



講座 非線形光学結晶とそのプラズマ研究への応用

1.3 波長域を拡大する非線形光学結晶

吉村 政志, 森 勇介

大阪大学大学院工学研究科電気電子情報工学専攻

(原稿受付: 2009年3月28日)

前稿で説明した非線形光学結晶の波長変換技術 SHG, SFG, DFG を用い, 近赤外固体レーザーの基本波光から, 短波長側は 200 nm 以下の深紫外レーザー, 長波長側はテラヘルツ電磁波帯への波長変換が行われている. 本稿では著者らが開発している非線形光学結晶の中で, 特に 266 nm 以下の深紫外光発生に適した CsLiB₆O₁₀ (CLBO) を中心に波長変換の例を紹介する.

Keywords:

nonlinear optical crystal, frequency conversion, borate, CsLiB₆O₁₀, ultraviolet light generation, sum-frequency generation, optically pumped semiconductor laser

1.3.1 はじめに

前章で解説した非線形光学結晶 (nonlinear optical crystal) の波長変換 (frequency conversion) 技術 SHG, SFG, DFG を用い, 近赤外固体レーザーの基本波光から, 短波長側は 200 nm 以下の深紫外レーザー, 長波長側は中赤外, テラヘルツ電磁波帯の波長変換が行われている. また, OPO を用いた波長可変レーザー, フェムト秒レーザーの波長変換など, 様々な種類のレーザーも開発されている. 非線形光学結晶の紹介は, 以前の講座で紹介しているので文献[1]を参考にされたい. 有機非線形光学結晶 DAST などを用いたテラヘルツ電磁波発生は, 文献[2]を見ていただきたい. また, MgO:LiNbO₃ の QPM 素子を用いたグリーン, ブルー, 近紫外光発生については, 文献[3]を参照されたい.

本章では半導体産業, 医療の分野で需要の高まっている深紫外領域への波長変換を中心に解説する. 代表的な光源として, 波長 1064 nm で発振する Nd:YAG レーザーの第 4 (266 nm), 第 5 高調波 (213 nm) などが挙げられる. また, ArF エキシマレーザーの発振波長を得るために, 全固体 193 nm 光源の研究開発も行われている. 新しい試みとしては, 発振波長の設計自由度を有する光励起半導体レーザー (OPSL: optically pumped semiconductor laser) を基本波光源に用い, Ar⁺ レーザー SHG と同一波長の 244 nm 光発生を行った. 波長変換に用いる非線形光学結晶は, 光源の出力・波長を決定する重要な素子である. 特に, 紫外光を発生させる最終段の結晶においては, レーザー損傷が生じやすく, システム全体の寿命を左右している. 場合によっては, エキシマレーザーより短寿命で, メンテナンスも面倒になり得ることがある. そのため, 結晶の選択, 素子の取り扱い, 出力値の設定は慎重に行う必要がある. 結晶材料としては, 深紫外領域で十分な透明性を有し, 非線形光

学定数, 複屈折が大きいホウ酸系結晶 (borate) が適しており, ここでは著者らが開発した 266 nm 以下の深紫外光発生に適した CsLiB₆O₁₀ (CLBO) を中心に紹介する.

1.3.2 深紫外光発生 (266, 244, 213 nm)

266 nm 光は, Nd:YAG レーザー光から SHG を 2 段階行うことで得られる波長である. 基本波からは 4 倍高調波に相当するため, 慣習的に第 4 高調波発生 (4 HG: fourth-harmonic generation) と呼ばれている. 2 段目の短波長 266 nm 光への波長変換が可能な結晶は限られており, CLBO, KH₂PO₄ (KDP), β -BaB₂O₄ (BBO), Li₂B₄O₇ (LB4) などが挙げられる. このうち, d_{eff} が 0.5 pm/V 以上の高い値を有しているのは, BBO と CLBO である. また, KDP 以外の結晶は, 室温で 266 nm 光と残留基本波との SFG によって 213 nm を発生させることもできる (5 HG: fifth-harmonic generation). CLBO の紫外域の吸収端は BBO の 190 nm に比べて 180 nm と短いため, 高出力紫外光を発生させた時に生じる光損傷のしきい値が高く, 自己加熱の程度も小さくなる. また, BBO に比べて複屈折が小さいため, 位相整合の角度許容幅が大きくなり, ウォークオフ角が小さくなるといった利点を持つ. さらに温度許容幅も広いことから, 自己加熱による位相不整合が生じにくくなり, d_{eff} の値が BBO よりも小さいにも係らず, 高出力な紫外光発生が可能となる. この波長域の紫外光に関しては, 現在高出力光発生ができる結晶として注目されている.

高出力紫外光発生については, 経済産業省主導で平成 9 ~13 年度に実施された「フォトン計測・加工技術」, 平成 15 ~18 年度の NEDO (新エネルギー・産業技術総合開発機構) 基盤技術研究促進事業「高出力全固体 UV レーザ」の支援を受け, 三菱電機(株)との共同研究により CLBO を用い

て 266 nm 光, 213 nm 光で世界最高出力を達成している。これらの紫外レーザーは将来の携帯電話等のプリント基板の穴あけといった微細加工ツールとして利用することを想定している。4 HG については, 最大平均パワー約 1 kW, ビーム品質 $M^2 \approx 9$ のランダム偏光赤外レーザーの高出力 Q スイッチ赤外レーザー (1064 nm) から, LiB_3O_5 (LBO) の SHG により得られた最大パワー 217 W, パルス繰り返し周波数 7 kHz のグリーンレーザーを用いて行った。溶液攪拌法で育成した CLBO から $(\theta, \phi) = (61.9^\circ, 45^\circ)$ の 266 nm 光発生タイプ 1 位相整合方位に, 長さ 15 mm, 断面 6 mm × 6 mm の素子を切り出し, 吸湿性を防ぐために加熱セルに入れ 140℃ で用いた。CLBO 素子を 2 つ用いることで, 196 W の入力から 42 W という世界最高出力の 266 nm 光発生に成功した[4]。5 HG については, カスケード MOPA 構成による Nd:YAG レーザーを Q スイッチ化したパルスレーザー (最大平均パワー 300 W, 繰り返し周波数 10 kHz, $M^2 = 1.2$) を基本波光源として用いた。LBO で SHG, CLBO で 4 HG を行った後に, もう一つの CLBO で基本波と 266 nm 光の SFG により 5 HG を行った。水不純物の低減処理を行った CLBO を用いることで, 27.9 W の 4 HG 光を発生し, 5 HG 結晶で 10.2 W の高出力 213 nm 光を発生させることができた[4]。

気体媒質を使った Ar^+ レーザーが世界的に普及しており, その連続波の 488 nm 発振光を非線形光学結晶によって深紫外光に波長変換させた Ar^+ -SHG レーザー光源 (244 nm) が市場に出始めている。半導体の基板・マスク上の微小欠陥検査や, 蛍光顕微鏡などの応用, 光通信コンポーネントであるファイバブラッググレーティング (FBG) の作製に利用されている。従来の希土類添加型の固体レーザーでは困難な発振波長の設計自由度を有し, 高出力化に適した新しい光励起方式 InGaAs 系垂直外部共振器面発光半導体レーザー (Vertical External Cavity Surface Emitting Laser, VECSEL, 上述の OPSL の方が名称として定着しつつある) に着目し, 波長変換によって 244 nm 光を得るプロジェクトを実施した (アリゾナ大・大阪大学の共同研究) [5, 6]。

MQW (多重量子井戸) と DBR (反射鏡) とをエピタキシャル成長させた InGaAs 系 VECSEL チップを設計し, 図 1 左側に示す VECSEL 用共振器 (内部共振器型 SHG に対応) を構築し, 内部に発振波長調整用の複屈折フィル

タ, 縦モード単一化のためのエタロン, SHG 用の LBO 結晶を挿入した。808 nm の半導体レーザーで VECSEL チップを光励起し, 976 nm 光を発振させ, 出力ミラーから 488 nm の青色光 (単一周波数最大出力は 1 W) を得た。635 mW の青色光を励起光に用い, 15 mm 長の CLBO を挿入した外部共振器型 SHG によって 244 nm 光を発生させた (図 1 右側)。共振器長はピエゾアクチュエータにより制御し, 共振器を入力波長に同期させ, 共振状態を保った。図 2 は共振器への入力に対する 244 nm 光の変換効率, 出力を示したものである。最大出力 215 mW の連続紫外光の発生に成功し, 変換効率は 33% と高い値が得られた。入力の 488 nm 光の高出力化を図ることで深紫外光の更なる高出力化の可能性がうかがえる。100 mW 出力での 3 時間以上の連続運転における安定性も確認した。OPSL は発振波長を選択できるので, 内部共振器型 SHG によって可視域の連続波が自由に出せるという特徴がある。さらに, ここで述べた外部共振器を使うと, 紫外光の波長選択もできるため, 将来有望な光源と考えられる。

1.3.3 深紫外光発生 (波長 200 nm 以下)

200 nm 以下の深紫外領域では, ArF エキシマレーザー (波長 193 nm) を中心に半導体露光装置が設計されており, 医療・バイオ分野での応用も近年急速に拡大している。全固体光源の製品開発の成否は, どのような基本波光源と波長変換の組み合わせによって 193 nm の SFG を実現するか

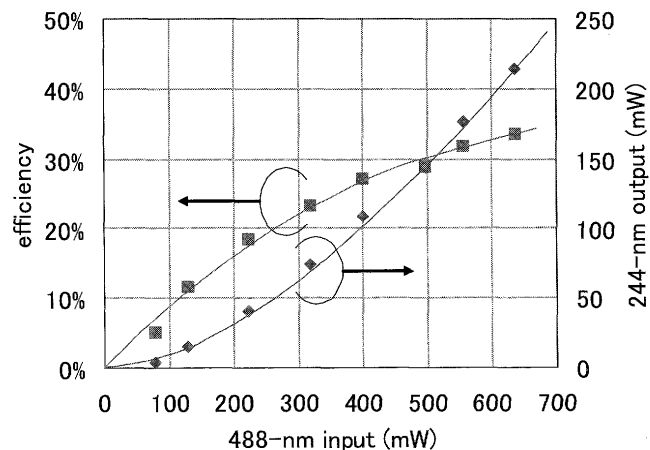


図 2 488 nm 青色光入力に対する 244 nm 紫外光出力特性。

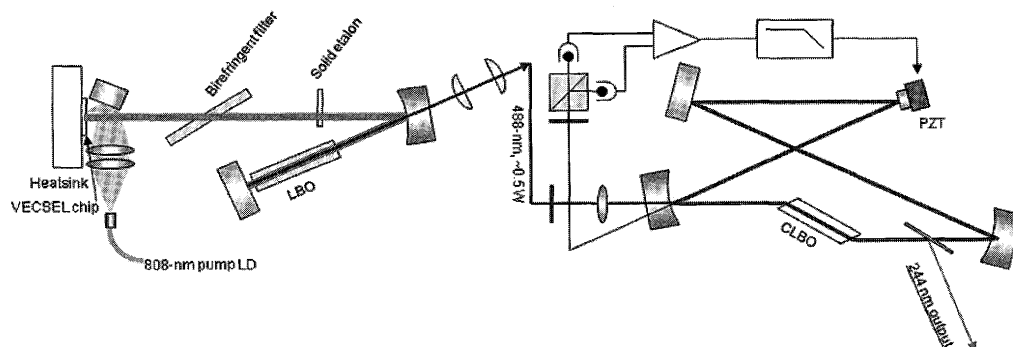


図 1 OPSL を用いた全固体連続波 244 nm 紫外光源の構成図。

にかかっている。一般に、BBO を最終段に用いて Ti:sapphire レーザーの 772 nm 光の 4 HG ($\omega + 3\omega = 4\omega$) で 193 nm 光発生を行う方式が知られているが、Ti:sapphire を発振させるためのグリーン励起光源から考えると、決して効率の良い方法とは言えない。また、BBO の光損傷が原因となり、高出力化が大幅に制限されている。一方、CLBO は BBO よりも複屈折が小さいため Ti:sapphire の 4 HG は位相整合しないが、赤外光の波長をうまく選ぶことで、和周波混合により 200 nm 以下の紫外光を優れた変換効率、出力で発生させることができる。以下にいくつかの報告例を紹介する。

ウシオ電機㈱の研究グループと著者らは、Nd:YAG 又は Nd:YLF を基本波光源として、CLBO を最終段に用いる 193 nm 光源の開発に取り組んでいた[7]。この方式では、途中過程に 2 μm を発振する OPO を含めるか、2 台のレーザー構成を採用するかが避けられず、レーザーの構成が複雑になっていた。2 台のレーザー構成では、波長 196 nm において平均出力 1.5 W の高出力紫外光を得ている。千歳科学技術大学の加藤教授らは著者らとの共同研究により、Nd:YAG レーザーを基本波光源として、途中に 848 nm の OPO とその内部共振器型 SHG (424 nm) を経由し、途中で CLBO を使用して最終段で 1064 nm と 236 nm の SFG を $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 結晶中で行う方式を提案している[8, 9]。18 W の Nd:YAG レーザーから 220 mW、10 kHz 動作の 193 nm 光を発生させる斬新な方式で、長期間安定に動作するとの報告もなされている。

㈱ニコンでは単純な高調波発生の組み合わせで 193 nm 光に至る手段として、波長 1547 nm を基本波に採用した[10]。この波長は光通信の分野で使われているため、良質なビーム品質の LD と、Er 添加ファイバ増幅器によって、基本波光源自体の高出力化が可能となる。193 nm は基本波波長から考えると第 8 高調波に相当し、5 段階の波長変換によって得られる。最終段に CLBO を用いることで、1547 nm の増幅器出力から 193 nm に至るまでの変換効率が 7% という高い値になることが明らかになった。これは、ビーム品質の良い基本波光源が利用できたこと、SHG, THG のステージで非臨界位相整合条件の LBO が利用できたこと、波長変換で残った残留光がうまく再利用される構成となっていることなどが、最終的に高効率化につながっている。基本波の繰り返し周波数を 1 kHz から 200 kHz に変更することで、紫外光の平均出力を 140 mW に高めることに成功している[11]。このときの基本波から 193 nm 光までの変換効率は 4.5% である。現在は実験室レベルで出力 500 mW を達成している他、光学系を小型化した 10 mW クラスのレーザーの製品化に成功している。

また、サイバーレーザー㈱では NEDO の MIRAI プロジェクトの支援を受けて、1064 nm と 244 nm (Ar^+ レーザー-SHG) の SFG を外部共振器内の CLBO 素子で行い、出力 140 mW の連続波 199 nm 光発生に成功している[12]。現在、45 nm ノードの半導体開発用のマスク検査装置の光源として利用されている。著者らは、半導体レーザー励起 Q スイッチ Nd:YAG レーザーとその波長変換によりパルスタ

イブの 199 nm 深紫外光発生を行った[13]。光学系を図 3 に示す。基本波光源 (1.15 mJ/pulse, パルス幅: 30 ns, PRF: 1 kHz) を用い、NCPM-LBO (タイプ 1) により SHG (532 nm) を行った。次に 532 nm をポンプ光とする内部共振器 SHG 型 OPO を構成した。15 mm の xy 面 KTiOPO_4 (KTP) タイプ 2 によりシグナル光 976 nm を発生させ、15 mm の LBO (タイプ 1) によりその SHG (488 nm) を行った。488 nm 光を共振器外部の 15 mm の CLBO (タイプ 1) に集光入射し、SHG により 244 nm 光を発生させた。次に 8 mm の CLBO (タイプ 1) を用い、初段の波長変換において未変換の 1064 nm 光と 244 nm 光の SFG によって 199 nm 光を得た。図 4 は OPO のポンプ光パルスエネルギーに対する各波長のパルスエネルギーを表しており、最大入力 520 μJ に対して 12 μJ の 199 nm 光を得た。1064 nm から 199 nm までの変換効率は 1.1% となっており、今後は光源全体の高出力化を進める予定でいる。

1.3.4 まとめ

CLBO を用いた深紫外光発生について、これまでの研究報告、最近の成果などについてまとめた。他の非線形光学結晶や、可視領域、テラヘルツ波の発生については参考文献を参照いただきたい。今後、OPSL を用いた新しい連続波レーザーの開発が活発化すると考えられ、様々な波長の

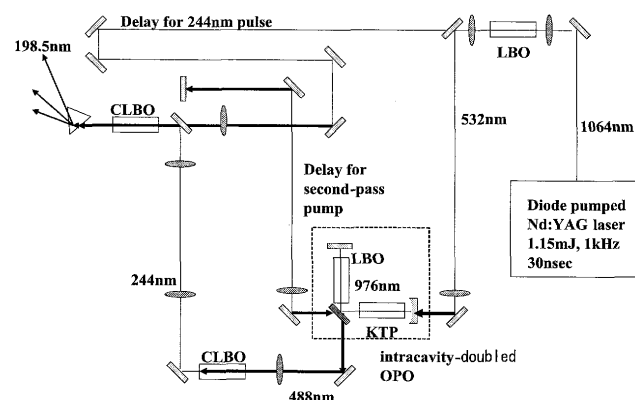


図3 OPO を用いたパルス 199 nm 紫外光源の構成図。

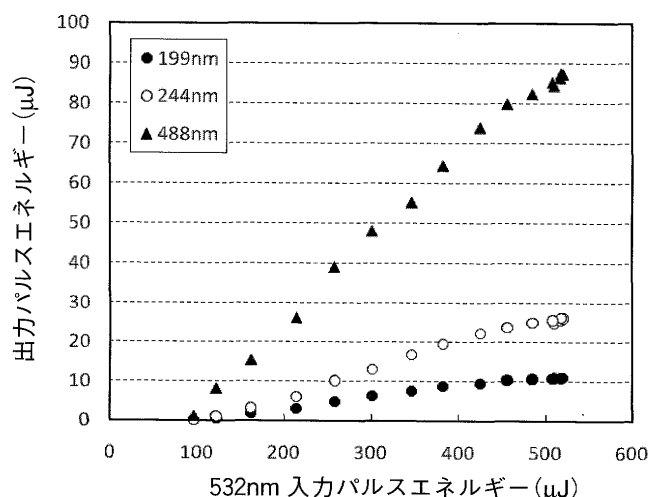


図4 OPO への入力パルスエネルギーと出力光の関係。

レーザーが登場することを期待したい。

参考文献

- [1] 吉村政志ほか：プラズマ・核融合学会誌 83, 706 (2007).
- [2] 斗内政吉：OPTRONICS 11, 171 (2008).
- [3] 水内公典, 山本和久：OPTRONICS 9, 148 (2007).
- [4] 小島哲夫ほか：OPTRONICS 5, 147 (2007).
- [5] Y. Kaneda *et al.*, Opt. Lett. 33, 1705 (2008).
- [6] 金田有史：OPTRONICS 7, 192 (2007).
- [7] 佐久間純ほか：電気学会論文誌 120-C, 922 (2000).
- [8] K. Kato *et al.*, Tech. Digest of CLEO CWA25 (2002).
- [9] N. Umemura *et al.*, Appl. Opt. 42, 2716 (2003).
- [10] T. Ohtsuki *et al.*, Tech. Digest of CLEO, CPD9 (2000).
- [11] H. Kawai *et al.*, Tech. Digest of CLEO, CTuT4 (2003).
- [12] J. Sakuma *et al.*, IEEE J. Select. Topics Quantum Electron. 10, 1244 (2004).
- [13] Y. Kaneda *et al.*, Tech. Digest of CLEO, CThW4 (2008).



よし むら まさ し
吉村 政志

1971年生。大阪大学・大学院工学研究科の准教授として勤務。同大学・工学部卒業、大学院工学研究科博士前期・後期課程修了後、助手、助教を経て現職に就任。主な研究としてホウ酸系非線形光学結晶の開発と全固体紫外光源開発、有機結晶の育成に関する研究に従事。



もり ゆう すけ
森 勇介

1966年生。大阪大学・大学院工学研究科の教授として勤務。同大学・工学部、大学院工学研究科博士前期課程修了。博士後期課程中退後、同大学工学部の助手、講師、助教授を経て現職に至る。非線形光学結晶、GaN 半導体結晶、有機・タンパク質結晶の育成に関する研究に従事。