

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

学位論文題目	マイクロ引き下げ法を用いた透明 SrB ₄ O ₇ 結晶ファイバーの育成と評価に関する研究
氏 名	町田 貴明
<p>本論文は、マイクロ引き下げ (micro-pulling-down: μ-PD) 法を用いた透明 SrB₄O₇ (SB0) 結晶ファイバーの育成と評価に関する研究について述べたものである。</p> <p>近年、超微細加工技術として、半導体リソグラフィーやレーザーアブレーションなどの様々な用途に低コスト、高出力の紫外線 (UV) 光源が必要とされている。紫外光源として従来使用されてきたエキシマレーザーを代表とするガスレーザーに加えて、小型・高効率・低コスト・安全面の点から優れている全固体紫外レーザーが注目されている。全固体紫外レーザーは、YAG レーザー等の赤外固体レーザーと入射波長を半分にする波長変換結晶を複数個組み合わせ、紫外線を発生するレーザーである。紫外領域の波長変換結晶として様々なほう酸塩結晶が研究されており、その中でも SB0 は報告されている圧電結晶中で最短透過波長が 120 nm と最も短く、高い非線形光学係数や光損傷閾値をもち、また波長 250 nm の入射光を波長変換し、波長 125 nm の真空紫外光を発生させることも報告されている。さらに育成中に集片双晶が発生することも報告され、波長変換光強度が増幅できる疑似位相整合が可能であることが判った。これは集片双晶を持つ SB0 結晶を用いれば、真空紫外領域での高出力固体レーザーが作製出来ることを意味するので、集片双晶をもつ SB0 結晶の育成が注目を集めている。</p> <p>通常 SB0 結晶の育成は融液成長法である回転引き上げ (Czochralski: CZ) 法で育成されるが、透明 SB0 結晶の育成報告は少なく、ほとんどが白濁した SB0 結晶であった。また CZ 法での SB0 結晶の育成は、温度勾配を大きくできないので、引き上げ速度が 0.1 mm/hr 程度と大変遅く育成に長時間を要してしまう。一方 μ-PD 法は CZ 法と比べ、温度勾配を容易に大きく出来、育成速度を向上できる利点がある。さらに 1-2 mm ϕ 程度のファイバー状結晶ならば、波長変換結晶として十分使用可能である。そこでまず μ-PD 法で透明 SB0 結晶ファイバーの育成と評価を行い、次に集片双晶を有する SB0 結晶ファイバーの育成について検討した。</p> <p>第 1 章では、SB0 結晶に関する既往の研究や結晶ファイバー育成法についてまとめた。そして、未解決の問題点を挙げ、本研究の目的を明確化した。</p> <p>第 2 章では、SB0 結晶の一致熔融組成と固溶体幅を調べた。高品質な結晶を育成する上で、一致熔融組成を厳密に求めることが重要である。また光学結晶への応用上検討しなくてはならない結晶の固溶体幅の報告は無い。結果として SB0 結晶の一致融解組成は化学量論組成に等しく、またその固溶体幅は化学量論組成を中心に ± 0.1 mol% と狭いことを明らかにした。</p> <p>第 3 章では、マイクロ引き下げ法による透明 SB0 結晶ファイバーの育成条件を検討した。そこで育成条件である引き下げ速度と温度勾配の変化が、SB0 結晶ファイバーに及ぼす影響を調べた。小さい引き下げ速度で育成した場合、引き下げ速度 0.02 mm/min 以下で SB0 結晶ファイバーは透明であった。一方、大きい引き下げ速度で育成した場合、</p>	

SB0 結晶ファイバーは白濁していた。このことから透明結晶の育成には引き下げ速度依存性がある事が判った。また育成結晶の薄片の顕微鏡観察から、結晶の白濁は結晶中に取り込まれたポイドである事が判った。ポイドの取り込まれるメカニズムについて考察し、小さい引き下げ速度で成長させることは、透明 SB0 結晶ファイバーを得るために重要であることを明らかにした。次に温度勾配の変化が、SB0 結晶ファイバーに及ぼす影響を調べた。小さい温度勾配で育成した場合、SB0 結晶ファイバーは透明であった。一方、大きい温度勾配で育成した場合、SB0 結晶ファイバーはポイドが取り込みによって白濁していた。異なる温度勾配で育成した結晶ファイバーの外形・表面の顕微鏡観察により、低い温度勾配で SB0 結晶ファイバーを成長させることが、ストリーションとポイドのない高品質な SB0 結晶を得るために重要であることを明らかにした。さらに μ -PD 法により育成した SB0 結晶は、白金ノズル近傍の温度勾配を小さくし同時に引き下げ速度を小さくする (0.02 mm/min) ことで、径の安定した透明結晶ファイバーが育成できることを明らかにした。さらに引き下げ速度と温度勾配が SB0 結晶ファイバーの形状に及ぼす影響を調べた。 μ -PD 法により育成した SB0 結晶は、白金ノズル近傍の温度勾配を小さくし同時に引き下げ速度を小さくする (0.02 mm/min) ことで、径の安定した透明 SB0 結晶ファイバーが育成できる事を明らかにした。さらに引き下げ速度を小さくする事で結晶径が小さくなる事を、固液界面での熱収支の式から考察した。また μ -PD 法での結晶成長は、CZ 法よりも潜熱排除過程の影響を受けやすいと考えられる。これらの結果から、より小さい引き下げ速度、より小さい温度勾配でポイドの混入を抑制する事と安定した結晶径が、より高品質な SB0 結晶ファイバーを作製する上で重要であると見出した。

第 4 章では、 μ -PD 法を用いて一致溶融組成からずれた原料から、結晶ファイバーの育成を行った。そして育成結晶ファイバーでの他相の析出挙動から、 μ -PD 法での結晶成長メカニズムについて考察した。育成結晶ファイバーの表面には突起が観察され、突起の形成メカニズムを不純物による組成的過冷却を用いて考察した。よって μ -PD 法での結晶育成は、不純物の影響を受けやすい。また μ -PD 法での一致溶融組成からのずれによる結晶表面での結晶成長メカニズムのモデルを提唱した。

第 5 章では、集片双晶を内包する SB0 結晶ファイバーの育成のため、育成中に電場を印加し、育成 SB0 結晶ファイバーに及ぼす影響を調べた。融液から固液界面へ電場を印加しながら結晶を育成することで、育成結晶の外形や表面の成長縞に変化が起きた。また偏光顕微鏡で観察した結果、育成結晶中に双晶の可能性のある方位の違いが観察された。以上のことから、電場印加によって、 μ -PD 法で集片双晶を有する透明 SB0 結晶ファイバーの育成する事が可能であると考えられる。これは真空紫外光発生波長変換結晶等の光学材料として期待できる。

第 6 章は総括で、本研究で得られた結論を要約した。

(様式 17 号)

学位論文審査の結果及び最終試験の結果報告書

(博士後期課程博士用)

山口大学大学院創成科学研究科

報告番号	創科博甲 第 5 号	氏名	町田貴明
------	------------	----	------

最終試験担当者

主査	小松 隆一
審査委員	笠谷 和男
審査委員	中山 雅晴
審査委員	酒多 喜久
審査委員	麻川 明俊

【論文題目】

マイクロ引き下げ法を用いた透明 SrB₄O₇ 結晶ファイバーの育成と評価に関する研究
(Growth and characterization of transparent SrB₄O₇ crystal fibers by the micro-pulling down method)

【論文審査の結果及び最終試験の結果】

本論文は、マイクロ引き下げ (micro-pulling-down: μ -PD) 法を用いた透明 SrB₄O₇ (SBO) 結晶ファイバーの育成と評価に関する研究について述べたものである。

近年、超微細加工用光源として、全固体紫外レーザー及び真空紫外レーザーが注目されている。これらのレーザーでは入射波長を半分にする波長変換結晶が使用されている。SBO は圧電結晶中で最短透過波長が 120 nm と最も短く、高い非線形光学係数や光損傷閾値をもつことが報告されている。また育成した結晶には、しばしば集片双晶が発生することも報告され、波長変換光強度が増幅できる疑似位相整合が可能であることも判った。これは集片双晶を持つ SBO 結晶を育成出来れば、真空紫外領域での高出力固体レーザーが作製出来ることを意味するので、集片双晶をもつ SBO 結晶の育成が注目を集めている。

通常 SBO 結晶の育成は融液成長法である回転引き上げ (Czochralski: CZ) 法で育成されるが、透明 SBO 結晶の育成報告は少なく、ほとんどが白濁した SBO 結晶であった。また CZ 法での SBO 結晶の育成は、温度勾配を大きくできないので、引き上げ速度が 0.1 mm/hr 程度と大変遅く育成に長時間を要する。一方 μ -PD 法は CZ 法と比べ、温度勾配を容易に大きく出来、育成速度を向上できる利点がある。さらに 1-2 mm ϕ 程度のファイバー状結晶でも、波長変換結晶として使用可能である。そこで μ -PD 法で透明 SBO 結晶ファイバーの育成と評価を行い、次に集片双晶を有する SBO 結晶ファイバーの育成について検討した。

第 1 章では、SBO 結晶に関する既往の研究や結晶ファイバー育成法についてまとめた。そして、未解決の問題点を挙げ、本研究の目的を明確化した。

第 2 章では、SBO 結晶の一致溶解組成と固溶体幅を調べた。高品質な結晶を育成する上で、一致溶解組成と固溶体幅を厳密に求めることが重要である。その結果 SBO 結晶の一致融解組成は化学量論組成に等しく、またその固溶体幅は化学量論組成を中心に ± 0.1 mol% と狭いことを明らかにした。

第 3 章では、マイクロ引き下げ法による透明 SBO 結晶ファイバーの育成条件を検討した。そこで育成条件である引き下げ速度と温度勾配の変化が、SBO 結晶ファイバーに及ぼす影響を調べた。低い引き下げ速度で育成した場合、引き下げ速度 0.02 mm/min 以下で SBO 結晶ファイバーは透明であった。また低い温度勾配で育成した場合、SBO 結晶ファイバーは透明であった。一方、これら以外の条件では育成した SBO 結晶ファイバーは白濁していた。結晶の白濁は結晶中に取り込まれたボイドであり、そのボイドの取り込まれるメカニズムについて考察し、低い引き下げ速度で成長させることは、透明 SBO 結晶ファイバーを得

るために重要であることを明らかにした。また低い温度勾配で SBO 結晶ファイバーを成長させることが、ストリーションとボイドのない高品質な SBO 結晶を得るために重要であることも明らかにした。さらに μ -PD 法により育成した SBO 結晶は、白金ノズル近傍の温度勾配を低くし、同時に引き下げ速度を低くする (0.02 mm/min) ことで、径の安定した透明結晶ファイバーが育成できることを明らかにした。

第 4 章では、 μ -PD 法を用いて一致溶解組成からずれた原料から、結晶ファイバーの育成を行った。そして育成結晶ファイバーでの他相の析出挙動から、 μ -PD 法での結晶成長メカニズムについて考察した。育成結晶ファイバーの表面には突起が観察され、突起の形成メカニズムを不純物による組成的過冷却を用いて考察した。よって μ -PD 法での結晶育成は、不純物の影響を受けやすい。また μ -PD 法での一致溶解組成からのずれによる結晶表面での結晶成長メカニズムのモデルを提唱した。

第 5 章では、SBO 結晶の応用展開の一つとして集片双晶を内包する SBO 結晶ファイバーの育成のため、育成中に電場を印加し、育成 SBO 結晶ファイバーに及ぼす影響を調べた。融液から固液界面へ電場を印加しながら結晶を育成することで、育成結晶の外形や表面の成長縞に変化が起きた。また育成結晶中に双晶が並んで出現することも判った。電場印加によって μ -PD 法で集片双晶を有する透明 SBO 結晶ファイバーの育成に初めて成功した。紫外レーザーへの応用可能性を見出すことが出来た。

第 6 章は総括で、本研究で得られた結論をまとめた。

公聴会は約 25 名の出席があり、講演後の質問は、他相の量比の妥当性、不純物と過冷却との関係、何故縦方向に双晶が入るのか等であったが、いずれの質問に関しても発表者からおおむね的確な回答がなされた。以上により、本研究は独創性、信頼性、有効性、実用性ともに優れ、博士 (工学) の論文に十分値するものと判断した。

論文内容および審査会、公聴会での質問に対する応答などから、最終試験は合格とした。

尚、主要な関連論文の発表状況は下記のとおりである (関連論文 計 3 編)

関連論文

- Takaaki Machida, Sho Inaba, Maki Ueda, Harutoshi Asakawa and Ryuichi Komatsu, "Growth of transparent SrB₄O₇ crystal fiber by the μ -PD method", Transaction of the Materials Research Society of Japan, 42 (3), 65-68 (2017).
- Sho Inaba, Takaaki Machida, Harutoshi Asakawa and Ryuichi Komatsu, "Effects of temperature gradient on growth of SrB₄O₇ crystals by the micro-pulling-down method", Transaction of the Materials Research Society of Japan, 42 (5), 123-126 (2017).
- 町田貴明, 稲葉祥, 麻川明俊, 小松隆一, "マイクロ引き下げ法を用いた透明ファイバー状四ほう酸ストロンチウム結晶の育成", Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan, 25, 4-9 (2018).