

< 1 > 超高密度フォトン利用実証レーザーシステムの開発

< 1 - 1 > LD を用いた高強度フェムト秒レーザーの開発

サブテーマリーダー：光科学技術研究振興財団 コア研究室 研究リーダー 岡田康光

< 1 - 1 - a > YAGレーザーの開発

小テーマ： 非線形光学結晶の信頼性に関する研究 (フェーズ , )

研究従事者：大阪工業大学工学部電子情報通信工学科 講師 神村共住  
光科学技術研究振興財団 コア研究室 岡田康光

## ( 1 ) 研究の概要、新規性及び目標

### 研究の概要

赤外波長域の固体レーザーと非線形光学結晶を組み合わせることで省電力・省スペース、長寿命、安価な維持費といった固体レーザーの特長を活かした可視から紫外領域での産業用光源が実現できる。本研究では、非線形光学結晶を用いた波長変換による高出力な高調波発生において、非線形光学結晶の信頼性評価に関する研究を大阪工業大学工学部電子情報通信工学科の神村共住講師との共同で実施した。

### 研究の独自性・新規性

波長変換を用いた高出力な高調波発生に関する研究開発が活発に進められているが、鍵となる波長変換結晶の長期的な安定性・寿命などの信頼性に関する知見はまだ詳細にされていない。本研究では優れた非線形光学特性、大きな温度許容幅を持つ CLBO 結晶について、潮解性による表面劣化を改善するための雰囲気制御を行うと同時に、高出力な 532nm 光発生させるために結晶表面の高レーザー耐力化を行い非線形光学結晶の信頼性を向上させることを目的としている。

### 研究の目標

フェーズ Ⅰ：CLBO 結晶などの波長変換結晶の潮解性による表面劣化を改善するため、雰囲気置換ができるセルを作製し、セル封入条件に対する変換効率、出力などの長期的な波長変換特性を評価するためのシステムを構築する (平成 14 年度)。

フェーズ Ⅱ：潮解性を有するが 532nm 光発生に優れた波長変換結晶である CLBO について、セル封入条件に対する変換効率、出力などの長期的な波長変換特性などの評価を行う (平成 15 年度)。

高レーザー耐力な波長変換結晶表面を形成するために、イオンビームエッチングを用いて表面レーザー損傷の要因となる 60nm の研磨不純物層を結晶表面から除去する。特に、高精度に研磨した CLBO 結晶表面でも表面状態が劣化しないようなイオンエネルギーの最適化を行う (平成 16 年度)。

イオンビームによるエッチングを用いて研磨不純物層を除去した表面結晶について、結晶性・レーザー損傷耐力などについて詳細に評価する。さらに、これまで検討した結晶封入雰囲気などの条件下で 20 時間から 50 時間程度の安定化試験を行う (平成 17 年度)。

## ( 2 ) 研究の進め方及び進捗状況

(フェーズ Ⅰ, Ⅱ) 波長変換結晶封入セル、評価システムの構築と信頼性評価

波長変換を用いた高出力な高調波発生では、波長変換結晶の優れた光学的特性以外に長期的な安定性も求められている。特に、Nd:YAG レーザーの高調波発生が可能なボレート系波長変換結晶では潮解性により水と反応しやすく結晶表面が劣化する。532nm 光の発生に優れた非線形光学特性、大きな温度許容幅を持つ CLB0 結晶の場合、16 日間大気中で使用すると潮解性により結晶外周辺部から内部に歪みが発生し、レーザー光の透過特性に大きな影響を及ぼす。さらに、大気中の湿気が多量の場合、水との反応により結晶表面が水和物結晶 ( $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cs}_2\text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) が発生して白濁する。このことから、潮解性を有する波長変換結晶を長期間安定に使用するためには、水分を含まない雰囲気中に結晶を封じ込めるパッケージング技術が不可欠となる。

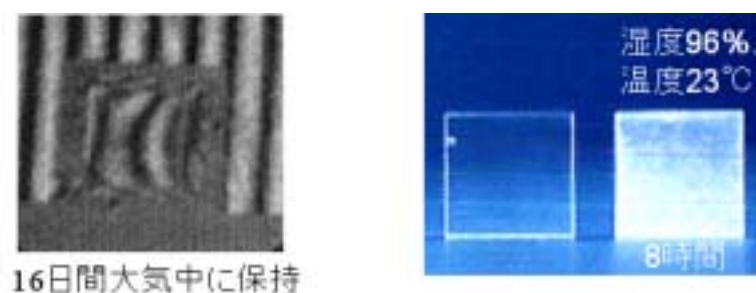


図 1 CLB0 結晶の潮解生による内部屈折率、表面状態の変化

本研究では潮解性による表面劣化を改善するために雰囲気置換ができる結晶封入セルを作製した。封入可能な結晶のサイズは最大で  $10 \times 10 \times 15\text{mm}^3$ 、最高到達温度は 180 で温度コントローラーにより  $\pm 0.2$  の精度で温度制御が可能である。結晶の雰囲気は、封入した結晶の両側からガスポンベのガスへ置換することができる。さらに、セル封入条件に対する変換効率、出力などの長期的な波長変換特性を評価するために図 2 に示す評価システムを構築した。パルス幅 9ns、繰り返し周波数 10Hz の Nd:YAG レーザー (スペクトラフィジックス GCR-190) から出射した、結晶入射前のレーザー出力の一部をパワーメーター A、発生させた 532nm 光の出力をパワーメーター B でそれぞれ計測し、それらの数値をパソコンに取り込んで変換効率、出力などの時間的な変動をモニターできる。

これまでに CLB0 結晶について長期的に潮解性を改善するためには、低湿度のデシケーター内への保管が良好な条件として考えられている。また、レーザー発生のためにセルに封入する場合は、同様に湿気を含まない雰囲気置換することが不可欠な条件となっている。しかしながら、湿気を含まない空気等で CLB0 結晶をセル内に封入して高調波を長期的に発生させた場合、原因は分からないが結晶表面が僅かに劣化することも分かってきた。このことから、本研究では空気等の成分に僅かにしか含まれていない高純度 Ar ガスで、大きさ  $10 \times 10 \times 15\text{mm}^3$  の 532nm 光発生用の CLB0type 結晶をセル内に封入した。この状態で約 60 日間封入して、その間に 80 時間程度の 532nm 光を発生させた後でも図 3 に示すように潮解性による透過波面、表面状態の劣化は確認できなかった。以上の結果から、高純度の Ar ガスを用いて CLB0 結晶をセルに封入すれば、長期的に結晶の潮解性を改善できることが分かった。

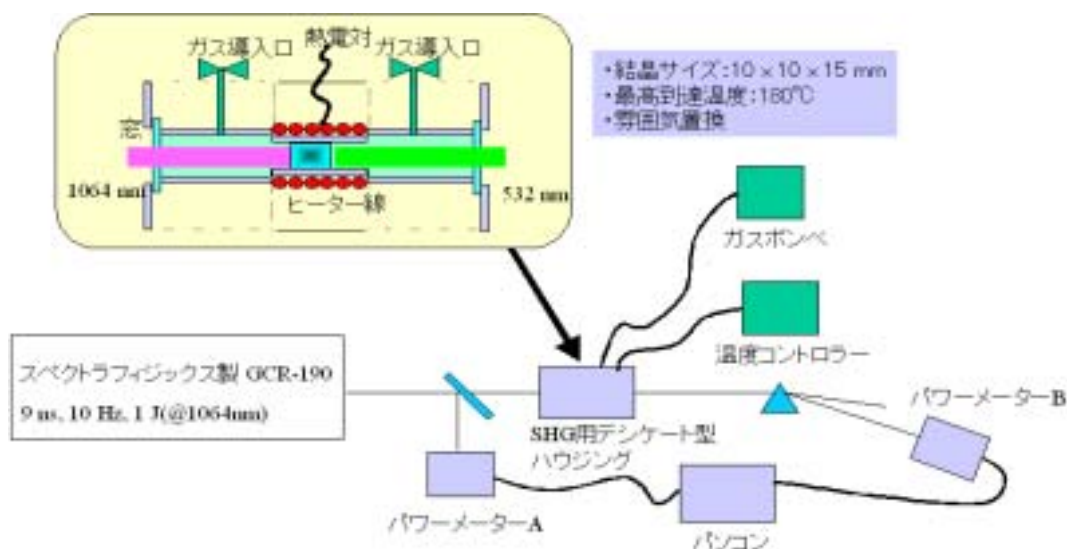


図2 雰囲気置換可能な結晶封入セル、及び信頼性評価システム



図3 高純度 Ar ガスで 60 日間封入後の CLBO 結晶の透過波面と表面状態

(フェーズ ) 研磨不純物層除去による表面高レーザー耐力化と 532nm 光発生 の安定化試験

高出力な高調波を発生させる場合、波長変換結晶に入射する Nd:YAG レーザーの基本波ではなく発生させる高調波により結晶の出射側表面が損傷して特性を大幅に制限することが問題となっている。表面レーザー損傷を引き起こす主な要因は、結晶表面で研磨剤などが埋没している表面変質層がレーザー光の吸収により加熱され、熱破壊を引き起こすことである。特に結晶の出射側表面が損傷し易いのは、フォトンエネルギーが入射している基本波に比べ高調波の方が大きくなり、材料内部から大気中に出射する方が結晶の出射側表面で電界強度が増強されるなどの要因が加わるためである。このことから、高出力な高調波を長期間安定に発生させるためには、結晶表面の高レーザー耐力化技術

も不可欠となる。

一般的に、光学素子のレーザー損傷耐力は、内部よりも表面の方が切断や光学研磨加工で発生した不純物や欠陥などの表面変質層の影響により低くなる。高出力なレーザー光を発生させるために高いレーザー損傷耐力をもつ表面を得るためには、レーザー損傷耐力の低下の要因となっている表面変質層の除去する必要がある。本研究では、光学研磨により CLBO 結晶表面に 60nm までの深さまで形成された  $ZrO_2$  などの研磨不純物層を除去するため、イオンビームによるエッチングを行った。通常、イオンプロセスによるエッチングは、非常に高いエネルギーで加速させたイオンを材料表面に照射し、スパッタリングによって物理的に材料を除去することから激しい表面欠陥が生じる加工プロセスとして考えられている。超平滑に光学研磨された光学材料では、エッチングによって表面状態が劣化することが予想される。本研究では、材料表面に照射するイオンのエネルギーを十分に小さく抑えることで、エッチングによる損傷の発生を極力抑え、表面に埋没している研磨剤不純物を埋没層ごと除去する検討を行った。

イオンビームエッチングは、図 4 に示すように基板ホルダーに取り付けた材料表面に、カウフマンイオン源からの Ar イオンビームを入射角 45 度で照射して行った。チャンバー内は、ターボ分子ポンプにより排気され、到達圧力は  $6.4 \times 10^{-6}$  Torr である。使用した Ar はマスフローメータで  $3.0 \times 10^{-4}$  Torr 一定にした。また、イオン源と基板ホルダーの距離は 25 cm に固定した。表面をスパッタリングするイオンのエネルギーは、イオンビーム電圧で制御できる。数 keV 領域のイオンエネルギーがエッチング加工にはよく用いられているが、本研究では表面損傷の発生を抑えるためにイオンビーム電圧が低い 200、300、400 eV で処理を行った。

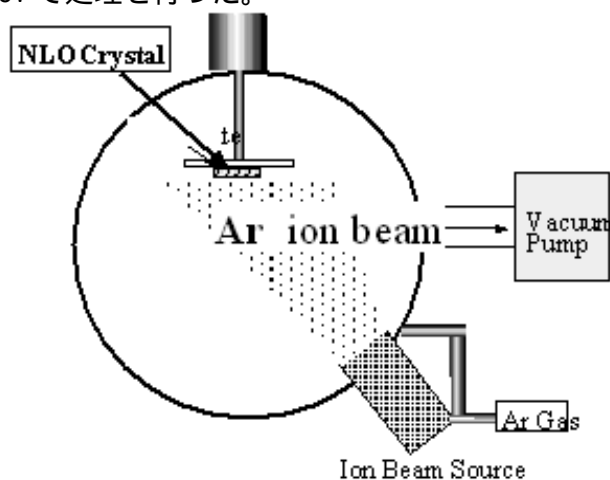


図 4 イオンビームエッチング装置

エッチングレートはイオンビーム電圧の増加に伴い大きくなる傾向を示す。イオンビーム電圧とエッチングレートの関係について調べたところ、電圧が最大の 400 eV では約 1200 nm/hour のエッチングレートが得られた。電圧が最も低い 200 eV においても 110 nm/hour 以上のエッチングレートを持つことが分かった。エッチングにより研磨不純物が CLBO 結晶表面から完全に除去できていることを確認するために、as-polished 及びエッチング処理した表面について研磨剤  $ZrO_2$  の Zr(4S) ピークを X 線光電子分光法 (XPS: X-ray photoelectron spectroscopy) により測定した。as-polished の表面で観測された Zr(4S) ピークが、エッチング処理した表面ではそのピークを観察することがで

きなかった。

一般に、イオンプロセスによるエッチングでは、表面処理に長い時間を要したり、イオンエネルギーが大きい場合は、そのエネルギーによるダメージにより表面品質が劣化することが知られている。処理後の表面粗さなどの劣化は、新たなレーザー損傷の要因となるためエッチング前後で表面品質が劣化しないことが要求される。研磨不純物の除去前後での CLB0 結晶の表面粗さを AFM (Atomic Force Microscope : 原子間力顕微鏡) により測定した結果を図 2 に示す。as-polished の表面では、平均して RMS 値で 0.60 nm 程度の表面粗さである。イオンビーム電圧を低く抑えた 200 eV ではエッチング後の表面粗さは RMS 値で 0.52 nm と、as-polished の表面とほぼ同程度の値が得られた。しかし、イオンビーム電圧が高い 400 eV の場合では、表面粗さは RMS 値 3.26 nm と大幅に増大し、表面の平坦性が劣化することがわかった。

次に、X 線ロッキングカーブにより CLB0 結晶のイオンビーム処理により表面歪みの有無を測定した。図 5 に(100)面の回折ピークについて測定した結果を示す。ロッキングカーブは、サンプルをブラッグ角近傍で回転させながら、その回折強度の回折方向角度分布を出力したもので、サンプル表面の結晶性が良いほどシャープに現れる。すなわち、ロッキングカーブのスペクトルの広がり(半値幅)はサンプル表面近傍(数十 $\mu\text{m}$ 程度)の不完全性に依りて変化することから、その半値幅や広がり具合の相違を比較することでサンプル表面の結晶性の評価ができる。使用した X 線回折装置(理学電気(株) FAC7R)自体の半値幅は約 5.3 arcsec であった。イオンビーム加速電圧が 200 V では、半値幅はエッチング前の 12 arcsec から 10 arcsec と少し小さくなっていることが分かった。しかし、加速電圧が 400 V ではエッチング前の 13 arcsec から 15.5 arcsec とやや半値幅が大きくなった。イオンビーム電圧が 400 V では、イオンのエネルギーが高いことにより深い表面層まで損傷が発生したと考えられる。以上の結果から、イオンビーム法ではイオンビーム加速電圧 200 V でエッチングを行えば CLB0 結晶表面に問題となる程の損傷を与えずに残留研磨剤が除去できることが分かった。

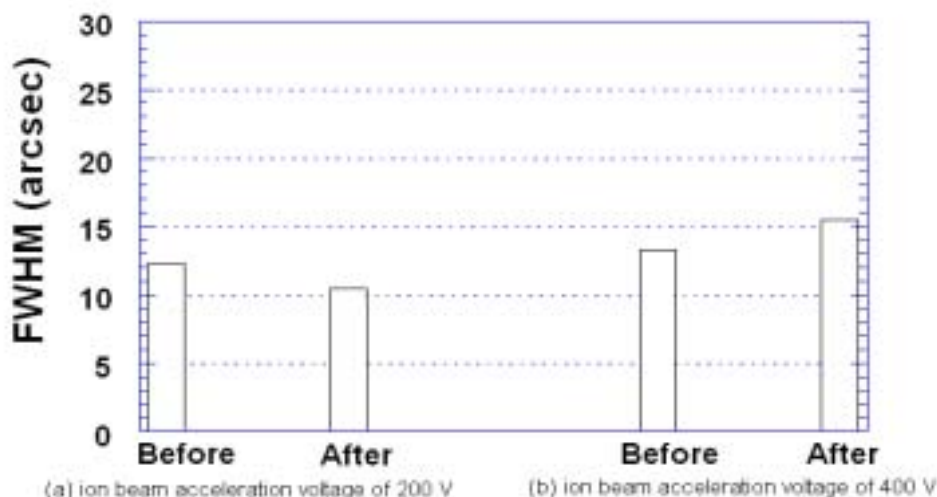


図 5 CLB0 結晶表面の X 線ロッキングカーブの半値幅

CLB0 結晶の表面レーザー損傷とエッチングによる研磨不純物の除去の効果の関係について調べた。損傷閾値の測定は、CLB0 結晶表面上に Nd:YAG レーザーの 2 倍高調波(波

長 532 nm、パルス幅 7 ns) を照射し、" 1-on-1 " 法で行った。As-polished の CLBO 結晶表面のレーザー損傷耐力は、一般的なレーザー用光学材料の石英ガラスに比べ約 2.4 倍であった。イオンビームエッチング処理により研磨剤を除去した表面では、レーザー損傷耐力が 1.3 倍向上し、石英ガラスの 3.1 倍まで高レーザー耐力化できることが分かった。これらの結果は、CLBO 結晶表面での研磨不純物によるレーザー光の吸収をイオンビームエッチング処理により除去することができたことを示している。

さらに、本研究でこれまで検討した結晶封入雰囲気などの条件、及び信頼性評価システムを用いて、結晶表面に入射するレーザー光のエネルギー密度を高めて 50 時間程度の連続加速試験を行った結果を図 6 に示す。パルスエネルギー約 100mJ、繰り返し周波数 10Hz のレーザー光を、レンズ系でコリメートしてビーム径を小さくしてエネルギー密度を高めた状態で高純度な Ar ガスで結晶セルに封入した CLBO 結晶 (532nm 用、Type ) に入射した。発生した 532nm 光の出力は約 40mJ で、結晶封入セルの入出射窓、及び結晶端面でのフレネルロスを考慮して変換効率を算出したところ約 55% の高効率な発生条件であった。これらの条件で加速的に 50 時間連続で安定化試験を行ったところ、安定した 532nm 光発生が確認できた。しかし、今回行った加速試験の条件では CLBO 結晶の出射側表面にレーザー損傷が発生しなかったため、安定化試験でのイオンビームエッチング処理により高レーザー耐力化の効果は確認できなかった。CLBO 結晶を用いた 266nm 光発生ではイオンビームエッチング処理により研磨不純物を除去して高レーザー耐力化した結晶表面では、未処理の表面に比べて発生可能なレーザー出力、及び素子表面寿命が向上することが明らかとなっており、高出力な 532nm 光の発生でも同様な効果が得られると考えられる。

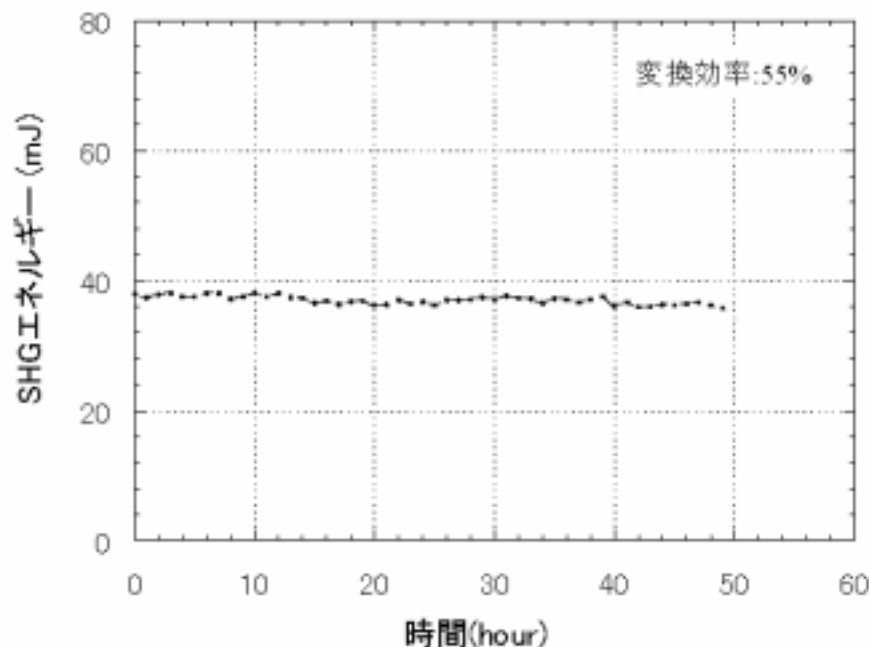


図 6 CLBO 結晶用いた 532nm 光発生の安定化試験

### (3) 主な成果

(フェーズ , ) 波長変換結晶封入セル、評価システムの構築と信頼性評価

- ・ CLBO 結晶などの波長変換結晶の潮解性による表面劣化を改善するため、雰囲気

置換ができるセルを作製し長期的な波長変換特性を評価するためのシステムを構築し、Ar 雰囲気ですれば潮解生による表面劣化が起こらないことを確認した。

(フェーズ ) 研磨不純物層除去による表面高レーザー耐力化と 532nm 光発生安定化試験

- ・ 表面レーザー損傷の要因となる 60nm の研磨不純物層について、表面状態を変化させずにイオンビームエッチングで除去した。As-polished の CLBO 結晶表面に比べて約 1.3 倍の高レーザー耐力化に成功した。
- ・ 約 55% の高効率な 532nm 光発生について 50 時間の連続加速試験を行い安定な発生を確認した。

( 4 ) 研究成果に関する評価

国内外における水準との対比

532nm 光発生に関して初めて CLBO 結晶の信頼性評価、結晶表面の高レーザー耐力化を行った。本研究の成果により、ボレート系結晶の潮解性による表面劣化の発生などの従来課題を解決したのと同時に、さらに結晶表面の高レーザー耐力化により高出力な高調波発に対して信頼性を向上させ指針を明らかにした。

実用化に向けた波及効果

本研究で得られた成果は CLBO 結晶以外のボレート系結晶にも適応でき、非線形光学結晶を用いた波長変換による高調波発生技術の向上に有効である。さらに、結晶表面の高レーザー耐力化により、レーザー装置の高出力化・長寿命化が可能となり、実用化に向けたレーザー装置の性能・信頼性の向上にも貢献できる。

( 5 ) 残された課題と対応方針について

特に無し