



Title	溶液対流制御によるSrB4O7結晶育成とその光学特性評価
Author(s)	田中, 康教
Citation	大阪大学, 2022, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/89622
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (田 中 康 教)

論文題名

溶液対流制御によるSrB₄O₇結晶育成とその光学特性評価

論文内容の要旨

現本論では、ハイパワー深紫外レーザー用の光学硝材への応用に向けて、低欠陥・大型SrB₄O₇ (SB0) 結晶育成技術の開発、及びその光学特性評価に取り組んだ。第1章は序論であり、省エネルギー化社会の実現に向けてワイドギャップ半導体やガラス基板に対するレーザー加工が注目を集めていることについて述べた。より高品位な加工が行える深紫外レーザー加工機の普及に向けて高レーザー損傷耐性を有する光学硝材 (ウィンドウ等) の開発が必要であることに言及した。既存材料に代わる新たな光学硝材としてホウ酸系光学材料の1つであるSB0結晶に着眼した経緯について述べるとともに、本論における取り組みと研究目的について説明した。第2章では、SB0結晶の結晶構造や基本的な特性について説明した。SB0結晶に関する過去の研究、及びその応用例について紹介し、SB0結晶が優れた紫外光透過性、化学的安定性、機械的強度を有するといった光学硝材として有望な材料であることを述べた。第3章においては、マクロな欠陥を含まないSB0単結晶の取得を目的として、Kyropoulos法による結晶育成に取り組んだ。SB0結晶においては成長速度2 mm/day以下でマクロな欠陥を含まない透明結晶が得られる傾向が確認されたが、2 mm/day以下という低速成長の実現に向けては低過冷却環境下 (結晶融点付近) での育成が必要となり、種子結晶の融解が問題となっていた。本研究室独自の種子結晶局所冷却技術 (シードクーリング技術) を導入した結果、結晶内部にマクロな欠陥を含まない高品質SB0単結晶が得られることを確認した。第4章では実際に得られたSB0単結晶の光学特性評価を行い、過去に報告のあったSB0結晶や光学硝材として広く使用されている既存材料 (石英ガラス、フッ化カルシウム結晶) との比較を行った。深紫外-真空紫外領域における透過スペクトルを測定した結果、吸収端波長130 nm、深紫外領域において大きな吸収ディップのない優れた透過性を有することを明らかにした。大阪工業大学レーザー研究室との共同研究の下、266 nm深紫外レーザーに対する表面レーザー損傷閾値を測定したところ、本研究で得られたSB0結晶が既存の光学硝材である石英ガラスと比較して3.4倍 (4.8 J/cm²)、フッ化カルシウム結晶と比較して1.4倍 (11.4 J/cm²) という優れた損傷閾値 (16.4 J/cm²) を示した。また、さらなる表面レーザー損傷閾値の向上に向けて、大阪大学山内研究室との共同研究の下で触媒基準エッチング (CARE) 法をSB0結晶素子に適用したところ、通常の機械研磨表面と比較してダメージ層のない原子オーダーまで平坦化された表面が実現可能であることを確認した。CAREを適用したSB0素子に対して表面レーザー損傷閾値評価を実施した結果、24.1 J/cm²という値を示し、石英ガラスと比較して6.0倍 (4.0 J/cm²)、通常研磨SB0素子と比べても1.4倍 (17.3 J/cm²) まで損傷閾値が向上していることを実証した。第5章では、大口径ウィンドウの取得や素子取得率の向上に向けて300 gを超える大型SB0単結晶の育成に取り組んだ。従来と比べて大容量 (半径・高さ150 mm) の坩堝を用いて育成を試みたところ、育成後期での成長速度の加速が問題となった。原料溶液中の過冷却分布を均一にするために原料液中にツイン型攪拌翼を導入した結果、成長速度の安定制御を実現することで重量328.2 gという大型SB0単結晶 (30 (a) ×100 (b) ×32 (c) mm) の育成に成功した。また、従来条件では困難であったセルフフラックス組成原料からの結晶成長や、b軸方向への成長促進もツイン型攪拌翼の導入により実現可能であることを示した。第6章では本研究で得られた成果をまとめ、残課題と将来の展望について述べ、本論の結論とした。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (田 中 康 教)			
論文審査担当者	(職)	氏 名	
	主 査	教授	森勇介
	副 査	教授	片山竜二
	副 査	教授	吉村政志

論文審査の結果の要旨

本論文は、深紫外レーザー光学系に使用される光学硝材への実用性を検証するために低欠陥・大型 SrB_4O_7 (SB0) 結晶育成技術の開発およびその光学特性評価についての研究成果をまとめたもので、全 6 章で構成されている。第 1 章は序論であり、難加工材に対する微細加工のための深紫外レーザー加工機の必要性を述べるとともに、その実用化へ向けた課題を明確にし、本論文で取り組む内容およびその目的について述べている。第 2 章では、本論文の研究対象であるホウ酸系光学結晶 SB0 結晶の基本的な特性や先行研究で進められた応用研究についてまとめ、SB0 結晶が短波長の深紫外領域の光学硝材として有望な特性を有していることを論じている。第 3 章では、マクロ欠陥を含まない SB0 単結晶育成技術の確立に向け、Kyropoulos 法により取り組んだ結晶成長の成果をまとめている。先ず、高品質結晶の成長に不可欠となる単一相の SB0 育成原料を作製するため、独自に開発した加水混合法を合成工程に導入した焼結プロセスについて記述している。また、種子結晶の局所冷却技術（シードクーリング技術）を導入することで、マクロ欠陥が抑制できる低速成長を実現し、透明なバルク単結晶の作製に成功したことを述べている。第 4 章では、第 3 章で得られた SB0 単結晶の光学特性を評価した結果を述べている。真空紫外域の分光特性から、先行研究の結晶と比べて高い透過性を有し、深紫外領域に吸収を持たない高品質な結晶であることを明らかにしている。深紫外光パルスを用いた連続照射加速劣化試験の結果から、既存の光学材料である合成石英ガラス、非線形光学結晶 $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ と比べて高いレーザー損傷耐性を有することを確かめている。また、深紫外光パルスに対する表面レーザー損傷閾値を初めて測定し、合成石英ガラスの 3.3 倍、フッ化カルシウム結晶の 1.5 倍と高い損傷耐性を有することを明らかにしている。さらに、触媒基準エッチングを SB0 に適用することで、原子レベルの平坦面が創製できることを実証し、その表面レーザー損傷閾値が通常の光学研磨面と比べて 1.4 倍向上することを述べている。第 5 章では SB0 結晶の大型化を目指し、大容量坩堝と独自開発した攪拌翼を組み合わせた結晶成長の取り組みが述べられている。結晶が安定成長するための対流条件を模擬検証した上で大型結晶の作製に取り組み、結晶重量が 300g を超える世界最大の SB0 単結晶の育成に成功したことが述べられている。第 6 章では、本論文を通して得られた成果を総括し、結論及び今後の展望を述べている。

以上のように、本論文は深紫外レーザー加工機が本格的に産業展開される上で不可欠な高レーザー損傷耐久性硝材の開発を目的に、新しい候補として SB0 結晶に着目し、その結晶成長技術の開発と光学評価を検証した研究成果をまとめた内容となっている。バルク結晶の成長条件、様々な結晶欠陥の形成機構を検証した上で、マクロな欠陥を含まないバルク単結晶の成長条件を初めて明らかにしている。また、紫外域での分光特性、レーザー損傷耐性などを評価し、SB0 が既存の光学材料と比べて有望な特性を有していることを示している。さらに、実用化を目指した大型結晶の作製に取り組み、独自開発した攪拌翼を導入することで結晶重量が 300g を超える世界最大の単結晶成長に成功した成果をまとめている。本論文は深紫外レーザー加工のボトルネックの 1 つと言われている光学硝材について、新しい候補材料の結晶作製から光学特性までを検証した学術的に新規性、革新性の高い内容となっているため、博士論文として価値あるものと認める。