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

吉村 政志¹, 折井 庸亮², 高橋 義典¹, 安達 宏昭¹, 山垣 美恵子²,
松原 聖治², 奥山 大輔², 岡田 穰治², 森 勇介¹

¹大阪大学大学院 工学研究科 (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1)

²スペクトロニクス(株) (〒567-0816 大阪府茨木市永代町8-8国里ビル5F)

Development of High-Quality Nonlinear Optical Crystal CsLiB₆O₁₀ and Its Application to High-Power Picosecond Deep-Ultraviolet Pulse Generation

Masashi YOSHIMURA,¹ Yosuke ORII,² Yoshinori TAKAHASHI,¹ Hiroaki ADACHI,¹ Mieko YAMAGAKI,²
Shoji MATSUBARA,² Daisuke OKUYAMA,² George OKADA,² and Yusuke MORI¹

¹Graduate School of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871

²Spectronix Corporation, Kunisato-bldg 5F, 8-8 Eidai-cho, Ibaraki, Osaka 567-0816

(Received October 7, 2014)

This paper reports a newly developed high-quality nonlinear optical crystal CsLiB₆O₁₀ (CLBO) that is suitable for use in high-power deep-ultraviolet light sources. Reducing light scattering defects inside the crystal effectively improves the ultraviolet-induced degradation resistance. 52-μJ 266-nm picosecond pulses at a 100-kHz repetition rate were generated in the CLBO using a narrow spectral bandwidth hybrid master oscillator power amplifier (MOPA) that was seeded by a gain-switched laser diode as a fundamental light source. The average power of 266 nm was 5.2 W, and the conversion efficiency from 1064 to 266 nm was 34%.

Key Words: UV laser, Frequency conversion, Picosecond pulsed laser, Nonlinear optical crystal, Borate

1. はじめに

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。ホウ酸系結晶は短波長発生特性が優れており、波長300 nm以下の産業用深紫外光源にはβ-BaB₂O₄ (BBO)¹⁾, CsLiB₆O₁₀ (CLBO)²⁾が搭載されている。KB₃BO₃F₂ (KBBF)³⁾, K₂Al₂B₂O₇ (KABO)⁴⁾, YAl₃(BO₃)₄ (YAB)⁵⁾等の深紫外光発生が報告されているが、大型・高品質結晶の成長技術の開発が課題となり、実用化には至っていない。著者らが長年にわたって研究してきたCLBOは、深紫外光パルス発生に関してこれまでにTable 1に示す実施例が報告されている⁶⁻¹⁰⁾。Nd系レーザーの4倍波(266 nm)⁶⁾, 5倍波(213 nm)⁷⁾に関して世界最高出力を実証した他、波長200 nm前後の深紫外光源は高集積度半導体デバイス用のフォトマスク検査装置に应用され、既に世界的な普及を見せている。

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、LiB₃O₅ (LBO)を用いた近紫外光3倍波(355 nm)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倍波は、ガラスコンポジット基板のピア加工、

炭素繊維強化プラスチック(CFRP)やサファイヤ、タンゲステンを含む難加工先端材料の微細加工に適している。変換効率と工業製品の観点から候補結晶はホウ酸系結晶のBBOとCLBOに絞られており、BBOは紫外光に対して強い非線形吸収が生じることから¹¹⁾, 高出力用途にはCLBOが最も有望な材料と考えられている。

一方、CLBOにより紫外光の高出力化は可能となったが、連続発生を行った際に経時出力低下が生じる問題が顕在化し始めた。著者らはこの経時低下耐性の向上を図ることを目的として、本研究においてCLBO結晶内部に多く含まれていた光散乱源(結晶欠陥)の低減に取り組み、欠陥と紫外光誘起の経時劣化耐性の関係を調査し

Table 1 DUV light generations in CLBO.

Wavelength (nm)	PM condition (type 1)	Average power, Pulse repetition rate	Ref.
266	532 + 532	42 W, 7 kHz	6
213	1064 + 266	10.2 W, 10 kHz	7
196.3	1047 + 242	1.53 W, 5 kHz	8
193.4	1547 + 221	140 mW, 200 kHz	9
189.1	1697.9 + 213	11.4 mW, 10 kHz	10

た。また近年、イッテルビウム添加ファイバ増幅器(YDFA)を利用し、精密加工、波長変換に適したピコ秒パルスの赤外レーザー光源の開発が盛んになっている¹²⁻¹⁴⁾。本研究では高い波長変換効率が期待できるこの短パルス光源を開発し、CLBOを用いたワット級の266 nm光源実証にも取り組んだ。

2. CLBO高品質化技術の開発

著者らはCLBOの育成技術として、溶液攪拌法¹⁵⁾、水溶原料合成法¹⁶⁾などの技術を開発し、バルクレーザー損傷しきい値の向上に取り組んできた。また、結晶内部の水不純物を低減する脱水処理技術¹⁷⁾によって、紫外光発生時の光学素子の経時出力劣化耐性(紫外光誘起屈折率変化耐性)の向上を行ってきた。CLBOは紫外光波長変換素子として既にいくつかのレーザー光源に搭載されているが、内部には光散乱源が含まれていることが知られていた。本研究では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¹⁸⁾を利用し、高品質結晶の育成に取り組んだ。Fig. 1に本研究で育成したCLBO結晶($a_1 \times c(z) \times a_2 = 85 \text{ mm} \times 51 \text{ mm} \times 39 \text{ mm}$)を示す。

a 軸方位、15 mm長に加工した素子(4面研磨)に平均出力30 mWの緑色光(波長532 nm)を入射し、光学研磨した両側面の片側(c 軸方向)から内部の光散乱を観察し、暗室内にて結晶品質を評価した。入射光はレンズを用いて奥行方向のビームサイズが84 μm 、上下方向のサイズが2 mmの平行光とした。市販品質の結晶においては、

Fig. 1 Photograph of high-quality CLBO.

Fig. 2 Observation of light scatters in (a) conventional quality CLBO, and (b) newly-developed CLBO.

Fig. 3 Correlation of the brightness of scattering and 266 nm UV lifetime measured under the peak power density of 88 MW/cm².

Fig. 2(a)のような入射光に沿って見られる光路状散乱が観察された。一方、Fig. 1のCLBO結晶はFig. 2 (b)に示すように視認が困難な程度まで光散乱源が低減できており、欠陥の少ない高品質結晶であることが確認できた。

次に、画像解析によって光路状散乱の明度を算出し、同様に測定した人工水晶(グレード: 1a)の光路明度を基準に相対評価した。この数値化評価は、実際に266 nm光を発生する4倍波素子($\theta, \phi = (61.9^\circ, 45^\circ)$)を用いて行った。人工水晶と同程度であれば1.0、バックグラウンドレベルは0.3となっている。本研究で得られた高品質CLBOは、相対光路明度が1.0~2.0の範囲に属していることが明らかになった。

また、波長266 nmパルス紫外光を連続照射して、素子の経時劣化耐性を評価する光学系を用いて、加速試験にて劣化耐性(寿命)を評価した¹¹⁾。Fig. 3は合計11ブールの結晶に対する光路状散乱の相対明度と266 nm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88 MW/cm²とし、一部99 MW/cm²で測定した結果は、後述するFig. 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。以前から報告してきた高レーザー損傷耐性のAl添加CLBO¹⁹⁾についても、内部散乱の評価を行った上でFig. 3に加えた。結晶中のAl取り込み量は10 wt ppmのものを評価した。代表的な3つの結晶素子(無添加結晶2つ、Al添加結晶)に関して、紫外光強度の依存性を測定した結果をFig. 4にまとめた。先ほどの加速試験条件では寿命の差がわずかであるが、Fig. 4に示すように実際に使用する劣化しきい値以下の数十MW/cm²の条件では顕著な寿命の差となっていることが分かる。Alを添加したCLBOはFig. 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)

Fig. 4 UV peak power density dependence of the lifetimes of conventional CLBO (Sample A), Al-doped CLBO (Sample B), and the newly developed CLBO with fewer light scattering defects (Sample C) at 150 °C.

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、 LiNbO_3 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。なお、現在最も欠陥の少ない結晶においても光散乱源が確認されているため、引き続き更なる欠陥低減を試みる他、添加物等を組み合わせることで経時劣化耐性の完全な抑制を目指す予定である。

3. ピコ秒レーザーパルス発生

Table 2に示すように各種非線形光学結晶の位相整合において、波長変換が短波長化すると、波長許容幅、角度許容幅が著しく狭帯化するの分かる。

効率的な波長変換を実現するためには、非線形光学結晶をこれらの許容幅より十分狭い条件下で使用することが極めて重要である。ピークパワーの高いピコ秒パルスを波長変換に用いると非線形光学結晶に入射するビーム径を拡大でき、角度許容幅を十分に満たすことが可能となる。一方、現在市販されているピコ秒パルス光源の中で、パルスエネルギーが100 μJ を超えるもののほとんどはそのスペクトル幅が0.3～数nmと広く、紫外領域の波長変換で波長許容幅を十分に満たすことができなかった。

Table 2 Acceptance widths of nonlinear optical crystals.

	SHG 1064 $\rightarrow$ 532	THG 1064 + 532 $\rightarrow$ 355	FHG 532 $\rightarrow$ 266	
	LBO, type1	LBO, type2	CLBO, type1	BBO, type1
Acceptance bandwidth (nm $\cdot$ cm)	3.77 @1064 nm	0.83 @1064 nm	0.136 @532 nm	0.073 @532 nm
Acceptance angle (mrad $\cdot$ cm)	4.83	3.05	0.455	0.165
d_{eff} (pm/V)	0.836	-0.518	0.791	1.75

※Acceptance width is defined by FWHM

そこで本研究では、ゲインスイッチングDFB半導体レーザー²⁰⁾を種光源とし、ファイバ光増幅器と固体光増幅器を組み合わせたHybrid MOPAにより、狭スペクトル幅の高エネルギーパルスの開発に取り組んだ。種光源モジュールから波長1064 nm、繰り返し周波数100 kHzの種パルス列を発生させ、YDFAとNd:YVO₄結晶により増幅を行った。YDFAの構成はS/N比を犠牲にすることなく、ファイバ内の非線形作用によるスペクトル幅広がりを最低限に抑えるように最適化した。後段の増幅器には非線形作用の影響が現れにくく、高利得増幅が実現できるNd:YVO₄結晶を採用した。これらの増幅器により種パルス列を81dB増幅し、パルス幅72 ps、スペクトル幅0.1 nm、パルスエネルギー170 μJ の波長1064 nm光源を構築した。平均出力16 W動作時のM²値は1.3であった。また、Fig. 5に繰り返し周波数を変化させた時の、パルスエネルギーとスペクトル幅の変化を示す。本光源はパルスエネルギーが1 mJを超える7 kHz動作においても、波長変換に適した狭帯スペクトル幅が保たれていることが分かる。

次に、Fig. 6に示す光学系を構築し、非線形光学結晶LBO、CLBOを用いた深紫外光266 nm光パルスの発生に取り組んだ。基本波光源が高ピークパルスであるためビームの集光は不要となっている。波長許容幅、角度許容幅の点での制限を受けないため、高効率変換が実現できるシステムとなっている。各波長変換での変換効率は、式(1)で表される変換効率に関するdrive量²¹⁾をパラメータとして測定した。

$$\text{drive} = \frac{8\pi^2 d_{\text{eff}}^2}{n^3 \lambda^2 c \epsilon_0} L^2 I_0 \quad (1)$$

Fig. 5 The amplified pulse energy and the spectral bandwidth as a function of repetition rate.

Fig. 6 Schematic diagram of the SHG and FHG.

式中の文字は d_{eff} : 実効非線形光学定数, n : 入射光の屈折率, λ : 入射光波長, c : 光速, ϵ_0 : 真空の誘電率, L : 結晶長, I_0 : 入射光強度を表す. 20 mm長のARコート付のLBO(素子温度42 °C)を用いて入射光強度を変化させたところ, Fig. 7に示す変換効率特性が得られた. drive量21において, 変換効率は68%が得られた. 532 nm光のスペクトル幅は0.05 nm, M^2 値は1.2であった. 次に, 同様に15 mm長の無コートCLBO(素子温度150 °C)を用いて266 nm光の波長変換特性を調べたところ, Fig. 8の結果が得られた. drive量5において, 変換効率は50%となった. M^2 値は1.2であった. 基本波光源から266 nm光までの変換効率は34%となった.

Fig. 9はパルス繰り返し周波数を30~800 kHzの間で変化した時の, 各波長の平均出力をまとめたものである. 本光源は100 kHz動作を想定して光学系を設計しているため, この周波数近傍で波長変換光の出力が最も高くなっているのが分かる. パルス繰り返し周波数を100 kHzとし, 焦点距離300 mmのレンズで集光した時の, 集光点付近の強度分布とビーム品質 M^2 をFig. 10に示す. 深紫外の266 nm波長においてもレーザー加工に適したビームに変換されていることが分かる.

また, 本光源を利用してCFRP材の切断加工の実証検討も行った²²⁾. Fig. 11は厚さ250 μm のピッチ型CFRPを加工条件を変えて切断した時のレーザー入射側から撮影したSEM画像である. (a)と(b)は照射レーザーパワーを変化させた場合, (b)と(c)はスキャン速度を変化させた場合であり, 図上の矢印は切断部を示す. スキャン回数

Fig. 7 Conversion efficiency of 532 nm from 1064 nm as a function of drive.

Fig. 8 Conversion efficiency of 266 nm from 532 nm as a function of drive.

Fig. 9 Average power of 1064 nm, 532 nm and 266 nm as a function of repetition rate.

1064nm, $M^2=1.3$ 532nm, $M^2=1.2$ 266nm, $M^2=1.2$

Fig. 10 Beam profile and the value of M^2 of 1064 nm, 532 nm and 266 nm beams.

はCFRPが切断されるまで適宜調整した. いずれの条件においても熱影響がなく, 高品質の切断が達成できていることが分かる.

4. まとめ

コヒーレント深紫外光発生に適した非線形光学結晶CLBOの内部散乱源(欠陥)の低減に取り組んだ. 光散乱の明度を数値化し, 紫外光誘起屈折率変化による経時劣化特性(寿命)との関係を調査し, 高品質結晶の有用性を明らかにした. Hybrid MOPAを使った狭スペクトル幅のピコ秒パルス光源を開発し, 深紫外光波長変換に取り組んだ. LBO結晶による532 nm光の変換効率として68%, CLBOによる266 nm光の変換効率として50%を実現した. 発生した266 nm光の平均出力は5.2 Wとなり, その時の基本波からの変換効率は34%であった. また, 本深紫外光源の応用例として, 難加工性のCFRP材の切断加工を実施し, 良好な加工特性を得た.

謝 辞

本研究開発は科学技術振興機構(JST)の戦略的創造研究推進事業(CREST)の研究領域「次世代エレクトロニクスデバイスの創出に資する革新材料・プロセス研究」, グローバル技術連携・創業支援補助事業, 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)ベンチャー企業への実用化助成事業, 戦略的基盤技術高度化支援事業(サポイン事業), 科学研究費補助金(研究課題

Fig. 11 SEM images of pitch-based CFRP cut by the 266 nm laser with (a) 0.5 W/50 kHz and (b) 2 W/50 kHz in 1500 mm/s and (c) 2 W/50 kHz in 40 mm/s.

番号：26286064），及び先端融合領域イノベーション創出拠点形成プログラム「フォトンクス先端融合研究拠点」の支援を受けて実施しており，関係各位に謝意を表します。

参考文献

- 1) C. T. Chen, B. C. Wu, and R. K. Li: *Sci. Sin.* **B18** (1985) 235.
- 2) Y. Mori, I. Kuroda, S. Nakajima, T. Sasaki, and S. Nakai: *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 1818.
- 3) C. T. Chen, G. L. Wang, X. Y. Wang, and Z. Y. Xu: *Appl. Phys. B* **97** (2009) 9.
- 4) L. J. Liu, C. L. Liu, X.Y. Wang, Z. G. Hu, R. K. Li, and C. T. Chen: *Solid State Sci.* **11** (2009) 841.
- 5) J. Q. Yu, L. J. Liu, N. X. Zhai, X. Zhang, G. L. Wang, X. Y. Wang, and C. T. Chen: *J. Cryst. Growth* **341** (2012) 61.
- 6) M. Nishioka, S. Fukumoto, F. Kawamura, M. Yoshimura, Y. Mori, and T. Sasaki: *Tech. Dig. CLEO* (2003) CTuF2. 小島 哲夫, 桂 智毅, 西前 順一, 黒澤 満樹: *OPTRONICS* **26** (2007) 147.
- 7) T. Katsura, T. Kojima, M. Kurosawa, J. Nishimae, M. Seguchi, K. Yasui, M. Yoshimura, Y. Honda, T. Eiro, Y. Mori, *et al.*: *Tech. Dig. CLEO/Europe* (2007) CA5.3.
- 8) J. Sakuma, K. Deki, A. Finch, Y. Ohsako, and T. Yokota: *Appl. Opt.* **39** (2000) 5505.
- 9) H. Kawai, A. Tokuhisa, H. Kawai, and S. Owa: *Tech. Dig. CLEO* (2003) CTuT4.
- 10) C. Qu, M. Yoshimura, J. Tsunoda, K. Zhang, Y. Kaneda, M. Imade, T. Sasaki, and Y. Mori: *Appl. Phys. Express* **5** (2012) 062601.
- 11) K. Takachiho, M. Yoshimura, Y. Takahashi, M. Imade, T. Sasaki, and Y. Mori: *Opt. Mater. Express* **4** (2014) 559.
- 12) K. K. Chen, J. H. V. Price, S. Alam, J. R. Hayes, D. Lin, A. Malinowski, and D. J. Richardson: *Opt. Express* **18** (2010) 14385.
- 13) J. Limpert, N. Deguil-Robin, I. Manek-Höninger, F. Salin, F. Röser, A. Liem, T. Schreiber, S. Nolte, H. Zellmer, A. Tünnermann, *et al.*: *Opt. Express* **13** (2005) 1055.
- 14) T. Schönau, T. Eckhardt, D. Klemme, R. Härtel, K. Lauritsen, and R. Erdmann: *Tech. Dig. CLEO* (2012) JW2A.62.
- 15) T. Sasaki, Y. Mori, and M. Yoshimura: *Opt. Mater.* **23** (2003) 343.
- 16) M. Nishioka, F. Kawamura, M. Yoshimura, Y. Mori, and T. Sasaki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** (2004) 1073.
- 17) T. Kawamura, M. Yoshimura, Y. Honda, M. Nishioka, Y. Shimizu, Y. Kitaoka, Y. Mori, and T. Sasaki: *Appl. Opt.* **48** (2009) 1658.
- 18) T. Kawamura, M. Yoshimura, Y. Shimizu, M. Nishioka, Y. Fukushima, Y. Kaneda, Y. Kitaoka, Y. Mori, and T. Sasaki: *J. Cryst. Growth* **312** (2010) 1118.
- 19) K. Takachiho, M. Yoshimura, Y. Fukushima, Y. Takahashi, M. Imade, T. Sasaki, and Y. Mori: *Appl. Phys. Express* **6** (2013) 022701.
- 20) H. F. Liu, M. Fukazawa, Y. Kawai, and T. Kamiya: *IEEE J. Quantum Electron.* **25** (1989) 1417.
- 21) D. Eimerl: *IEEE J. Quantum Electron.* **23** (1987) 1361.
- 22) M. Fujita, H. Ohkawa, M. Otsuka, T. Somekawa, Y. Maeda, Y. Orii, K. Inaba, G. Okada, and N. Miyanaga: *Proceedings of the 1st Smart Laser Processing Conference (SLPC)*, Yokohama, Japan (2014) SLPC9-3.