

紫外レーザー光発生用波長変換結晶 CsLiB₆O₁₀の発見とその実用化に関する研究

森 勇介

大阪大学大学院 工学研究科 助教授



他の材料開発と同様に、波長変換材料の開発においても、新材料の発見、高品質結晶化、デバイス化、という段階を経て、実用化されます。それぞれの段階に置いて、様々な問題があり、それらをどのように解決していくか、というのが研究の醍醐味の一つでしょう。私は1993年にCsLiB₆O₁₀(CLBO)という紫外光発生用の波長変換材料を発見するという幸運に恵まれたのですが、その後、10年間かけて高品質結晶化技術の開発からCLBO結晶を装備した全固体紫外レーザー装置の実用化に至るまで、すなわち上記 ~ のプロセスを経験することができました。本稿では、波長変換結晶CLBOの開発を振り返りながら、大学の技術シーズが実用化に至った一つの事例としてご紹介させていただきます。

1. 全固体紫外レーザー光源

紫外レーザー光は、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、目の屈折矯正手術(LASIK)などの医用、等多くの分野にその応用が期待されています。しかし、従来の紫外レーザー光源は稀ガスハライド系のエキシマーレーザーで、低いレーザー光品質のため集光性が悪い、繰り返しが低く加工機に不向き、フッ素ガスという毒性ガスを用いなければならない等の欠点を持っています。そこで、使い易く性能の良い全固体化紫外レーザー光源を開発することが、紫外レーザー光の産業への普及にとって重要となります。

波長変換材料開発の指針となるポイントは、非線形定数、吸収端、複屈折率、結晶育成の容易性、化学的・機械的安定性です。紫外レーザー発生の条件を満たしやすい材料としては、ホウ素と酸素のネットワーク構造に金属元素やフッ素等が入り込んだポレート系材料があります。ポレート系材料の良い点は、ホウ素と酸素と結合が強いので吸収端が200nm以下になり

やすく、またその基本的な構造(B₃O₆, B₃O₇, BO₃)が非対称なので非線形性を有することです。ポレート系の波長変換材料の研究は中国で先行しており、BaB₂O₄(BBO)、LiB₃O₅(LBO)などが開発されてきました。B₃O₆リングから構成されるBBOは、長所として、大きな非線形光学定数を有する、第2高調波発生の位相整合波長410nmまで可能、などが上げられますが、吸収端が長波長側(190nm)にあり、複屈折率が0.12と大きすぎるために紫外光の発生効率は低くなってしまいます。B₃O₇リングを持つLBOは吸収端が短波長(160nm)にあるものの、複屈折率が0.045と小さく、300~400nm付近のレーザー光を発生するには適していませんが、YAGレーザーの4倍(266nm)、5倍高調波(213nm)などのあまり短波長の紫外光は発生できません。このように材料によって固有の長所と短所がありますが、1985年に発表されたBBOによってNd:YAGレーザーの第4高調波(波長266nm)が、1989年に発表されたLBOによって第3高調波(355nm)による全固体紫外レーザー光源が一応実現されるようになりました。

しかし、現実にはBBOでは光損傷の問題のため、平均出力1W以上の第4高調波光発生は難しく、産業界で必要とされる波長領域200~300nmの高出力全固体紫外レーザー光源を実現するためには、複屈折率がBBOよりも小さくLBOよりも大きな、吸収端はBBOよりも短い、結晶成長はBBO、LBOよりもずっと容易、という条件を満たす、新しい波長変換材料の出現が望まれていました。

2. 新材料探索

新規材料開発には、従来から存在する材料の中から特性が優れているものを探す、全く新しい材料を合成する、という2つの方法があります。中国では、この方法でBBO、LBOが波長変換材料として優れていることを見いだしました。一方、理論的な予測も難しく、実際に合成してみるしかありません。また、たとえ新材料が見つかったとしても、その特性が優れている保証もありません。このようにギャンブル的な方法ですが、既存のポレート系材料にはもう適当

なものが見つかりそうになかったので、私はその方法に取り組むことにしました。複屈折率や吸収端について考えた結果、 B_3O_7 リングが最も紫外レーザー光発生に適していると予測しました。そして、 B_3O_7 リングを有するボレート系材料はアルカリ金属を構成元素に含んでいること、またこれまでのボレート系材料はアルカリ金属を1種類含んでいるパターンが多いことなどから、これまでのパターンにない複数のアルカリ金属の組み合わせることで、適当な複屈折率を有する新しいボレート系材料が探索できるのではないかと考えました。

様々なアルカリ金属の組み合わせを変えて材料合成の実験を行ったところ、1993年にCsとLiの組み合わせのみ非線形性を有する微結晶が得られました。X線回折法、及び組成分析により、その微結晶は組成が $CsLiB_6O_{10}$ の新材料でしたので、“セシウム・リチウム・ボレート”と名付けました。その後の評価で、非線形光学定数はCLBOと同程度、吸収端は180nm、複屈折率は0.052と当初の目標を全てクリアしていることが分かりました。実際にNd:YAGレーザーの波長変換実験を行うと、4倍、及び5倍高調波ともに発生でき、変換効率もBBOよりも優れていたのです。

3. 問題解決へのアプローチ

しかし、一方で、Csが吸湿性を有していたため、結晶が良く割れたり、光学研磨した面が曇ったりするという問題が発生しました。この時点では、このような問題はCLBOを利用したい企業が解決するのだらうと勝手に思っていました、その期待はあつけなく外れてしまいました。半導体のように市場が大きければ企業も手を出したかもしれませんが、波長変換材料自体の市場はあまりにも小さかったのです。それで私達が、自分でCLBOの問題点の一つずつ解決しなければならなくなりました。1997年から5年間かけて、経済産業省の「フロン計測・加工技術」プロジェクトでCLBOの高品質結晶化について取り組んだところ、原料溶液を攪拌しながら育成するとレーザー損傷しきい値が2倍以上向上するなど、結晶の品質が格段に良くなることを見いだしたのです。その結果、プロジェクトメンバーの三菱電機と共同で、

BBOでは1Wが最高であったNd:YAGレーザーの第4高調波(266nm)において、42Wという世界最高の値を得ることに成功しました。この経験から、産学連携は企業と大学とが、お互い相手が何を必要としているかを正しく理解し、共通の目標に向かって、きちんと役割分担しながら進んでいくことが重要であると学びました。お互い、自分のしなくないことを相手にするだらうと勝手に思いこんだり、相手に押し付けていては何も進まないのです。

4. 特許の重要性

もう一つ重要なことは、特許について多くを学んだことです。CLBOを発見して、数ヶ月後にJSTから出願、その1年後に国際出願しましたが、これは私が当時、特許に精通していたから、という訳ではなく、JSTの方がたまたま来られたのでそうだったという感じです。その後国際会議で発表することにし、アブストラクトを提出したところ、我々がJSTから国際出願した後に、米国から先発明主義を主張してCLBOの特許が出願されました。これには驚きましたが、もっと驚いたことに、その米国人が出願した特許の方が先に成立してしまったのです。米国では審査官によって審査速度が大きく異なるそうですが、こうなってしまったからには、こちらの特許の審査結果を待つしかありません。数年経って、こちらの特許の審査において、先に成立したCLBO特許との接触が問題となり、こちらでも実験ノートや日本での学会報告の資料を米国に送るなど、真っ向対決したところ、逆転でこちらの特許が成立しました。こう書いてしまえばあっさり勝ったように思われるかもしれませんが、その間のストレスは相当なもので、勝ったから良かったものの、もし負けていたことを思うとゾッとします。今では、我々の特許を米国のレーザー装置メーカーにもライセンスしていますが、結局、基礎的な特許を持たないと、材料研究では、研究したことが無駄になってしまいます。今後、大学の知財は益々重要となっていくでしょう。

5. 異分野への展開

以上のCLBOの研究から学んだことは、やはり大学では基礎的なシーズ発掘が重

要な役割であることは間違いありませんが、それを実用化に持って行くには、企業との一歩踏み込んだ連携、そして知財戦略が重要だということです。また、実用化における問題を解決する過程でも新たな技術シーズが生まれ、異分野への展開など、考えても見なかった新しい連携に繋がることが分かりました。私の例で言えば、CLBO結晶の高品質化においては、溶液を攪拌しながら育成することが良い、ということを見いだしましたが、最近、その結晶育成技術を、タンパク質結晶の育成に応用し、やはりタンパク質もボレート系材料と同様に、溶液を攪拌しながら育成すると、タンパク質結晶の品質が向上していることが分かりました。現在ではこの技術を発展させ、構造解析用のタンパク質結晶化請負ベンチャーを目指しています。溶液を攪拌しながら育成することは、従来のタンパク質結晶育成の常識からは外れているようですが、異分野間で技術を相互交換することは、このような思わぬ有効性を示す時があるということを実感しました。このような経験は、現在の私の研究生活においても役立っており、実に様々なことを学ばせてくれたCLBOとの出会いに本当に感謝しております。

References (参考文献)

- 【1】Y. Mori, I. Kuroda, S. Nakajima, T. Sasaki, and S. Nakai: New nonlinear optical crystal: Cesium lithium borate, Applied Physics Letters, Vol. 67, No. 13, (1995), pp. 1818-1820
- 【2】Y. Mori, I. Kuroda, S. Nakajima, A. Taguchi, T. Sasaki, S. Nakai: Growth of a nonlinear optical crystal: cesium lithium borate, Journal of Crystal Growth, Vol. 156, (1995), pp. 307-309
- 【3】Y. Mori, I. Kuroda, S. Nakajima, T. Sasaki and S. Nakai: Nonlinear Optical Properties of Cesium Lithium Borate, Japanese Journal of Applied Physics, Vol.34, No. 3A, (1995), pp. 296-298
- 【4】Y. K. Yap, M. Inagaki, S. Nakajima, Y. Mori, and T. Sasaki: High-power fourth- and fifth-harmonic generation of a Nd: YAG laser by means of a $CsLiB_6O_{10}$, Optics Letters, Vol.21, No.17, (1996), pp.1348-1350
- 【5】Y.K. Yap, T. Inoue, H. Sakai, Y. Kagebayashi, Y. Mori and T. Sasaki: Long-term operation of $CsLiB_6O_{10}$ at elevated crystal temperature, Optics Letters, Vol. 23, No. 1, (1998), pp. 34-36
- 【6】森勇介, 佐々木孝友: 紫外光発生用の新しい非線形光学結晶 $CsLiB_6O_{10}$: 応用物理, 第66巻, 第9号, (1997年9月), pp.965-969
- 【7】森勇介, 神村共住, 小野利一, 福本悟, 葉玉牽, 吉村政志, 佐々木孝友: 高出力紫外レーザー光発生用 $CsLiB_6O_{10}$ 結晶の育成 育成中における融液攪拌の効果, 日本結晶成長学会誌 Vol.28 No.5, pp. 299-305, 2001.