光学用四ほう酸リチウム単結晶 ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)の育成とその紫外非線形特性

小松 隆一, 菅原 保, 渡辺 紀子, 宇田 聡*, Valentin Petrov**

三菱マテリアル(株) 総合研究所 (〒330-0835 埼玉県大宮市北袋町1-297)

*三菱マテリアル(株) 先端事業本部電子技術研究所 (〒368-8503 埼玉県秩父郡横瀬町横瀬2270)

**Max-Born Institute, 6 Rudower Chaussee, D-12489 Berlin, Germany

Growth and UV Nonlinear Properties of Optical-Grade Lithium Tetraborate ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) Crystals

Ryuichi KOMATSU, Tamotsu SUGAWARA, Noriko WATANABE,

Satoshi UDA*, and Valentin PETROV**

Advanced Technology Research Lab. Central Research Institute, Mitsubishi Materials Corp.

1-297 Kitabukuro-cho, Omiya, Saitama 330-0835

*Electronics Technology Research Center, Advanced Products Division, Mitsubishi Materials Corp.

2270 Yokoze, Yokozemachi, Chichibu-gun, Saitama 368-8503

**Max-Born Institute, 6 Rudower Chaussee, D-12489 Berlin, Germany

(Received April 19, 1999)

High quality and scatters-free LB4 crystals are successfully grown. Nonlinear optical properties of this new promising crystal in UV range are described remarking on the long-term reliability required to nonlinear devices. New applications using LB4 are also discussed.

Key Words: LB4, Lithium tetraborate, Nonlinear optical properties, Long-term reliability, Noncritical phase-matching

1. はじめに

最近, 多層基板の穴あけ等の微細加工, 紫外線リソグラフィ, 表面改質, レーザーアブレーション, 医療等の多くの分野で, 紫外レーザーが必要とされている。それに伴い, 紫外レーザーの市場も大きな伸びが予測されている¹⁾。そこで, エキシマレーザー (Excimer Laser) に加えて, 例えばNd:YAGレーザー等の安定高出力な近赤外固体レーザーと, 入射光波長を半分にする波長変換(非線形)結晶を組合せた紫外固体レーザーが注目されている。この紫外固体レーザーの開発では, 特に, Nd:YAGレーザー(1064nm)の4倍波(266nm), 5倍波(213nm)を発生させる紫外波長変換結晶の開発が, 紫外固体レーザー研究の重要なターゲットで, 世界中で活発に結晶探索等が行われている。

紫外域での波長変換結晶の開発では, 中国のChenら²⁾が, ほう酸陰イオングループを基本構造として2次の非線形感受率を求める方法(Anion group theory)を提唱し, 何種類かの異なる構造のB-O結合を検討して, 共有 π 電子を持った(B_3O_6)³⁻を陰イオン錯体に持つ非対称中心結晶が大きな非線形効果をもたらすことを見出した。これらの考察か

ら, Nd:YAGレーザーの4, 5倍波の発生が可能な β -BaB₂O₄ (BBO)を報告した³⁾。それ以来, ほう酸結晶が紫外域での波長変換結晶として注目され, ほう酸結晶の探索研究が広く行われて, LiB₃O₅ (LBO)等が見い出された⁴⁾。しかし, この4, 5倍波発生が可能なBBOには, 大きなウォークオフ角と小さな角度許容幅, また紫外吸収による自己加熱により変換効率が上がらない, カラーセンターが出来る等の問題がある。最近, 佐々木らは(B_3O_7)⁵⁻イオングループのLBOとその同系のCsB₃O₅ (CBO)の混晶系を検討し, 4, 5倍波の発生が可能な新しい波長変換結晶CsLiB₆O₁₀ (CLBO)を見出した⁵⁾。このCLBOは, BBOのような欠点もなく4, 5倍高調波用結晶として有望である。しかし, 紫外光吸収, 加工が困難, 耐湿性に乏しい等の欠点もある。またこれらの単結晶の育成は容易でなく, 光学グレード結晶の量産性には乏しいと予想される。この様に報告されている紫外波長変換結晶には特性, 育成法等の問題があり, 現在も新しい結晶材料の開発が活発に行われている。

一方, LB4は, (B_4O_9)⁶⁻の陰イオングループを持つ圧電結晶であり, 1981年Whatmore et al. の報告⁶⁾以来, 新しい弾性表面波 (Surface Acoustic Wave: SAW) 基板として注目さ

れ、多くの育成及びSAWへの応用が行われている⁷⁾。この結晶の波長変換性については、YAG(1064nm)による緑色(532nm)変換が報告されている⁸⁾が、どの程度の短波長まで波長変換出来るかの報告はなく、非線形光学結晶としては注目されてはいなかった。しかしこの材料がCLBO程度の複屈折(0.054)を持ち、紫外域では非線形定数が小さいことがあまり問題にならないこと⁹⁾、加工、研磨が容易で耐湿性にも優れていること等から、紫外域で波長変換特性を測定し、この結晶からNd:YAGの第4,5倍波が発生できることを見出した¹⁰⁾。

本解説では、産業用途への応用を考えた場合には必要不可欠な再現性のある高品質LB4単結晶の育成とこれらの育成した結晶の紫外波長変換特性等について報告する。またLB4だけに可能な応用である最近の研究成果についても報告する。

2. 光学用四ほう酸リチウム単結晶育成

2.1 光学用LB4単結晶育成

LB4は、コングメント融解を示すので、チョクラルスキー法¹¹⁾により育成される。SAW用と異なり、光学用結晶では、結晶素子内に屈折率変動があるとレーザー光のコヒーレント性が影響されるので、屈折率変動は極力抑えることが必要である。屈折率変動の抑制には、局所的な誘電率変化をもたらす組成変動、結晶欠陥の制御が必要であり、光学用単結晶はSAW用のそれとは大きく異なり高品質が必要とされる。

光学用LB4単結晶育成では、結晶内での局所的な組成変動、結晶欠陥を抑える為に、出発原料組成を化学量論比と一致させること、界面での分配係数に変化をもたらす成長速度の変動を $\pm 5\%$ 以内に抑えること及び育成後ゆっくりと冷却すること等が有効である。育成した結晶をFig.1に示す。2インチ径で長さ120mm程度の結晶が再現性良く育成できた。この結晶から切り出したウエハのX線トポグラフをFig.2に示した。光学用単結晶はほとんど無転位であることが判った。また局所的な組成変動については、ボンダ法により測定した。(110)面の格子定数変動は、SAW用結晶では 4×10^{-5} 程度であるが、光学結晶では 2×10^{-6} 以下であった。格子定数変動が小さいことは組成変動が小さいことを示すので、育成した光学用結晶は、SAW用と比較し

Fig.1 As-grown 2-inch-diameter LB4 crystals.

Fig.2 X-ray topography showing low dislocation density.

て組成変動が著しく小さいと結論される。光学用とSAW用結晶内部での屈折率変動をレーザー干渉計で調べた(Fig.3)。干渉縞の乱れから計算した屈折率変動は、光学用は $10^{-6}/\text{mm}$ 台、SAW用では $10^{-5}/\text{mm}$ 以上であり、従来のSAW用結晶は光学用としては使用出来ず、今回育成した光学用LB4結晶のみが光学用途に使用出来る。光学用結晶全体での屈折率変動も常に 10^{-6} 台に入っているの、育成した結晶全体が光学素子として使用出来、良質部品を選んで使用

Fig.3 Interference fringe pattern of each sample: (a) optical grade and (b) SAW grade.

している現在の波長変換結晶の状況と比較すると、優位性があると思われる。

2.2 位相整合方位での育成

CZ法の利点の1つは、任意の方向に結晶を育成することが可能であることである。LB4結晶は、従来はSAW基板用として有利な<110>方位で育成されてきた。しかしこの方位での育成結晶では、4,5倍高調波用には、育成方位に対し斜めに切断する必要がある、無駄が多い。また色々な長さの試料の要求もあり、<110>方位引き上げ2インチ径結晶だけでは対応出来ないものも出てきた。そこで各位相整合方位での単結晶育成を検討した。Fig.4に示す様に各位相整合方位での結晶が再現性良く育成出来る様になった¹²⁾。各育成結晶での屈折率変動も、従来方位での育成結晶と同様に $2 \times 10^{-6}/\text{mm}$ 以下であった。またHe-Neレーザーを照射して調べた散乱体の有無は、後述するように5倍波方位結晶を除いて、殆ど見られなかった。

2.3 5倍波方位結晶中の散乱体

5倍波方位での育成結晶には、他の育成方位結晶では見られなかった散乱体が見られる。結晶中の散乱体については、LBO, KDP, BBO等の非線形結晶でも報告され、その形状は円筒、球状等で、大きさはサブミクロンから数十 μm であり、結晶中に取り込まれたinclusion(特に気泡)、ガラス相、局所的屈折率変動などがその原因と考えられている¹³⁾。この散乱体は、短期間の変換効率には殆ど影響しないが、損傷しきい値を下げるので、長期で見ると、素子寿命、非線形特性に悪影響をもたらすと考えられ、散乱体フ

リーの育成条件確立が必要である。

我々は、このLB4の散乱体についてAFM観察、散乱特性の検討、分析電顕による組成分析等を行い、この散乱体がミー散乱を示し、X線トポグラフでは検出出来ないサブミクロンの気泡であることを明らかにした¹⁴⁾。気泡は、融液中に僅かに溶けた水分によると考えられる。散乱体が5倍波方位結晶に特徴的に見られるのは、5倍波方位での育成時の固液界面の不安定性が大きいことが原因と今のところ考えている。育成時の雰囲気を変えることで、Fig.5で示した様に散乱体フリーの5倍波結晶が再現性良く育成できる。

3. 紫外領域での波長変換特性

3.1 LB4 の非線形特性

LB4は、点群4mmに属する正方晶一軸性負結晶であり、位相整合はタイプIのみが可能である。LB4のセルマイヤー方程式の係数¹⁵⁾をTable 1に示す。セルマイヤー方程式は、以下の(1)式を使用した。

$$n^2 = A_1 + A_2/(\lambda_2 - A_3^2) + A_4\lambda^2 \quad (1)$$

n は屈折率、 A_i は定数、 λ は波長(μm)である。

このセルマイヤー方程式から求めた位相整合曲線をFig.6に示す。計算値と実測値は殆ど合っている。また室温での最短位相整合波長(非臨界位相整合波長)は、243.8nmで

Fig.4 LB4 crystal grown in each phase-matching direction:
(a) Fourth HG direction and (b) Fifth HG direction.

Fig.5 Scattering light of a He-Ne laser beam passing through each crystal: (a) crystal grown in air and (b) crystal grown in dry atmosphere.

Table 1 Sellmeier constants of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ crystal.

	n_o	n_e
A_1	2.564310	2.386510
A_2	0.012337	0.010664
A_3	0.114467	0.113483
A_4	-0.019075	-0.012813

Fig.6 Dependence of phase-matching angles on the wavelength for type I SHG.

あった。LB4の非線形定数は、 $d_{31} = 0.15 \text{ pm/V}$ (1064nm)⁸⁾と報告され、第一種実効非線形定数は、(2)式で表される。

$$d_{\text{eff}} = d_{31} \sin \theta \quad (2)$$

各波長に対する有効非線形定数は、2倍波発生時に0.15pm/V、4倍波発生時に0.16pm/Vである。長さ35mmの4倍波試料を作製し、Nd:YAGレーザー (Spectra Physic, GCR-250) による第4高調波 (266nm) を発生させた。532nmで10Hz、600mJのグリーン光 (ビーム径9mm、パワー密度7.4W/cm²) を入射し、120mJの4倍波を得た。変換効率は20%である。さらに和周波で第5高調波発生を検討した。長さ50mmの5倍波試料を用い、10HzのQ-SW Nd:YAGレーザー (Spectra Physics GCR-250, ビーム径9mm) から400mJ 1064nmのレーザー光と119mJの4倍波 (266nm) の和周波により69mJの第5高調波 (213nm) 光を得た。Fig.7に紫外領域でのLB4の透過率曲線を示す。LB4は、160nmから透過する。また透過率の結晶厚み依存性は、殆ど観察されない。従って他の4, 5倍波結晶と比べ、LB4は発生した紫外光を吸収しないので、これら紫外光の安定発生が可能である。また193nmでも吸収は殆ど認められなかった。

非線形結晶の評価では、損傷しきい値の測定も重要である。多くの波長変換結晶で損傷しきい値が報告されている。

Fig.7 Transmission spectrum of LB4 crystal in the vacuum UV range.

るが、損傷しきい値は、散乱体等の結晶品質に大きく依存するので、育成結晶ロットごとにその値は変動する。しかしLB4では高品質散乱体フリー結晶が育成できるので、損傷しきい値のバラ付きは小さい。Fig.8に表面損傷しきい値の波長依存性を示す。1064nmで8.4GW/cm²、532nmでは1.9GW/cm²、266nmでは0.83GW/cm²であり、同条件で測定した熔融石英 (信越石英製) の約1.5倍であった。方位内部での損傷しきい値は、十分には検討していないが、表面のその5倍以上である。また表面損傷しきい値には明瞭な方位依存性が存在し、[100], [001], [110]の順にしきい値が大きくなる。

3.2 LB4の長期信頼性 (耐湿試験と紫外線照射試験)

紫外固体レーザーの一般産業への応用を考えると、波長変換結晶に要求される仕様は、長期に渡り安定的な出力が得られることが必要である。しかし多くの紫外波長変換結晶では、変換効率の低下が見られるようである。その原因は、購入時の結晶品質の不良を除いて、主に吸湿による結晶研磨面の劣化と紫外線吸収によるカラーセンターの生成等に依ると思われる。そこで、LB4の耐湿試験と高出力紫外線照射試験を行った。

耐湿試験では、恒温恒湿槽に研磨後の結晶を入れて、(1) 30%、室温、60日、(2) 45%、0°C、30日、(3) 65%、30°C、30日、(4) 85%、30°C、30日の4条件の湿度・温度で、研磨面の耐湿性を調べた。研磨面は光学顕微鏡で観察し、干渉計を使って面精度を測定した。65%中で30日 (Fig.9 (a)) まで、30%中では60日でもまったく表面の劣化が観察されなかった。しかし、85%中では3週間で、はじめて劣化が観察された (Fig.9 (b))。85%4週間では表面劣化が進行したが、面精度はλ/30で研磨時の高精度が保たれていた (通常の光学部品はλ/4程度)。この試験から、LB4はほう酸塩波長変換結晶の中では、最も耐湿性に優れ、ある程度温度と湿度を管理した環境で、さらにコーティングを施すことによって、より耐湿性に優れた素子にすることが可能である。

Fig.8 Wavelength dependence of the surface damage threshold for LB4 crystal.

Fig.9 Damage of the incident surfaces caused by both lasers after 10^7 shots observed by optical microscopy: (a) KrF irradiation and (b) ArF irradiation.

紫外線照射試験では、KrF、ArFエキシマレーザーを用い、200Hz、100mJ/cm²の条件で、LB4の研磨面に紫外光を照射し、一定ショット後に研磨面の顕微鏡観察と透過率を測定した。照射の結果、青色の着色が、KrFレーザーでは 5×10^6 ショット後、ArFレーザーでは 3×10^6 ショット後に、レーザー光の照射時に観察された。しかし、このとき結晶内部の着色はなかった。着色した研磨面を顕微鏡観察すると、表面に付着したほこりが紫外光を吸収し、焼き付いたと思われる微小な損傷が観察された。しかし照射試料を再研磨し、透過率を測定すると照射前のそれと重なる (Fig.10) ので、内部の劣化による透過率低下ではなく、ほこり等による研磨面の損傷に依ると考えられる。損傷部に強いライトを照射すると、青色に見えた原因は、短波長ほど散乱されやすい (青は赤の約10倍) ので、青色が観察されたと考えられる。このような長時間の劣化試験は、装置の制約もあり、石英ガラスやCaF₂でわずかに報告されているだけである¹⁶⁾が、これらの材料またはほう酸塩結晶と比較しても、LB4は紫外線照射に対する耐性があるといえる。LB4が他の結晶と比較して、劣化しにくい理由は、バンドギャッ

Fig.10 Transmittance variation of the repolished LB4 crystal.

プが大きく、しかも不純物や結晶欠陥が少ないためと考えられる。また今回のような高出力実験では、わずかなほこりの付着により、研磨面が損傷しやすくなる。しかしLB4が実際にレーザーに組み込まれて使用される際には、シールされた状態なので、このようなほこりによる損傷は大きな問題にはならないと予想される。

LB4と、代表的な非線形光学結晶であるBBOの4倍波発生時の位相整合条件をTable 2にまとめた。BBOと比較すると、LB4は角度・波長許容幅が大きく、ウォークオフ角が小さいので、位相整合が容易であることがわかる。LB4は非線形定数が小さい欠点をもつが、レーザー光の波長変換効率、入射エネルギー密度と、素子の長さの2乗に比例するので、レーザー損傷しきい値が大きく、大きな結晶が育成可能なLB4は、この欠点を克服できると考えられる。さらに、BBOの吸収端は190nmであり、紫外光の吸収による発熱で位相整合条件がずれる問題がある。LB4の吸収端は160nmであり、4, 5倍波はほとんど吸収されず、安定した出力を維持できる利点がある。

3.3 LB4の新しい応用

今後の紫外光応用の大きな進展を考えると、新材料の探索と共に、その結晶でしか出来ない波長変換 (波長, 方法等) を見出し、結晶を差別化することが今後必要となる。このような観点から、我々はLB4の160-3300nmまでの広い透過特性に注目し、100fsのTi:サファイアレーザーを用いて和周波での短波長発生を検討し、和周波では世界最短の170.75nmの安定発生に成功した (Fig.11)¹⁷⁾。この時、LB4は90°位相整合となり、ウォークオフが無くなり、実効非線形定数も最大になる。この波長でも紫外線吸収が生じないので、安定的な発生が可能である。理化学用への応用が期待される。またLB4は室温での非臨界位相整合 (NCPM) 波

Table 2 Comparison of the nonlinear optical properties of LB4 and those of BBO at the fourth HG of a Nd:YAG laser.

Wave-length (nm)	Crystal	Cutoff (nm)	θ_{pm} (degree)	d_{eff} (pm/V)	Acceptance angle (degree-cm)	Acceptance wavelength (nm-cm)	Walk-off (degree)
532→266	β -BaB ₂ O ₄	189	48	1.32	0.010	0.07	4.80
	Li ₂ B ₄ O ₇	160	65	0.16	0.029	0.11	1.66

Fig.11 VUV spectra obtained SFG in LB4 demonstrating the achieved tunability.

長が243nm程度なので、結晶温度を変えて、Ar⁺レーザーの488nmでのNCPMを検討した。約13.8°CでNCPMによるCW244nm発生が確認され、この時温度許容幅は、約3.5°C・cmで、角度許容幅は1.52°・cm^{1/2}であった¹⁸⁾。5cm^lの試料では10Wの入力で、8mWの出力が得られた。今後は内部共振でのCW244nm発生を検討する。今迄Ar⁺レーザーのSHGは、BBOのみで行われていたが、角度整合、紫外線吸収の為に、安定的に高出力を得ることは難しく、NCPMで吸収がないLB4を用いたCW244nm発生は、応用上からも興味ある結果と思われる。

4. まとめ

紫外波長変換結晶LB4の結晶品質、波長変換特性をまとめた。LB4は、非線形定数が小さいが、損傷しきい値、結晶品質、耐湿性、紫外光劣化に優れている。

今後紫外固体レーザーの加工等への応用には、物性の安定した結晶の供給がその前提になる。しかし現状では、高品質結晶の安定供給は難しい。この理由は、現状の波長変換結晶の育成が、品質をコントロールすることが難しい

TSSG法等によることが挙げられる。従って、今後の物性の揃った結晶の安定供給には、Siの育成の様に高品質、高収率が可能なCZ法で育成できることも必要になると考えている。この点からも、CZ法で育成でき、安定供給が可能なLB4に注目している。

謝 辞

セルマイヤー方程式の導出についてご指導を戴きました東北大電気通信研究所伊藤 弘昌教授に謝意を表します。

参考文献

- 1) S. G. Anderson: Laser Focus World (Jan. 1996) p.50.
- 2) C. Chen: Sci. Sinica **22** (1979) 756.
- 3) C. Chen, B. C. Wu, A. D. Jiang, and G. M. You: Sci. Sinica **B28** (1985) 235.
- 4) C. Chen, Y. Wu, A. D. Jiang, B. Wu, G. You, R. Li, and S. Lin: J. Opt. Soc. Am. **B6** (1989) 616.
- 5) Y. Mori, I. Kuroda, S. Nakajima, T. Sasaki, and S. Nakai: Jpn. J. Appl. Phys. **34L** (1995) 296.
- 6) R. W. Whatmore, N. W. Shorrocks, C. O'Hara, F. W. Ainger, and I. W. Young: Electron. Lett. **17** (1981) 11.
- 7) R. Komatsu, T. Sugihara, and S. Uda: Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) 5525.
- 8) S. Furusawa, O. Chikagawa, S. Tange, T. Ishidate, H. Orihara, Y. Ishibashi, and K. Miwa: Jpn. J. Appl. Phys. **60** (1991) 2691.
- 9) 佐々木 孝友: 分光研究 **45** (1996) 45.
- 10) R. Komatsu, T. Sugawara, K. Sassa, N. Sarukura, Z. Liu, S. Izumida, Y. Segawa, S. Uda, T. Fukuda, and K. Yamanouchi: Appl. Phys. Lett. **70** (1997) 3492.
- 11) Y. Ebata, H. Suzuki, S. Matsumura, and K. Fukuda: Jpn. J. Appl. Phys. **22**, Suppl. 22-2 (1983) p.160.
- 12) T. Sugawara, R. Komatsu, and S. Uda: J. Cryst. Growth **193** (1998) 364.
- 13) I. Smolski, J. J. De Yoreo, N. P. Zaitseva, J. D. Lee, T. A. Laud, and E. B. Rudneva: J. Cryst. Growth **169** (1996) 741.
- 14) T. Sugawara, R. Komatsu, and S. Uda: J. Cryst. Growth (in press).
- 15) T. Sugawara, R. Komatsu, and S. Uda: Solid. State. Comm. **107** (1998) 233.
- 16) D. J. Elliott: *Ultraviolet Laser Technology and Applications* (Academic press, 1995) p.125.
- 17) V. Petrov, F. Rotermund, F. Noack, R. Komatsu, T. Sugawara, and S. Uda: J. Appl. Phys. **84** (1998) 5887.
- 18) V. Petrov, R. Komatsu, and T. Sugawara: Opt. Lett. (in press).

レーザーワード

LB4 crystal (四ほう酸リチウム単結晶、

lithium tetraborate crystal, Li₂B₄O₇)

格子定数 $a=9.479\text{\AA}$, $c=10.280\text{\AA}$, 空間群I4₁cd, 融点917°C, 密度2.44g/cm³, モース硬度6, $n_o=1.609$, $n_e=1.552(633\text{nm})$ である。

LB4は、コングメント融解するので、主にチョクラルスキー法、ブリッジマン法により育成され、大型の高品質単結晶が得られる。

LiB₃O₅(LBO)と比較すると、非線形光学定数が小さいが

($d_{31}=0.15\text{pm/V}$, 1064nm), 最短位相整合波長が243.8nmと短い。Arイオンレーザーの非臨界位相整合、和周波混合で171nmの発生が可能である。LBOと同様に、紫外吸収端が短く(160nm)、レーザー損傷しきい値が大きく、耐紫外線劣化に優れた特性を持つ。可視よりも紫外から真空紫外用の波長変換結晶として有望である。また、弾性表面波デバイス用基板としても応用されている。(菅原 保)