レーザー解説

有機非線形光学結晶を用いた導波路型波長変換素子

近藤高志*・伊藤良一*

(1992年2月17日 受理)

Organic-Crystalline Waveguiding SHG Devices

Takashi KONDO* and Ryoichi ITO*

(Received February 17, 1992)

Properties of nonlinear optical organic crystals, including processability, linear and nonlinear optical properties, are reviewed, considering their applicabilities to practical waveguiding SHG devices. Although highly nonlinear organic crystals will no doubt allow us to obtain extremely high conversion efficiencies in configurations that are much simpler than those currently employed with inorganic crystals, there are many problems that must be solved before they become truly usable in practical devices. Sophisticated crystal growth technologies and microfabrication techniques should be developed.

Key Words: Second-harmonic generation, Organic crystal, Optical waveguide, Microfabrication.

1. はじめに

レーザーと非線形光学の誕生から約30年が経ち、非線形光学効果を用いた波長変換技術はレーザー工学の中核をなす重要な技術の一つとなっている。特に比較的低パワーの可視コヒーレント光源の進歩にはめざましいものがあり、数年前には予想もできなかった程の高効率波長変換がいくつかの無機非線形光学結晶(LiNbO₃, LiTaO₃, KNbO₃, KTP)を用いて実現されている。

一方、1970年代の前半から有機結晶の非線形光学特性に関する研究が本格化し、一部の有機

結晶が従来の無機強誘電体結晶と比較して桁はずれに大きな光学的非線形性を有することが明らかとなって多くの研究者の関心を集めてきた¹⁾。近赤外域の半導体レーザー光の光第2高調波発生(Second-Harmonic Generation: SHG)による波長変換用材料として高性能有機非線形光学結晶が最適であるということは、研究のごく初期の段階から繰り返し指摘されてきたことであった。たしかに、有機結晶の極めて高い非線形性を利用すれば、無機結晶を用いた各種の素子よりもはるかに単純な構成で、高効率かつコンパクトな波長変換素子が実現できるものと期待される。しかしながら、実用的な素子への応

*東京大学工学部物理工学科(〒113 文京区本郷7-3-1)

*Department of Applied Physics, Faculty of Engineering, The University of Tokyo (7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113)

用を考えると、非線形光学結晶の性能はその非線形光学定数の大きさのみで判断されるべきではないことは言うまでもない。結晶のサイズや光学的均質性・加工性・安定性などの点や、屈折率・吸収係数といった線形の光学特性なども同時に考慮されなければならない。本稿では、実用に供せられる波長変換素子—特に導波路型波長変換素子—への応用を念頭において、有機非線形光学結晶の性質を整理してその素子化の研究・開発の現状と課題に言及する。

2. 有機非線形光学結晶

2.1 非線形光学特性

2次の非線形光学効果に関する限りでは有機結晶が著しく高い性能を有していることは改めて述べるまでもなからう。例えば、4'-nitrobenzylidene-3-acetamino-4-methoxyaniline (MNBA) の d_{11} は LiNbO_3 の d_{33} の13倍にも達し、その性能指数 d^2/n^3 (n は屈折率) は LiNbO_3 (d_{33}) よりも二桁以上も大きい²⁾。いくつかの

Fig.1 Figures of merit for SHG at the fundamental wavelength of $1.064 \mu\text{m}$ and cutoff wavelengths for some organic and inorganic crystals. The following components are chosen to calculate figures of merit: MNBA, d_{11} ; MNA, d_{11} ; DMNP, d_{32} ; NPP (*N*-(4-nitrophenyl)-(L)-prolinol), d_{21} ; PNP (2-(*N*-prolinol)-5-nitropyridine), d_{21} ; MBANP, d_{22} ; DAN, d_{23} ; LiNbO_3 , d_{33} ; KNbO_3 , d_{33} ; KTP, d_{33} ; urea, d_{14} ; KDP (KH_2PO_4), d_{36} .

Fig.2 Nonlinear and linear optical properties of MNA. (a) Dispersion of the nonlinear optical coefficient d_{11} of MNA crystal. Upper abscissa represents the fundamental wavelength. (b) Dispersion of the principal refractive indices of MNA crystal according to the Sellmeier formula given by Morita *et al.*⁵⁾ (c) Absorption spectrum of MNA measured in an ethanol solution.

代表的な有機・無機非線形光学結晶の性能指数を Fig.1 に示す。有機結晶のこのように大きな非線形性は、多くの場合、結晶を構成している個々の有機分子の非線形分極に起因しているのである。これらの有機分子の大部分はベンゼン環などの共役 π 電子系の両端にドナー基とアクセプター基とが付加された分子構造を有しており、その最低励起状態への遷移は分子内電荷移動 (Charge Transfer: CT) を伴う CT 励起である。この CT 励起は通常 $\lambda = 0.3 \sim 0.4 \mu\text{m}$ の波長域に極めて大きな振動子強度を伴って現れる。これが大きな非線形効果の源となっているのであるが、この CT 励起状態への共鳴効果のため

に、有機結晶の非線形光学定数は一般に大きな波長分散を示す。Fig.2 (a) に 2-methyl-4-nitroaniline (MNA) の d_{11} の波長分散を示す^{3,4)}。波長 $0.37\mu\text{m}$ にピークを持つCT励起遷移 (Fig.2(c) を参照) の共鳴効果によって d_{11} は極めて大きな波長分散を示すことがわかる。このように強い共鳴効果を波長変換にうまく利用することも可能かもしれない。

2.2 その他の光学特性

しかしCT遷移を利用して大きな非線形性を得ようとすると同時に吸収端が長波長シフトするという問題がある。Fig. 1 の横軸は各非線形光学結晶の可視域での吸収端の波長を示している。一見して明らかなように、高い非線形性を有する有機結晶の吸収端はいずれも 450 nm よりも長波長側にあり、 $0.8\mu\text{m}$ 帯の通常の半導体レーザ光の第2高調波の波長領域では不透明になってしまうのである。無数の新規材料が現在までに開発されてきているものの、残念ながら、この非線形性と透明性との間のトレードオフ関係はいまだに打ち破られていない。 400 nm 以下の波長まで透明で、かつ高い非線形性を有する材料を実現するためには、さらにもう一段のブレイクスルーが必要である。

また、有機結晶は極めて大きな屈折率の異方性と波長分散があるという点でも、従来の無機結晶と際だった対照をなしている。MNAの主屈折率の波長分散を Fig. 2(b) に示す⁵⁾。この非常に大きな屈折率の波長分散は、非線形光学定数の場合と同じように、CT励起状態への共鳴効果によるものである。また、MNAの複屈折 $n_x - n_z$ は $0.5\mu\text{m}$ で約 0.8 にもなっている。これは、MNA分子の電荷移動軸がほぼ完全にX軸方向に配向しているためなのであるが、こうしたことはMNAだけに限ったことではない。一般に、高い非線形性を示す有機結晶中では各分子がその電荷移動軸をある方向に揃えて配向した極めて異方性の強い構造をしているために大きな複屈折性が生じるのである。

このように異方性・波長分散が大きいという

ことは一般的にはあまり歓迎できることではない。例えばバルク結晶の形で用いる場合を考えると、位相整合を達成するためには大きな波長分散を強い複屈折性を利用して補うことになるが、そのために位相整合許容角・許容波長が小さく、ウォークオフ角が大きくなってしまいう可能性が高い。極めて大きな非線形光学定数のおかげで素子長を短くすることが高性能有機結晶の場合には可能で、上記の難点のある程度回避することはできるかもしれないが、やはりKTP (KTiOPO_4)⁶⁾を(効率と安定性の両面で)上回る優れた性能を有する有機結晶を見つけ出すのは容易ではなからう。

一方、導波路型SHG素子の場合にもこの有機結晶特有の特徴はありがたいものではない。導波・導波型であろうとチェレンコフ放射型であろうと、導波路型波長変換素子の場合には屈折率の波長分散が大きいと劇的な効率の低下を招くことになってしまうからである。単純な構造の導波路素子で効率を上げるためには、その異方性を利用して屈折率分散を補償しなければならない⁷⁻⁹⁾。したがって基本波と第2高調波とで異なった偏光成分を用いなければならないので、MNBAやMNAのように d テンソルの対角成分が極めて大きな材料はその性能を十分にいかして利用することができなくなってしまう*。

屈折率に関してもう一つ重要なパラメータは、その温度係数である。これは位相整合の温度許容幅を決定する重要な因子なのであるが、残念ながら有機非線形光学結晶の屈折率の温度依存性に関するデータはほとんど見当たらない。(いくつかの有機結晶について $2\sim 20^\circ\text{C} \cdot \text{cm}$ の程度の位相整合温度許容幅が報告されている。)

有機結晶の特徴として、しばしばその光損傷

*しかしいくぶん複雑な構造を採用すればこれらの有機結晶の高い性能を活用することができる。ここでは紙数の都合で詳しく述べることができないが、多層構造や周期変調構造を組み込むことができれば高効率変換を達成できる¹⁰⁾。

Table I Properties of Organic and Inorganic Crystals.

Crystal	Bonding	Vickers hardness	Melting point (°C)
DAN	van der Waals	7	168
(-) MBANP	van der Waals	9	83
(±) MBANP*	van der Waals	27	124
Urea	van der Waals	9	135
KTP	ion	570	1180
LiNbO ₃	ion	450	1250
Si	covalent	940	1410

* (±) 2-(α -Methylbenzylamino)-5-nitropyridine, racemic form.

しきい値の高さが挙げられる。光損傷のメカニズムは複雑で、その正確な評価はなかなか難しいところがあるが、一般的には多くの有機結晶は 1 GW/cm^2 以上のパルス光に対しても耐性があるといわれている。これはたしかにハイパワーレーザ光の波長変換への応用に際しては重要な点ではある。しかし、半導体レーザなどの比較的低出力のcw光源の波長変換に際しては問題点はむしろ別の点にあると考えるべきであろう。基本波光パワーが 100 mW であるとする導波路の断面が $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ であってもそのときの基本波光パワー密度は高々 10 MW/cm^2 程度である。この場合にはおそらく、cw光を長時間照射したときの材料の安定性や残留吸収によって発生するかもしれない熱の影響などが重要になるのではなかろうか。

2.3 加工性など

有機非線形光学結晶が実用に供せられるようになるためには各種の素子作製技術の開発が不可欠である。半導体や無機誘電体結晶の素子作製に用いられてきた従来の加工技術をそのまま有機結晶に適用するのには多くの困難がつきまとう。以下に、有機結晶特有の特徴=短所をまとめる。

1) 機械的強度

有機結晶のような分子性結晶は一般に共有結合性・イオン結合性の結晶と比較して機械的強度が劣っている。Table I にいくつかの有機非

線形光学結晶の Vickers 硬度を示す。参考のために、イオン結晶 (KTP と LiNbO_3) と共有結合性結晶 (Si) のデータも同時に示した。有機結晶の硬度が極端に低いことがわかる。それに加えて、多くの有機結晶には大変に劈開しやすい容易劈開面があり、切断・研磨などの作業をいっそう難しくしている。

2) 融点

有機結晶の融点は極めて低い。これは、上記の機械的強度と同様、分子間の結合が弱いためである。Table I にそれぞれの結晶の融点も示しておいたが、有機結晶の融点はいずれも 100°C 前後である。これはリソグラフィー工程でのベーキングや誘電体反射膜のコーティングをおこなう際に大きな問題となる。

3) 溶解度

水に対する溶解度が高い有機結晶はそれほど見当たらないので潮解性についてはあまり問題はなさそうである。しかし、多くの有機結晶は通常の極性有機溶媒に対して可溶である。そのため、有機レジスト材料を用いたリソグラフィーなどの有機溶媒を使用するプロセス技術を適用することができない。

これらの難点を考慮しつつ、有機結晶の素子作製技術の開発を進めていかなければならないのだが、そうした努力はつい最近になって始められたばかりである。次の節で素子作製技術の開発・改良の現状と課題を簡単にまとめよう。

3. 有機結晶を用いた素子作製技術

開発・改良していかなければならないと考えられる技術を以下に列挙する。

- 1) 精製
- 2) 単結晶成長—バルク・ファイバー・薄膜
- 3) 切断・研磨
- 4) コーティング
- 5) 微細加工—リソグラフィなど
- 6) その他—ドメイン反転・屈折率制御など

素子作成の重要な第一歩はなんといっても材料の精製と良質な単結晶の成長である。

精製に関してはまず純度の正確な評価法の確立から始めていかなければならない。どの程度の純度が必要なのかは現状でははっきりしていないが、少なくとも従来の有機合成化学の常識を越えた水準を目指す必要がある。

結晶成長技術に関しても、有機結晶は現在実用に供せられている無機結晶に大きく遅れをとっている。大型バルク単結晶の成長技術がようやく一般的なものとなってきた^{11,12)}が、光学的均質性などはさらに大幅な改善が必要である。導波路素子関連ではファイバー、あるいは薄膜単結晶の成長が行われてきた。単結晶ファイバーに関しては、ここ2・3年の間にかなりの成果が得られている。3,5-dimethyl-1-(4-nitrophenyl) pyrazole (DMNP) や 4-(N,N-dimethylamino)-3-acetamidonitrobenzene (DAN) のかなり良質な単結晶をガラス中空ファイバー中に成長することが可能となり、チェレンコフ放射型波長変換素子としてある程度機能することが確認された^{13,14)}。一方、薄膜単結晶の成長に関する研究例はまだそれほど多くはない。ガラス基板上に、融液^{15,16)}、あるいは溶液¹⁷⁾から単結晶成長が試みられている。ここで列挙した結晶成長法は、いずれも結晶の方位の完全な制御が事実上不可能であるという点が最大の泣き所であろう。これに対して、最近、有機非線形光学結晶のヘテロエピタキシャル成長をおこなったという報告がなされた¹⁸⁾。今後の発展が期待できる技術である。

バルク結晶をベースとする素子、特に共振器内部に結晶を配置するような素子構成の場合に、切断・研磨・コーティングは素子の性能の良否を大きく左右する重要な技術である。固体レーザの共振器内部に有機非線形光学結晶を配して波長変換をおこなった実験がいくつか報告されている¹⁹⁻²¹⁾が、残念ながらその性能はKTPを用いたものに遠く及ばない。結晶自体の光学的均質性や残留吸収の有無の確認なども含めて、さらに大幅な技術改良が必要とされている。導波路素子の場合にも、研磨・コーティングの技術の開発は避けて通れない。入射端・出射端の研磨・コーティングは高効率化に不可欠であろう。

導波路型波長変換素子を作製する際に欠かせないのが微細加工技術である。有機結晶の微細加工技術を用いなくとも、様々なタイプのチャンネル型導波路を作製することはできるのであるが、やはり素子形態の自由度の高さや精度などの点から考えて有機結晶自体の直接微細加工技術の開発は必須であろう。この点に関してはいくつかの成果が得られ始めている。次節でやや詳しく紹介しよう。

4. 有機結晶を用いた導波路型波長変換素子

光をその波長程度のサイズの領域に閉じ込めて導波させることのできる光導波路構造を利用すれば、極めて高い基本波光パワー密度を容易に実現でき、高い波長変換効率を得ることができる。特に、高い性能を有する有機非線形光学結晶を用いて導波路型波長変換素子を作製することができれば、従来のものよりもはるかに小型で簡便な高効率波長変換素子を実現できるものと期待される。

現在までのところ、有機非線形光学結晶を用いた導波路型波長変換素子として最も多くトライされてきたのはファイバー型導波路であろう。DANとDMNPの単結晶ファイバーを用いて相当な変換効率を得られるようになってきている^{13,14)}。しかしながら、既に述べたように、単純なファイバー導波路のままではMNAや

Fig.3 Schematic cross-sections of possible structures of organic-crystalline channel waveguides.

MNBAのような極めて性能指数の高い材料を有効に活用することができない。有機結晶の持つ高い潜在能力をフルに活用するためにはより複雑な構成の導波路にしなければならないのである**。ここでは薄膜単結晶をベースとしてチャンネル型導波路を作製する方法について、筆者らが試みてきたものを中心に述べる。

4.1 チャンネル型導波路

数年前までに作製されてきた有機非線形光学結晶を用いたチャンネル型導波路の例は驚くほど少ない。わずかに、CO₂ レーザ光によるzone melting 工程を用いた単結晶導波路の作製が都丸ら²²⁾と Vidakovic ら¹²⁾によって報告されているのみであった。

筆者らは有機結晶を用いてチャンネル型導波路を作製する方法を探索してきた。Fig.3に作製可能なチャンネル型導波路の断面形状を示す。ここに示したリブ型導波路(a)・拡散層装荷型導波路(b)・ストリップ導波路(c)・誘電体装荷型導波路(d)はいずれも薄膜単結晶をベースとして作製できる。筆者らは有機非線形光学結晶 (一) 2-(α -methylbenzylamino)-5-nitropyridine (MBANP)²³⁾を用いてこれらの四種

** 最低限でも非線形光学結晶と線形物質とで導波層を構成した四層導波路、理想的には周期ドメイン反転導波路構造が望ましい¹⁰⁾。こうした構造の単結晶導波路をガラスキャピラリー中に作り込むのはほとんど不可能であろう。

の結晶チャンネル導波路の作製をおこなった。

(a) リブ型導波路

リブ型単結晶導波路は、あらかじめ溝を形成しておいたガラス基板と平坦なガラス基板との間の小間隙に MBANP 単結晶を成長させることで作製できる²⁴⁾。ガラス基板上の溝は通常のフォトリソグラフィーによって形成したもので、典型的には幅 $5\mu\text{m}$ 、リブの高さ $0.3\mu\text{m}$ 程度の導波路が作製できている。MBANP は溶媒蒸発法によって成長し、溝の中でも単結晶性を損なわないので良好な単結晶リブ導波路を得ることができる。このタイプの導波路は作製が比較的容易でしかも横方向の閉じ込め効率をかなり大きくできるという利点があるが、結晶の成長方向をなんらかの方法で制御してやらなければならない。MBANP の場合には適当な溶媒を用いることで波長変換に適した方位で成長することが可能である。この方法で作製した MBANP 単結晶リブ型導波路 (導波路長 3 mm) を用いてチェレンコフ放射型位相整合を達成し、15 mW の半導体レーザー光 (波長 870 nm) から 6 nW の第 2 高調波が得られている²⁴⁾。

(b) 拡散層装荷型導波路

イオン交換で細い高屈折率層を形成したガラス基板と通常のガラス基板との間に MBANP 単結晶を成長させれば拡散層装荷型チャンネル導波路が作製できる。この方法では、上記のリブ型導波路と異なり、単結晶成長を完全なプレーナプロセスとすることができるので結晶性や光学的均質性などの点で有利であるが、横方向の閉じ込め効率を上げて適切な導波条件を得るためには基板ガラスの屈折率、拡散するイオン種や拡散距離などを慎重に決定しておく必要がある。

(c) ストリップ導波路

ストリップ導波路は最も単純な構造のチャンネル導波路で、各種の形態の導波路素子の基本となる重要な構造であるが、有機結晶を用いて作製するのは最も難しい。このタイプの導波路を作製するためには、まず薄膜単結晶を成長したうえで有機結晶に直接微細加工を施さねばなら

ない。(微細加工工程については後で詳しく説明する。)このタイプのMBANP単結晶導波路でも上述のリブ型導波路と同程度の効率の波長変換が達成されている。

(d) 誘電体装荷導波路

導波層となる有機結晶よりも小さな屈折率の誘電体を装荷して、その装荷帯の下に基本波光を導波させるものである。このタイプの導波路を作製するためには、有機薄膜単結晶上に装荷した誘電体薄膜の微細加工をおこなう必要がある。その微細加工で用いられる工程は有機結晶を破壊しないものでなければならないので、これも上記の直接微細加工と同様に新しい技術を開発する必要がある。

4.2 有機結晶の微細加工技術

有機結晶の微細加工をおこなった例は筆者らのものを含めて2件しか報告されていない。ほとんどの有機結晶は通常のフォトリソ材料に用いられている有機溶剤に可溶で、これが最大の問題点となってきた。また、レジスト材料は100℃以上の温度でベーキングをおこなうのが普通で、この点も融点が低いという有機結晶の性質と相容れない。しかしMNBAは例外的な材料で、市販のフォトリソ溶剤に耐性があるので通常のフォトリソグラフィ工程とほとんど同様のプロセスでの微細加工が可能である²⁵⁾。

筆者らはHPAと呼ばれる特殊なレジスト材料²⁶⁾を用いることで上記の難点を克服した²⁷⁾。HPAは水溶性のアモルファス材料で、その組成は $\text{CO}_2 \cdot 12(\text{W}, \text{Nb})\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ である。これは本来シリコンのVLSI用の2層プロセスのために開発されたレジスト材料で、以下のような特徴を有する。

- 1) 水溶性で、その水溶液をスピコートするだけで均質な薄膜を得ることができる。
- 2) 紫外線・電子線・X線を照射すると水に不溶となる。すなわちHPAはネガ型のレジストである。
- 3) O_2 RIE(反応性イオンエッチング)に対して

Fig.4 Flow chart of the microlithographic process using HPA.

高い耐性を示す。

これらの特徴をいかしてMBANPの微細加工をおこなうことが可能となった。

Fig.4にリソグラフィ工程の概略を示す。溶媒蒸発法で2枚のガラス基板間にMBANP単結晶薄膜($3\text{ mm} \times 1\text{ mm} \times 1\text{ }\mu\text{m}$)を成長し、1枚の基板を剝離して加工をおこなう。まずHPAの水溶液($\text{HPA}:\text{H}_2\text{O}=0.18\text{ g}:0.4\text{ ml}$)を結晶表面にスピコートして約 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ のレジスト膜とする。結晶の損傷とクラックの発生を避けるためにプリバークはおこなわなかった。Xe-Hgランプで密着露光をおこない、 H_2SO_4 と緩衝溶液 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ の混合溶液を用いて現像した。

エッチングはウェットエッチングとドライエッチングの両方を試みた。ウェットエッチングのエッチング液としてメタノールと水の2:1混合溶液を使用したところかなり良好な結果が得られた。ただし、 $1\text{ }\mu\text{m}$ よりも厚い結晶の場合にはエッチング中に結晶が基板から剝離してしまう。一方、酸素プラズマを用いた反応性イオンエッチングでは満足すべき結果が得られた。酸素ガス圧 2.5 mTorr 、プラズマパワー 100 W の条件下ではHPAとMBANPのエッチングレートはそれぞれ $0.03\text{ }\mu\text{m}/\text{h}$ と $1.5\text{ }\mu\text{m}/\text{h}$ で、十分に高い選択性がある。 O_2 RIEを用いると、厚い結晶でも剝離することなく微細加

Fig.5 A microscope photograph of the fabricated MBANP-crystal raised-strip waveguides. Guide width is $5\mu\text{m}$.

工が可能であった。エッチング後、KOH 水溶液で HPA を剝離する。Fig.5 にドライプロセスで加工した MBANP ストリップ導波路の顕微鏡写真を示す。既に述べたようにこの導波路を用いておこなった波長変換の実験ではあまり高い変換効率は得られなかったが、この微細加工技術を基礎としてより複雑な構造の素子を作製すれば格段に高い変換効率が得られるものと期待される。

HPA はレジスト材料としてだけでなく、保護材や装荷誘電体として用いることも可能である。実際、上記の微細加工工程を現像までで止めてしまえば誘電体装荷型導波路とすることができる。筆者らの用いた組成の HPA の屈折率は波長 $0.53\mu\text{m}$ で 1.794 なので、多くの有機結晶上で装荷誘電体として用いることができる。

水溶性無機レジスト HPA を用いたこの微細加工法はほとんど全ての有機結晶にそのまま適用可能であると期待され、今後の有機非線形光学結晶を用いた導波路素子の研究・開発に大きなインパクトを与えるものであると考える。

5. おわりに

有機非線形光学材料の性能の高さが注目を集めるようになってから 20 年近くが経ったが、その間に無機材料を用いた波長変換素子は長足

の進歩を遂げ民生用機器への本格的な応用へと近づきつつある。また、II-VI 属半導体の室温レーザ発振がついに現実のものとなり、短波長コヒーレント光源の分野は騒然とした雰囲気に含まれている。有機材料も単に“有望な材料”であるなどとのんきなことを言っている時代はそろそろ卒業したいものである。真に応用に供せられる素子を作り上げるために何をしなければならぬかをもう一度よく考え直してみなければならない時期に来ていると思う。有機結晶の特徴・潜在能力をいかした素子の設計と素子作製技術の開発を急いで進めなければならない。特に、新しい結晶成長技術と加工技術の開発には最大の努力を払わねばなるまい。多くの優秀な研究者・技術者のこの分野への参加を期待したい。

参 考 文 献

- 1) D. S. Chemla and J. Zyss (eds.): *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals* (Quantum Electronics — Principles and Applications, Academic Press, Orlando, 1987).
- 2) T. Tsunekawa, T. Gotoh, H. Mataka, T. Kondoh, S. Fukuda and M. Iwamoto: *Proc. Soc. Photo-Opt. Inst. Eng., San Diego, 1999* (SPIE, Bellingham, 1990) 1337, p.272.
- 3) B. F. Levine, C. G. Bethea, C. D. Thurmond, R. T. Lynch and J. L. Bernstein: *J. Appl. Phys.* **50** (1979) 2523.
- 4) R. Morita, T. Kondo, Y. Kaneda, A. Sugihashi, N. Ogasawara, S. Umegaki and R. Ito: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L1131.
- 5) R. Morita, N. Ogasawara, S. Umegaki and R. Ito: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L1711.
- 6) J.D. Bierlein and H. Vanherzeele: *J. Opt. Soc. Am.* **B6** (1989) 622.
- 7) K. Chikuma and S. Umegaki: to be published in *J. Opt. Soc. Am.* **B**.
- 8) T. Onda and R. Ito: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) 957.
- 9) N. Hashizume, T. Kondo, T. Onda, N. Ogasawara, S. Umegaki and R. Ito: to be published in *IEEE J. Quantum Electron.*
- 10) 近藤高志, 橋詰直樹, 帯刀恭彦, 恩田智彦, 伊藤良一: 高分子学会第40回高分子討論会予

- 稿集, (1991年11月) p.3663.
- 11) B.J. McArdle and J.N. Sherwood: in *Advanced Crystal Growth* eds. P.M. Dryburgh, B. Cockayne and K.G. Barraclough (Prentice Hall, New York, 1987) p.179.
 - 12) J. Badan, R. Hierle, A. Perigaud and P. Vidakovic: in *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals* eds. D.S. Chemla and J. Zyss (Academic Press, Orlando, 1987) Vol.1, p.297.
 - 13) A. Harada, Y. Okazaki, K. Kamiyama and S. Umegaki: Digest of Conf. on Lasers and Electro-Optics, Baltimore, May, 1990, CFE3.
 - 14) M. Kawaharada, Y. Yamanaka, H. Endoh, S. Ishikawa, S. Takano and N. Ookubo: Digest of Conf. on Lasers and Electro-Optics, Baltimore, May, 1991, CTuP3.
 - 15) H. Ito, K. Hotta, H. Takara and K. Sasaki: *Appl. Opt.* **25** (1986) 1491.
 - 16) I. Ledoux, D. Josse, P. Vidakovic and J. Zyss: *Opt. Eng.* **25** (1986) 202.
 - 17) T. Kondo, N. Hashizume, S. Miyoshi, R. Morita, N. Ogasawara, S. Umegaki and R. Ito: *Proc. Soc. Photo-Opt. Inst. Eng., San Diego, 1990* (SPIE, Bellingham, 1990) 1337, p.53.
 - 18) T. Gotoh, S. Fukuda and T. Yamashiki: to be published in *Proc. 5th Toyota Conf. on Nonlinear Optical Materials, Aichi-ken, 1991* (Elsevier, Amsterdam, 1992).
 - 19) S. Bucharme, W.P. Risk, W.E. Moerner, V.Y. Lee, R.J. Twieg and G.C. Bjoklund: *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 537.
 - 20) Y. Goto, A. Hayashi, G. J. Zhang, M. Nakayama, Y. Kitaoka, T. Sasaki, T. Watanabe, S. Miyata, K. Honda and M. Goto: *Proc. Soc. Photo-Opt. Inst. Eng., San Diego, 1990* (SPIE, Bellingham, 1990) 1337, p.297.
 - 21) 後藤哲哉, 股木宏至, 福田誠司, 恒川哲也, 山舗智也: 応用物理学会第52回学術講演会予稿集, (1992年10月) 10p-T-7.
 - 22) S. Tomaru, M. Kawachi, and M. Kobayashi: *Opt. Commun.* **50** (1984) 154.
 - 23) T. Kondo, R. Morita, N. Ogasawara, S. Umegaki and R. Ito: *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1988) 1622.
 - 24) T. Kondo, N. Hashizume, K. Tsuda, R. Morita, N. Ogasawara, S. Umegaki and R. Ito: to be published in *Int. J. Nonlin. Opt. Phys.* **1** (1992).
 - 25) 福田誠司: 応用物理 **61** (1992) 67.
 - 26) T. Kudo, A. Ishikawa, H. Okamoto, K. Miyauchi, F. Murai, K. Mochiji and H. Umezaki: *J. Electrochem. Soc.* **134** (1987) 2607.
 - 27) K. Tsuda, T. Kondo, F. Saito, T. Kudo and R. Ito: *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) L134.