

## フッ化物強誘電体単結晶を用いてSHG<sup>(\*)</sup>の発光に成功

－ 全固体紫外・真空紫外レーザー開発へ道を拓く －

平成19年11月29日

独立行政法人物質・材料研究機構

### 概要

1. 独立行政法人物質・材料研究機構（理事長：岸 輝雄）光材料センター 光周波数変換グループの島村 清史グループリーダー、ガルシア ビジョラ主任研究者らは、日立化成工業株式会社（執行役社長：長瀬 寧次）・機能性材料研究所と共同で、大型2インチサイズのフッ化物強誘電体<sup>(\*)</sup>単結晶育成と、擬似位相整合（QPM）<sup>(\*)</sup>デバイスの開発、並びにそれらを用いての第二高調波発生（SHG）に世界で初めて成功した。
2. 紫外・真空紫外レーザーは医用・加工など、様々な分野で期待されている。従来、フッ化物系ガスを利用したエキシマレーザーが用いられているが、ビーム品質や取り扱いなど各種の問題が指摘されているため、酸化物の非線形光学結晶を利用した全固体化レーザーの開発が研究されてきたが、各種の問題が指摘されている。そのため、全固体化された紫外・真空紫外レーザーの開発は遅れている。
3. 今回開発した結晶はフッ化バリウム・マグネシウムであり、品質の向上により、小さな抗電界を示すなど、優れた強誘電特性を有することがわかった。また、単結晶の育成は引き上げ法（Czochralski法）<sup>(\*)</sup>により2インチサイズの大型化技術を確立した後、日立化成工業株式会社が培ってきたBridgman法<sup>(\*)</sup>を適用し、さらに品質の高い単結晶の育成を実現したことによって、今回の技術が達成された。
4. 得られたQPMデバイスにより、3つの波長（532nm、415nm、406nm）でSHG光が確認された。フッ化物単結晶は従来、レンズ材料やコーティング材といった光学材料として知られているが、今回のような機能性材料としての応用は初めて。波長変換の方法としてSHGは最も効率が高い方法であるが、今回のフッ化物強誘電体単結晶を用いたSHGの成功は紫外・真空紫外領域での全固体SHGレーザー実現に向け、大きな道を拓く事となった。
5. 本研究結果は2008年3月開催の応用物理学会春季学術講演会や日本セラミックス協会春の年会をはじめ、各種の国際会議等で発表を予定している。また本研究の一部は独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）産業技術研究助成事業の助成を受けている。

## 研究の背景

紫外・真空紫外領域におけるレーザー光源は半導体の微細加工用光リソグラフィ、半導体検査装置、LASIK（視力矯正手術）などのレーザー治療装置、レーザー光学顕微鏡など、様々な医用・加工分野で開発が待たれている。従来はArF（193nm）などのフッ化物系のガスを利用したエキシマレーザーがこうした光源として利用されているが、取り扱いが煩雑、寿命が短い、有毒、ビーム品質が悪いなどの問題点が指摘されてきた。そのため、光源を全固体化することでこれらの問題を解決しようという試みがあり、これまで、酸化物の非線形光学結晶を利用した全固体化光源の研究がなされてきた。しかし、従来の酸化物非線形光学結晶では、位相整合波長の限界などにより、紫外・真空紫外領域での応用は限られたものとなってきた。CaF<sub>2</sub>（フッ化カルシウム、蛍石）に代表されるフッ化物の単結晶は紫外・真空紫外領域で優れた透過性を有するが、レンズ材料やコーティング材料として利用されるだけであり、機能性材料としての検討はほとんどなされてこなかった。そのため、紫外・真空紫外領域で利用できる全固体化レーザーの開発は事実上遅れている。

## 研究成果の内容

今回の成功は、機能性材料としてほとんど検討されてこなかったフッ化物単結晶を、機能性材料として改めて見直すことから出発した。フッ化物単結晶は紫外・真空紫外領域で高い透過性を有するが、一般に屈折率が小さく、複屈折も小さい。そのため位相整合によるSHGが事実上不可能と認識されていた。しかしながら、フッ化物単結晶が強誘電性を有し、その強誘電性ドメイン<sup>(\*)</sup>を連続的に反転させるQPMデバイスを実現できれば、最も波長変換効率の高いSHGが可能となると考えられた。

この指針に則り、フッ化バリウム・マグネシウム（BaMgF<sub>4</sub>）に着目し、その単結晶を育成した。育成結晶の品質向上により、抗電界が小さいなど、優れた強誘電特性を有することが見出された。そこでデバイス作製に必要となる大型結晶育成を試み、高精度雰囲気制御型引き上げ法により、2インチサイズ大型単結晶が得られた。更に光リソグラフィのレンズグレードCaF<sub>2</sub>で実績のあるBridgman装置を利用し、品質の向上を達成した。

こうした品質の改善された単結晶を用い、強誘電性ドメインをマイクロメーター（ $\mu\text{m}$ ）オーダーで周期的連続に反転させたQPMデバイスの作製に成功した。こうして得られたQPMデバイスを用い、今回、可視領域におけるSHGの実現に世界で初めて成功した。具体的には3つの波長（532nm、415nm、406nm）でSHG光が確認された。

## 波及効果と今後の展開

波長変換技術は様々あるが、中でも最も効率が高いのがSHGである。今回の成功は可視領域でのSHGの確認であるが、これはフッ化物強誘電体単結晶を用いて紫外・真空紫外領域でのSHGが原理的に可能であることを実証したことになる。SHGの発光波長は、QPMデバイスにおける強誘電性ドメインの反転周期に依存する。今後はより小さな反転周期を実現し、紫外・真空紫外領域におけるSHG実現に向け、研究を進めることになる。

従来の酸化物非線形光学結晶は透過性に優れるものもあるが、位相整合限界によりSHGが可能な波長が限られている。双晶を利用した擬似QPMデバイスの作製も試みられているが、反転周期の微細化などに疑問を呈する声もある。こうした中、今回のフッ化物強誘電体単結晶は高い透過性と微細化に有利な強誘電性を併せ持った優れた機能性材料であると

いえよう。

今回の成功により、医用・加工で様々な期待が持たれる全固体化紫外・真空紫外 SHG レーザー開発へブレークスルーがもたらされただけでなく、実現へ向けた現実的な道が拓かれたと言えよう。今後広く産業界に波及する技術として期待されるものである。

なお、本研究の一部は独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）産業技術研究助成事業の助成を受けている。

問い合わせ先：

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1 - 2 - 1  
独立行政法人物質・材料研究機構  
広報室 TEL:029-859-2026

研究内容に関すること：

独立行政法人物質・材料研究機構  
光材料センター  
光周波数変換グループ  
島村 清史  
T E L : 029-860-4318  
F A X : 029-851-6159

E-mail : SHIMAMURA.Kiyoshi@nims.go.jp

## 【用語解説】

### 1) 光第二高調波発生 (Second Harmonic Generation : SHG)

非線形光学効果の一つであり、入射したレーザー光の2倍の振動数(波長半分)をもつ光(第二高調波)を放射する現象。レーザーの短波長化に利用され、低いエネルギーのレーザー光から高いエネルギーのレーザー光をとり出すことができる。

### 2) 強誘電体

電界をかけなくても結晶の構造から自発的に電気分極をもつ材料。強誘電体の自発分極は、一般に自発分極と反対方向に電界をかけることにより、分極の方向を反転させることができる。

### 3) 擬似位相整合 (Quasi-Phase Matching : QPM)

非線形光学効果を用いた波長変換をより容易に、かつ高効率に行うための技術の1つ。非線形光学定数の最大成分を利用できるため、従来の複屈折性を利用した位相整合よりも高効率な波長変換が可能であること、また結晶の周期構造を変えることによって、変換された光の波長を自由に制御することが可能であることなど、多くの利点を持っている。LiNbO<sub>3</sub>やLiTaO<sub>3</sub>によるQPMデバイスは優れた波長変換デバイスとして既に実用化されている。

### 4) 引き上げ法 (Czochralski 法) と Bridgman 法

単結晶を育成する代表的な技術。引き上げ法は坩堝と呼ばれる容器に原料を入れた後に熔融し、そこに種結晶を接触させ、連続的に引き上げることで単結晶を育成する技術。Czochralski 法とも呼ばれる。Bridgman 法は、坩堝に原料を充填させ、熔融できる温度まで昇温させた後、坩堝を連続的に移動させることで単結晶を育成する技術。

### 5) 強誘電性ドメイン (分域)

結晶内で異なる自発分極をもつ領域。電氣的なプラス、マイナスをもつため、電界をかけることで制御することができる。

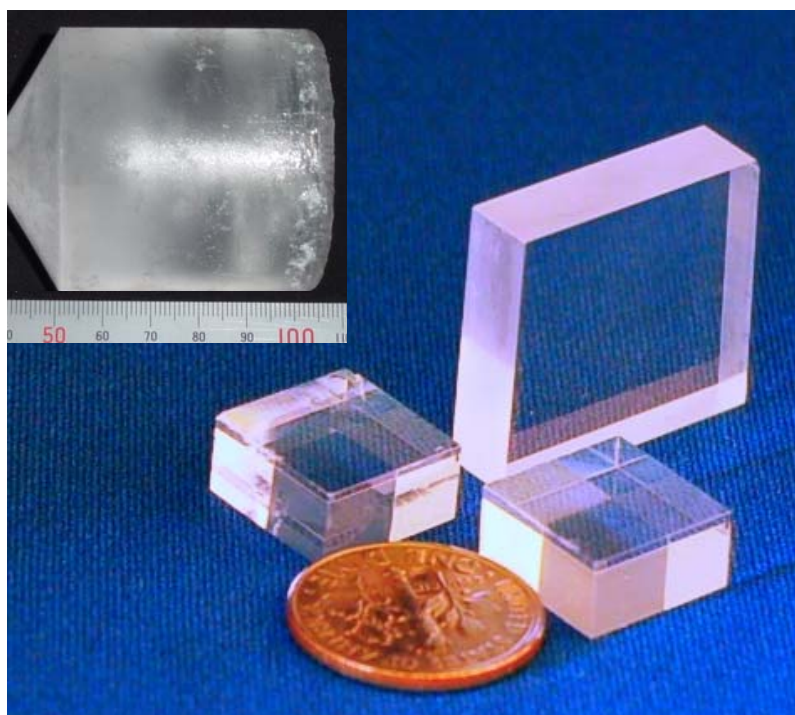


図1 フッ化物強誘電体BaMgF<sub>4</sub>単結晶 (左上: Φ2 インチインゴット)

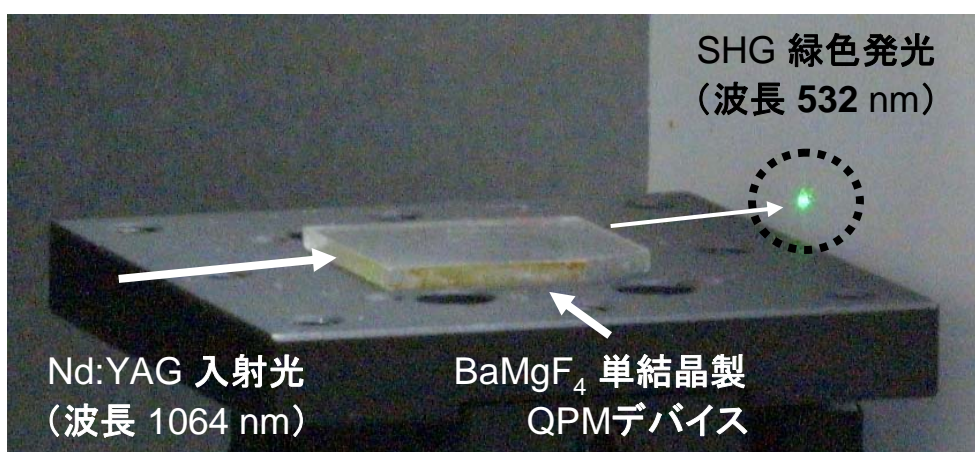


図2 フッ化物強誘電体BaMgF<sub>4</sub>単結晶によるQPMデバイスとSHG緑色発光 (波長 532nm)



図3 フッ化物強誘電体BaMgF<sub>4</sub>単結晶によるQPMデバイスから得られたSHG紫色発光  
(波長 406nm)