

大阪大学大学院工学研究科電気工学専攻

電気材料・物性工学講座 電気物性工学領域 佐々木研究室



研究室紹介

佐々木 孝 友*

1. はじめに

本研究室では、新波長変換光学結晶、エネルギー変換材料、窒化物結晶や有機・バイオ結晶など、将来のエネルギー問題や高度情報化社会での技術革新の中核をなす新機能材料の開発を行っている。材料を実用化するためには、新材料の探索→高品質結晶化→デバイス化→応用という手順が必要であるが、基礎と実用化の両面から研究を行うことで、研究成果の社会への還元と幅広い視野を持つ研究者の養成を目指している。また、必要に応じて、他研究機関や企業との共同研究を積極的に推進している。具体的な研究テーマとして、(1)紫外光発生用・新波長変換結晶の創成、(2)医療・半導体産業用の紫外レーザー光源の実用化に関する研究、(3)有機・バイオエレクトロニクス結晶の開発、(4)短波長半導体レーザー用・GaNバルク結晶の新しい結晶育成方法の開発、(5)強い電子相関を利用した高効率エネルギー変換材料の開発、(6)融液の構造制御による完全結晶成長技術の研究開発、を行っており、森勇介助教授、吉村政志助手とともに取り組んでいる。

2. 研究活動の概要

紫外レーザー光は、波長が短く光子・エネルギーが大きいことから集光性や物質との反応性に優れており、機械材料・構造体等のマクロ加工、電子産業分野での機能性構造体のマイクロ加工、半導体リ

ソグラフィ用光源、物質表面改質、超微細加工、レーザーアニール、細胞加工などの医用、等多くの分野にその応用が期待されている。しかし、従来の紫外レーザー光源である稀ガスハライド系のエキシマレーザーは、レーザービーム品質が低い為、波長が短くても集光性が悪く、その上、低動作効率、短寿命、急速な特性劣下、高電圧動作、大装置サイズ等の多くの欠点を持っており、運転・メンテナンスに多くの労力と費用・時間を要するという問題がある。そこで、上記課題を解決する全固体化紫外レーザー光源を開発することが望まれている。固体レーザーから紫外光を得るためには、非線形光学結晶を用いた高調波発生が不可欠であるが、従来の非線形光学結晶は波長変換特性が優れておらず、紫外光発生効率が十分でなかったため、全固体紫外レーザー光源は実用レベルには達していなかった。

本研究室では、この全固体紫外レーザー光源の開発で重要となる非線形光学材料の研究開発を行っている。材料開発では、先ず始めに材料の特性が優れていることが必要条件であるが、さらに重要なことは、その材料が高品質結晶化できるかどうかということである。本研究室でも、紫外光発生用波長変換材料の研究では、 $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ (CLBO)、 $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (GdYCOB)、 CsB_3O_5 (CBO)、 $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$



* Takatomo SASAKI
 昭和18年9月生まれ
 昭和43年大阪大学大学院工学研究科・電気工学専攻修了
 現在、大阪大学大学院工学研究科電気工学専攻・教授、工学博士、非線形光学、結晶成長、レーザー工学
 TEL 06-6879-7707
 FAX 06-6879-7708
 E-Mail sasaki@pwr.eng.osaka-u.ac.jp



佐々木研究室で開発された波長変換結晶 CLBO

(KAB)など波長変換特性の優れた材料を先ず探索し、そしてその材料の高品質結晶化技術の開発を行っている。ここでは、1993年に本研究室で発見したCsLiB₆O₁₀(CLBO)について紹介する。このCLBO結晶はNd:YAGレーザーの第4高調波(266nm)、第5高調波(213nm)を最も効率よく発生できるという優れた基本特性を有しているが、実用化には様々な障害が存在していた。実用化で一番重要なのは、波長変換素子の寿命などの信頼性であり、紫外レーザー光を発生する波長変換素子の内部及び表面でレーザー損傷が発生しないようにすることが重要な課題となる。そのためには、結晶内部での転位密度や欠陥密度の低減、すなわち高品質結晶の育成技術の確立が不可欠である。CLBO結晶は融液もしくは少しCs₂OやLi₂Oを過剰にしたセルフフラックス溶液から育成されるが、理想的な結晶成長とは、融液・溶液のミクロな構造が結晶成長に適している状態を保っていることである。すなわち、融液・溶液はあくまでもCLBO分子に近く、また均一でなければならない。CLBO等のようにホウ酸を含む材料をポレート系材料とよぶが、これらの融液は一般的に粘性が高く、このような理想的な融液・溶液状態を実現するのは容易ではない。そこで本研究室では、融液・溶液を強制的に攪拌する新しい結晶成長方法が、CLBO結晶の高品質化に効果的であることを見いだした。実際に、新しい方法で育成したCLBO結晶はレーザー損傷耐力が従来法で育成したものよりも最大で2.5倍向上しており、この結晶から作製した波長変換素子により、三菱電機(株)と共同で20Wを越えるNd:YAGレーザーの第4高調波(266nm)を100時間以上発生することに成功している。この成果から、全固体紫外レーザー光源が、プリント基板の製造ラインに導入できる目処がたったといえる。

最近、2Wクラスの266nmレーザー光源が米国のスペクトラ フィジックス社からリリースされた。CLBOが実用化されたのはうれしいが、せっかく日本で見つけたのに米国が1番のりというのは少しさびしい気がする。また、CLBO結晶を用いたErドープファイバー増幅器出力(1547nm)の第8高調波(193nm)による全固体真空紫外レーザー光源の開発をニコン(株)と共同で行っている。この全固体193nm光源はArFエキシマレーザーと比較して、格段にビーム品質が優れていることから、波長は同じでもエキシマレーザーよりも高集光、非熱加工と言っ

た特徴を示す。現在、この全固体193nmレーザーを目の屈折率矯正手術用光源として、大阪大学医学系研究科の不二門教授のグループと共同研究を行っている。このレーザーを用いたときのメリットは、従来のArFエキシマレーザーでは発生する熱のため創傷治癒が激しくなってしまう、手術後、目が白濁することが起こり得るのが、固体レーザーではパルス幅が短いために熱の発生が低減され、また繰り返し早いことから、高精度で目に優しい手術が可能になる点である。予測では視力4.0の達成も夢ではないとのことである。また、バイオテクノロジーへの応用では、大阪大学工学研究科の小林昭雄教授と共同で植物の細胞壁への孔空け加工用光源として検討を行っている。この場合にも全固体レーザーでは細胞を殺さない優しい微細加工が実現できると期待されている。このように、全固体紫外レーザー光源はエキシマレーザーよりも優れた利便性と有用性から今後様々な分野で利用されていくと考えられる。その他の波長変換結晶として、Gd_xY_{1-x}Ca₄O(BO₃)₃(GdYCOB)、CsB₃O₅(CBO)、K₂Al₂B₂O₇(KAB)など、本研究室で見いだした結晶の研究開発を行っている。

有機材料は、 π 結合に関与している電子が高速で動くため、高速応答や高感度が求められる情報通信の光・電子デバイスには無機材料より遙かに適しており、ベル研究所やNTT-ATを初めとする情報通信関連の研究所で盛んに研究されている。しかしながら、有機材料は分子量が大きく分子間結合力が弱いこと、結晶化が難しいことから、現在、光・電子デバイスに実用化されている有機材料は存在しない。一方、バイオ結晶においても、例えばポストゲノム研究の中心となるタンパク質の研究では、その3次元構造を解明することが不可欠となるが、X線解析用のタンパク質結晶の結晶育成が難しいことが最大のネックとなっている。本研究室では、これらの問題を解決する新しい結晶育成技術の開発を行っている。これらの有機・バイオ結晶成長においても、基本的な考え方は上述の酸化物結晶と同じであり、溶液の状態制御が重要であるが、さらに、育成の前段階である結晶化が難しいこれらの材料では核発生制御が重要になってくる。例えば、DASTと呼ばれる有機材料は、電気光学効果などの非線形光学特性が無機材料よりも格段に優れており、高感度の電界センサーに期待されているが、やはり結晶成長が難

しいのが難点である。無機材料のように大きな結晶を育成し、そこから種結晶を切り出し、その種結晶を成長させる方法が適応しにくいので、自然核発生した結晶をそのまま育成できれば理想的である。しかし、DASTは平板状結晶であるため、自然核発生した種結晶は、面積の大きな面を容器に接触させるように沈み、その体勢のまま成長すると、容器との接触ストレスにより品質が劣化してしまう。本研究室では、溝を形成した斜面を溶液中に挿入し、発生した核を斜面上で滑らせ、その勢いにより溝部で立たせ、結晶と斜面との接触面積を最小にできる全く新しい技術を開発した。この方法により、DAST結晶品質の向上が達成され、電界センサーとして無機材料の数倍から数十倍の感度が確認できた。現在、第一化学(株)と実用化を目指し研究を行っている。

タンパク質結晶についても、上記有機結晶を育成したのと同じ温度降下法を用いて高品質大型結晶化技術の開発を行っている。温度降下法は、従来タンパク質結晶育成で用いられている溶媒蒸発法よりも精密な過飽和度制御が可能のため、高品質結晶育成が期待できる。タンパク質結晶は、非常に柔らかいので、容器との接触は大きな問題となるため、本研究室では2つの液体を用いた新しい蛋白質結晶育成法を開発した。これは育成溶液より比重が大きく、互いに不溶な液体を用いることで結晶を液体上に浮かべて育成するもので、結晶が容器に付着しないため結晶の品質が良く、結晶の取り出しも容易となる。この方法を用いて、4ミリ程度の大型リゾチーム結晶が容易に育成できている。この結晶育成技術を他のタンパク質へ応用していくために、共同研究をしていただける方を現在募集している。

半導体材料では、現在、Ga₂N系窒化物が注目を浴びており、青色発光素子として実用化が進んでい

る。しかしながら、短波長半導体レーザーや高周波デバイスへの応用を考えると、まだまだデバイスとなる薄膜の品質が良くない。品質向上には、現在用いているサファイア基板ではなくGa₂Nバルク単結晶を基板にするのが理想的であるが、GaとNの溶液からGa₂Nを成長させるためには、1500度で1万数千気圧という高温高圧状態が必要となり、この条件では大型バルク単結晶を大量生産する方法を確立することは不可能である。この条件を緩和するために様々な方法が提案されているが、その中でもNaをGa-N溶液に添加すると育成条件が800度、数十気圧程度に緩和されることが報告されている。しかしながら、今の段階ではGa₂N結晶の生成機構も未解明であり、小さな結晶が多数析出する、という状態で、結局、Ga₂Nの大型高品質化には核発生制御と溶液の状態制御が必要と言うことになる。本研究室では、溶液の過飽和度制御のためにアンモニア添加等を試み、また、核発生制御の為に、自然核発生しない条件の探索と種結晶の使用を行った結果、結晶サイズとしては4mm程度が得られ、育成条件としては800度で12気圧もGa₂Nバルク結晶が成長することを確認している。

3. おわりに

材料の実用化という観点からは、材料の基本特性が優れているだけでは十分でなく、高品質結晶化技術を確立することが非常に需要である。また、酸化物材料、有機・バイオ材料、窒化物材料の結晶成長では、結局、高品質化は核発生制御と融液・溶液の状態制御が鍵を握るということである。また、材料開発には、新材料の探索から実用化研究で幅広い活動が必要となるため、本研究室では出来るだけ産学連携や異分野交流を実践するように心懸けている。

