

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26286064

研究課題名(和文)高フォトリフラクティブ損傷耐性CsLiB6O10の開発と高出力紫外光源応用

研究課題名(英文)Development of CsLiB6O10 crystal with high photorefractive damage tolerance and its application to high-power UV light generation

研究代表者

吉村 政志 (YOSHIMURA, MASASHI)

大阪大学・レーザーエネルギー学研究センタ・教授

研究者番号：60314382

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,400,000円

研究成果の概要(和文)：高出力深紫外レーザー開発に必要とされている，CsLiB6O10 (CLBO)結晶の高品質化に取り組んだ。結晶内部の光散乱減の低減やAl添加などにより，紫外光誘起屈折率変化(フォトリフラクティブ損傷)耐性が向上することを明らかにした。本研究において，過去に報告がなかったCLBOの355nm紫外光発生を初めて検証した。新規開発のプリズム接合CLBO素子によって非同軸位相整合が可能となり，ウォークオフが補正されてナノ秒レーザーで高変換効率が実現した。ピコ秒レーザー光源を採用することで，通常のCLBO素子においても，高出力30.9W(高変換効率48.3%)の紫外光発生に成功した。

研究成果の概要(英文)：We have developed high-quality CsLiB6O10 (CLBO) suitable for applications of high-power deep-UV light generation. Reduction in light scattering defects inside the crystal or aluminium doping in crystal improve ultraviolet-induced degradation resistance. We also designed a prism-coupled CLBO device which takes advantage of non-collinear phase-matching in order to compensate the walk-off effect in 355 nm third-harmonic generation (THG). Based on this new device, which is equipped with a nanosecond Nd:YVO4 laser source, THG was achieved with 2.55 W at 52.8% conversion efficiency from the geometric mean of input infrared and green powers. We also employed a hybrid picosecond laser system to reduce the walk-off effect of CLBO. Maximum output power of 30.9 W was obtained from the fundamental source of 64 W at the repetition rate of 300 kHz. The conversion efficiency of 48.3% could be reached, which is about 1.2 times the generation obtained via LBO.

研究分野：結晶工学，非線形光学

キーワード：非線形光学結晶 紫外レーザー フォトリフラクティブ損傷 結晶成長 波長変換

1. 研究開始当初の背景

近年、計測・加工の最先端分野でコヒーレント深紫外光の需要が高まり、固体レーザーと非線形光学結晶を組み合わせた光源開発が盛んになっている。ホウ酸系非線形光学結晶 CsLiB₆O₁₀ (CLBO) は深紫外領域の波長変換特性に優れ、CLBO を用いた波長 200nm 前後の光源 (数百 mW 出力) が高集積度半導体デバイス用のフォトマスク検査装置に応用されて世界的な普及を見せている。

一方、加工分野ではワット級の高出力光源が必要とされており、現在、Nd 系固体レーザーと LiB₃O₅ (LBO) を用いて、近紫外光の 3 倍波 (355nm) まで短波長化が進んでいる。材料に対する吸収性が良い短波長の 4 倍波 (266nm) は難加工先端材料の微細加工に適しているが、産業界からの要望に応えるためには、現在最も有望な CLBO 結晶内で生じる紫外光誘起損傷 (フォトリフラクティブ損傷) の抑制が課題となっていた。

2. 研究の目的

本研究では CLBO 内部の欠陥制御、異種元素の添加などによって、紫外光誘起損傷耐性の向上を図る。紫外光照射箇所を連続的に往復運動させることで損傷の緩和効果を検証し、その実用性を評価するとともに、損傷メカニズムの解明を試みる。

従来、CLBO は波長 300nm 以下の深紫外波長変換素子として研究、応用がなされてきたが、現在紫外レーザー加工で主流となっている波長 355nm の波長変換について報告例が全くない。広く利用されている LBO に比べてウォークオフ角が大きく、高い変換効率が望めないことが妨げの要因となっている。本研究では本課題を克服する革新的な素子構造の設計や、新しいピコ秒レーザー光源を利用することで、CLBO の 355nm 光発生素子としての可能性を検証する。

3. 研究の方法

CLBO の育成については、これまで報告してきた溶液攪拌法、水溶原料合成法などを用い、育成原料中の水不純物を低減するため、Ar ガスを炉内に満たした溶液攪拌式の抵抗加熱型 TSSG 結晶育成装置により単結晶成長を行った。化学量論組成からホウ素割合を低減した B-poor セルフフラックスを用いるが、異種元素の Al₂O₃ を添加する場合は化学量論組成から結晶成長を行った。また、研究後半では B-poor フラックスに代わる新しい育成組成として、Li-poor 組成についての検討も行った。

紫外光誘起損傷 (フォトリフラクティブ損傷) 耐性の評価は、実際の緑色光から紫外光への波長変換によって行うのではなく、図 1 に示すように、安定に発生させた 266nm 光ビームを評価用の CLBO 素子 (サイズ 5mm×5mm×10mm の 266nm 光発生方位) の中央に集光し、

透過ビームの中央部、パワーの 86.5% (1/e²) が透過するアパーチャーを通して CLBO 素子の透過出力の経時変化を元に調べた。初期の透過率 (素子によって変わらない) を規格化し、透過率が 0.9 に低下するまでの時間を寿命と定義して素子間の比較を行った。

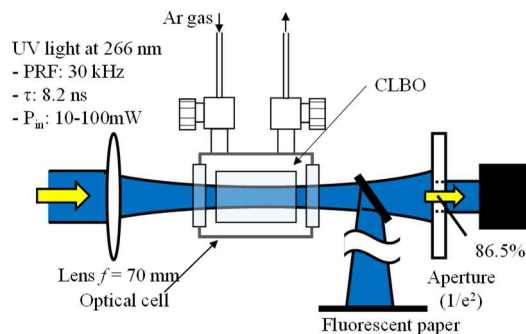


図 1 紫外光経時劣化耐性評価用光学系。

素子内部の点欠陥評価は、図 2 に示すように 4 面研磨した素子に波長 532 nm の緑色光を出力 30mW で入射させ、側面から観察することで内部の輝点状散乱、光路状散乱を観察した。図中の素子はサイズ 5mm×5mm×15mm の a 軸方位素子であるが、本研究では上述の 4 倍波素子 (側面 2 面が光学研磨済) の素子に対して内部散乱を評価した。なお、入射レーザーはシリンドリカルレンズを用いて奥行き方向のみを絞り、集光点 (奥行き 84 μm) 楕円ビームを入射し、暗室内で適切な条件下で内部の撮影を行っている。同一条件で撮影した人工水晶 (グレード: Ia) の光路状散乱の強度を画像解析により明度を算出し、この明度を基準に CLBO の散乱強度を相対値で比較評価した。

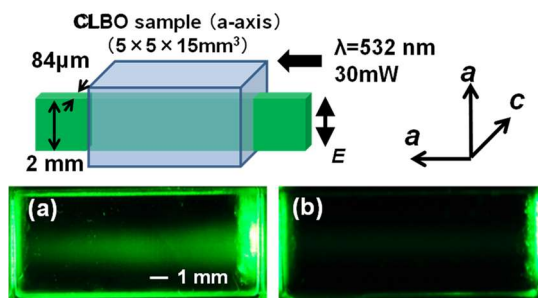


図 2 CLBO 結晶内の光散乱観察方法。(a) 従来品質結晶、(b) 高品質結晶。

4. 研究成果

(1) 紫外光誘起損傷耐性の向上

図 3 は B-poor セルフフラックス組成から育成した合計 11 ブールの結晶に対する光路状散乱の相対明度と 266nm 紫外光照射時の素子寿命 (150°C, 脱水処理後) の関係を示す。集光点ピークパワー密度は 88MW/cm² とし、一部 99MW/cm² で測定した結果は、後述する図 4 の強度依存性の結果を用いて近似補正した。本加速試験条件において、現在得られている

無添加 CLBO は光路状散乱の欠陥低減によって劣化耐性が線形的に向上することが確認できた。結晶中の Al 取り込み量 10wt ppm の Al 添加 CLBO についても、内部散乱と寿命の評価を行った。代表的な 3 つの結晶素子に関して、紫外光強度の依存性を測定した結果を図 4 にまとめた。加速試験と異なり、実際に素子を使用するのは劣化閾値以下の数十 MW/cm² の条件であるため、図 4 から分かるように顕著な寿命の差となる。Al を添加した CLBO は図 3 の光路明度が同程度の無添加結晶に比べても長い寿命 (高い劣化耐性) を示しており、添加物の影響が示唆される結果となった。Al 添加結晶、低光散乱密度の CLBO では暗伝導率 (直流) が、市販品質の結晶に比べて高いことを実験で確認しており、LiNbO₃ 結晶と同様に電気伝導率が光誘起屈折率変化を生じにくくさせていると考えている。

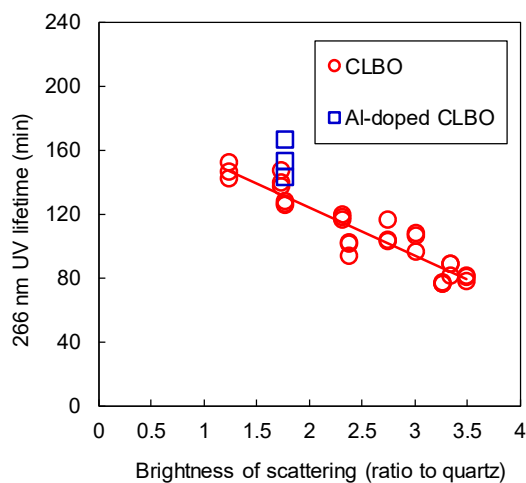


図 3 CLBO 内部の光散乱強度と寿命の関係。

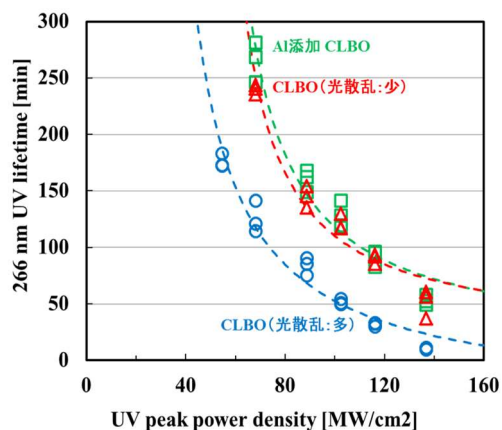


図 4 CLBO の素子寿命の紫外光強度依存性。

次に、図 1 の CLBO 素子セルをピエゾステージに載せ、光軸に対して垂直方向に移動幅 45.6 μ m、速度 0–20 μ m/sec の条件で CLBO を往復移動させた。4 倍波発生方位の素子長 10mm の CLBO 結晶 (150 $^{\circ}$ C、脱水処理後) 内部にビーム直径 22.8 μ m で集光照射し、アパーチャー透過後の経時変化を測定した。従来品質及び高品質 CLBO 結晶 (紫外光損傷閾値約 30–

40MW/cm²) に対し、本実験では集光点ピークパワー密度を約 75MW/cm² とした。図 5 に素子を静止した場合と 10 μ m/sec で移動させた場合の結果を示す。静止条件では、寿命は従来品質 CLBO 結晶で 97 分、高品質結晶で 200 分であった。一方、10 μ m/sec で移動させた場合の寿命は、従来品質結晶は 510 分で 5.1 倍、高品質結晶は 1270 分で 6.3 倍となったが、素子の移動に照射スポット 3 個分を使用したため、実質的にはそれぞれ 1.7 倍、2.1 倍の寿命向上となった。すなわち、未照射時に照射部の損傷が緩和していることが示唆され、結果として連続移動が紫外光劣化耐性を大きく向上させることにつながった。重要な知見としては、高品質結晶ではその耐性向上が顕著になっている点である。

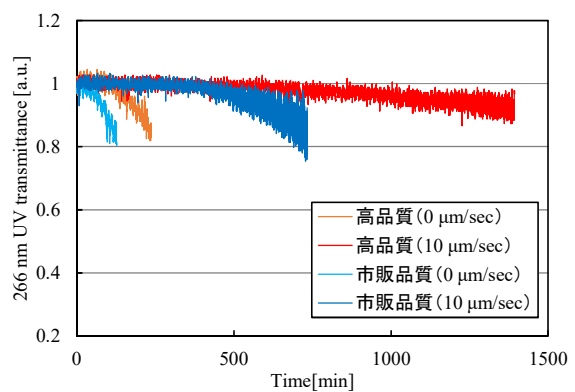


図 5 266 nm 光の透過率経時変化。

(2) 355nm 波長変換の検討

CLBO はタイプ 2 位相整合で 355nm 光を発生させる場合 (THG)、入射基本波 (ω , 異常光) と 2 倍波 (2ω , 常光) の間に 33.4mrad の大きなウォークオフ角を有する (LBO のウォークオフ角は 9.9mrad)。そこで、このウォークオフ効果を補償するために、図 6 に示す非同軸位相整合 (ノンコリニア位相整合) を検討した。

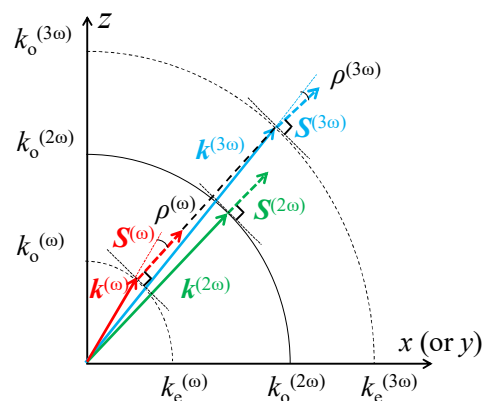


図 6 負の一軸性結晶でのタイプ 2 THG 非同軸位相整合の波数ベクトル k 、ポインティングベクトル S の関係。

基本波が2倍波と結晶中で同軸に伝搬（ウォークオフ角がゼロ）するだけでなく、3倍波（ 3ω ）のウォークオフ角も26.2mradと、従来の同軸位相整合36.8mradから値が小さくなる。この非同軸位相整合を実現させるため、図7に示すオプティカルコンタクトによってWedged-cut素子にプリズムを接合させた新しい素子を開発した。ウェッジ角 $\alpha=58.6^\circ$ 、プリズム角 $\beta=61.0^\circ$ 、 $h \times w \times l=5 \times 5 \times 10\text{mm}^3$ であり、素子の長尺方向は、 $(\theta, \phi) = (49.0^\circ, 0^\circ)$ となっている。

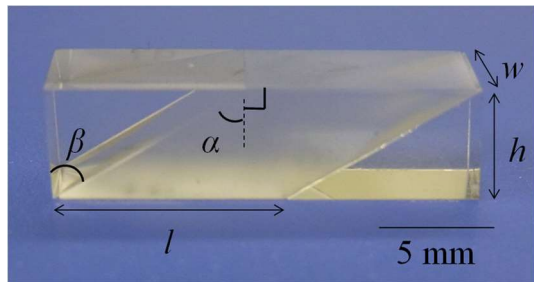


図7 CLBOのタイプ2 THGを実現する非同軸位相整合用プリズム接合素子。

波長1064 nmのNd:YVO4レーザー(HIPPO H10-106QW, 30kHz, 10ns, 12W)を基本波光源として、THG試験を行った。532nm光の発生にはx軸カットのタイプ1-NCPMのLBO(長さ25mm)を151°Cに加熱して用いた。変換効率は12W入力時に最大で56.5%となった。プリズム接合素子(両端面にARコート)は光学セル内にて温度90°C, Arガスフロー下で使用し、比較のため、ノンコートで長さ10mmのタイプ2 THG素子として、LBOと通常のCLBOを用意し、それぞれ温度150°Cに加熱して出力特性を調べた。図8にTHG出力特性の結果を示す。LBOと通常のCLBOについては、表面の反射損失を考慮したデータとなっている。図では ω 光, 2ω 光の相乗平均を入力パワーとして定義し、変換効率を求めた。なお、 ω 光, 2ω 光の入射パワーがそれぞれ5.23W, 4.46W, 相乗平均入力4.83Wの時に、プリズム接合素子で2.55Wの 3ω 光出力が得られた。

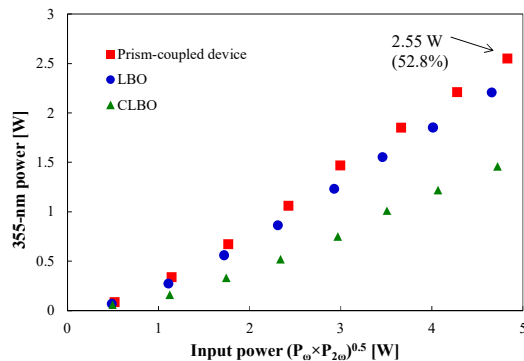


図8 各種素子からのTHG特性。

角度・温度の許容幅は同軸位相整合と大きく異なっていないため、通常の素子と変わらない光学調整、素子の取り扱いができること

が確認できた。CLBOは温度許容幅がLBOに比べて広く、355nm光の高出力化に対して有望な材料と言える。

次に、基本波光源として狭スペクトル幅のピコ秒パルス赤外レーザー(38.6ps, 100kHz, 69W)を用いた355nm光発生を検討した。高ピーク強度であるため、平行ビーム光の状態では波長変換が行える。それゆえ、ナノ秒パルスで課題となっていたウォークオフ効果が無視できる状況になる。光源のPRFを変化させながらTHG出力を測定した結果を図9に示す。全てのデータは、SHG LBOの温度を149°C近辺で調整することで基本波と2倍波のパワー比を変え、さらにTHG用結晶を温度位相整合させることで最大となるように調整した。LBOのみ入射面にARコーティングを施しているが、CLBOとプリズム接合素子のフレネルロスは無視せずプロットした。LBOは250kHzで最大25.5Wとなり、CLBOおよびプリズム接合素子は300kHzでそれぞれ最大30.9W, 29.7Wとなった。通常のCLBOの最大出力30.9Wは、基本波光源64Wからの変換効率に換算すると48.3%となり、極めて高い変換効率となることが分かった。これはLBOの最大出力と比較すると1.2倍の効率であった。また、全てのPRFにおいてLBOよりもCLBOがTHG出力を上回っており、ウォークオフの影響を無視できる系では、実効非線形光学定数の大きいCLBOが高出力となることが分かった。また、CLBOよりもウォークオフの影響が少ないと考えられたプリズム接合素子は300 kHz以上のPRFにおいてCLBOの出力を下回った。これは光学系調整の都合上THG用結晶の角度調整ができず、プリズムに垂直にレーザーを入射できず角度位相整合が不十分であったためであると考えられる。

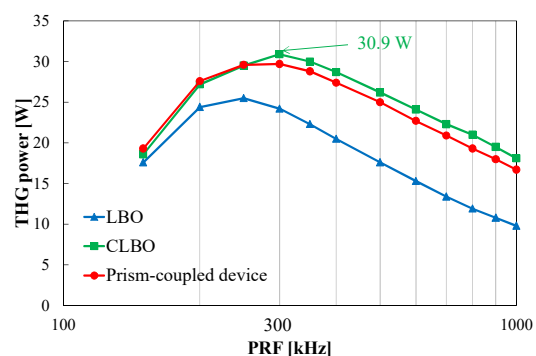


図9 PRFとTHG出力の関係。

その後、素子の角度を再調整し、PRFが300kHzのときの基本波光源のパワーを変化させてTHG出力を測定したところ、図10に示すように出力30.8Wの高出力光を発生させることに成功した。基本波光源からの変換効率は48.1%と高く、プリズム接合素子とほぼ一致する変換特性であった。理論変換効率を検証した結果、位相不整合量がゼロの計算結果と一致する理想的な変換になっていることが明らかに

なった. さらに, 出力 30W を 8 時間以上安定に発生できることを確認し, 既存の LBO 結晶に置き換わる高出力用 355nm 発生素子としての可能性を世界で初めて示すことができた.

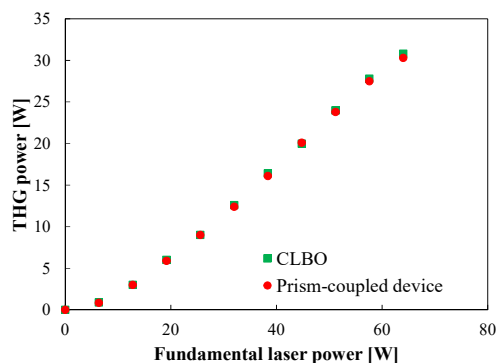


図 10 CLBO を用いた THG 出力試験.

5. 主な発表論文等

(研究代表者, 研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

1. K. Ueda, Y. Oorii, Y. Takahashi, G. Okada, Y. Mori, and M. Yoshimura, Picosecond high-power 355-nm UV generation in CsLiB₆O₁₀ crystal, *Optics Express*, Vol.24, Issue 26, pp.30465-30473, 2016.12, 査読有
<http://dx.doi.org/10.1364/OE.24.030465>

2. C. Qu, M. Yoshimura, Y. Takahashi, and Y. Mori, Highly efficient 355 nm UV generation with non-collinear phase-matching by a prism-coupled device based on CsLiB₆O₁₀, *Applied Physics Express*, Vol.8, No.5, pp.052601-1-4, 2015.4, 査読有.
<http://dx.doi.org/10.7567/APEX.8.052601>

3. 吉村政志, 折井庸亮, 高橋義典, 安達宏昭, 山垣美恵子, 松原聖治, 奥山大輔, 岡田穰治, 森勇介, 非線形光学結晶 CsLiB₆O₁₀ の高品質化と高出力深紫外ピコ秒レーザーパルス発生, *レーザー研究*, Vol.43, No.1, pp.23-27, 2015.1, 査読有.

4. C. Qu, M. Yoshimura, J. Tsunoda, Kaneda, M. Imade, T. Sasaki, and Y. Mori, Sub-180 nm generation with borate crystal, *Optical Materials*, Vol.36, Issue 12, pp.1970-1972, 2014.10, 査読有.
DOI:10.1016/j.optmat.2014.01.021

[学会発表] (計 23 件)

1. 福原泰史, 高橋義典, 安達宏昭, 森勇介, 吉村政志, 高品質 CsLiB₆O₁₀ 結晶成長に向けたセルフフラックス組成の検討, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017.3.14, パシフィコ横浜(神奈川・横浜市).

2. M. Yoshimura, K. Ueda, Y. Oorii, Y. Takahashi, G. Okada, and Y. Mori, High-power and high-efficiency 355-nm generation in CLBO, The 5th China-Japan Symposium on Crystal Growth and Crystal Technology, 2016.11.21, Fuzhou(China).

3. K. Ueda, Y. Oorii, Y. Takahashi, G. Okada, Y. Mori, and M. Yoshimura, Picosecond high-power 355-nm UV generation in CsLiB₆O₁₀, Advanced Solid State Lasers Conference (ASSL), 2016.11.2, Boston(USA)

4. 上田健太郎, 折井庸亮, 高橋義典, 岡田穰治, 森勇介, 吉村政志, CsLiB₆O₁₀ 結晶を用いた高出力 355nm 紫外光発生, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016.9.14, 朱鷺メッセ(新潟・新潟市).

5. K. Ueda, Y. Oorii, M. Yoshimura, Y. Takahashi, G. Okada, H. Adachi, and Y. Mori, Growth of high-quality CsLiB₆O₁₀ crystal and its application to high-power 355 nm UV generation, The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-18), 2016.8.9, Nagoya Congress Center(Aichi・Nagoya).

6. 上田健太郎, 折井庸亮, 高橋義典, 岡田穰治, 森勇介, 吉村政志, 非線形光学結晶 CsLiB₆O₁₀ を用いた高効率 355nm 紫外光発生, レーザー学会第 491 回研究会「高機能固体レーザーとその応用」, 2016.7.15, ホテル阪急エキスポパーク(大阪・吹田市).

7. M. Yoshimura, K. Ueda, Y. Oorii, Y. Takahashi, G. Okada, and Y. Mori, High-power 355-nm UV generation in CsLiB₆O₁₀ crystal, Conference on Laser and Electro-Optics 2016(CLEO:2016), 2016.6.8, San Jose Convention Center(USA).

8. M. Yoshimura, K. Ueda, Y. Oorii, Y. Takahashi, G. Okada, and Y. Mori, High-power 355-nm UV generation in prism-coupled CsLiB₆O₁₀, The 5th Advanced Lasers and Photon Sources Conference (ALPS'16), 2016.5.18, Pacifico Yokohama(Kanagawa・Yokohama).

9. M. Yoshimura, K. Ueda, Y. Takahashi, and Y. Mori, Efficient 355 nm UV

generation in CsLiB₆O₁₀ crystal, 7th International Symposium on Optical Materials(IS-OM7), 2016. 3, Lyon(France).

10. 大驛悠一, 吉村政志, 高橋義典, 安達宏昭, 森勇介, CsLiB₆O₁₀ 結晶の紫外光劣化耐性に対する素子の連続移動の効果, レーザー学会学術講演会第 36 回年次大会, 2016. 1. 11, 名城大学(愛知・名古屋市).

11. 上田健太郎, 折井庸亮, 吉村政志, 高橋義典, 岡田穰治, 森勇介, 非線形光学結晶 CsLiB₆O₁₀ を用いた高効率 355nm 紫外光発生, レーザー学会学術講演会第 36 回年次大会, 2016. 1. 11, 名城大学(愛知・名古屋市).

12. 吉村政志, CLBO 結晶の誕生から 20 年を経て-産業応用への貢献, 2015 (平成 27) 年度第 3 回 光材料・応用技術研究会, 2015. 11. 13, マホロバ・マインズ三浦(神奈川・三浦市)

13. M. Yoshimura, Y. Oeki, Y. Takahashi, H. Adachi, and Y. Mori, Ultraviolet laser-induced degradation of CsLiB₆O₁₀, Advanced Solid State Lasers Conference and Exhibition 2015(ASSL), 2015. 10. 5, Berlin(Germany).

14. K. Ueda, M. Yoshimura, C. Qu, Y. Takahashi, and Y. Mori, Non-collinear phase-matched 355 nm UV generation in a prism-coupled CsLiB₆O₁₀ crystal, Advanced Solid State Lasers Conference and Exhibition 2015(ASSL), 2015. 10. 5, Berlin(Germany).

15. 上田健太郎, 曲晨, 吉村政志, 高橋義典, 森勇介, CsLiB₆O₁₀ 結晶を用いた非同軸位相整合方式の高効率 355nm 紫外光発生 (2), 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 2015. 9. 14, 名古屋国際会議場(愛知・名古屋市).

16. 大驛悠一, 吉村政志, 高橋義典, 安達宏昭, 森勇介, CsLiB₆O₁₀ 結晶の紫外光劣化耐性に対する素子の連続移動の効果, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 2015. 9. 14, 名古屋国際会議場(愛知・名古屋市).

17. 吉村政志, 曲晨, 上田健太郎, 高橋義典, 森勇介, 非同軸位相整合方式の高効率 355nm 紫外光発生デバイスの開発, レーザー学会第 476 回研究会, 2015. 7. 17, ホテル阪急エキスポパーク(大阪・吹田市).

18. 森勇介, 紫外光発生用非線形光学結晶の開発とその展望, 第 83 回レーザ加工学会講演会, 2015. 6. 11, 大阪大学吹田キャンパス銀杏会館(大阪・吹田市).

19. M. Yoshimura, C. Qu, Y. Takahashi,

and Y. Mori, Highly efficient 355 nm UV light generation in CsLiB₆O₁₀, The 4th Advanced Lasers and Photon Sources Conference (ALPS' 15), 2015. 4. 23, Pacifico Yokohama(Kanagawa・Yokohama).

20. 曲晨, 吉村政志, 高橋義典, 森勇介, CsLiB₆O₁₀ 結晶を用いた非同軸位相整合方式の高効率 355nm 紫外光発生, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 2015. 3. 13, 東海大学湘南キャンパス(神奈川・平塚市).

21. M. Yoshimura, K. Takachiho, Y. Takahashi, T. Sasaki, and Y. Mori, UV laser-induced degradation of NLO borate crystals, Advanced Solid State Lasers (ASSL2014), 2014. 11. 20, Shanghai(China).

22. M. Yoshimura, Y. Takahashi, H. Adachi, and Y. Mori, Nonlinear crystals for deep-UV light generation, Advanced Solid State Lasers (ASSL2014), 2014. 11. 18, Shanghai(China).

23. 増田一稀, 高千穂慧, 高橋義典, 吉村政志, 佐々木孝友, 森勇介, 欠陥低減による CsLiB₆O₁₀ 結晶の紫外光経時劣化耐性の向上, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 2014. 9. 19, 北海道大学(北海道・札幌市).

[図書] (計 1 件)

1. 吉村政志, 浅倉書店, 「光科学の世界」, 2014. 7, pp. 131-144.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉村 政志 (YOSHIMURA Masashi)
大阪大学・レーザー科学研究所・教授
研究者番号: 60314382

(2) 研究分担者

森 勇介 (MORI Yusuke)
大阪大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 90252618