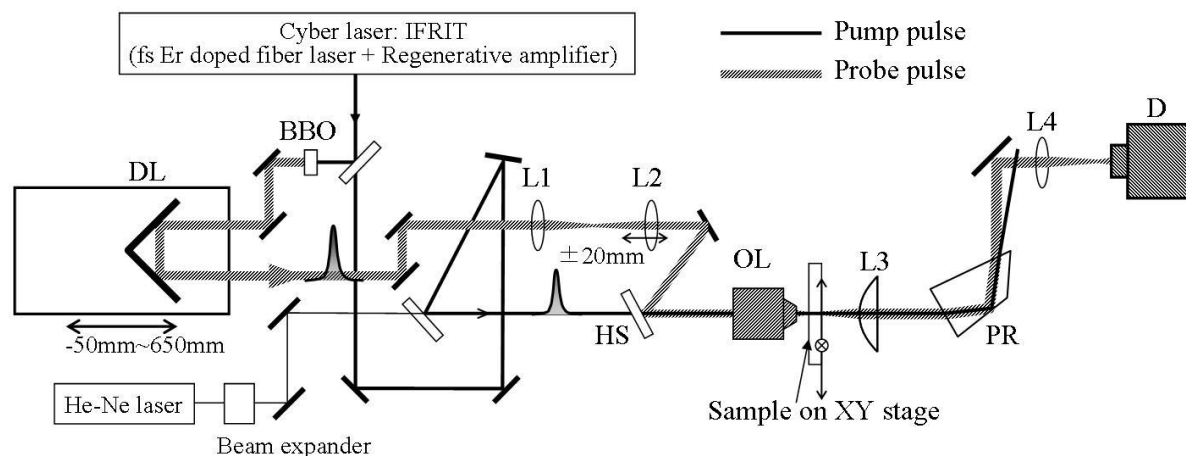
2. 研究開発項目毎の成果

【研究項目①デバイス化加工用ガラス材料技術】

1) デバイス加工用ガラス材料技術共通目標

a) 密度変化による屈折率変化のメカニズム解明

フェムト秒レーザーは、非常に高い電場強度が容易に得られることから、多光子吸収等の非線形過程を経てレーザーの波長に対して透明なガラス材料においても相互作用を起こさせることが可能である。その際、内部構造の自由度が大きいガラスでは、その構成元素（組成）とレーザー照射条件との組み合わせにより通常の光励起では観測されない構造変化を誘起させることができる¹⁻¹⁴⁾。また、フェムト秒レーザーによるガラスの構造変化は、ガラス構成成分と組成比に依存する諸特性（光学的、熱的、機械的、化学的等）により変化閾値、種類、速度、サイズや形状が異なる。更に、これらの構造変化はレーザー照射条件（エネルギー密度、繰り返し周波数、パルス幅、波長や集光方法）依存性もあり、フェムト秒レーザーと波面制御技術（ガラス・ホログラムや空間位相変調素子の利用）とを組み合わせると三次元光デバイスを高品質・高効率で製造できるガラス材料を開発するためには、異質相形成（構造改質）のメカニズム解明を含めた各種基礎検討が重要な意味をもつ。そこで、レーザー照射によりガラス内部へのフェムト秒レーザー集光照射における構造変

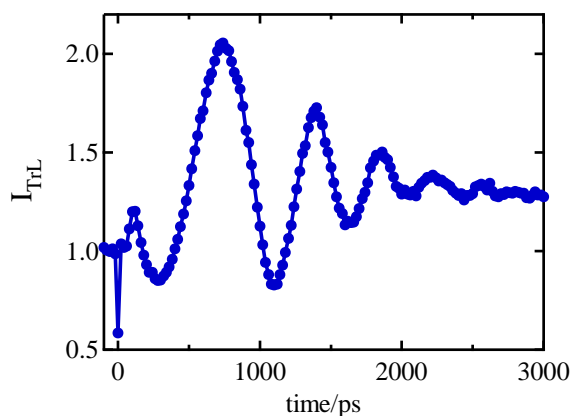


図Ⅲ①(1)-1 メカニズムの解明のために構築したダイナミクス観測用光学系

DL：ディレイレンズ、L1, 2, 3, 4：レンズ、ポンプ波長：800 nm、HS：ハーモニックセパレーター
 プローブ波長：400 nm、D：ディテクター、OL：対物レンズ、PR：プリズム

化の動的過程（ダイナミクス）を観測・シミュレーションすることで、構造変化のメカニズム解明を試みた。具体的には、図Ⅲ①(1)-1に示す光学系を構築し、ポンプ-プローブ法の一つである過渡レンズ法により、フェムト秒レーザー集光照射によりピコ秒～ナノ秒領域においてガラス内部でどのような現象が起こっているのかを調べた。

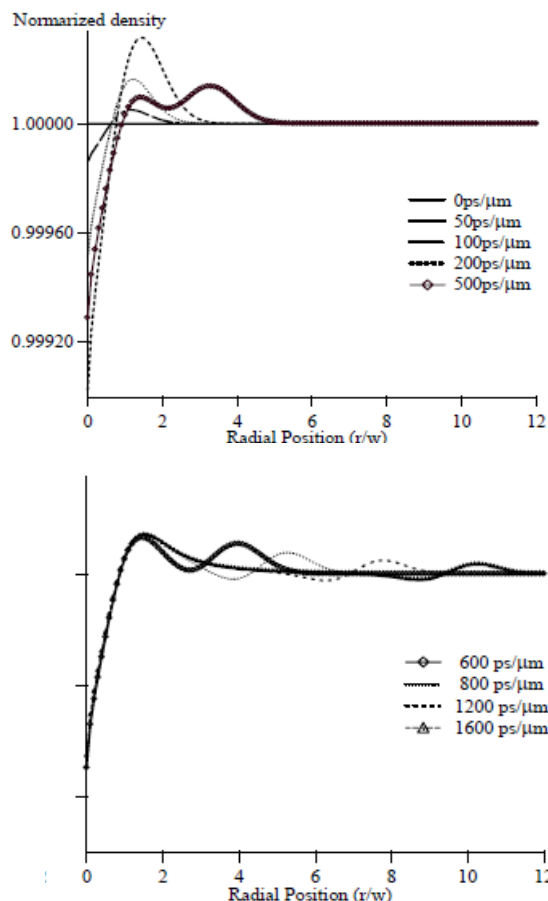
図Ⅲ①(1)-2 は、石英ガラスに $0.2\mu\text{J}$ 、 200fs 、 780nm のレーザーパルスを 20 倍の対物レンズで集光照射した照射領域にプローブ光を入射して得られた過渡レンズ信号である。フェムト秒レーザーをガラス内部に集光照射すると、集光点付近では光イオン化によって生じたプラズマの消失によって温度が急激に上昇する。急激な温度上昇は集光点に大きな熱歪みを生じさせ、この歪みの緩和過程が、図中の過渡レンズ信号振動を引き起こすと考えられる。そこで、ガラス内部での急激な温度上昇の結果発生する密度分布の時間変化を、弾性力学に基づいて次式に従って計算した。結果を図Ⅲ①(1)-3 に示す。



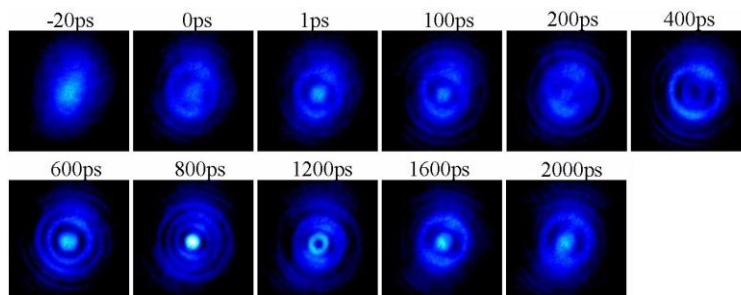
図Ⅲ①(1)-2 メカニズムの解明のために構築したダイナミクス観測用光学系

$$\frac{\partial^2 u_r}{\partial t^2} = \frac{E(1-\sigma)}{(1+\sigma)(1-2\sigma)} \left(\frac{\partial^2 u_r}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial u_r}{\partial r} - \frac{u_r}{r^2} \right) - \frac{E\beta}{3(1-2\sigma)} \frac{\partial T(r)}{\partial r}$$

ここで、 t は時間、 r は対称中心からの距離、 ρ は密度、 u_r は変位の動径成分、 E はヤング率、 σ はポアソン比、 β は熱膨張係数、 $T(r)$ は温度分布を表す。温度分布はガウス関数形で急激に変化すると仮定し、 $T(r) = T_0$ ($t \leq 0$)、 $T(r) = \Delta T \exp[-(r/w)^2] + T$ ($t > 0$ 、 T_0 : 光励起前の温度、 T : 上昇温度、 w : 温度分布の幅)として計算している。

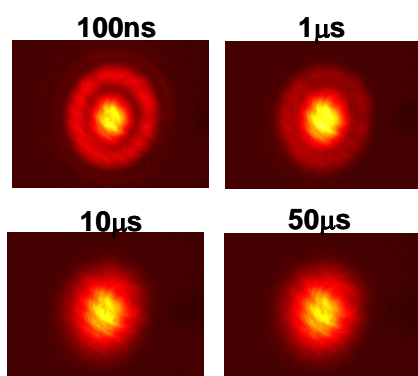


図Ⅲ①(1)-3 密度分布の時間変化をシミュレーションした結果

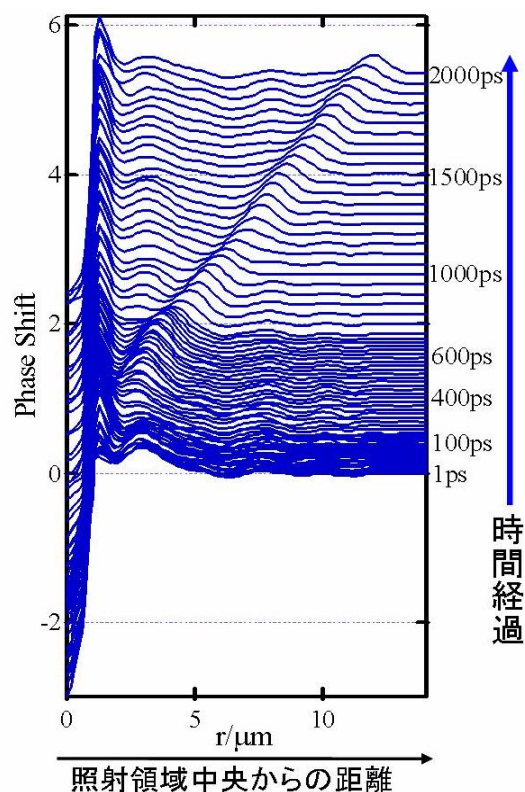


図Ⅲ①(1)-4 プローブ光強度分布の時間変化

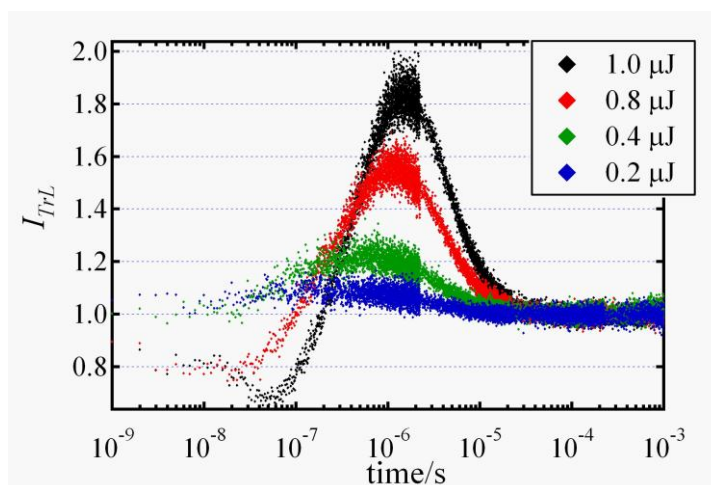
図Ⅲ①(1)-3 から、温度分布幅: w が $1\mu\text{m}$ の場合では、励起後 300ps まで中央の密度が徐々に減少すると同時に、中央から $1\mu\text{m}$ の領域において密度が上昇し、レーザー照射領域中心から遠ざかるように高密度領域が発生し、ガラス内部での音速に近い速度 ($6\mu\text{m}/\text{ns}$) で圧力波として伝播することが確認できた¹⁵⁻¹⁷⁾。プローブ光の強度分布と屈折率分布によるプローブ光の位相分布変化は一対一の関係があるので、プローブ光の強度分布の時間変化(図Ⅲ①(1)-4)を測定し位相回復法によって解析することで、屈折率分布を反映した位相分布変化の時間変化(図Ⅲ①(1)-5)を知ることができる。その結果、レーザー照射によりガラス内部に発生する圧力波は、レーザー集光点中心から周囲に向かって同心円状に伝搬し、焦点中心の温度は半径 $1\mu\text{m}$ の領域においてシングルパルス照射後 1 ps 以内に数千 K 以上に、圧力は 1 GPa 程度まで上昇することを確認した¹⁵⁻¹⁶⁾。ナノ秒レーザー照射では、圧力波が伝播する時間よりもはるかに遅い速度で熱歪みが生じるようになるため、大きな熱歪みが形成される前に応力緩和がほとんど終わってしまい、ガラスの破壊を伴わずに圧力波を発生させることは困難である。ガラス内部での瞬間的な高温・高圧状態実現による圧力波発生が、フェムト秒レーザー集光照射の大きな特徴であり、フェムト秒レーザー加工と他のレーザー加工との決定的な違いを生む要因であることがわかった。



図Ⅲ①(1)-6 ナノ秒からマイクロ秒領域におけるプローブ光の強度分布の時間変化



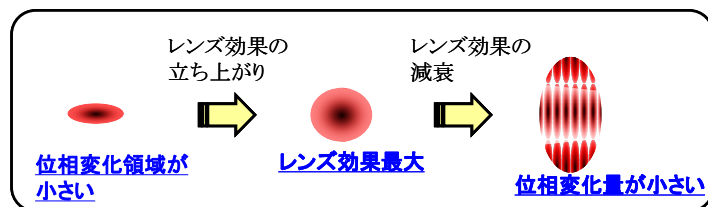
図Ⅲ①(1)-5 プローブ光の強度分布より計算した位相変化分布の時間変化



図Ⅲ①(1)-7 ナノ秒からマイクロ秒領域における過渡レンズ信号のパルスエネルギー依存性

急激な温度上昇による熱歪みの緩和により観測される図Ⅲ①(1)-2 の過渡レンズ信号の振動は 3 ns 程度で消失するが、プローブ光の強度分布は実際にはその後も緩やかに変化する(図Ⅲ①(1)-6 参照)。この現象はレーザー照射により生じた熱エネルギーの拡散過程によるものである。

図Ⅲ①(1)-7 にシリケートガラスに異なるパルスエネルギーで照射して得られた過渡レンズ信号を示す。照射エネルギーが大きいほど強度変化は大きい、いずれの場合も数百ナノ秒で信号強度が立ち上がり、数マイクロ秒で減衰していることがわかる。この信号変化は、レーザー照射直後の高温



図Ⅲ①(1)-8 プローブビーム径に対する熱拡散による位相変化領域の影響

領域が熱拡散により広がることで、それに伴う位相変化領域と変化量がプローブビーム径に対して変化するためと定性的に解釈することができる(図Ⅲ①(1)-8)。そこで、以下の式で表される熱拡散方程式の解を用いて異なる位相での過渡レンズ信号をシミュレーションした。

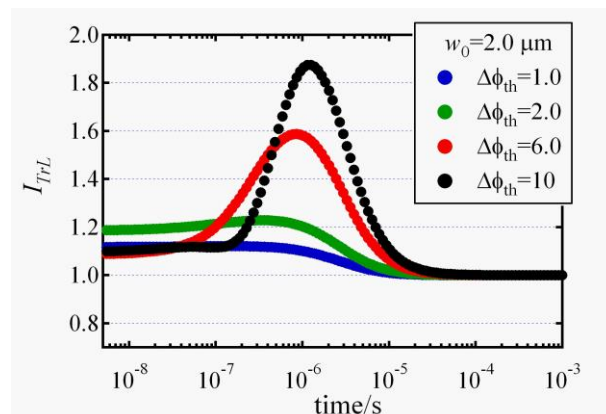
$$\Delta\phi(r,t) = \Delta\phi_{th} \left[\frac{(w_{th}/2)^2}{(w_{th}/2)^2 + 4D_{th}t} \right] \exp\left[-r^2 / \left\{ (w_{th}/2)^2 + 4D_{th}t \right\}\right]$$

ここで、 ϕ_{th} は温度上昇に由来する屈折率変化による位相変化の大きさ、 w_{th} は熱拡散が起こる前の温度分布(高温領域)の幅、 $D_{th} (= \kappa / \rho C_p)$; κ : 熱

伝導率、 ρ : 密度、 C_p : 熱容量) はガラス中の熱拡散係数である。図Ⅲ①(1)-9 にシミュレーション結果を示す。この結果は図Ⅲ①(1)-7 の過渡レンズ信号の立ち上がりから減衰を比較的良く再現していることから、ナノ秒からマイクロ秒の領域においては、レーザー照射により発生した熱エネルギーの拡散が起こっていることが確認でき、熱緩和には 10 μ s 程度の時間を要することがわかる。以上の結果は、熱の蓄積効果を積極的に利用する場合には繰り返し周波数が 100 kHz 以上のレーザーが必要であり、逆に数十 kHz 以下のレーザーを用いれば熱蓄積が関与しない加工が可能であることを意味する。また、位相変化 $\Delta\phi_{th}$ と屈折率変化 Δn との次式の関係から屈折率変化 Δn と温度上昇 ΔT を見積もることができる。

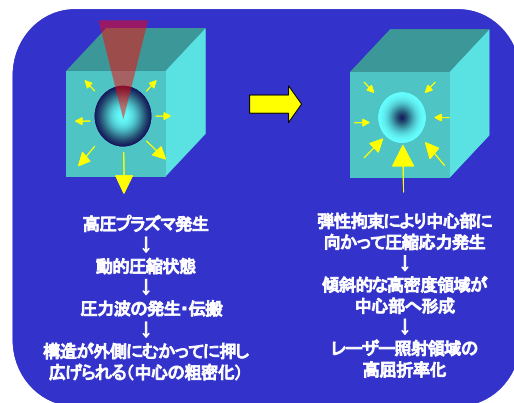
$$\Delta\phi_{th} = 2\pi \frac{\Delta n l}{\lambda} = 2\pi (dn/dT) \Delta T \frac{l}{\lambda}$$

ここで、 (dn/dT) はガラスの屈折率の温度係数、 l は温度上昇した範囲の光軸方向への長さである。例えば、石英ガラスに 0.6 μ J のレーザーパルス照射した場合、 $\Delta n \sim 0.029$ 、 $\Delta T 3600^\circ\text{C}$ となり ($l = 50\mu\text{m}$)、この結果はレーザー照射 1 マイクロ秒後に中心温度が 3600 $^\circ\text{C}$ \rightarrow 280 $^\circ\text{C}$ 程度まで下がる(熱拡散前の高温領域幅 $w_{th} = 1.2\mu\text{m}$ で熱拡散係数 $D_{th} = 1.1\mu\text{m}^2/\mu\text{s}$) ことを意味し、その



図Ⅲ①(1)-9 位相変化が温度上昇に比例すると仮定してシミュレーションした過渡レンズ信号 ($w_0 = 2\text{mm}$ 、 $D_{th} = 1\text{mm}^2/\text{ms}$)

際の冷却速度は 10^9 °C/秒にも達する¹⁷⁻¹⁹⁾。以上の結果より、フェムト秒レーザー集光照射によるガラス内部の構造改質では、圧力波の発生・伝搬とともに、局所領域における高温状態からの超急冷によるガラス構造の瞬間的な凍結が重要な意味を持ち、以下に示すメカニズム(図Ⅲ①(1)-10 参照)により異質相が形成されることを明らかにした。つまり、レーザー集光照射により、音速に近い速度で内部を伝搬する圧力波によりガラス構造が中心から周囲へと押し広げられ、レーザー照射を止めた時点で、圧縮応力がレーザー集光焦点の中心に向かって働く。結果として、傾斜的な高密度領域がガラス内部へ形成され、その状態が超急冷により瞬間的に凍結されることで密度分布が形成される(密度分布に相当する屈折率変化が生じる)。



図Ⅲ①(1)-10 異質相形成メカニズム

表Ⅲ①(1)-1 ガラスサンプル (HOYA 製光学ガラス)

	LAC14	TAF3	E-FD4	TAFD25	BACD5
ヤング率(GPa)	110.8	124.8	90.8	113	87
密度 (g/cm ³)	3.67	4.65	3.23	4.63	3.27
ポアソン比(g/cm ³)	3.67	4.65	3.23	4.63	3.27
音速(km/s)	6.31	5.99	5.84	5.72	5.67

このメカニズム故に、フェムト秒レーザーによる屈折率変化は、特定のガラスに限定されるUVレーザー照射による欠陥生成に起因した屈折率変化とは全く異なり、石英ガラスを含む酸化物ガラスをはじめ、フッ化物ガラスやカルコゲナイドガラス等、一般に知られている殆どのガラスにおいて誘起させることが可能である。なお、多くのガラスにおいては、仮想温度 (fictive temperature) が高いほど密度が低くなるため急冷効果の高密度化への寄与は小さいと予測されるが、石英ガラスにおいては仮想温度が高くなることで密度が高くなることから、高温融液からの超急冷効果(3員環や4員環といった小さなリング構造の割合が大きい高温状態が凍結される)も高密度化に関与している可能性が高い。最終的に形成される屈折率分布はレーザーの照射条件とガラスの種類に依存し、パルスエネルギーが強すぎる場合には中心の疎密化や空洞化現象(ボイド形成)も起こる。

この異質相の形成メカニズムから、屈折率変化量を大きくする、換言すれば圧力波により大きな密度変化を起こさせるためには、ガラス材料のヤング率およびポアソン比が重要なファクターであることが示唆され、実際に表Ⅲ①(1)-1 に示したガラスにおける過渡レンズ信号の測定と屈折率変化量から、酸化物ガラスにおいてはヤング率やポアソン比が大きいガラスほど屈折率変化閾値が低く、より大きな屈折率変化が起こる傾向にあることが実証できた^{18,19)}。

さらに、本技術の検討を通して、フェムト秒レーザー照射(繰り返し周波数 100kHz 以上)により局所的なイオン交換(イオン移動)およびそれに伴う屈折率分布の形成が可能であることを新たに発見した²⁰⁾。この現象は、本プロジェクトにおいても利用できる可能性があり、加えて波及効果も

期待できることから、今後はレーザー照射によるイオン移動を利用した屈折率制御についても検討した。

b)イオン移動による元素分布形成メカニズムの解明

ガラスの組成は、密度・比熱・粘度・屈折率・熱伝導率・発光特性等、ガラスの様々な物性を支配する重要なパラメーターである。局所的な組成の制御は、局所的な物性の制御につながると考えられる。超短パルスレーザーは材料を局所的に改質させ機能化させる有力な手段として認識されてきた。近年、多成分ガラス内部への高繰り返しフェムト秒レーザー照射後、局所的な組成変化が生じることが報告され注目されている。これは、レーザー照射中にガラス内の元素が移動していることを意味し、これを利用することでガラス内部の組成分布を自由に換えられる可能性があることから基礎・応用の両面において興味深い。しかし、その元素の移動の駆動力について、レーザー照射中の衝撃波や圧力分布といった推測がなされているが、その証拠はまだ得られていない。駆動力の解明は最終的に形成される元素分布を予測する際の重要な指針を与えると考えられる。そこで、元素移動の駆動力の特定を試みた。具体的には、高繰り返しフェムト秒レーザー照射中の温度分布に基づいた拡散シミュレーションを行い実験結果と比較した。

図Ⅲ①(1)-11 は 50(mol%)CaO-50SiO₂ ガラス内部に 80 fs、800 nm、2.0 mJ、250 kHz の高繰り返しフェムト秒レーザーを空間的に離れた一点に照射、もしくは二点に同時照射、することにより

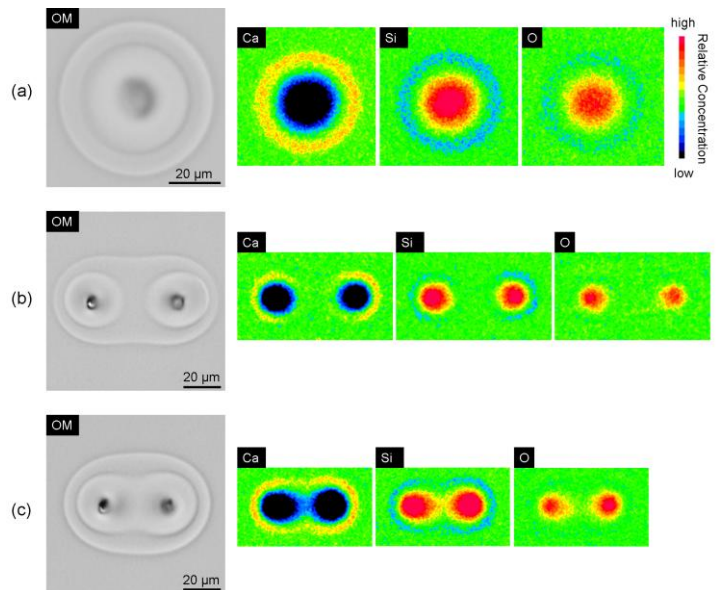
形成された構造変化の光学顕微鏡像

(左)、および元素分布(右)を表している。

まず、(a)の光学顕微鏡像中に二重の境界が存在しているのがわかるが、このうち外側の境界におけるレーザー照射中の温度は、このガラスのガラス転移温度に近く、ガラスの応力緩和により屈折率が上昇している。一方、内側の境界内部ではガラスを構成する Si, Ca, O の元素の濃度分布が変化していることがわかる。

屈折率は組成に依存するため、内側の境界が存在すると考えられる。次に元素の濃度分布を見ると、Si が照射点中心の高温領域で、Ca が照射外側の低温領域で多くなっていることがわかる。

一方、二点同時照射した場合の(b)(c)で特徴的な元素分布が見られる。(b)において、照射二点間においてカルシウムの高濃度領域(赤もしくは黄色の領域)が存在しておらず、また(c)のカルシウムの分布はひょうたん型の形状となりかつ二点間でのカルシウムの高濃度領域が薄くなっている。さらに、(c)のシリコンの分布は涙形の形状となっている。以上の特徴的な濃度分布は、



図Ⅲ①(1)-11 レーザー照射後の光学顕微鏡像と元素分布 (a)一点照射 (b) (c)二点照射

がわかる。一方、二点同時照射した場合の(b)(c)で特徴的な元素分布が見られる。(b)において、照射二点間においてカルシウムの高濃度領域(赤もしくは黄色の領域)が存在しておらず、また(c)のカルシウムの分布はひょうたん型の形状となりかつ二点間でのカルシウムの高濃度領域が薄くなっている。さらに、(c)のシリコンの分布は涙形の形状となっている。以上の特徴的な濃度分布は、

照射した二点間における相互作用を表していると考えられ、メカニズムの解明に大きなヒントを与えてくれる。そこで、濃度勾配と温度勾配によるイオンの拡散のみが現象を主に支配していると仮定し、拡散方程式に基づくシミュレーションを行った。二成分相互熱拡散二成分の系について考える。拡散種は SiO₂ と CaO と仮定した。温度勾配を駆動力とした拡散は、濃度勾配を駆動力とした拡散と同時に起こり、その成分 1、2 のフラックス J_1 、 J_2 は、一次元の系において、次式で表せる。

$$J_1 = -D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} - \frac{D_1 Q_1 C_1}{RT^2} \frac{\partial T}{\partial x} + C_1 v$$

D_i : 自己拡散係数、 C_i : モル濃度、 Q_i : *heat of transport*

$$J_2 = -D_2 \frac{\partial C_2}{\partial x} - \frac{D_2 Q_2 C_2}{RT^2} \frac{\partial T}{\partial x} + C_2 v \quad R: \text{気体定数、} v: \text{mass flow の速度、} T: \text{温度}$$

上の二つの式中の第一項は濃度勾配を駆動力とした拡散、第二項は温度勾配を駆動力とした拡散、第三項は拡散によって発生する mass flow を表している。(今回、重力下での密度の空間的な不均一によって発生する対流の効果は無視した。)ここで、これらの式の間には、 $\Omega_1 J_1 + \Omega_2 J_2 = 0$ 、 $\Omega_1 C_1 + \Omega_2 C_2 = 1$ の関係が成り立つため、

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = -\frac{\partial J_1}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\{(1 - \Omega_1 C_1) D_1 + \Omega_1 C_1 D_2\} \frac{\partial C_1}{\partial x} \right] - \frac{\partial}{\partial x} \left[C_1 (1 - \Omega_1 C_1) \frac{D_2 Q_2 - D_1 Q_1}{RT^2} \frac{\partial T}{\partial x} \right]$$

となる。シミュレーションにはこの式を用いた。また、温度分布は実験的に見積もられたものを用いている。

図 III ①(1)-12 はシミュレーションに使用した温度分布(a)-(c)と拡散後の Ca 濃度のシミュレーション結果(d)-(f)、および Si 濃度のシミュレーション結果(g)-(i)を表している。この結果から上述の特徴的な元素分布が非常に良く再現されていることがわかる。計算で考慮しているのは濃度勾配と温度勾配による拡散のみであり、特に前者は、できた濃度分布を均一にする方向へ働くため、元素分布形成の原因は主に温度勾配が原因であると特定できた。以上のシミュレーション結果から、二点照射時の特徴的な元素分布のメカニズムを予測することができる。

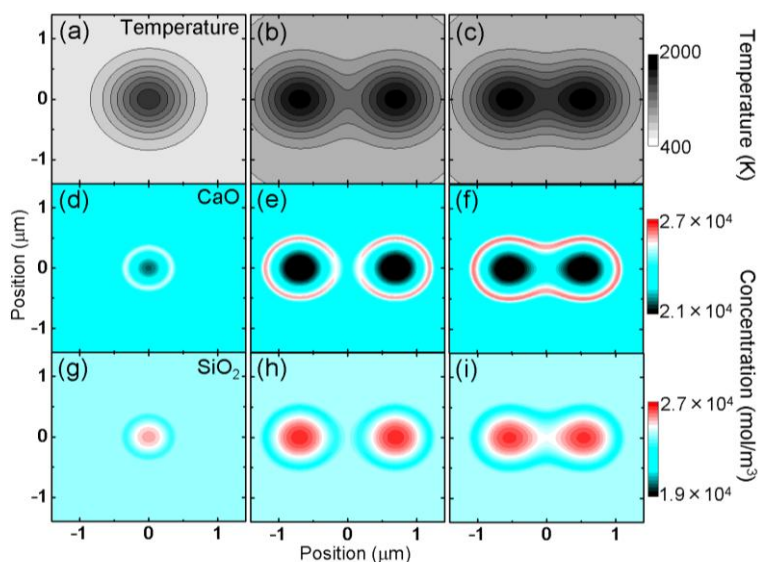
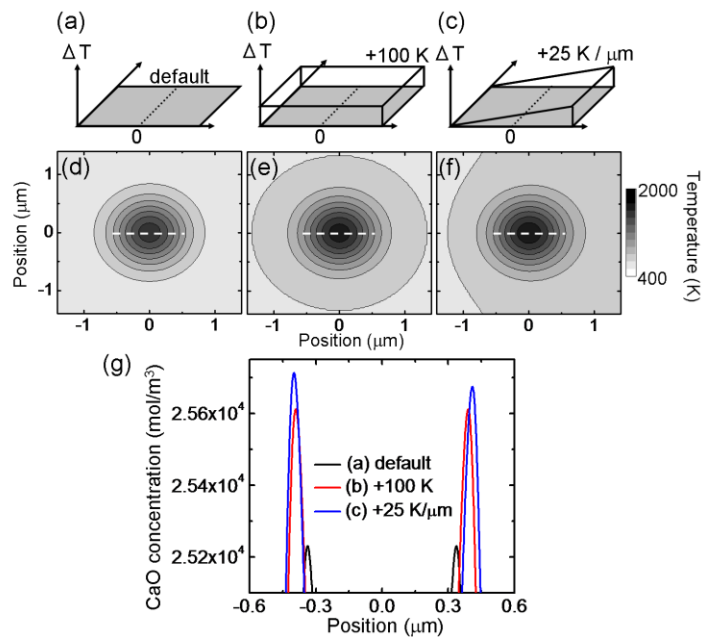


図 III ①(1)-12 シミュレーション結果(a)-(c)計算に用いた温度分布(d)-(f) Ca の元素分布(g)-(i) Si の元素分布

具体例として、図Ⅲ①(1)-11 (b)において二点間で Ca の高濃度領域が存在しなかったが、これについて考察を試みた。一点照射を仮定し、図Ⅲ①(1)-13 (a)(d)の温度分布を初期値としてそこに全体的に 100 K の温度上昇を加えた場合(図Ⅲ①(1)-13 (b)(e))と 25 K/ mm の温度勾配を加えた場合(図Ⅲ①(1)-13 (c)(f))で、どのように Ca の温度分布が変化するかを計算した結果が図Ⅲ①(1)-13 (g)である。全体的に 100 K の温度上昇を加えた場合では元素分布の濃度のピークはより大きくなっていることがわかる。

一方、温度勾配を加えた場合には、右側の方が濃度のピークが小さくなっていることがわかる。平均的な温度は中心より右側で高いため濃度のピークは高くなるはずであるが、この場合小さくなっているということは温度勾配が中心より右側で緩やかであるために濃度分布ができにくくなっていると言える。以上から図Ⅲ①(1)-11 (b)において二点間で Ca の高濃度領域が存在しなかった理由は、照射二点間での熱の干渉によって温度勾配が緩やかになり元素分布が形成され難くなったためと考えられる。



図Ⅲ①(1)-13 追加温度下で Ca の元素分布。(a)-(c) 追加した温度の模式図 (d)-(f) 温度分布 (g) Ca の濃度分布 ((d)-(f)における白い点線上の値)

高繰り返しフェムト秒レーザー照射時の元素移動現象が主に温度勾配が駆動力となり生じていることを明らかにした。また、今回提示した二点同時照射による元素分布の形成は今後、ガラス内部にレーザーを多点で同時照射し、一括で任意の元素分布を形成する際の最も基礎的なデータである。ガラスの組成はガラスの様々な物性に寄与するため、この現象は光導波路やマイクロレンズアレイ等、様々な光デバイスへの応用が期待できる。

参考文献

- 1) K M. Davis, K Miura, N. Sugimoto and K Hirao, Opt. lett. 21 (1996) 1729.
- 2) K. Miura, J. Qiu, H. Inouye, T. Mitsuyu, and K. Hirao, Appl. Phys. Lett., 71 (1997) 3329.
- 3) J. Qiu, K. Miura, and K. Hirao, Jpn. J. Appl. Phys., 37 (1998) 2263.
- 4) K. Hirao and K. Miura, Jpn. J. Appl. Phys., 37 (1998) 49.
- 5) K. Miura, H. Inouye, J. Qiu, and K. Hirao, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B141(1998) 726.
- 6) K. Miura, J. Qie, T. Mitsuyu, and K. Hirao, Proc. SPIE, 3618 (1999) 141.

- 7) K. Hirao, J. Qiu, K. Miura, T. Nakaya, and J. Si, *United Approaches to Materials Science*, 29, No.1 (2004) 3.
- 8) J. Qiu, K. Miura, and K. Hirao, *Proc. SPIE-The International Society for Optical Engineering* 5061 (2003) 82.
- 9) K. Miura, J. Qie, T. Mitsuyu, and K. Hirao, *Opt. Lett.* 25 (2000) 408.
- 10) K. Miura, J. Qiu, S. Fujiwara, S. Sakaguchi, K. Hirao, *Appl. Phys. Lett.*, 80 (2002) 2263
- 11) Y. Shimotsuma, G. P. Kazansky, J. Qiu, and K. Hirao, *Phys. Rev. Lett.*, 91, (2003), 247405.
- 12) Y. Yonesaki, R. Araki, K. Miura, K. Fujita, and K. Hirao, *Journal of Non-Crystalline Solids* (2005) 885.
- 13) J. Qiu, Y. Shimotsuma, K. Miura, P. G. Kazanski, and K. Hirao, *SPIE*, 5713 (2005) 137.
- 14) Y. Shimotsuma, K. Hirao, J. Qiu, and K. Miura, *J. Non-Cryst. Solids* 352, 646-656 (2006).
- 15) M. Sakakura, and M. Terazima: *Phys. Rev. B.* 71 (2005) 024113.
- 16) K. Miura, Y. Shimotsuma, M. Sakakura, S. Kanehira, M. Hamabe and K. Hirao, *Proc. SPIE-The International Society for Optical Engineering* 6413, 64130K-1-13 (2006).
- 17) M. Sakakura, M. Terazima, Y. Shimotsuma, K. Miura, K. Hirao, *Optics Express*, Vol.15, No.9 (2007) pp.5674-5686
- 18) M. Sakakura, M. Terazima, K. Miura, and K. Hirao, *The Review of Laser Engineering*, 35, No.2. (2007)109.
- 19) M. Sakakura, M. Terazima, Y. Shimotsuma, K. Miura, K. Hirao, *Optics Express*, Vol.15, No.25 (2007) pp.16800-16807
- 20) S. Kanehira, K. Miura, and K. Hirao, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 023112-1 (2008)

2) 三次元光学デバイス用ガラス材料技術

(1) はじめに

フェムト秒レーザー照射によるガラス内部の改質に関しては多くの研究例が報告されている。ガラスは広いバンドギャップに由来する高いレーザー加工閾値を有するので、フォトニクス材料やバイオフォトニクス材料への応用に対して魅力的であり、そのため、材料としてガラスが利用される。シリカガラスは導波路やマイクロ流路作製に最も広く用いられている。[1-4]一方で、多成分系光学ガラスは所望の光学機能を持たせるためにガラスネットワーク構造を容易に変化させることができ、アクティブな集積素子を作製するためには有望な材料である。非常に様々なガラス系に対して異なるレーザー照射条件下で実験されている。しかしながら、加工メカニズムについては未だに明らかになっていないことが多い。[5-10]その理由としては、加工条件、屈折率差の測定方法、ガラス種、異質相の状態などが多種多様であり、また、フェムト秒レーザーという非常にパルス幅が短いレーザーによる改質のメカニズムが非常に複雑であることに起因すると考えられる。

本研究では、光学ローパスフィルタ (Optical Low Pass Filter ; OLPF) をターゲットデバイスとした光学デバイス加工用ガラス材料の開発を目的としている。従来のOLPFよりも薄型にするためには、フェムト秒レーザー照射により異質相の屈折率差 (以下 Δn と表す) が大きく取れるガラス材料が必要となる。また、撮像光学系での使用に耐える可視光領域での高い透明性を併せ持つ材料の開発が必要である。そのため、ガラス内部に形成される異質相の母材との屈折率差が0.015である光学ガラス材料を開発することを最終目標としている。

本研究は、高 Δn を実現するガラスを開発するにあたって、レーザーパワーの変化に対する Δn の変化に関する基礎的な情報を取得するべく、金属酸化物種と含有量が異なるシリケート系、ポロシリケート系を中心に光学ガラスを選定し、フェムト秒レーザー照射により形成された異質相の Δn の比較を行う。また、 Δn データの解析から高 Δn が予想されるガラスの検討を行い、候補となるガラスを選定する。選定されたガラスに対して、レーザー照射並びに Δn の評価を行うとともに、 Δn の起源を解明するために異質相部の調査を行う。最終的には、異質相部の調査結果に基づき、より低いエネルギーで大きな Δn を実現するガラスを検討する。

(2) 実験方法

1) Δn 測定

1) - 1 レーザー照射条件と Δn 測定方法

可視光領域 (400-760nm) で透明な市販の光学ガラスから、珪酸塩 (シリケート系) あるいはホウ珪酸塩 (ポロシリケート) 系ガラスをベースとし、異なる金属酸化物 (La_2O_3 、 TiO_2 、

Ba0) を修飾酸化物として含有するガラスを選定し、これらにフェムト秒レーザーを逐次照射で加工した。レーザー加工したガラスの組成系並びに主要物性は表 GT1 に示される。図 GF1 に加工光学系の模式図を示す。集光には異なる 2 種類の対物レンズ(10 倍、N. A. =0.3 と 40 倍、N. A. =0.85) を用いた。本分中に記載される平均出力は対物レンズ手前の測定値を記載する。一方、ピークパワー密度は対物レンズを透過した光の焦点位置のパワーとして記載した。レンズは倍率、開口数が異なり、対物レンズ手前のパワーが同じでも焦点位置でのパワー密度が異なる。ピークパワー密度を算出するあたり、使用した対物レンズの焦点位置のスポット面積は、下記(式 GE1)により求められ(表 GT2)、パワー密度は表 GT3 に示される。

$$w_F = \frac{\lambda f M^2}{\pi w_L} \quad (\text{式 GE1})$$

ここで、 w_F は焦点位置のスポット半径、 w_L は平行光の集光レンズ位置での半径、 M^2 はビーム品質のファクターであり、理論的なガウシアンビームでは $M^2=1.0$ となる。本研究では、簡略的に $M^2=1.0$ を用いた。[G11]

サンプルは X-Y 方向に移動するエアベアリングステージに設置され、フェムト秒パルスレーザーを対物レンズを介してガラス内部に集光照射し、一定の速度でスキャンすることで図 GF2 のように 1 パルスで形成される点状の異質相が連結した擬似的なライン状異質相を形成する。 Δn 測定用サンプルの詳細なレーザー加工条件は表 GT4 に示す。加工深さは対物レンズに設置されたピエゾ素子でサンプルの傾きに対して深さが一定となるように一定の速度で移動させた。また、 Δn 測定用サンプルは図 GF2 の配置のように前記の異質相ラインと垂直方向に適度な厚みで切り出され、断面に異質相ラインが露出するように所望の厚みまで鏡面研磨される。 Δn 測定は後述する定量位相顕微鏡でライン断面方向からの Δn を評価した。

本加工技術により得られる加工品の光学デバイスへの応用を考えると、前記 Δn とその分布に関して、サブミクロンの分解能で異質相の Δn を測定し、設計と加工にフィードバックを行う必要がある。これまでに、高精度に(スペックとして、可視光領域で面分解能：サブミクロン以下、測定精度：0.001±0.0005 以下) 評価可能である手法として有望であると考えられた定量位相顕微鏡を利用することとして測定してきた。加えて、この手法であれば、 Δn の符号も含めて測定可能である。ここで、定量位相顕微鏡は、定量位相イメージング技術が倒立型顕微鏡に組み込まれたものであり、空間的干渉光学像から定量的な位相像が測定される。光源には He-Ne レーザー(633nm) が用いられ、1×2 のシングルモードファイバー光学カプラーに結合され、二本の平行光が出力される。そのうち一本の光束が倒立顕微鏡の照射光(物体光)として用いられ、ビームスプリッターキューブを通過したサンプル像は、チューブレンズにより CCD 面に結像される。一方、カプラーからもう一本の出力光は参照光であり、コリメータレンズで平行光にされた後、もう一つの顕微鏡

対物レンズとチューブレンズから成るテレスコープ系によりビーム径が拡げられる。この参照光はサンプル像と干渉する平面波として近似される。参照光は X 軸と Y 軸に関して 45° で均一な干渉縞を形成するようにサンプル像に対して傾けられている [G12-14]。(図 GF3) 表 GT5 に定量位相顕微鏡の測定条件ならびにスペックを示す。

この測定法では、サンプルが厚すぎる場合や、局所的な屈折率変化が大きい場合などは位相飛びが生じてしまい、うまく測定できない場合がある。従って、予めサンプルの Δn を下記 (式 GE2) から予測し、サンプル厚みを適宜調整する必要がある。ここで、 ϕ : 位相 (ラジアン)、 Δn : 屈折率変化量、 d : 幾何学長 (サンプルの厚み)、 λ : 測定波長である。従って、(式1) より Δn と d の積が 2π 以内になるようにサンプルを作製する。仮に $\Delta n = 0.01$ (0.7%) が想定されるとき、 $d = 63.3\mu\text{m}$ 以下が好ましい。典型的な厚みは $20\sim 30\mu\text{m}$ とした。

$$\frac{\phi}{2\pi} = \frac{d \times \Delta n}{\lambda} \quad (\text{式 GE2})$$

図 GF3 において、サンプルは 2 枚のカバーガラスに挟み込まれる。サンプルーカバーガラス、或いはサンプルー対物レンズの間にスペースがあると多重反射が生じ測定ノイズが大きくなる。そのため、測定の際には各界面に屈折率マッチングオイルを挿入した。表 GT6 に示されるように、60 倍で 0.001 ± 0.002 で測定できることを確認している。

2) 異質相の形態評価

2)-1 SEM 観察

Δn 測定サンプルにおいて、ガラス内部に形成されたライン状異質相は研磨面に露出した状態である。異質相には空洞や穴がない連続した屈折率変化であることを想定しており、確認のために空洞や穴の有無を SEM により観察した。SEM 観察用サンプルはラインと垂直方向に破断された断面を観察した。破断面にはエッチング処理などは行わず、導電処理としてカーボン蒸着を施した。表 GT7 に測定条件を示す。

2)-2 TEM 観察

ガラス内部の異質相部と母材部について、結晶状態を評価するために、異質相断面の薄片試料の TEM 観察を行った。薄片はイオンミリング法で作製された。表 GT8 に測定条件を示す。

3) 異質相の組成分析 (EPMA)

EPMA の異質相周辺の特異 X 線強度を計測し、ZAF 補正法により定量した。サンプルは樹

脂包埋後、研磨処理を行い、研磨面の測定を行った。導電処理としてカーボン蒸着を実施した。表 GT9 に EPMA による定量分析と線分析の測定条件を示す。

得られた濃度変化から ZAF 補正法により wt%濃度を算出した。標準試料の各成分の濃度および対応する特性 X 線の強度から 1 点検量線を作成し、その検量線と各元素の特性 X 線強度 I_{sample} から含有成分の wt%濃度 C_{sample} に換算した。より具体的には、以下の手順 (1) から (4) のとおりである。

- (1) 標準試料を EPMA で測定し、ZAF 補正法により含有成分の wt%濃度 C_{sample} を算出。
- (2) 標準試料を線分析と同条件（加速電圧、照射電流、スキャン方法・範囲、ビーム径、間隔）で測定し、ピークおよび 2 点のバックグラウンドの計 3 点それぞれの強度を $40\ \mu\text{m}$ 、1001 点にわたって計測して各平均値 I_{peak} 、 I_{bg1} 、 I_{bg2} を求めた。
- (3) I_{bg1} と I_{bg2} との平均 I_{bg} 、 I_{peak} から I_{bg} を減じた値をピークのネット強度 I_{net} とし、 I_{net} を標準試料中の各成分の wt%濃度 C_{std} で除した値 ($I_{\text{net}}/C_{\text{std}}$) を検量線の傾き S とした。
- (4) 各成分の wt%濃度 C_{sample} を以下の GE4 によって求めた。

$$C_{\text{sample}} [\text{wt}\%] = (I_{\text{sample}} [\text{count}] - I_{\text{bg}} [\text{count}]) / S [\text{count}/\text{wt}\%] \quad \dots \text{式 GE4}$$

(3) 実験結果および考察

1) Δn 測定

定量位相顕微鏡による典型的な Δn 測定画像として、対物レンズ 10 倍を用いて加工した場合を図 GF5 から 8 に示す。また、対物レンズ 40 倍を用いて加工した場合を図 GF9 から 12 に示す。レーザーの入射方向は赤矢印で示され、画像上部から下部方向である。対物レンズ 10 倍を用いた加工では、異質相の形状は光軸方向に細長く、 Δn の分布は比較的均質であった。大部分の光学ガラスにおいて、異質相の中心部の屈折率は減少した。パワーの増加に伴い異質相上部の幅が増大した。シリカガラス、今回の投入パワーの範囲では、 Δn の値は ~ 0.002 以下と比較的小さく、屈折率は増加した。また、 La_2O_3 含有系でも、中心部の Δn は増加する傾向が見られた。 BaO 含有系、 TiO_2 含有系のガラスでは Δn は減少する傾向が見られ、パワーの増加に伴う Δn は比較的大きかった。

一方、対物レンズ 40 倍を用いた加工では、異質相の形状やサイズは、シリカガラスの場合と他の光学ガラスの場合では大きく異なることが確認された。シリカガラスの場合は、パワーが増加しても幅の増大は見られず、他の光学ガラスについては、幅が増大した。異質相の中心部は、光学ガラスの場合は屈折率の変化がほとんどないか減少し、その周囲に Δn が増加した個所がリング状に分布し、更にその外周では Δn が減少していた不均一な分布となった。異質相のサイズは、パワーの増加に伴い大きくなった。 Δn の値は、シリカガラスにおいては、120mW 以上からパワーの増加に伴い急激に大きくなった。40x レンズを用いて 360mW 投入時には、異質相の上部の Δn がプラスの場合とマイナスの場合があった。

BaO 含有系や TiO₂ 含有系では、 Δn は減少する傾向が見られた。La₂O₃ 系は、パワーの増加に伴い、 Δn はプラス側に大きくなる傾向が見られた。

各ガラスの Δn の最大値（プラス側）／最小値（マイナス側）の結果を表 GT10 に示す。また、図 GF13 に、 Δn の最大/最小値のピークパワー密度に対するプロットを示す。

図 GF13 において、同一ピークパワー密度におけるプラス／マイナス側の値は一对の値である。これより、プラス／マイナス側への変化のし易さは、ガラスによって傾向が異なることが確認できる。40 倍のレンズを利用することで大部分のガラスにおいて Δn は 0.01 を越えた。これより、集光度の高いレンズを利用し、ピークパワー密度が高い照射条件であれば、 Δn を大きく取り易くなることが示唆された。光学デバイスへの応用やその実用化を考えると、 Δn が大きく取れる光学ガラスに加工することにより、光学デバイスの薄型化が期待でき、更に、加工時間の短縮、加工エネルギー低減による低コスト化も可能となると考えられる。一方で、大きな Δn に加えて、低加工エネルギー、異質相のサイズや Δn の分布の制御は課題である。

2) 異質相の形態評価 (SEM)

Δn の分布に関して、40x 対物レンズを用いた加工では、比較的ピークパワー密度が高く、微小空洞 (ボイド) 形成などの現象が懸念される。ガラスによっては異質相部に空洞形成が起り可能性があると考えられる [G16, 17]。仮に空洞が形成されていた場合、 Δn の測定箇所の空洞部が外部に開いているかどうかで屈折率の測定結果が変化する可能性がある。即ち、空洞が形成されていると、空洞部が閉じた状態であれば空洞部はガラスより屈折率が低いので屈折率が低下 (マイナス方向に変化) するはずである。一方で、空洞部が開いている場合、本研究ではサンプルをマッチングオイルで浸しており、オイルが空洞部に入ると、ガラスとオイルの屈折率差となり、ガラスの屈折率がオイルより高ければ空洞部 (オイルで満たされれば) 屈折率は低下する。

そこで、異質相部の空洞形成の有無について調査すべく、レーザー加工後のライン状異質相の破断面の SEM 観察を行った。多成分系光学ガラスと VIOSIL (シリカガラス) を対象とし、40 x 対物レンズを用いて形成された異質相の破断面をエッチング処理なしの状態を観察した。結果として、光学ガラスにおいては、空洞の痕跡は確認されなかった。一方で、VIOSIL (シリカガラス) では微小空洞が 100 ナノのオーダーで配列したナノクラック構造が確認された (図 GF14)。形状や加工時の配置は文献 [G8] に報告されているものと類似していた。ナノクラックの幅は一定ではなく、場所によっては閉じている個所があった。

シリカガラスの Δn 測定結果について、上述の図 GF9 の Δn 測定結果において、40x レンズを用いて 360mW 投入時には、異質相の上部の Δn がプラスの場合とマイナスの場合があることを述べた。これは、恐らくクラックの幅にバラつきがあることやマッチングオイルが空洞部に入るかどうか起因すると考えられた。仮に、オイルがクラックに侵入してい

る場合には、ガラスとマッチングオイルの屈折率の差となり、屈折率はオイルの方が大きい($n_{\text{Viosil}}=1.45$ に対して $n_{\text{Oil}}=1.51$) ので、 Δn はあたかも増加した値として観測される可能性がある。以上より、微小空洞やナノクラック構造が存在する場合には本手法では測定が困難であり、別途検討する必要がある。一方で、その他の多成分光学ガラスに関して、10x レンズを用いた加工においては、今回パワーレンジであれば 40x の場合よりもピークパワー密度としては小さいので、空洞形成は起こり難くなると考えられ、空洞形成が起こる可能性は極めて低いと考えられる。従って、先の異質相の均質性に加えて、空洞形成しにくいという観点からも 10x レンズを用いた加工で得られた Δn のデータを比較することが好ましいと考えられた。

3) 大きな Δn を示すガラスの検討

前記のとおり、低パワー密度レンジの照射条件下では比較的均質な異質相が得られ易いことが確認された。照射条件では、 TiO_2 を含有するシリケート系ガラスにおいて比較的大きな Δn の減少が確認された。 Δn が低下するメカニズムは明らかではないが、 TiO_2 を含有する光学ガラスは比較的高屈折率なガラスであり、そのため異質相部と母材とのが大きく取れていることが考えられた。一方で、本研究では可視光領域で透明なガラスの開発を目標としており、400nm の光が透過する必要がある。そこで、400nm の波長の光が透過するガラスのうち、 TiO_2 を比較的多く含有することができるガラスについて調査したところ、 TiO_2 を多く含有するリン酸塩系ガラスが候補に挙げられた。そこで、 TiO_2 を含有するリン酸塩系ガラスにレーザー照射し、 Δn の評価を検討することにした。

4) 選定ガラスへのレーザー照射と Δn 評価

選定したガラスは組成系としては TiO_2 と Nb_2O_5 を含有するリン酸塩系ガラスであり、ガラス自身の高屈折率化に寄与する TiO_2 や Nb_2O_5 を多く含有する。前記と同様のレーザー照射条件で対物レンズ 10x (0.3) を用いて逐次レーザー加工を行い、異質相の Δn を評価した。ガラス A は、120–360mW では薄く着色したような変化が観察された。一方、480mW では比較的高コントラストの高い異質相が形成された。図 GF19 に異質相ライン断面の Δn 測定結果を示す。赤矢印はレーザーパルスの入射方向である。480mW (ピークパワー密度で 8.5×10^{13}) のとき、最大値と最小値はそれぞれ 0.002 と -0.017 であり、 Δn 分布は比較的均質であった。また、加工エネルギーに関しては、ピークパワー密度で比較すると、 $8.5 \times 10^{13} \text{W}/\text{cm}^2$ であり、シリカガラスの場合の $6.8 \times 10^{14} \text{W}/\text{cm}^2$ よりも 1/8 程度のエネルギーで $\Delta n=0.015$ を越えた(図 GF20)。異質相ラインの断面形状は、異質相下部(パルス伝播方向の後半側)の屈折率が変化していない(欠けた)形状であった。図 GF8 の Ti-3 においても同様な傾向が強かった。このような形状になる原因は明確ではなく、より詳細な検討が必要である。しかし、適切なレーザーパワー密度でレーザーを照射できれば、形状制御は可能であると考

える。図 GF21 にガラス A の透過率曲線を示す。波長 400nm において若干の吸収はあるが、可視光領域(400–760nm)で透明なガラスである。

5) 異質相の形態評価(TEM)

前記のとおり、本研究における 10x レンズを用いた加工条件の範囲であれば、多成分系の光学ガラスにおける空洞形成の可能性は極めて低いと考えられた。比較的大きな Δn が形成されたガラス A でも空洞形成の痕跡は確認されていなかった。そこで、ガラス A の異質相に関して TEM 観察を行った。図 GF22 に示されるように光学顕微鏡で異質相位置を確認しながらイオンミリングで薄片を作製した。サンプルが薄くなるほど光学顕微鏡像における異質相部のコントラストが低くなったが、図中の黄色矢印の先端部を結んだ辺りに異質相と母材の界面がある。次に、図 GF23 に、TEM 観察像の位置関係を示す。A は異質相部、B は未加工部(母材部)である。図 GF24 のとおり異質相部は周辺の未加工部と比べてほとんど差が無く、アモルファス状であった。

6) 異質相の組成分析(EPMA)

近年、繰り返し周波数が 100kHz を越える高繰返しフェムト秒レーザー照射により形成された異質相に濃度変化が起きていること報告されている[G18]。上記ガラス A についても EPMA により異質相とその周辺部の成分濃度の変化の有無を調査した。異質相部は SEM 反射電子像(組成像)で異質相部がかろうじて認識できることから、異質相部には濃度変化が起きていると考えられた。図 GF25 に測定場所 A、B、C の光学顕微鏡を示す。図 GF26 に各ポイントの異質相部における濃度分析後の SEM 組成像を示す。また、図 GF27 に、異質相 A、B、C における各元素成分の濃度プロファイルを示す。各成分の信号強度は弱く、測定個所の違いにより種によっては濃度増減の結果にバラつきがあった。表 GT11 に異質相部 3箇所 の濃度増減をまとめた。各異質相ポイントで成分の信号強度変化のプロファイル結果が僅かに異なった。傾向としては、P、O は異質相部で信号強度が増加し、Na は減少する傾向が確認された。Ti や Nb などの高屈折率に寄与するイオンの濃度変化はほとんどないようであった。以上より、このガラスにおける屈折率差の原因は、成分の濃度変化に起因することが考えられた。異質相部で屈折率が低下した原因としては、アルカリ成分の濃度が低下し、ガラス形成酸化物量が増加し、架橋酸素が増加することで酸素のイオン屈折が低下し、屈折率が低下したことが考えられる。[G19]

7) 高 Δn 低エネルギー化の検討

前記のとおり、大きな屈折率差を示したガラス A において屈折率差の原因は含有成分の濃度変化に起因することが考えられた。濃度変化と成分の特徴は次の 2 種類に分類できる。即ち、①移動しない高屈折率成分(Ti、Nb)、②移動する低屈折率成

分 (Na、P、O)。それぞれの動きについて明らかにはできていないが、①、②量の比率を変えたときの屈折率変化について調査した。図 GF28 と 29 にそれぞれガラス B とガラス C の Δn 測定結果を示す。

表 GT12 に、ガラス B、C の各パワーにおける Δn 測定値をガラス A の結果と合わせて示す。また、図 GF30 に Δn の最大値／最小値をピークパワー密度に対してプロットする。これらより、ガラス C では $\Delta n = -0.018$ が確認され、ガラス A の $\Delta n = -0.017$ よりも Δn が僅かに大きくなった。また、B では、360mW で $\Delta n = -0.017$ が確認された。これは、ガラス A の 75%程度のパワーで $\Delta n = 0.015$ を達成したことに相当する。また、図 GF31 に、ガラス B、C の可視光領域の透過率の結果をガラス A の結果と合わせて示す。これより、ガラス B では吸収端の位置が短波長側にシフトし、可視光領域の透過率も改善されていることが確認できた。

(4) まとめ

フェムト秒レーザーをガラス内部に集光し、逐次照射加工で形成されたライン状異質相の断面方向からの Δn 分布を定量位相顕微鏡（波長 633nm）で評価した。 Δn は母材ガラスに対して増加（プラス側）と減少（マイナス側）の両方向に分布を示し、プラス／マイナス側への変化のし易さの傾向はガラスによって異なることが確認された。40x (0.85) 高パワー密度レンジの加工では、パワーの増加に伴い Δn は大きくなる傾向が確認された。一方で、異質相部の Δn は不均質な分布を示す。10x (0.3) レンズを使用した加工では比較的均質な Δn 分布が得られ易いことが確認された。また、 TiO_2 を含有するシリケート系ガラスで比較的高い Δn が確認された。更に、 TiO_2 を含有するリン酸塩系ガラスにおいてより大きな Δn が 0.015 を越えることが確認された。このガラスの異質相部では EPMA の組成分析の結果、濃度変化が確認され、主成分の配合比率を調整することで、さらに 75%のエネルギーで Δn が 0.015 を越えるガラスが開発された。

・ 図表

表 GT1 ガラスサンプルのガラス系と各物性値

ガラス	ガラス系	n_d :屈折率 (d線=587.56nm)	v_d :アッベ数	Tg:ガラス転移点 (°C)	α :線膨張係数 (-30→+70) ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	E:ヤング率 ($\times 10^9 \text{ N/m}^2$)	λ_5 :吸収端近傍波長 (nm)
Ba-3	BaO含有-珪酸塩系	1.589	61.2	527	66	1008	300
Ba-4		1.639	44.9	608	76	904	350
Ba-5		1.723	38.0	643	66	911	360
La-1	La ₂ O ₃ 含有-ホウ珪酸塩系	1.651	56.2	651	71	877	330
La-3		1.755	52.3	700	58	1222	280
La-4		1.806	40.4	566	58	1127	340
La-5		1.883	40.8	738	66	1268	320
Ti-1		1.567	42.8	552	79	739	350
Ti-3	TiO ₂ 含有-珪酸塩系	1.689	31.1	611	82	855	360
Ti-4		1.805	25.4	604	89	931	370
F-1	F含有-ホウ珪酸塩系	1.487	70.2	500	90	623	270
VIOSIL	シリカ	1.45					

表 GT2 加工対物レンズとスポットサイズの理論値

倍率	N. A.	焦点距離 f (mm)	スポット半径 w_F (μm)	スポット面積 (cm^2)
10x	0.3	18	1.53	7.33×10^8
40x	0.85	4.5	0.38	6.73×10^9

表 GT3 投入パワーとパワー密度の関係

平均出力 (mW)	60	120	240	360	480
パルスエネルギー ($\mu\text{J}/\text{pulse}$)	0.24	0.48	0.96	1.44	1.92
平均出力 at Focus (mW)	39	78	156	234	312
パルスエネルギー at Focus ($\mu\text{J}/\text{pulse}$)	0.16	0.31	0.62	0.94	1.25
10x (0.3) ピークパワー密度 (W/cm^2)		2.13E+13	4.25E+13	6.38E+13	8.51E+13
40x (0.85) ピークパワー密度 (W/cm^2)	1.13E+14	2.27E+14	4.54E+14	6.81E+14	

※ピークパワー密度は実パルス幅 ($\tau=200\text{fs}$) で算出された。

表 GT4 Δn 測定用サンプルレーザー加工条件

中心波長	nm	:	800
パルス幅	fs	:	200 300fs (AC)
繰返し周波数	kHz	:	250
平均出力	mW	:	120-480
対物レンズ		:	10x (0.3)
スキャンスピード	mm/s	:	1
加工ピッチ	μm	:	1
加工深さ	μm	:	200

表GT5 定量位相顕微鏡の測定条件並びにスペック

測定波長：	632.8nm
測定領域：(各倍率)	(100倍) 80x60 μm (60倍) 100x133 μm (20倍) 300x400 μm
記録画素数：	2040×1536 [310万]
記録階調：	12 bit
空間方向分解能：	測定波長程度 (対物レンズによる異なる)
垂直方向分解能：	理論値 $\lambda/8000$ 、実効値 $\lambda/100 - \lambda/1000$ 程度
屈折率変化分解能：	0.0001程度 (条件により異なる)
(標準偏差によるノイズ特性評価)	
垂直方向分解能：	5nm程度
屈折率変化分解能：	0.0002程度
垂直方向の繰返し分解能：	0.05nm程度 (実績値)

表GT6 Δn 測定結果の精度

観察倍率	測定回数	$\Delta n(-)$	標準偏差 σ	$\Delta n(+)$	標準偏差 σ
60倍	1	0.0017	-0.0095	0.0085	
	2	0.0017	-0.0105	0.0082	
	3	0.0016	-0.0096	0.0106	
	平均	-0.0099	0.0004	0.0091	0.0011

表 GT7 SEM 測定条件

装置	:	FE 走査型電子顕微鏡 (JSM-7500F, 日本電子製社製)
測定方法	:	二次電子像観察
加速電圧 kV	:	1.5

表 GT8 TEM 測定条件

装置	:	透過型電子顕微鏡 (日立製 H-9000 UHR III)
測定方法	:	明視野像、制限視野電子回折パターン
加速電圧 kV	:	300
イオンミリング	:	PIPS 691 GATAN 社製

表 GT9 EPMA による定量分析と線分析の測定条件

装置	:	フィールドエミッション電子プローブマイクロアナライザ (FE-EPMA) JXA-8500F (日本電子製)
検出元素	:	5・B~92・U (原子番号・元素記号)
分光結晶	:	TAP (65mm-250mm), PETH (88mm-235mm), LIFH (88mm-235mm), LDE1H (88mm-235mm), LDE2H (88mm-235mm)
■ 定量分析 ■		
加速電圧 kV	:	15
照射電流 A	:	1.0×10^{-7}
ビームスキャン	:	ON、スポット
ビーム径 μm	:	50
■ ライン分析 ■		
加速電圧 kV	:	15
照射電流 A	:	2.0×10^{-7}
照射時間/スポット ms	:	500
スキャンモード	:	ステージスキャン
ビームスキャン	:	ON ($\times 10000$)
ビーム径	:	最小 ($< 1 \mu\text{m}$)
間隔 nm	:	40
測定距離 μm	:	40 (1001 点)

表 GT11 異質相部で強度変化が見られた元素

	異質相で強度増加	異質相で強度減少
スポット①	0	Na
スポット②	P, 0	

※() 僅かに増減があると判断された成分。

表 GT12 Δn の最大/最小値の結果(新規照射分)

加工対物レンズ	10x(0.3)				
加工時の パワー パルスエネルギー パワー密度 ※(@F; @焦点位置)	平均出力 (mW)	120	240	360	480
	パルスエネルギー (μ J/pulse)	0.48	0.96	1.44	1.92
	平均出力@F (mW)	78	156	234	312
	パルスエネルギー@F (μ J/puls)	0.31	0.62	0.94	1.25
	ピークパワー密度 (W/cm ²)	2.13E+13	4.25E+13	6.38E+13	8.51E+13
ガラス	Δn ラベル	Δn			
A	A+(10)				0.002
	A-(10)				-0.017
	A (10)Max $ \Delta n $				0.017
B	B+(10)		0.002	0.003	0.003
	B-(10)		-0.007	-0.017	-0.017
	B (10)Max $ \Delta n $		0.007	0.017	0.017
C	C+(10)				0.002
	C-(10)				-0.018
	C (10)Max $ \Delta n $				0.018

※ピークパワー密度は焦点位置のパワーおよび実パルス幅から算出。

表 GT10 Δn の最大/最小値の結果

加工対象物	10x(0.3)	Δn				40x(0.85)	Δn			
加工時の	平均出力 (mW)	120	240	360	480	60	120	240	360	
加工時の	パルスエネルギー (μ J/pulse)	0.48	0.96	1.44	1.92	0.24	0.48	0.96	1.44	
パルスエネルギー	平均出力@F (mW)	78	156	234	312	39	78	156	234	
パワー密度	パルスエネルギー@F (μ J/pulse)	0.31	0.62	0.94	1.25	0.16	0.31	0.62	0.94	
※(@F: @焦点位置)	ピークパワー密度 (W/cm ²)	2.13E+13	4.25E+13	6.38E+13	8.51E+13	1.70E+14	3.40E+14	6.81E+14	1.02E+15	
ガラス	Δnラベル	Δn				Δnラベル				
Ba-3	Ba-3+(10)	0.002	0.001	0.001	0.002	Ba-3+(40)	0.004	0.005	0.008	0.008
	Ba-3-(10)	-0.002	-0.002	-0.002	-0.001	Ba-3-(40)	-0.006	-0.004	-0.015	-0.013
	Ba-3 δ Δn	0.000	0.000	-0.001	0.000		-0.003	0.001	-0.006	-0.006
	Ba-3(10)Max Δn	0.002	0.002	0.002	0.002	Ba-3(40)Max Δn	0.006	0.005	0.015	0.013
Ba-4	Ba-4+(10)	0.001	0.002	0.002	0.002	Ba-4+(40)	0.002	0.002	0.004	0.004
	Ba-4-(10)	-0.004	-0.006	-0.006	-0.005	Ba-4-(40)	-0.007	-0.006	-0.010	-0.011
	Ba-4 δ Δn	-0.003	-0.004	-0.004	-0.003		-0.005	-0.004	-0.006	-0.007
	Ba-4(10)Max Δn	0.004	0.006	0.006	0.005	Ba-4(40)Max Δn	0.007	0.006	0.010	0.011
Ba-5	Ba-5+(10)	0.001	0.001	0.002	0.001	Ba-5+(40)	0.002	0.002	0.003	0.002
	Ba-5-(10)	-0.001	-0.004	-0.005	-0.004	Ba-5-(40)	-0.008	-0.007	-0.012	-0.009
	Ba-5 δ Δn	0.000	-0.002	-0.003	-0.003		-0.006	-0.006	-0.009	-0.006
	Ba-5(10)Max Δn	0.001	0.004	0.005	0.004	Ba-5(40)Max Δn	0.008	0.007	0.012	0.009
La-1	La-1+(10)	0.002	0.002	0.002		La-1+(40)	0.002	0.001	0.002	0.003
	La-1-(10)	-0.004	-0.004	-0.004		La-1-(40)	-0.007	-0.007	-0.009	-0.005
	La-1 δ Δn	-0.003	-0.002	-0.002			-0.005	-0.006	-0.007	-0.002
	La-1(10)Max Δn	0.004	0.004	0.004		La-1(40)Max Δn	0.007	0.007	0.009	0.005
La-3	La-3+(10)	0.002	0.004	0.004	0.004	La-3+(40)	0.004	0.008	0.007	0.007
	La-3-(10)	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	La-3-(40)	-0.002	-0.002	-0.001	-0.001
	La-3 δ Δn	0.001	0.003	0.003	0.003		0.002	0.006	0.006	0.006
	La-3(10)Max Δn	0.002	0.004	0.004	0.004	La-3(40)Max Δn	0.004	0.008	0.007	0.007
La-4	La-4+(10)	0.003	0.003	0.002	0.002	La-4+(40)	0.009	0.008	0.009	0.009
	La-4-(10)	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	La-4-(40)	-0.006	-0.011	-0.009	-0.009
	La-4 δ Δn	0.001	0.002	0.001	0.000		0.002	-0.003	0.000	0.000
	La-4(10)Max Δn	0.003	0.003	0.002	0.002	La-4(40)Max Δn	0.009	0.011	0.009	0.009
La-5	La-5+(10)	0.001	0.003	0.003	0.003	La-5+(40)	0.002	0.006	0.004	0.004
	La-5-(10)	-0.002	-0.002	-0.002	-0.002	La-5-(40)	-0.003	-0.004	-0.004	-0.004
	La-5 δ Δn	-0.001	0.001	0.001	0.001		0.000	0.002	0.000	0.000
	La-5(10)Max Δn	0.002	0.003	0.003	0.003	La-5(40)Max Δn	0.003	0.006	0.004	0.004
Ti-1	Ti-1+(10)	0.001	0.001	0.001	0.001	Ti-1+(40)	0.002	0.001	0.001	0.001
	Ti-1-(10)	-0.003	-0.006	-0.006	-0.006	Ti-1-(40)	-0.009	-0.008	-0.011	-0.012
	Ti-1 δ Δn	-0.002	-0.005	-0.004	-0.004		-0.008	-0.006	-0.010	-0.011
	Ti-1(10)Max Δn	0.003	0.006	0.006	0.006	Ti-1(40)Max Δn	0.009	0.008	0.011	0.012
Ti-3	Ti-3+(10)	0.001	0.001	0.001	0.002	Ti-3+(40)	0.002	0.002	0.004	0.005
	Ti-3-(10)	-0.002	-0.007	-0.006	-0.006	Ti-3-(40)	-0.008	-0.008	-0.015	-0.016
	Ti-3 δ Δn	-0.001	-0.005	-0.005	-0.004		-0.006	-0.007	-0.011	-0.011
	Ti-3(10)Max Δn	0.002	0.007	0.006	0.006	Ti-3(40)Max Δn	0.008	0.008	0.015	0.016
Ti-4	Ti-4+(10)	0.002	0.002	0.002		Ti-4+(40)	0.002	0.001	0.002	0.003
	Ti-4-(10)	-0.004	-0.005	-0.005		Ti-4-(40)	-0.012	-0.009	-0.013	-0.013
	Ti-4 δ Δn	-0.002	-0.003	-0.003			-0.009	-0.007	-0.011	-0.010
	Ti-4(10)Max Δn	0.004	0.005	0.005		Ti-4(40)Max Δn	0.012	0.009	0.013	0.013
F-1	F-1+(10)	0.001	0.001	0.001	0.001	F-1+(40)	0.002	0.001	0.001	0.001
	F-1-(10)	-0.004	-0.004	-0.003	-0.003	F-1-(40)	-0.008	-0.003	-0.007	-0.007
	F-1 δ Δn	-0.002	-0.003	-0.002	-0.002		-0.005	-0.003	-0.006	-0.007
	F-1(10)Max Δn	0.004	0.004	0.003	0.003	F-1(40)Max Δn	0.008	0.003	0.007	0.007
VIOSIL	VIOSIL+(10)	0.001	0.002	0.002	0.002	VIOSIL+(40)		0.002	0.009	0.016
	VIOSIL-(10)	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	VIOSIL-(40)		-0.004	-0.012	-0.007
	VIOSIL(10) δ Δn	0.000	0.001	0.001	0.001	VIOSIL(40) δ Δn		-0.002	-0.003	0.009
	VIOSIL(10)Max Δn	0.001	0.002	0.002	0.002	VIOSIL(40)Max Δn		0.004	0.012	0.016

※ピークパワー密度は焦点位置のパワーおよび実パルス幅から算出。

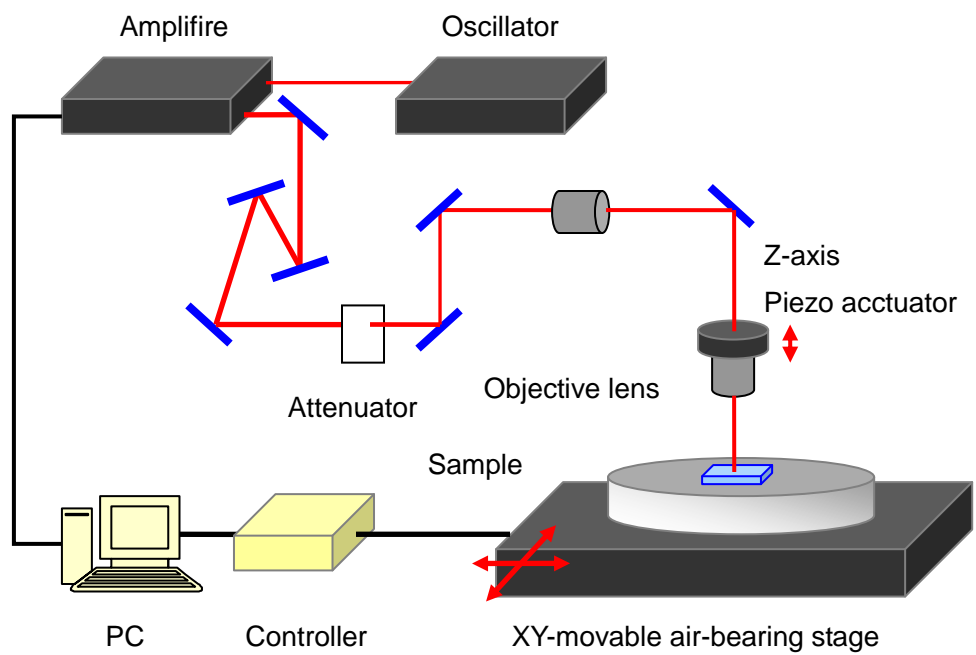
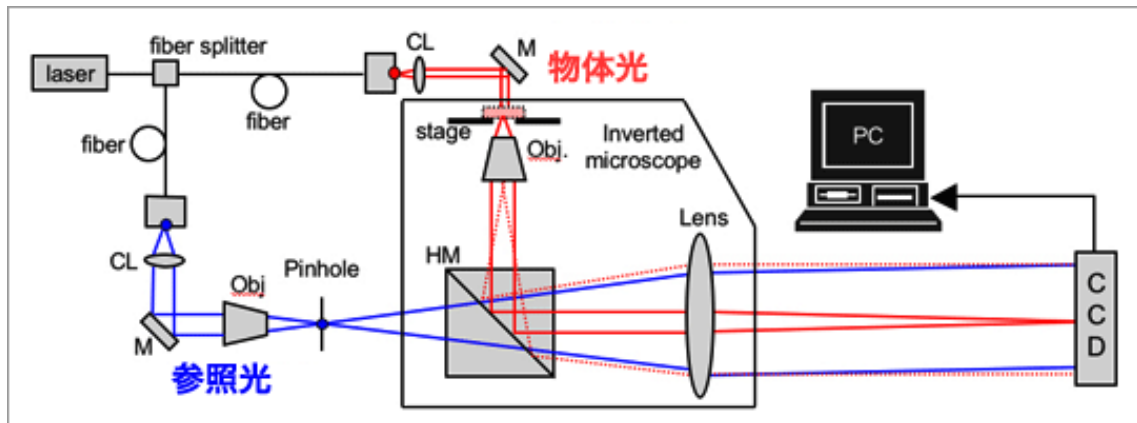


図 GF1 Δn 測定用サンプル加工光学系の模式図。



図GF3 定量位相顕微鏡の光学系の模式図。

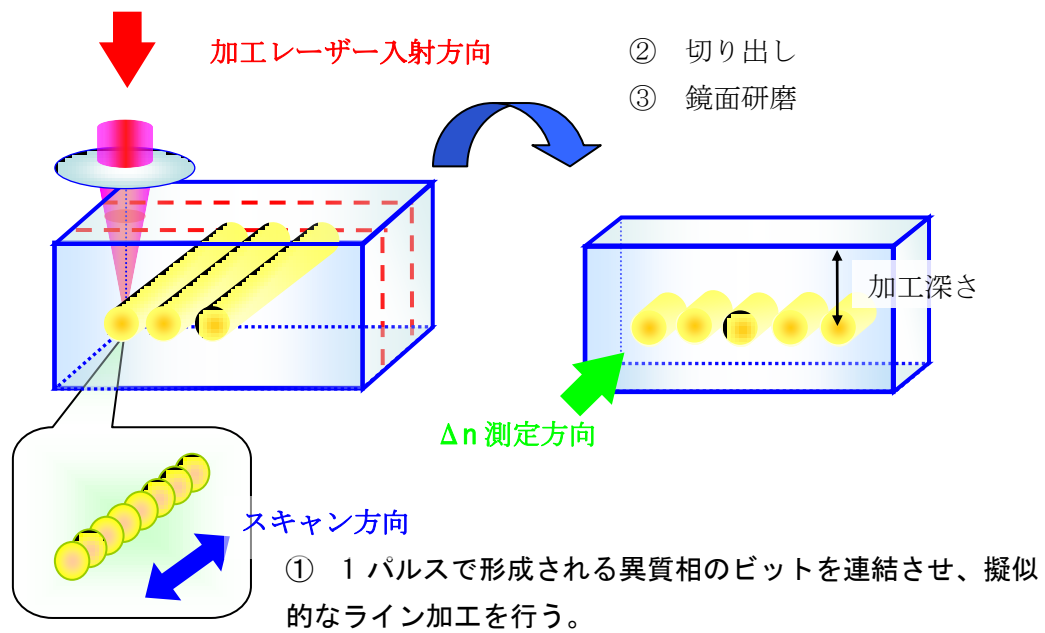
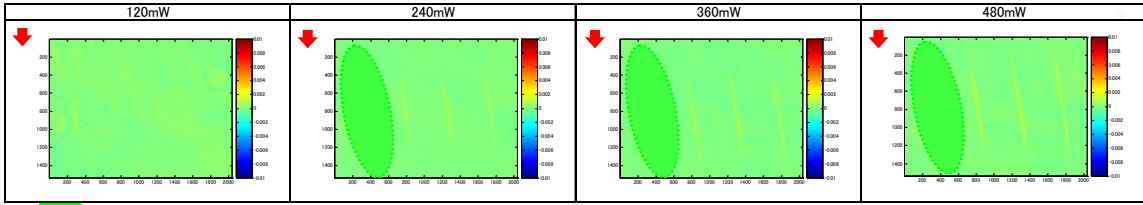
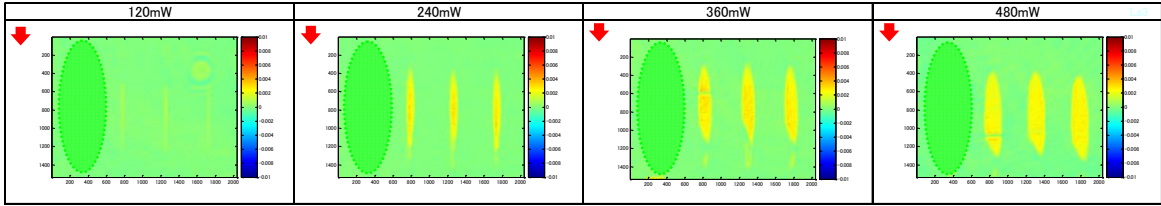


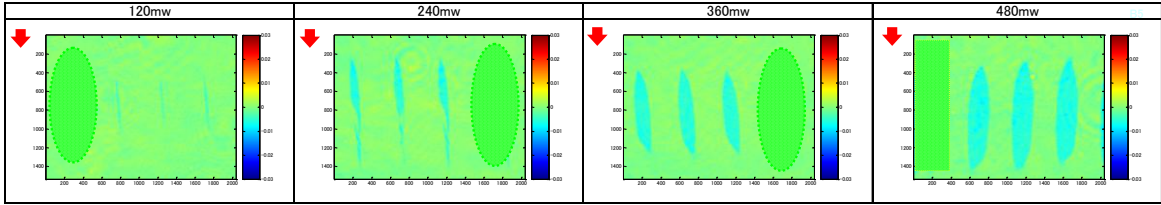
図 GF2 Δn 測定用サンプルの異質相ライン、切出し方向、 Δn 測定方向の配置関係の模式図



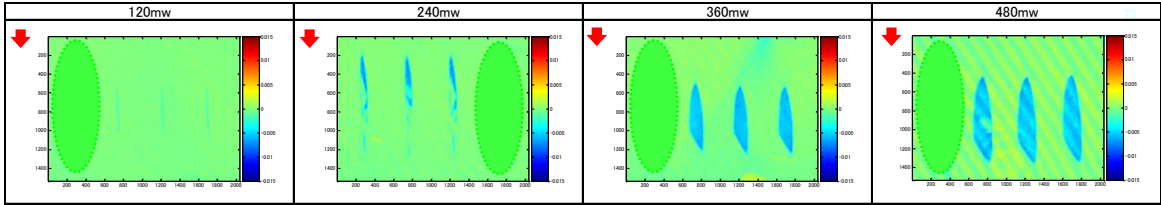
☒ GF5 Δn 測定結果(サンプル : シリカガラス、 レンズ : 10x(0.3))



☒ GF6 Δn 測定結果(サンプル : La-3、 レンズ : 10x(0.3))



☒ GF7 Δn 測定結果(サンプル : Ba-5、 レンズ : 10x(0.3))



☒ GF8 Δn 測定結果(サンプル : Ti-3、 レンズ : 10x(0.3))

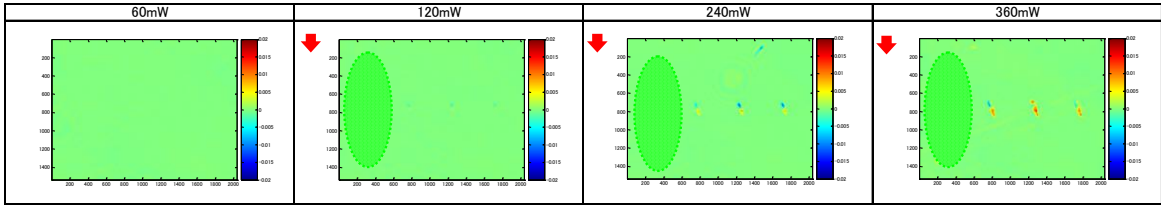


図 GF9 Δn 測定結果(サンプル : シリカガラス、レンズ : 40x (0.85))

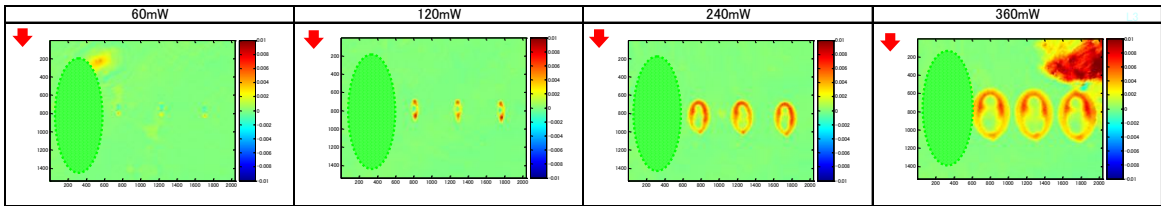


図 GF10 Δn 測定結果(サンプル : La-3、レンズ : 40x (0.85))

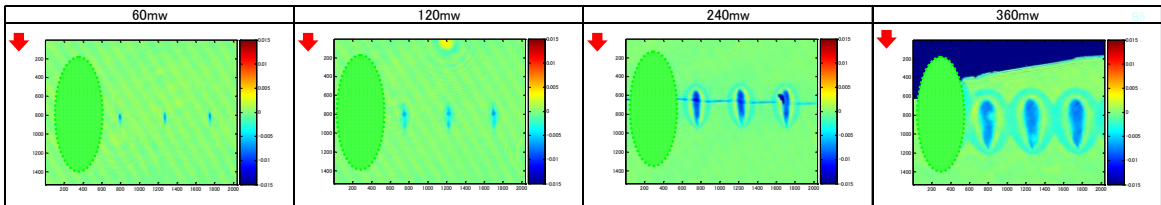


図 GF11 Δn 測定結果(サンプル : Ba-5、レンズ : 40x (0.85))

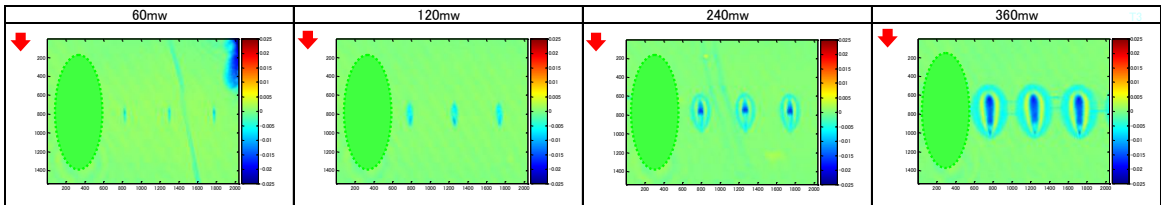


図 GF12 Δn 測定結果(サンプル : Ti-3、レンズ : 40x (0.85))

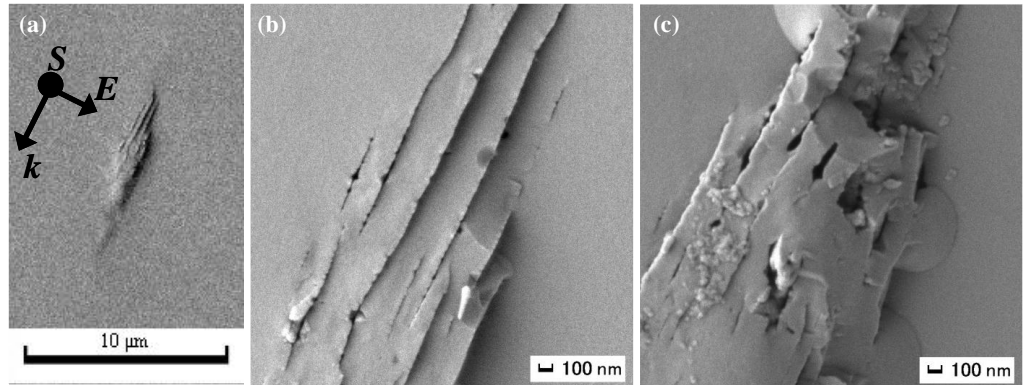


図 GF14 シリカガラス内部形成された異質相の破断面（エッチングなし）の SEM 観察像。(a)はピークパワー密度 $6.8 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ で形成された異質相。(b)は(a)の拡大像。(c)はピークパワー密度 $1.0 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ で形成された異質相。(a)に示される加工配置は次のとおりである。 k : レーザービームの伝播方向、 S : スキャン方向、 E : 直線偏光のレーザー光の電界ベクトル方向。

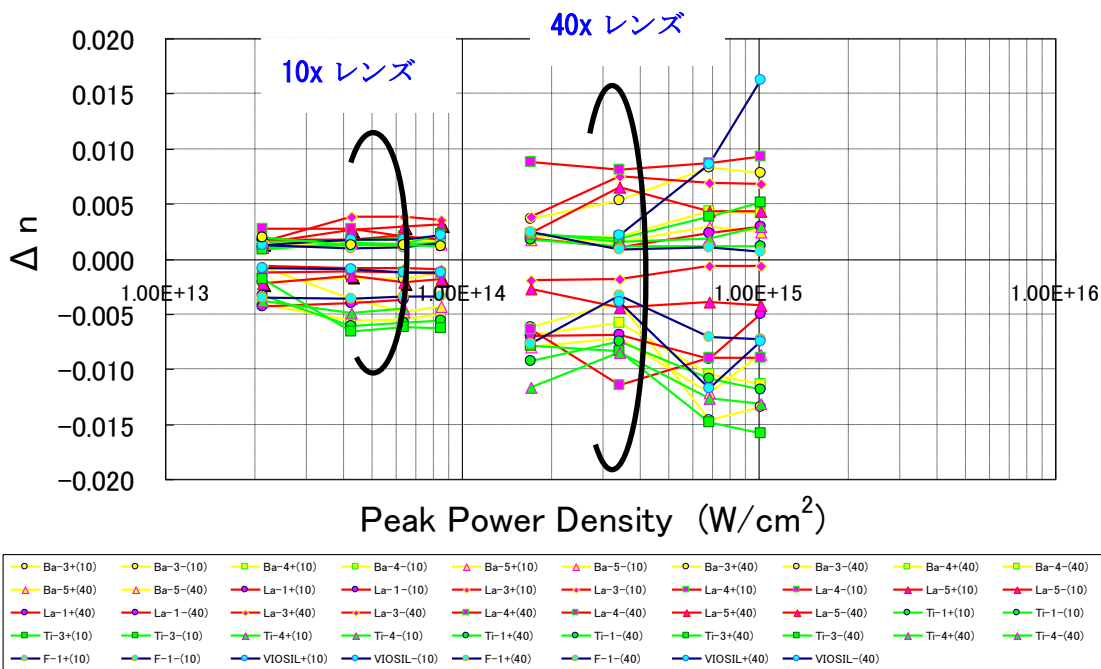


図 GF13 フェムト秒レーザー照射により形成されたライン状異質相断面における Δn の最大値（プラス側）／最小値（マイナス側）のレーザーピークパワー密度に対するプロット。

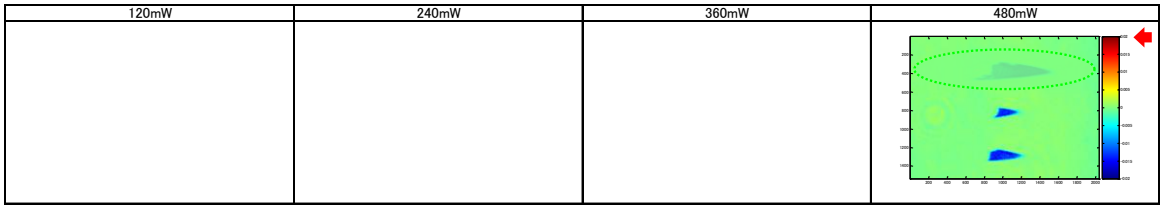


図 GF19 Δn 測定結果(サンプル : A、レンズ : 10x(0.3))

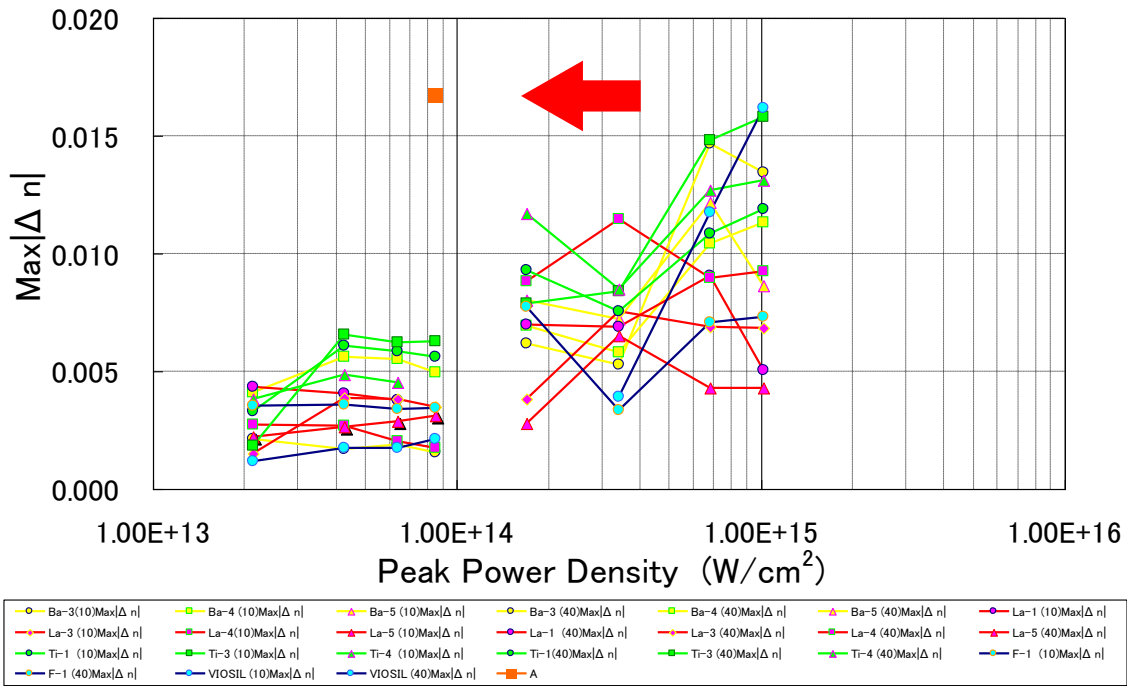


図 GF20 フェムト秒レーザー照射により形成されたライン状異質相 Max|Δn|のピークパワー密度に対するプロット。Max|Δn|はΔnの最大値(プラス側) / 最小値(マイナス側)の絶対値。

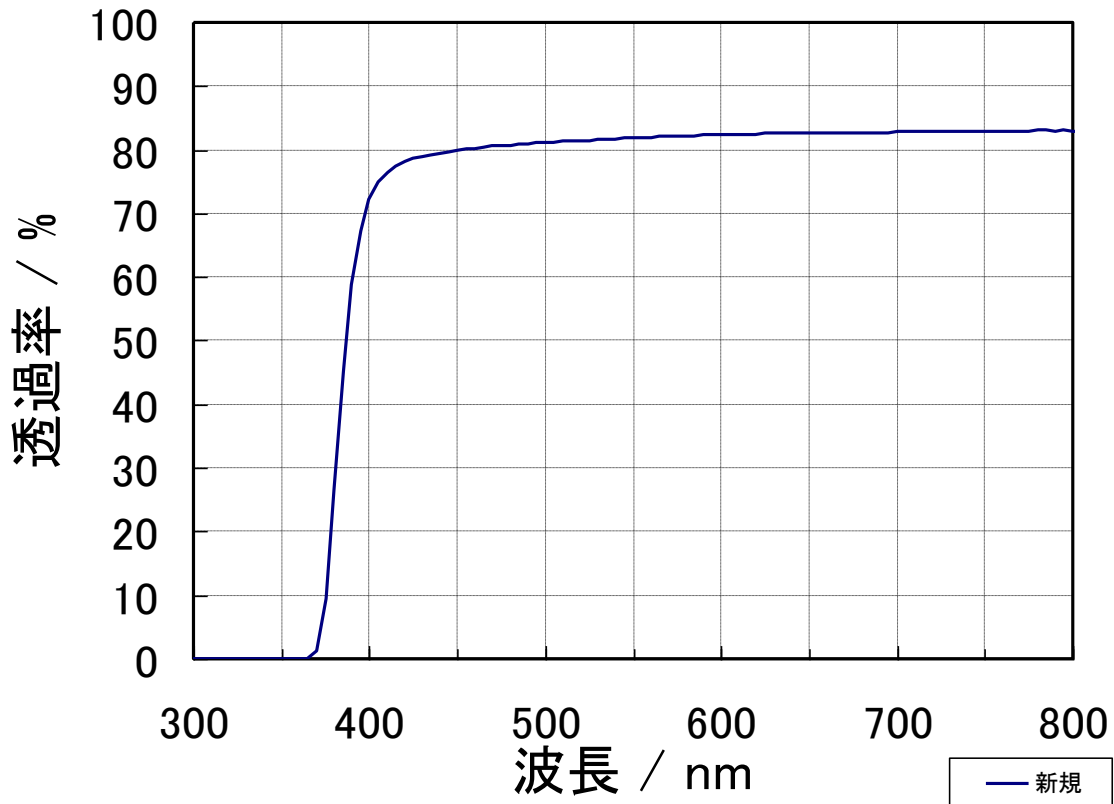


図 GF21 ガラス A の透過率曲線。(反射を含む。測定厚みは 1mm)

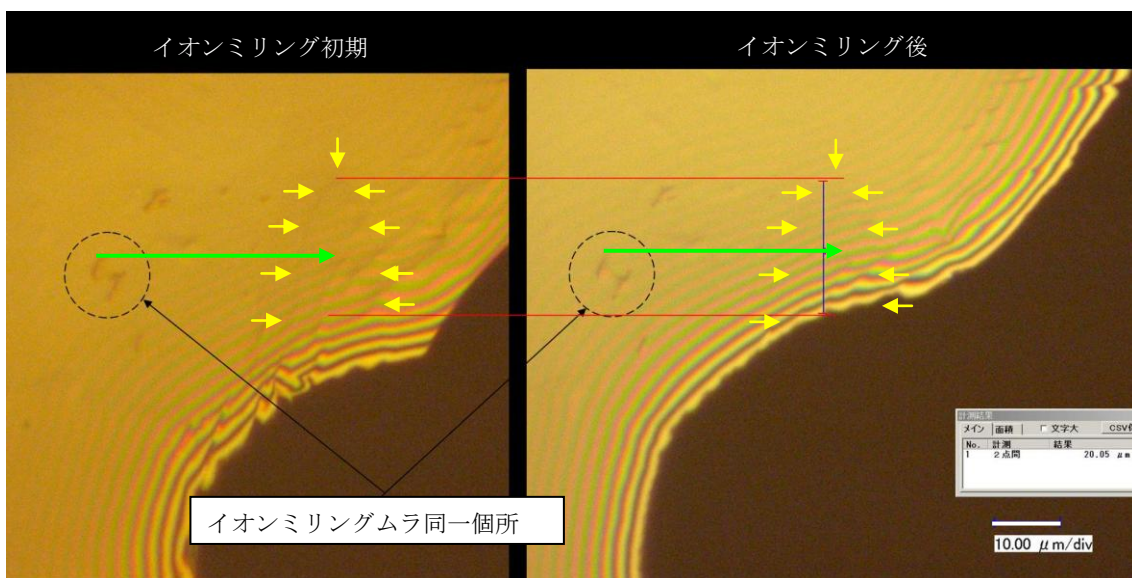


図 GF22 異質相位置の光学顕微鏡像。(イオンミリング初期(左)・後(右))

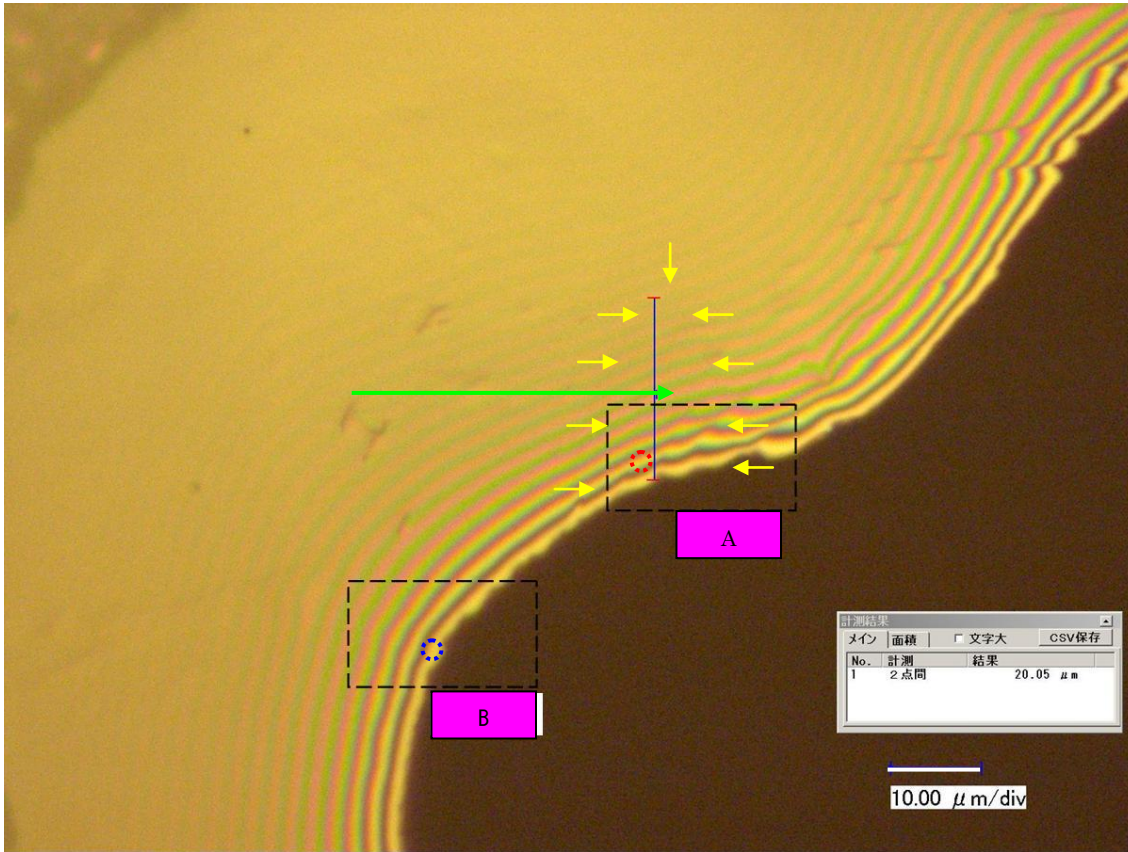


図 GF23 TEM 観察位置の光学顕微鏡像。異質相部：赤丸、母材部：青丸

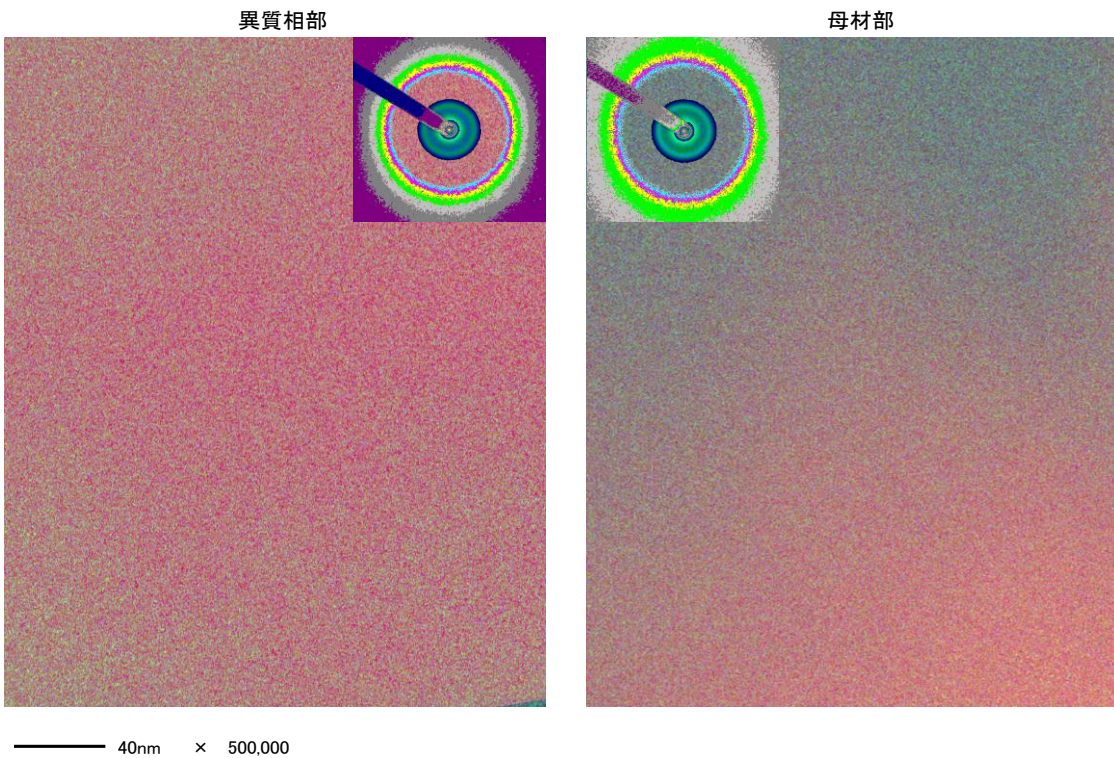


図 GF24 異質相部と母材部(未加工部)の TEM 像と制限視野電子回折パターン(枠内)

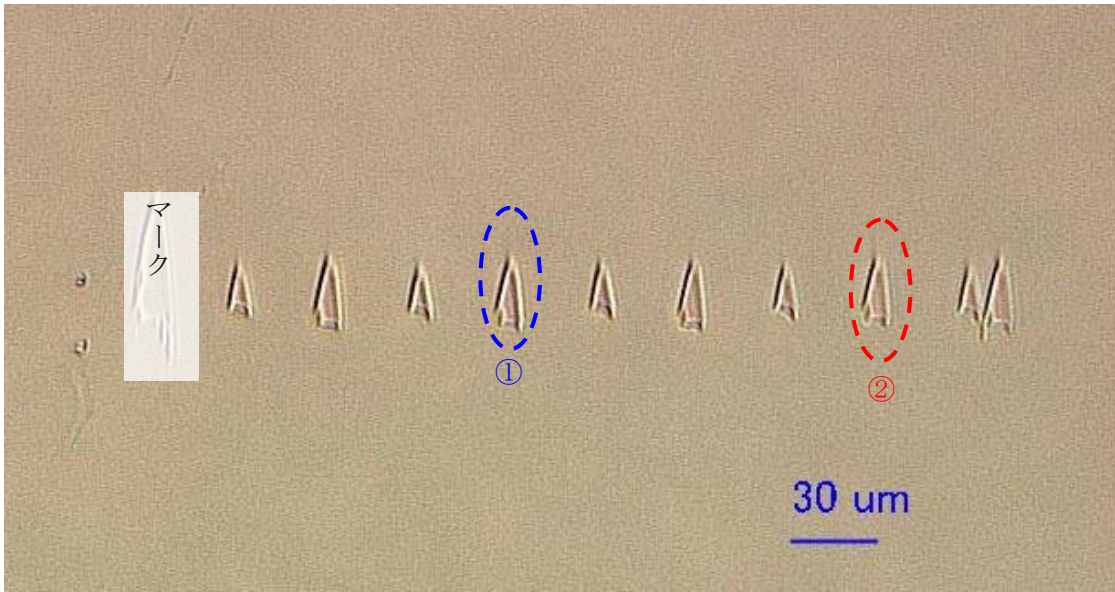


図 GF25 測定場所①と②の光学顕微鏡。

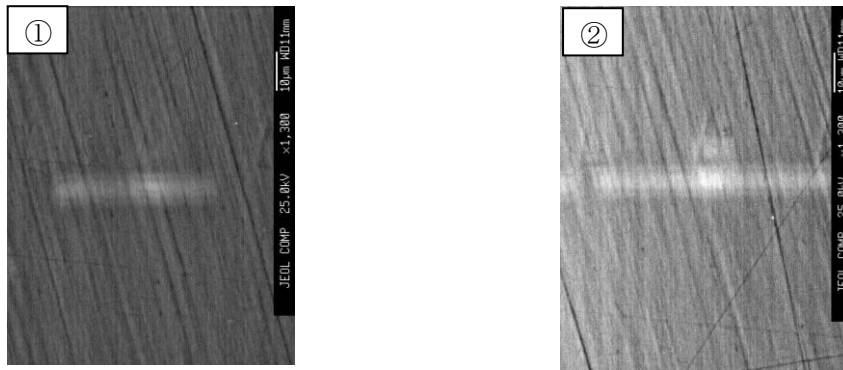


図 GF26 各ポイント①、②の異質相部とその周辺の濃度分析後のSEM反射電子像(組成像)。

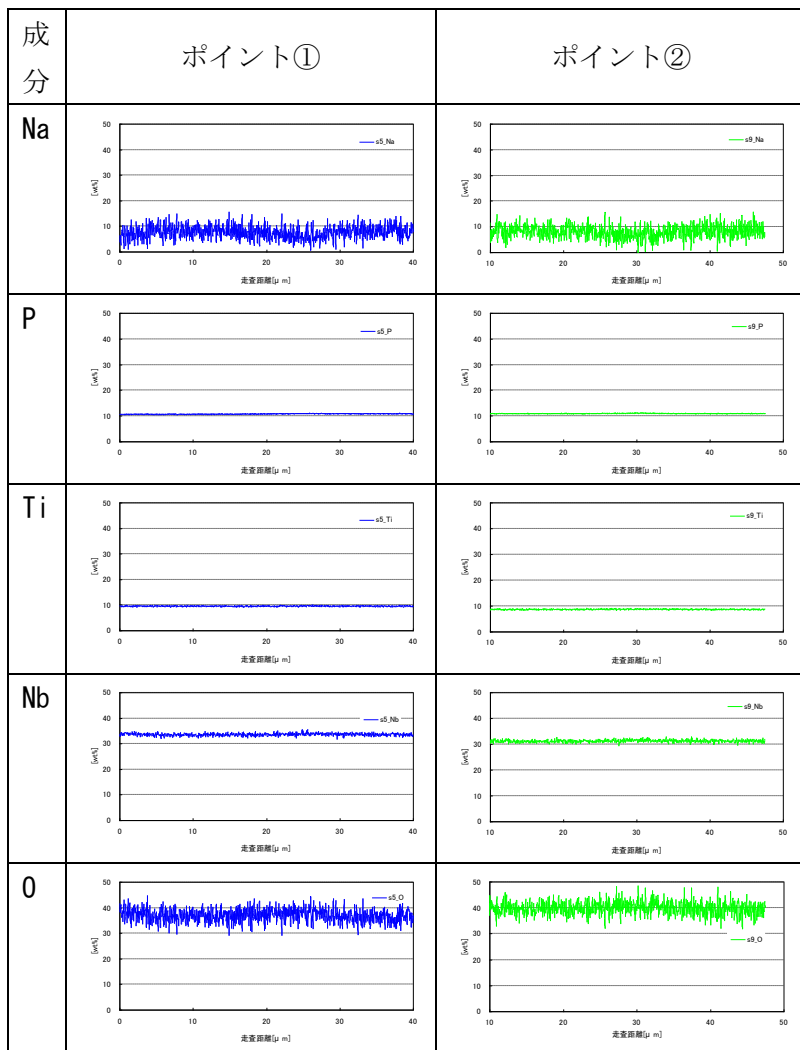


図 GF27 異質相①と②における各元素成分の濃度プロファイル。(縦軸は wt% 表示)

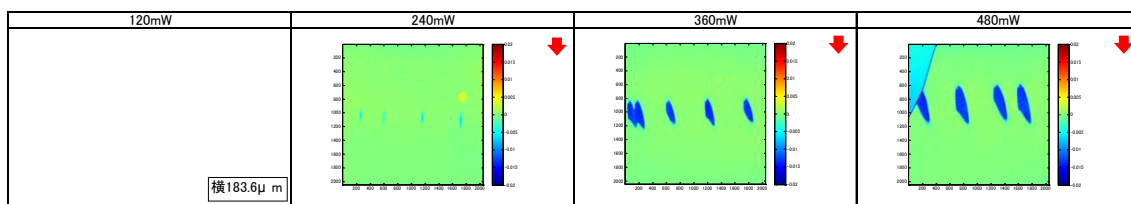


図 GF28

Δn 測定結果(ガラス B, カメラ視野サイズ変更あり。横 183.6 μ m)

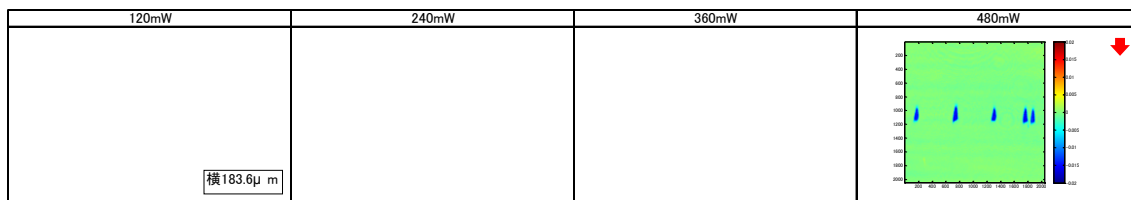


図 GF29 Δn 測定結果(ガラス C, カメラ視野サイズ変更あり。横 183.6 μ m)

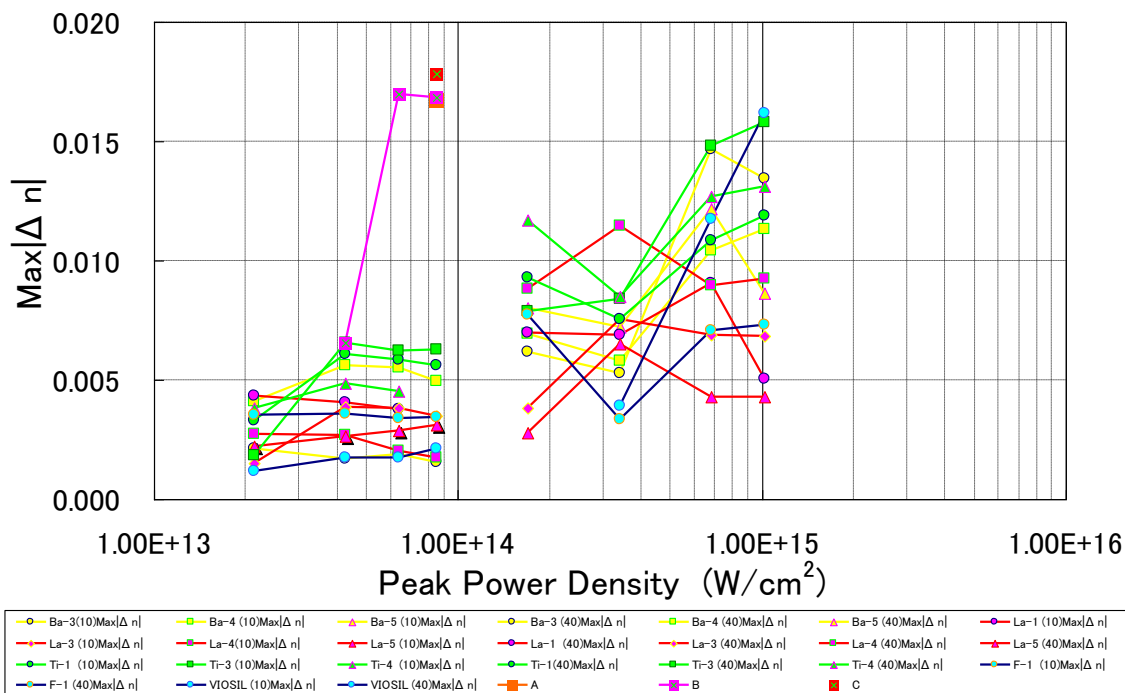


図 GF30 フェムト秒レーザー照射により形成されたライン状異質相 $\text{Max}|\Delta n|$ のピークパワー密度に対するプロット。 $\text{Max}|\Delta n|$ は Δn の最大値（プラス側）／最小値（マイナス側）の絶対値。

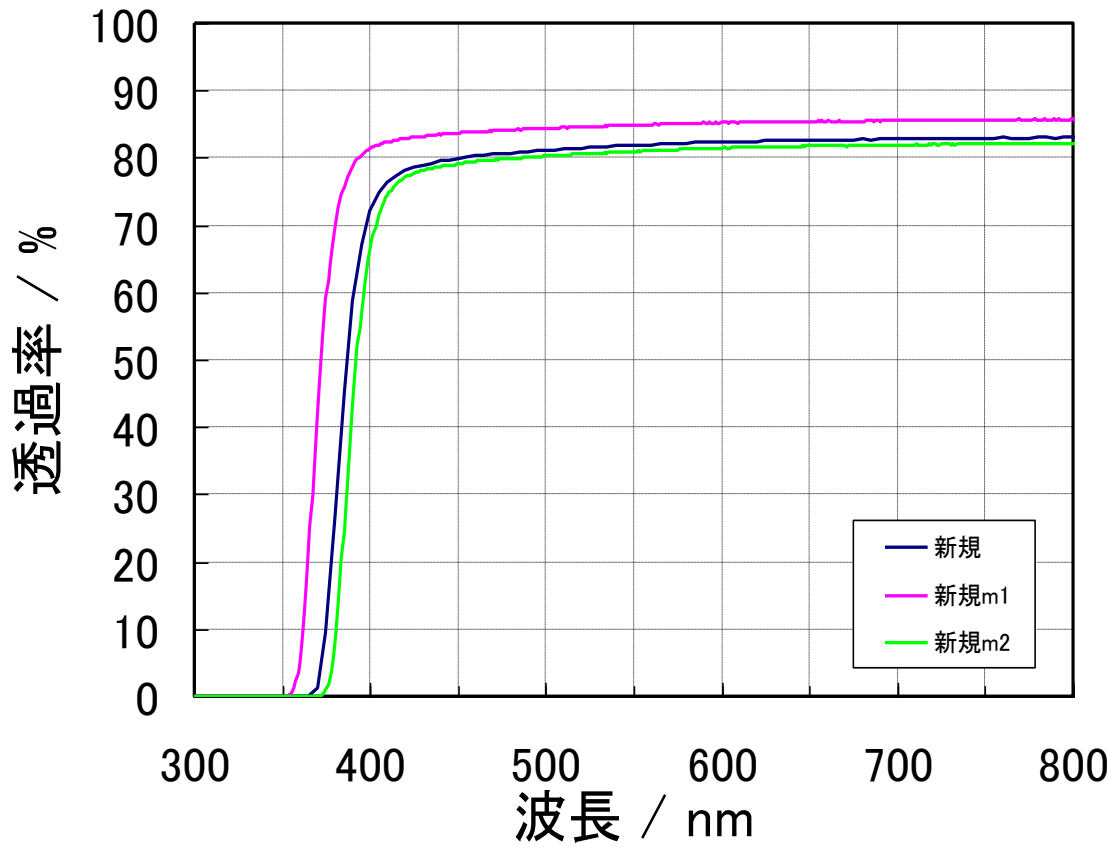


図 GF31 透過率曲線(ガラス A、B、C、反射を含む)

参考文献

- G1) Yasuhiko Shimotsuma, Kazuyuki Hirao, Jianrong Qiu and Kiyotaka Miura, "Nanofabrication in transparent materials with a femtosecond pulse laser," *Optics Letters*, Vol. 21, Issue 21, (1996)pp.1729-1731.
- G2) K. Miura, Jianrong Qiu, H. Inouye, and T. Mitsuyu, K. Hirao, "Photowritten optical waveguides in various glasses with ultrashort pulse laser," *Appl. Phys. Lett.* 71, 3329 (1997); DOI:10.1063/1.120327.
- G3) Kazuhiro Yamada, Wataru Watanabe, Yudong Li, Kazuyoshi Itoh, and Junji Nishii, "Multilevel phase-type diffractive lenses in silica glass induced by filamentation of femtosecond laser pulses," *Optics Letters*, Vol. 29, Issue 16, (2004)pp. 1846-1848.
- G4) H. B. Sun, Y. Xu, S. Matsuo, H. Misawa, "Microfabrication and Characteristics of Two-Dimensional Photonic Crystal Structures in Vitreous Silica", *OPTICAL REVIEW*, Vol. 6, No. 5 (1999) pp.396-398.
- G5) James W. Chan, Thomas R. Huser, Subhash H. Risbud, Joseph S. Hayden, Denise M. Krol, "Waveguide fabrication in phosphate glasses using femtosecond laser pulses," *Applied Physics Letters*, Volume 82, Issue 15, (2003)pp.2371-2373.
- G6) J. Siegel, J. M. Fernández-Navarro, A. García-Navarro, V. Diez-Blanco, O. Sanz, and J. Solis, F. Vega and J Armengol, "Waveguide structures in heavy metal oxide glass written with femtosecond laser pulses above the critical self-focusing threshold," *Appl. Phys. Lett.* 86, (2005) 121109.
- G7) N. D. Psaila, R. R. Thomson, H. T. Bookey, A. K. Kar, N. Chiodo, R. Osellame, G. Cerullo, G. Brown, A. Jha, and S. Shen, "Femtosecond laser inscription of optical waveguides in Bismuth ion doped glass," *Optics Express*, Vol. 14, Issue 22, (2006) pp.10452-10459.
- G8) V. R. Bhardwaj, E. Simova, P. B. Corkum, D. M. Rayner, C. Hanatvsky, R. S. Taylor, "Femtosecond laser-induced refractive index modification in multicomponent glasses," *J. Appl. Phys.* **97**, 083102 (2005); DOI:10.106
- G9) R. Osellame, N. Chiodo, V. Maselli, A. Yin, M. Zavelani-Rossi, G. Cerullo, P. Laporta, L. Aiello, S. De Nicola, P. Ferraro, A. Finizio, and G. Pierattini, "Optical property of waveguides written by a 26 MHz stretched cavity Ti:sapphire femtosecond oscillator," *Opt. Express*, 13, Issue 2, (2005)pp. 612-620.
- G10) Masaaki Sakakura and Masahide Terazima, "Initial temporal and spatial changes of the refractive index induced by focused femtosecond pulsed laser irradiation inside a glass," *Phys. Rev.*, B 71, (2005)24113-
- G11) S. A. Self, *Focusing of Spherical Gaussian Beams*, *Appl. Opt.* 22, no. 5(1983)658.
- G12) 鈴木賢哉, 那須悠介, Vikas Sharma, 池田貴裕, James G. Fujimoto, Erich P. Ippen, Michael S. Feld, 「フェムト秒レーザによる導波路描画技術を用いた[3x3]光方向性結合器の作製と評価」, *The 16th Meeting on Glasses for Photonics 2006*.
- G13) 浜松ホトニクス株式会社HP ;
(http://jp.hamamatsu.com/rd/publication/nature/na_0611.htm)

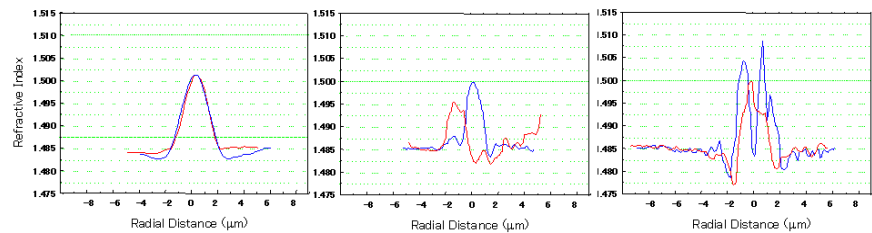
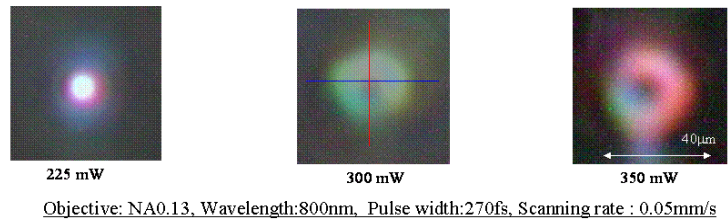
- G14) 池田貴裕, 「フィードバック系及びコモンパス光学系により安定化された定量位相顕微鏡,
Proceedings of 39th Meeting on Lightwave Sensing Technology, June. 2007.
- G16) T. Hashimoto, S. Juodkazis, H. Misawa, Void recording in silica, Appl. Phys. A83, 2
(2006)337-340.
- G17) T. Hashimoto, S. Juodkazis, H. Misawa, Void formation in glasses, New J. Phys. 9
(2007)253.
- G18) S. Kanehira, K. Miura, K. Hirao, Ion exchange in glass using femtosecond laser irradiation,
Appl. Phys. Lett., Vol.93, Issue 2, 023112 (2008).
- G19) ガラス工学ハンドブック, 朝倉書店発行, p130

3) 三次元光回路導波路デバイス用ガラス材料技術

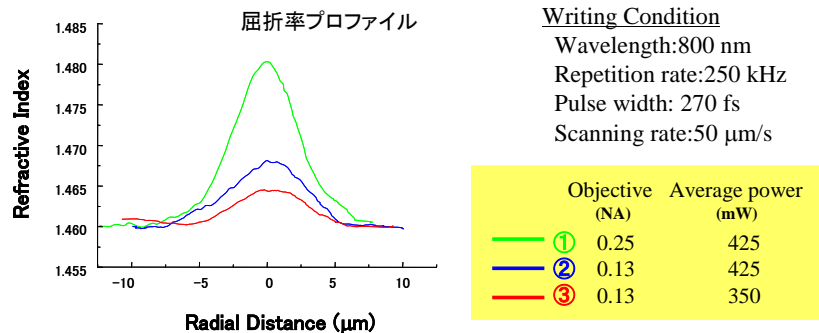
a) 光導波路形成用ガラス材料の探索

逐次描画法（従来法）で各種ガラスに直線導波路を形成し、中間目標である伝送損失：0.1 dB/cmの光導波路描画が可能なガラス材料を選定した。光導波構造を形成するためにはレーザー照射領域の屈折率を高くする必要があるため、構造破壊（空洞化、クラック発生、粗密化）を起こすことなく高屈折率化が可能な材料を調べた。その結果、これまでに検討した範囲では合成石英ガラスとホウケイ酸塩ガラスにおいて比較的良好な導波構造が形成可能であることを確認した。図Ⅲ①(3)-1は、レーザー照射パワーを変化させてホウケイ酸塩ガラス内部に描画した光導波路の屈折率分布と出射光パターンを示しており、

225 mW 照射において構造破壊を誘起することなく高屈折率化（中心部において+0.02程度）が実現できている。コア径や比屈折率差は、描画対物レンズ、平均出力、パルス幅、繰り返し周波数や描画速度等の各種描画条件を変化させることで調整することができる。図Ⅲ①(3)-2 に対物レンズと平均出力を変化させて得られた合成石英ガラスに描画した導波路の屈折率分布、及び伝搬モード（計算値）を示す。描画する対物レンズの開口数や平均出力により、得られる導波路の比屈折率差やコア径が変化し、それに伴い伝搬モードも変化していることがわかる。図中③に示すように、合成石英ガラスでは通信帯域においてシングルモードの光導波路を描画することも可能である。図Ⅲ



図Ⅲ①(3)-1 レーザー照射パワーを変化させてホウケイ酸塩ガラス内部に描画した光導波路の屈折率分布と出射光パターン



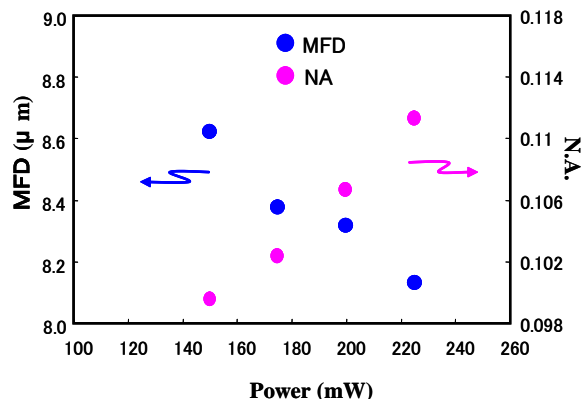
	Refractive index reference[%]	Change distance[μm]	Calculated guide mode[1.3μm]	Calculated guide mode[1.55μm]
①	1.32	20	LP01, LP02, LP11	LP01, LP11
②	0.53	18	LP01, LP11	LP01, LP11
③	0.27	11	LP01	LP01

図Ⅲ①(3)-2 対物レンズと平均出力を変化させて得られた合成石英ガラス導波路の屈折率分布、及び伝搬モード（計算値）

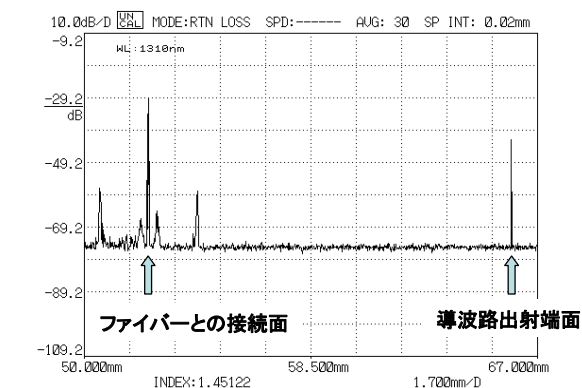
①(3)-3 は、描画導波路におけるモードフィールド径（MFD）および開口数（NA）のレーザー出力依存性を調べた結果である。レーザー出力が大きくなるに従い、屈折率変化領域も大きくなるが、その変化量よりも高屈折率化の効果が大きいことから、結果として、描画エネルギーの増大は、NA を大きくし MFD を小さくする。以上の結果は、レーザー照射条件によりある程度描画導波路の特性を調節することができることを意味するが、得られる導波路の伝搬損失もレーザー照射条件に大きく依存し、実際には損失との兼ね合いで描画条件の最適化を行う必要がある。

描画導波路における大きな損失要因には構造不整による散乱とレーザー照射により誘起される欠陥吸収とが考えられる。図Ⅲ①(3)-4 は合成石英ガラスに描画した光導波路の散乱をリフレクトメーターにより観測した結果の一例で、散乱因子となるような輝点が存在していない導波路が形成されていることが確認できる。欠陥による吸収も光通信帯域（1.3、1.55 ミクロン）への影響はないことも確認した。結果として、合成石英ガラスおよび一部のホウケイ酸塩ガラスにおいて伝送損失：

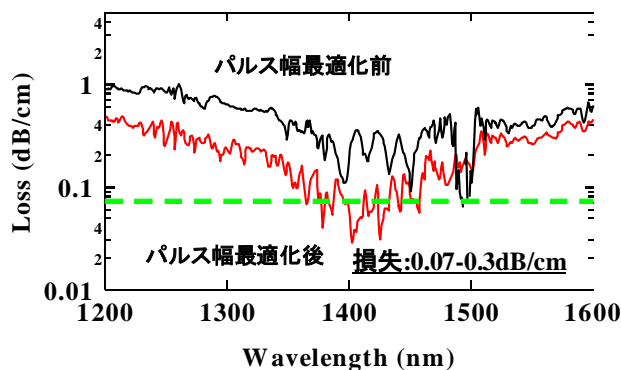
0.1 dB/cm のシングルモード光導波路が形成可能であることが確認でき（図Ⅲ①(3)-5 参照）、中間目標を達成することができた。また、パルス照射遅延システムを構築し、逐次描画法と一括描画法とにおける損失への影響の違いを調べた結果、両者では熱拡散および熱蓄積に明確な差異が認められ、



図Ⅲ①(3)-3 モードフィールド径（MFD）および開口数（NA）のレーザー出力依存性



図Ⅲ①(3)-4 リフレクトメーターによる合成石英ガラスに描画した光導波路の散乱を測定



図Ⅲ①(3)-5 パルス幅の最適化により得られた合成石英ガラス描画光導波路の損失スペクトル

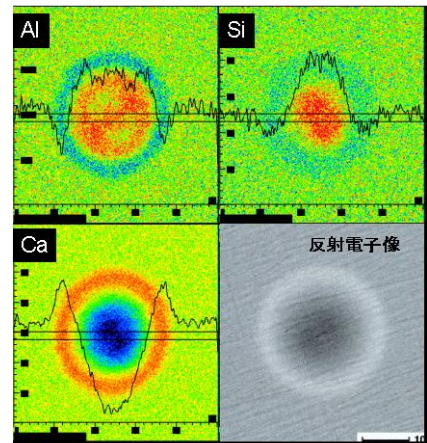
その結果生じる屈折率変化領域の形状やサイズの乱れを制御することが、一括描画における直線導波路の損失低減に重要であることを明らかにした。

b) 新しい高屈折率化現象とガラス材料開発

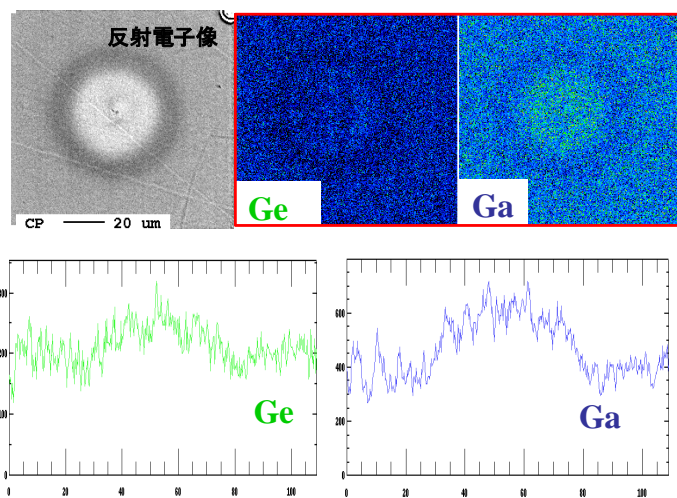
フェムト秒レーザーによる従来の異質相形成による屈折率変化は、①(1)で詳述したようにガラスの密度変化に起因している。従って、ガラス構造を破壊することなく高屈折率化させようとした場合、その変化量は 0.02~0.03 程度が既存ガラスでは限界と言える。そこで、密度変化以外の現象を利用した高屈折率化を試みた。その結果、圧力波によるイオン交換（移動）現象により高屈折率化が実現できるガラス材料を見出した。加えて、このイオン移動現象を利用することで、Si ナノ微粒子が析出可能なガラス材料の開発にも成功した。Si の屈折率は 3.4 程度であり一般的なガラスが 1.5 程度であるのに対して2倍以上の高屈折率を有する。また、Si は光通信帯域に吸収が無く、ナノ微粒子の状態であれば散乱による損失への影響を無視することができることから、ガラス内部に局所的に Si ナノ微粒子を析出させることで、析出領域の巨視的な屈折率を周囲に比べ高くすることが可能である。

b-1 イオン移動による元素分布形成を利用した高屈折率化

多成分からなるガラス材料の内部にフェムト秒レーザーを集光照射し、圧力波の伝搬に起因する材料構成元素の拡散（移動）速度の差を利用することで、均質な材料内部において元素分布が形成される¹⁾。図Ⅲ①(3)-6 は、Si-Ca-Al-O ガラス内部にフェムト秒レーザー（パルスエネルギー：2 μ J，繰り返し周波数：250 kHz）を1秒間照射した後、レーザー集光点近傍が表面となるように研磨したサンプルの反射電子像とその領域におけるガラス構成元素の面マッピングの結果を示す。この結果から、レーザー集光点近傍はその中心領域に Si と Al が集まり、Ca が同心円状に周囲に拡散していることが確認できる。圧力波が中心から周囲に向かって伝搬する過程において、Ca の拡散係数が Si や Al に比べより大きい結果として、このような元素分布が形成されたものと考えられる。しかしながら、このガラスにおいては Si 元素濃度が中心において高くなるためレーザー照射による照射領域の高屈折率化は望めない。そこで、網目形成酸化物が異なる様々な組成のガラスについて元素移動を系統的に調査することで、レーザー照射領域近傍にガラスを高屈折率化させる元素を集めることができるリン酸塩系ガラスガラスを見出した。図Ⅲ①(3)-7 は、図Ⅲ①(3)-5 と同様な条件で、レーザー照射および観測した元素分布である。分布の様子（元素の配置や分布幅等）は、材料を構成している元素の組み合わせにより変化し、このケースでは、圧力波が中心から周囲に向かって伝搬する過程に



図Ⅲ①(3)-6 Si-Ca-Al-O ガラスへのレーザー集光照射による元素分布（EPMA）



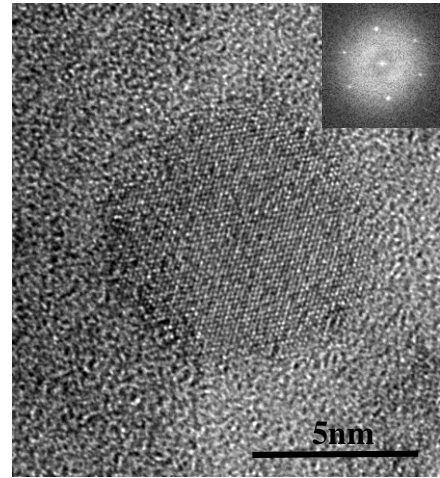
図Ⅲ①(3)-7 P-Ca-Ga-O ガラスへのレーザー集光照射による元素分布（EPMA）

において、Ca の拡散係数が Ga より大きい結果として、Ga 元素が中心に集まり Ca がその周囲に移動したと考えられる。反射電子像の比較からも明らかのように、リン酸塩系では中心近傍により原子量が大きい元素 (Ge や Ga) が集まっており中心領域が高屈折率化していることが予想される (元素の移動量より計算した屈折率変化量 : +0.1)。屈折率差はガラス構成元素やレーザー照射条件を最適化することでさらに大きくすることが可能である。

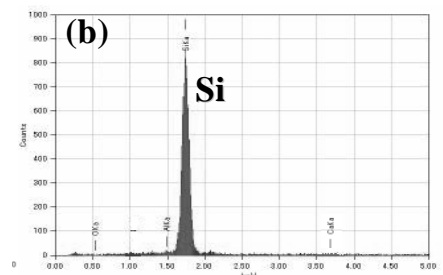
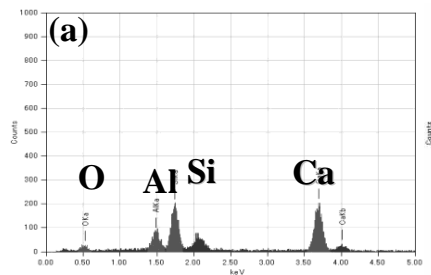
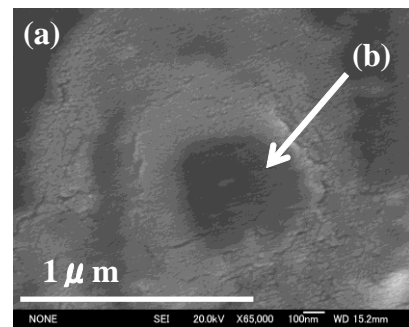
b-2 金属 Al 添加ガラスからの Si ナノ微粒子析出

SiO₂ガラスを Si に変化させる方法としては、電子ビーム、イオンビームやX線あるいはγ線といった高エネルギー源の利用が考えられるが、これらの高エネルギー源はいずれもガラスを透過せず、従って Si 析出は材料表面に限られてしまう。また、フェムト秒レーザー加工ではガラス内部を加工することが可能であるが、SiO₄四面体を有している一般的な石英系ガラスにフェムト秒レーザーを集光照射しても、ガラス内部に Si を析出させることは困難である。仮に Si-O 結合をレーザーにより切断できたとしても空間的に閉ざされたガラス内部では、切断された大量の酸素イオンを補足する構造が無い。そこで、SiO₂系ガラスに出発原料として金属アルミニウムを添加したガラス材料 (無色透明) を開発し、このガラスにフェムト秒レーザーを集光照射することで、Si ナノ微粒子をガラス内部に局所選択的に析出させることができた¹⁻³⁾。図Ⅲ①(3)-8 は金属 Al 添加シリケートガラス材料内部に析出させた Si ナノ粒子のTEM像である。この Si ナノ粒子はレーザーによる Si の移動 (図Ⅲ①(3)-5 参照) とともにレーザーにより Si-O 結合が切断され、O が Al に補足されることで Si 同士のクラスター化が促進された結果と考えられるが、イオン移動と同様にそのメカニズムの詳細は明らかではなく今後の課題である。また、半導体ナノ粒子は量子サイズ効果により粒径を制御することで可視域において発光することが知られており、ガラス材料の優れた成形性と組み合わせることで新しい形態の発光素子が開発できる可能性も期待できる。

更に、Si をガラス内部においてミクロンオーダーのサイズにまで成長させることもできた。図Ⅲ①(3)-9 は、原料に金属アルミニウムを混合して作製したガラスにフェムト秒レーザーを集光照射し、イオン拡散により Si と Al を集光点中心近傍に集めると同時に、フェムト秒レーザーをトリガーとしたテルミット反応をガラス中で起こさせることで Si を析出させた例である。図Ⅲ①(3)-10 も同様な Si

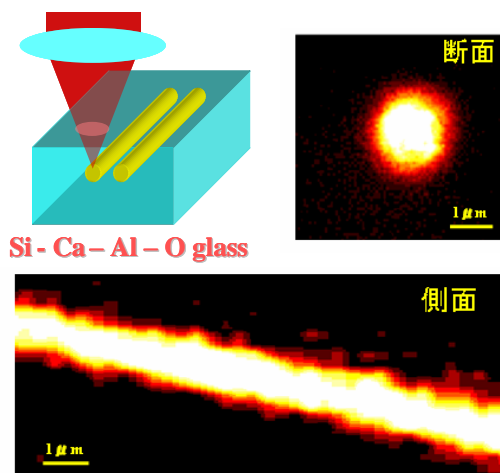


図Ⅲ①(3)-8 Si-Al-Ca-O 材料内部



図Ⅲ①(3)-9 Si析出領域の反射電子像とEPMAによるレーザー未照射領域 (a) および照射領域 (b) の元素分析結果

析出例であるが、こちらはレーザー集光点をラインスキャンしたサンプルを共焦点顕微ラマン分光法により観測した結果で、Si がライン状に析出していることがわかる。Si は酸素に次いで地球上に多い元素であり、最もポピュラーな半導体材料であるとともに、前述したように、Si は石英ガラスのような氧化物ガラスに比べ高い屈折率を有していると同時に光通信帯域の波長を透過する。この特性を利用すれば、透明ガラス内部へ Si フォトニック結晶や Si 細線導波路への応用が期待できる。

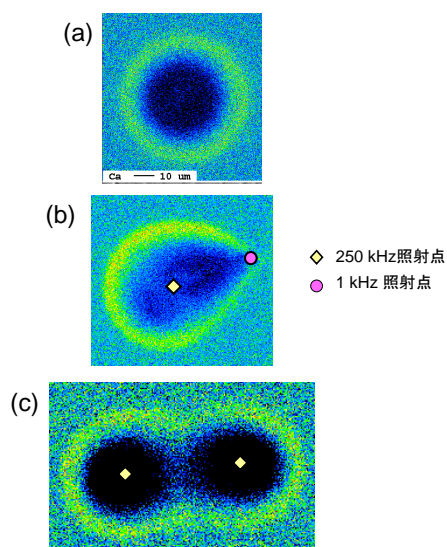


図Ⅲ①(3)-10 共焦点顕微ラマン分光により面観察した Si 析出ライン

c) 元素分布の形状制御

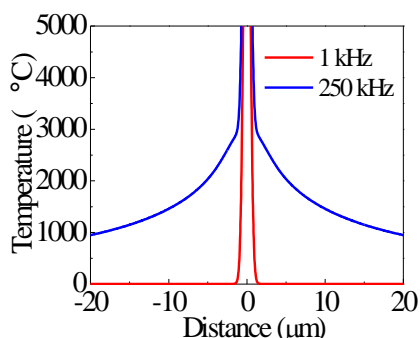
b) b-1 で述べたように、250 kHz レーザーを 1 点で集光照射した場合、同心円状の元素分布が形成される¹⁶⁾。一方、低繰り返し 1 kHz レーザーをガラス内部に照射しても、構造変化領域が非常に小さく、またクラックも入りやすいため、高繰り返しの場合のような元素分布の形成は観察されていない。しかしながら、250 kHz レーザーと 1 kHz レーザーを同時照射することによって、元素分布の形状が大きく変化することを確認した(図Ⅲ

①(3)-10 参照)。図Ⅲ①(3)-10 (b) から、250 kHz レーザー照射点で形成された同心円状の分布が 1 kHz レーザー照射点に向かって鋭く収束していることがわかる。同じ 2 点照射でも、250 kHz のみの場合とは大きく異なっている(図Ⅲ①(3)-10 (c))。このような変化には、レーザー照射時の温度分布が大きく影響し



図Ⅲ①(3)-10 様々な照射条件での Ca の元素分布

- (a) 250 kHz レーザー照射、
- (b) 250 kHz と 1 kHz レーザーの 2 点同時

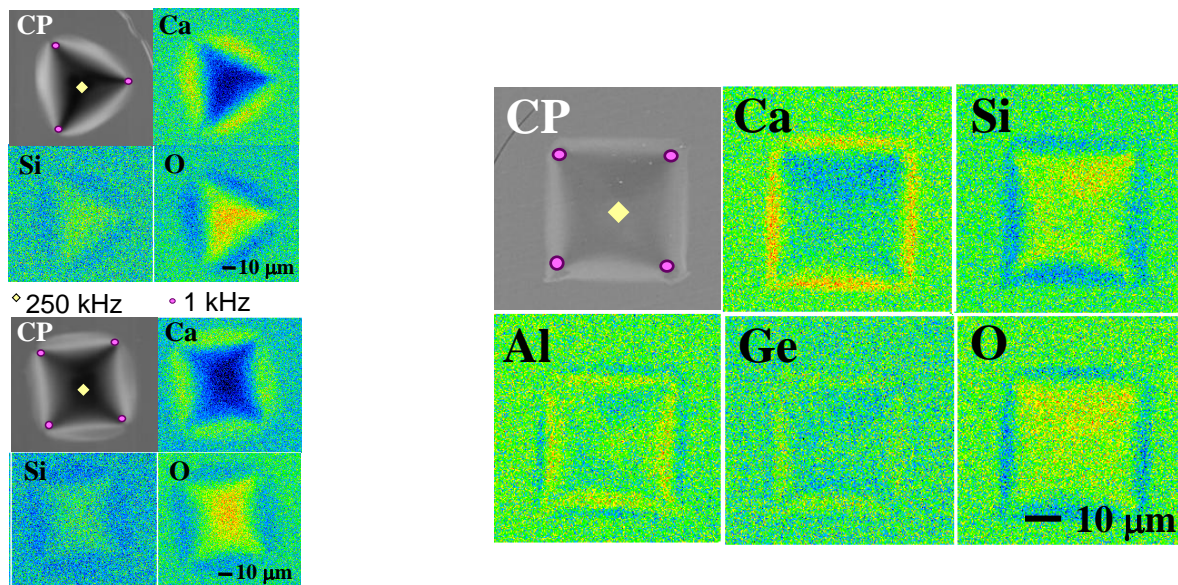


図Ⅲ①(3)-11 1 kHz と 250 kHz とのレーザー照射によって形成させる温度勾配の比較

ていると考えられる。図Ⅲ①(3)-11 に、1 kHz と 250 kHz とのレーザー照射によって形成させる温度勾配の比較を示す。この図から 1 kHz の繰り返し照射の方が急峻な温度勾配が形成されることを確認することができ、250 kHz レーザー照射点付

近に 1 kHz レーザーを照射することによって温度分布が変化し、元素が拡散できる領域が広がった結果、1 kHz 照射点周辺で鋭いエッジを持つ元素分布が形成されたと考えられる。以上の結果は、250 kHz と 1 kHz レーザーの同時多点照射によって、元素分布形状が制御可能であることを示唆する。そこで、LCOS-SLM を用いた多点同時照射による元素分布形状の制御を試みた。

図Ⅲ①(3)-12, 13 は、LCOS-SLM を用いて、250 kHz レーザー照射点の周囲に 3 点、4 点に分割した 1 kHz レーザーを照射した場合に得られた元素分布の結果を示す。シャープな三角形、四角形の形状を持つ元素分布が形成可能であることが確認できる。



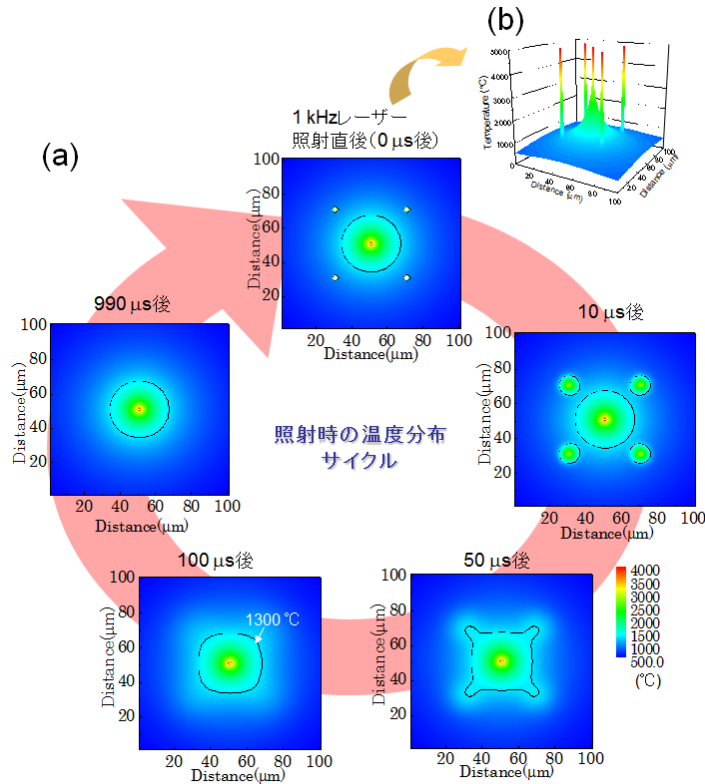
図Ⅲ①(3)-12 1 kHz と 250 kHz レーザーの多点同時照射による元素分布形状制御(アルカリシリケートガラス)

図Ⅲ①(3)-13 1 kHz と 250 kHz レーザーの多点同時照射による元素分布形状制御 (37.5SiO₂-18.75GeO₂-33.75CaCO₃-10Al ガラス)

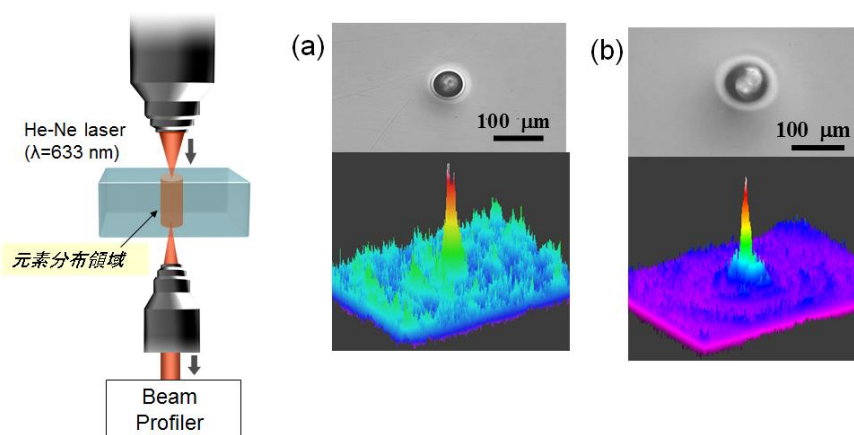
図Ⅲ①(3)-14 は、図Ⅲ①(3)-13 の元素分布を形成した照射条件での温度分布サイクルの計算結果を示す。250 kHz に比べて 1 kHz の照射点で非常に鋭い温度分布が形成されていることが分かる。また、1 kHz レーザー照射によって生じる高温領域が、照射後約 100 us 間で広がっていき、四角い温度分布を経て変形していくことも確認できる。四角形の元素分布形状はこの温度分布を反映したものであり、1 kHz レーザーが 1 パルス打ち込まれる毎にこのような温度分布が繰り返されることで、元素分布形状が特徴的な形状へと変化する。以上、LCOS-SLM を用いた多点同時照射により、元素分布形状の制御に成功した。

光学特性に大きく影響を与える元素を中心に集めることで局所的に光学特性が異なる領域を形成することができ、例えば基板内部へのマイクロレンズアレイや光導波路アレイが形成できる可能性がある。実際に、元素分布形成を利用して光導波路構造を形成し、光伝搬が可能であることも確認している(図Ⅲ①(3)-15)。

さらに、ガラス材料は構成元素を選択することで紫外から10ミクロン以上の赤外領域にいたる幅広い波長領域で優れた透過特性を有する材料が種々存在し、センサーや通信分野において多様な波長域で利用可能な光学素子の開発が期待できる。



図III①(3)-14 250 kHz レーザー1点と1 kHz レーザー4点の同時照射時の温度分布サイクル



図III①(3)-15 コア領域の光学顕微鏡像と光導波路からの出射光強度分布

(a) $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-K}_2\text{O}$ ガラス

(b) $\text{B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-K}_2\text{O}$ ガラス

参考文献

- 1) K. Miura, Y. Shimotsuma, M. Sakakura, S. Kanehira, M. Hamabe and K. Hirao, Proc. SPIE-The International Society for Optical Engineering 6413, 64130K-1-13 (2006).
- 2) M. Hamabe, K. Miura, Y. Shimotsuma, M. Sakakura, S. Kanehira, M. Nishi, K. Hira, Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed., Vol. 22 (2007), pp. 5-8
- 3) K. Miura, Y. Shimotsuma, M. Sakakura, S. Kanehira, M. Hamabe and K. Hirao, Applied Physics A, Vol. 93 (2008) 183-188
- 4) S. Kanehira, K. Miura, and K. Hirao, Appl. Phys. Lett., **93**, 023112-1 (2008)
- 5) Y. Liu, M. Shimizu, X. Wang, B. Zhu, M. Sakakura, Y. Shimotsuma, J. Qiu, K. Miura, and K. Hirao, Chemical Physics Letters, Vol. 477 (2009) 122-125.