

研究課題名

ホウ酸系非線形光学結晶の育成溶液組成の検討と化学量論比欠陥に関する研究

研究代表者名

大阪大学・大学院工学研究科・森 勇介

研究分担者名

大阪大学・大学院工学研究科・吉村 政志、高橋 義典、溝邊 祐介、福島 勇児
東北大学・金属材料研究所・宇田 聡、小泉 晴比古

1. はじめに

非線形光学結晶を用いた紫外レーザー光源は、次世代半導体開発に必要なマスク欠陥検査、プリント基板の微細加工など、半導体産業を中心に用途が拡がりつつある。レーザー光源システム全体の寿命や出力は紫外光を発生させる非線形光学結晶の表面または内部に生じるレーザー損傷によって制限されており、光学素子の更なる損傷耐性向上が求められている。大阪大学では、紫外光発生に適したホウ酸系非線形光学結晶である CsLiB₆O₁₀ (CLBO)、CsB₃O₅ (CBO) を開発し、これまでに世界最高出力の紫外光を発生してきた。最近、これらの結晶内部に含まれる光散乱源や水不純物などが育成溶液組成によって異なることが明らかになってきており、品質向上に向けて不定比性を評価しながら溶液組成を探索することが不可欠となってきた。また、CLBO 結晶はバルクレーザー損傷閾値以下の紫外光強度において、出力特性が劣化することが明らかになっている。本研究では乾燥雰囲気中での CLBO 結晶の育成を行い、内部水不純物の低減、不純物吸着サイトの解明を試みる。さらに、異種元素である Al を添加し、劣化特性の評価を進める。これらのより詳細な検討を行うために、マイクロ PD 育成装置を用いた CLBO 結晶の育成も試みる。

2. 研究経過

CLBO 結晶育成装置の気密性を高め、Ar ガス、N₂ ガス、乾燥空気を流入させた場合の炉内湿度の経時変化・温度依存性を調査した。この検討結果を元に、乾燥ガス種、処理条件を定めて、CLBO 結晶の育成を行った。作製した結晶の 4 軸 X 線構造解析を行い、従来の大気中で育成した結晶の解析結果との違いを求めた。また、結晶融液に Al₂O₃ を加え、Al 添加 CLBO 結晶の育成を試みた。不純物効果により結晶が骸晶化することが分かり、新たに融液の低粘性化が期待できる LiF を共添加し、高品質結晶の作製を行った。得られた結晶から Nd 系固体レーザーの 4 倍波 (波長 266nm) を加速試験条件下で発生させ、素子の劣化特性を評価した。また、マイクロ PD 育成装置を用いて、無添加 CLBO 結晶の引き下げ成長に取り組んだ。

3. 研究成果

CLBO 溶液の水不純物を低減させるため、育成炉内の気密性を向上し、乾燥空気、Ar ガスを用いた結晶成長条件を検討した。高温湿度計を用いた外挿により、育成温度 (850℃) の湿度 0.0026% の低湿度環境が実現できた。Ar 雰囲気中で育成した結晶の外見上の透明度が高く、今後レーザー損傷特性、透過率などを評価する予定である。構造解析から、乾燥雰囲気下で育成した (水不純物の少ない) 結晶は、Li 元素の温度因子が低下 (熱的に安定化) することが明らかになった。このことから、水不純物が Li に近接した Cs チャネル内の格子間空隙にトラップされている可能性が示唆される。

Al を添加した CLBO は紫外光発生時の劣化耐性 (劣化開始までの安定運転時間) が、約 4 倍延伸することが明らかになった。一方、内部水不純物の低減とともに、劣化耐性が飛躍的に向上することから、本現象も水不純物が強く関与している現象であることが明らかになった。Al 添加 CLBO の Cs チャネル方向 (a 軸) の暗伝導率が無添加結晶に比べて 1 桁高いことが明らかになった。他の光学結晶 LN と同様の傾向を示しており、同じ欠陥メカニズムが適用できるかを検討しているところである。

マイクロ PD 法による育成については、LN 結晶を引き下げる温度勾配では、低速引き下げ条件においても CLBO 結晶は不透明化することが明らかになった。透明単結晶を得るためには、緩い温度勾配を設ける必要があることが分かった。

4. まとめ

非線形光学結晶 CLBO に関して、4 軸 X 線構造解析による水不純物サイトの考察を行った。また、CLBO 結晶に Al を添加することで、紫外光発生時の劣化耐性が大幅に向上するという新しい知見を得た。また、CLBO 結晶の電気伝導率を評価し、Al 添加結晶固有の電気伝導特性を明らかにすることができた。

参考：

第 71 回応用物理学会学術講演会 16p-F-15, 14a-ZT-7 (2010 年秋 長崎大学)

第 58 回応用物理学関係連合講演会 26p-KF-1, 26p-KF-2 (2011 年春 神奈川工科大学)