

水晶波長変換デバイスで波長 193nm 真空紫外光を発生

平成22年9月13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：潮田 資勝）光材料センターの栗村直主幹研究員、株式会社ニコン原田昌樹研究員、株式会社ニデック足立宗之研究員、らは、水晶のツイン（双晶）¹⁾を微細制御したレーザーの波長変換デバイス²⁾を実現し、真空紫外波長 193nm の発生に成功した。半導体微細加工、眼科治療用紫外レーザーやレーザー加工用高出力レーザーへの応用が期待される。大型光源を10分の1程度に小型化でき、組み込み光源への展開が可能になる。
2. 物材機構は、強誘電体³⁾単結晶における分極反転⁴⁾技術を有し、分極反転波長変換デバイスの研究開発で世界の先導的立場にある。レーザーの波長変換では、中赤外から通信波長の近赤外、可視域、紫外域まで広範な波長域をカバーしており、材料、デバイス形態に関しても様々な種類をカバーしている。これらの中で、今回、水晶を用いたバルクの波長変換デバイスにおいて波長 193nm の真空紫外波長を発生することに成功した。
3. 従来の強誘電体単結晶であるタンタル酸リチウム系材料を用いた紫外波長変換デバイスでは、波長 260nm 以下では吸収が激しく使用できなかった。これ以下の波長では水分に弱いホウ素系またはフッ素系材料が用いられていた。水晶は宝石としても用いられるほど熱的、化学的に安定で、光に対しても透明なので（紫外 150nm まで透明）、デジタルカメラの光学フィルターやクォーツ時計の発振子として広く利用されている。しかし真空紫外波長発生では、位相整合⁵⁾がとれないため効率化が難しく、これまで波長変換に用いられてこなかった。
4. 強誘電体の分極反転構造と同様な構造を水晶に作製できれば位相整合が可能になり、波長 300nm 以下の紫外領域にも対応できる波長変換デバイスとなる。
今回、栗村らは、水晶に人工的にツイン構造を作製することにより、分極反転構造と同等な極性反転構造を微細周期で形成することに成功した。強誘電体では電界を印加するのに対し、水晶では応力を印加させて反転構造を作製する独自の手法を開発したのである。地下の地盤などでも応力により生じた水晶ツインが観測されるため、地震予知の可能性を求めてツインの研究がなされているが、この現象を新しい視点から全く異なる応用分野へ展開したのである。
5. 本研究成果は、9月16日の応用物理学会（長崎大学）にて発表される予定である。

研究の背景

半導体の微細加工などに利用される光リソグラフィの分野では、感光材料の露光に紫外光が使用されており、その光源として希ガスとハロゲンガスをを用いた波長 193nm のエキシマレーザーが用いられている。このエキシマレーザーは、出力を一定に保つために頻繁なガス交換が必要である。リソグラフィでは波長 193nm ですべての光学系が設計されているため、この波長においてレーザーが固体材料のみで実現できれば、装置を大幅に小型化でき、メンテナンスフリーな光源が実現できる。

一方、レーザー角膜手術でも波長 193nm のエキシマレーザーが利用されている。レーザーにより角膜を削ることで視力を補正するレーシックと呼ばれる手法であるが、ここでも波長 193nm の光で手術が行われており、北米では既に 1000 万眼以上が手術を受けている。ファッション誌では「メガネのない自由」という特集も組まれている。

また可視光のレーザーにおいても高出力レーザーの波長変換では、波長変換デバイスのダメージが出力の制限要因となっている。変換効率としては数十%の効率が得られるものの、ダメージや熱のために高い出力が得られない。このためレーザーに対する損傷しきい値の高い、安定な材料が求められていた。

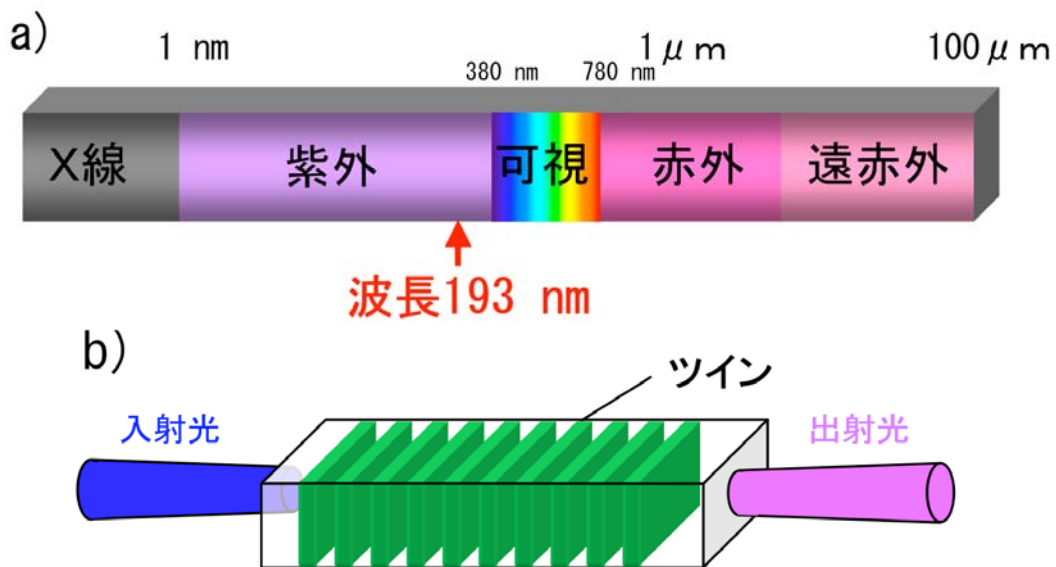


図1 電磁波の波長と波長変換デバイス：

- (a) 半導体リソグラフィや眼科角膜治療で使用されるレーザーは波長 193nm の大型気体レーザーが使用される。この波長は目には見えない紫外線にあたり、固体材料で発生させることが難しい。
- (b) 周期的な極性反転構造を導入することで高効率を可能にするレーザーの波長変換デバイス。レーザーで直接出せない波長を発生させるデバイスとしてレーザーテレビなどで用いられている。周期で高効率波長を選べるため、パターンニングで変換波長を設計できる特長をもつ。光学系を簡素化でき紫外レーザーの大幅な小型化を実現する。

物質・材料研究機構は、分極反転を構造化して機能を発現させる分極反転デバイスを創製することによって、多様なデバイスを実現してきている。特に波長変換デバイスにおいては世界の先導的立場にあり、なかでも栗村直主幹研究員らのチームは、約20年の研究歴を誇るパイオニアである。しかし、従来の強誘電体タンタル酸リチウム系材料では紫外260nm以下の波長は吸収するため、紫外波長変換では波長300nmへの変換が限界であった。

一方、水晶は宝石として工業用結晶として長い歴史を有し、光学フィルターやクォーツ時計に使われてほぼ量産技術が確立している。光学的に透明度が高く、熱や水分による特性変化がほとんどみられない安定な材料である。紫外150nmまで透明な非線形光学材料であるため、紫外への波長変換が実現できれば良好な特性が期待できる。ところが水晶は位相整合がとれないために、これまで波長変換で十分な効率を得ることができなかった。そのため、光学素子として優れた特性が実証されているにもかかわらず、波長変換デバイスとしての応用が省みられてこなかった。

成果の内容

波長変換の効率を上げるために、分極反転材料の自発分極（磁石の自発磁化N、Sに対応する電気の+、-）を反転させる方法が、過去20年に渡り報告されてきた。電極を任意のパターンに加工した後高電圧を印加する方法は電界印加分極反転と呼ばれ、物質・材料研究機構を含む多くの機関で研究されている。しかしこの電界印加法は強誘電体材料（電気の+、-をもつ材料）にしか適用できなかった。

栗村らは、電界の代わりに応力を用いることで常誘電体（自発分極をもたない材料）である**水晶にツイン構造を形成**することを提案した。ツインは通常周辺部と屈折率が等しいため透明人間のように観察できないが、偏光子を用いた光学系を構築することにより可視化を実現し実時間観察を行うことができる。

今回新しく開発したツインの形成方法を図2に示す。選択的に応力を印加するために表面にドライエッチングで段差加工を施し（図2(a)）、選択的にツインは生成させる（図2(b)）。ヒーターブロックで昇温しながらピストンで加圧し、高温で所望のツインを形成する。典型的な応力は温度350度で100MPa（メガパスカル）必要であり、1cm角の領域に自動車1台（約1トン）の加重をかけることに相当する。ここでは水晶の破断を防ぐために、装置および水晶の軸あわせに高い精度が要求される。従来はこの後温度を低下させてツインを凍結し応力を解放する手法を用いていた。

今回の研究で、ツイン構造が微細になるといったん形成されたツインが応力の解放に伴い消失することがわかり、デバイス作製上の問題となっていた。ツイン壁に蓄えられた弾性エネルギーが原因で、エネルギー解放のためにツイン壁を減少させるものと考えられる。そこで今回応力印加状態を継続できる特殊なモジュールを形成し、**微細ツイン構造の安定化を実現**した（図2）。実際のデバイス作製では、a)水晶及びモジュール部品を高温に熱する、b)応力を印加し

て周期ツインを作製する、c)モジュール部品をねじで固定することで応力を継続的に印加してツインを安定化させる、のプロセスをとっている。ここでは周期 $9.6\mu\text{m}$ の段差構造を元に周期 $9.6\mu\text{m}$ のツイン構造を作製し、応力保持モジュールでツイン構造の安定化を図った。モジュールはねじ式の応力維持部品が4箇所を設置されており、ピストンから応力を印加しながらねじを締めてピストン解放後も応力を維持する。

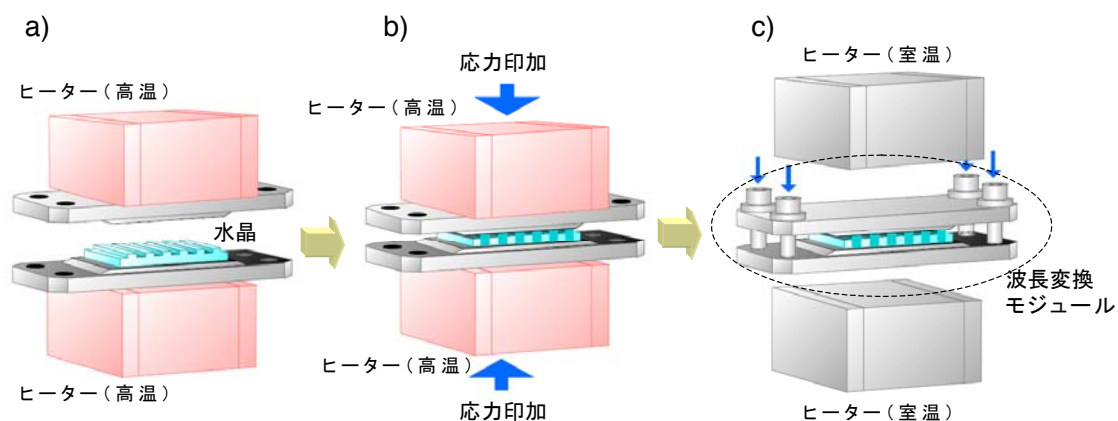


図2 新しいツイン制御方法：

高温で応力印加後ツインを形成し、室温で応力解放後も応力を維持する波長変換モジュールを新規開発した。微細周期においても、安定的な波長変換特性を発揮する。

この応力保持モジュールを波長変換モジュールとしてパルス紫外レーザー光を入射し第二高調波発生⁶⁾により真空紫外光発生を試みた。この波長変換モジュールにおいてほぼ設計どおりの波長で効率向上が確認でき、極性反転構造により位相整合が達成できていることが証明された(図3)。このモジュールにより波長 387nm の紫外レーザー光を 193nm の真空紫外レーザー光に波長変換できた。分極反転構造を用いた波長変換としては最短波長であり、真空紫外光の発生は世界で初めてである。波長変換の出力は入力パワーの増大と共に2次関数的に増大し、第二高調波発生の理論曲線に一致した(図4)。この方式を用いれば、あらゆる波長のレーザー光を直線的に波長変換できるので、全固体真空紫外レーザーポインタも可能になり、装置組込用超小型光源への大きな一歩となる。

波及効果と今後の展開

微細ツインの制御が実現されたことで、位相整合のとれない真空紫外波長においても自在に波長変換デバイスが設計できるようになった。水晶のツインは地震研究のために研究対象とされてきたが、微細制御技術の発展により光デバイスとして高い付加価値をもたらすことになった。この技術は、水晶振動子や表面弾性波デバイス⁷⁾の高機能化にも展開できるため、他分野への波及効果の大きい技術といえる。ツインの幅や位置のばらつきを抑えて構造の均一化を進めることで、より高効率な波長変換デバイスを実現していく。

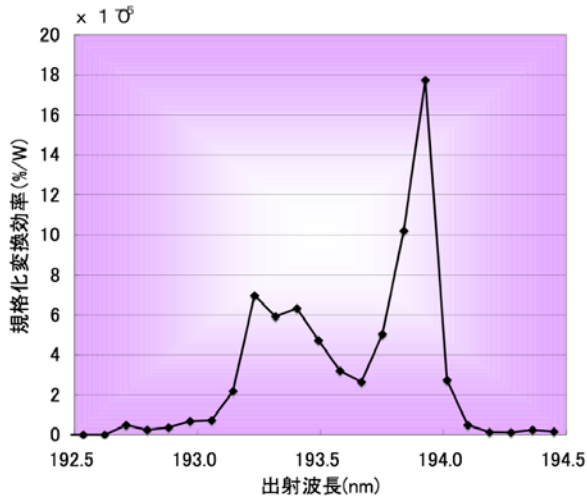


図3 効率の波長依存性：
 ほぼ設計波長において高い効率が得られており、極性反転構造による効率化が実証されている。

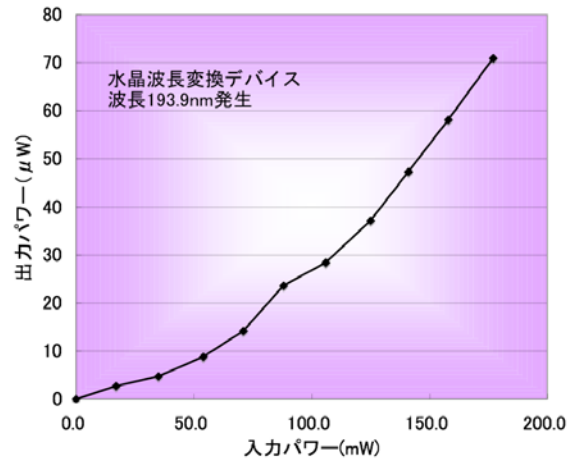


図4 波長変換特性：
 パルスチタンサファイアレーザーを入射して193nmの発生に成功。理論曲線どおりの2次関数が得られている。

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
 主幹研究員 栗村 直 (くりむら すなお)
 TEL:029-860-4365 (ダイヤルイン)
 E-MAIL : Kurimura.sunao@nims.go.jp

【用語解説】

1) ツイン（双晶）

水晶のツインはX軸が互いに逆向きであるため、ツインを整列させることで極性の反転構造を実現できる。今回は整列させるために部分的に応力を印加する法を用いた。ツインとは、一つの物質の単結晶が二つ以上、互いに特定の対称関係に従って結合している1固体のことを言う。鏡映、回転などの対称操作で自分自身に重ね合わせることができる。水晶のツインは屈折率が等しいため、透明人間と同じように観察することができない。

2) 波長変換デバイス

レーザー光の波長を非線形光学効果により所望の波長に変換するデバイス。レーザーディスプレイや光通信の領域では既に一部システムに導入されている。ツインによる極性反転構造を周期的に整列させることで、変換効率を格段に向上させることができる。

3) 強誘電体

磁石の電気版。外部から電界を印加しなくても、自発的に電気分極を持つ材料。電界によって自発分極の方向を反転できる。非対称性が強いため、一般に波長変換の効率が高くなる傾向にある。

4) 分極反転構造

強誘電体の自発分極を反転した構造。周期的な分極反転構造を作製すると、レーザーの波長変換デバイスとして動作する。その周期によって発生する波長を選ぶことができる。水晶は自発分極をもたない常誘電体であるため、分極反転という言葉よりも極性反転が適している。周期ツイン構造が極性反転構造として波長変換を実現する。

5) 位相整合

結晶の各点で発生する微小な波長変換光の進み方（位相）をあわせる方法。つまりすべての波がそろって伝搬するように波の山と谷をあわせる方法で、これにより、高効率の波長変換が可能になる。

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

非線形光学効果*の一種。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る。

※本来はお互いに影響しない光同士でエネルギーのやりとりを可能にする効果。ここから光の波長変換や位相制御が実現できる。

7) 表面弾性波デバイス

結晶表面に音波の粗密波を発生させて、電氣的な高周波フィルターとして用いるデバイス。テレビや携帯電話のフィルターとして用いられている。