



紫外レーザー用非線形光学材料

大阪大学 レーザー科学研究所¹, 大学院工学研究科²
吉村政志¹, 森 勇介²

1. はじめに

紫外光発生用波長変換結晶の研究は、中国で発表された β -BaB₂O₄ (BBO) や LiB₃O₅ (LBO) を契機に 80 年代後半から盛んになった。90 年代になると、中国からの KBe₂BO₃F₂ (KBBF) の発表、大阪大学での新物質 CsLiB₆O₁₀ (CLBO) の発見、フランスからの GdCa₄O(BO₃)₃ 系材料の開発などが続いた。これらホウ酸系非線形光学結晶の詳細については文献 1 にまとめられているので、興味がある方は参照いただきたい。レーザー加工応用向けの代表的な紫外レーザーである Nd 系固体レーザーの 3 倍波 (波長 355nm) 発生に関しては、候補結晶がいくつか開発されてきたが、高レーザー損傷耐性の観点から今日では多くの光源が LBO を搭載している。一方で、波長 300nm 以下の深紫外 (deep ultraviolet) 光、例えば Nd 系固体レーザーの 4 倍波 (266nm), 5 倍波 (213nm) の発生になると、複屈折で決まる位相整合条件を満たす結晶に限られ、さらに結晶が開発された 90 年代はレーザー加工分野で深紫外波長帯域の産業需要が十分になかったため、製品につながった事例は少なかった。00 年代後半になると半導体デバイスの微細化が進み、集光特性に優れた波長変換方式の深紫外レーザーによる欠陥検査がウェア、フォトマスクで不可欠となって光源の普及が急速に進んだ。

一方、最近では炭素繊維強化プラスチック (CFRP), ワイドギャップ半導体の GaN や SiC, サファイヤといった難加工性材料の産業利用が盛んになり、近紫外光から深紫外光へと光源の短波長化によるレーザー加工技術の高度化が求められるようになってきた。また、IoT や AI を活用した「新しいモノづくり」が製造業を大きく変革しようとしており、半導体・通信デバイスの継続的な高性能化に加え、新たな巨大市場の誕生が期待されるようになってきている。例えば、IoT 用機器にガラス複合材の多層プリント基板の導入が想定されており、マイクロビア (微小穴) 加工で吸収効率・集光性に優れた深紫外レーザー (266nm) 加工機のニーズが高まっている。こういった新しい流れを受け、本稿では紫外光発生用の非線形光学結晶の中でも特に深紫外用結晶を取り上げ、国内外の光学材料の研究動向、高出力深紫外レーザーの開発状況について紹介する。

2. 深紫外光波長変換結晶開発の現状

深紫外光の波長変換は結晶の複屈折を使った角度位相整合により行われ、Nd 系固体レーザーの 4 倍波 (266nm), 5 倍波 (213nm) などが代表的な波長となっている。4 倍波は基本波から第 2 高調波発生 (Second harmonic generation, SHG) 過程を 2 回繰り返して得られ、5 倍波は 4 倍波と基本波の和周波混合 (Sum-frequency generation, SFG) を使うのが一般的である。SFG は波長の組み合わせによっては、SHG での最短波長よりも短い光を出すことができる。複数の波長変換結晶を組み合わせると ArF エキシマレーザーと同一波長の 193nm 固体レーザーが実現しているが、ここでも SFG 方式が採用されている。紫外光を発生する結晶には、吸収端波長が短く、複屈折と非線形光学定数が大きいことが求められ、ホウ酸系材料を中心に材料開発が進んでいる。毎年のように新結晶の論文発表がなされているが、深紫外の位相整合条件を満たす材料は限られている。ホウ酸系材料で 4 倍波 (266nm)