The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	微小共振器型深紫外第二高調波発生デバイスに関する研究
Author(s)	南部, 誠明
Citation	大阪大学, 2023, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/92952
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

博士学位論文

微小共振器型深紫外第二高調波発生デバイスに関する研究

南　部　誠　明

2023 年 6 月

大阪大学大学院工学研究科

目次

第 1 章　序論 1

1.1　レーザの歴史 1

1.2　深紫外レーザ 3

1.3　波長変換 5

1.3.1　第二高調波発生 6

1.3.2　位相整合 10

1.4　深紫外領域における波長変換の現状 13

1.5　新規波長変換デバイス 15

1.5.1　低複屈折性常誘電体結晶を用いた波長変換 15

1.5.2　モノリシック微小共振器型第二高調波発生デバイス 16

1.6　本論文の目的と構成 17

参考文献 19

第 2 章　波長変換結晶およびデバイスの設計 23

2.1　はじめに 23

2.2　波長変換結晶 23

2.2.1　窒化物半導体　GaN, AlN 25

2.2.2　ホウ酸系結晶　SrB_4O_7 28

2.3　構造と動作原理 30

2.4　設計 31

2.4.1　伝達行列法 32

2.4.2　波長変換効率 35

2.4.3　構造最適化 38

2.5　まとめ 41

参考文献 42

第 3 章　連続波励起 *c* 面 GaN 青色光発生デバイス 45

3.1　はじめに 45
3.2　構造 45
3.3　設計 48
3.4　作製 53
3.4.1　作製プロセスの概要 53
3.4.2　微小共振器構造 56
3.4.3　台座構造 60
3.5　評価 65
3.5.1　光学系 65
3.5.2　SHG 特性 66
3.6　まとめ 68
参考文献 69

第 4 章　連続波励起 SrB_4O_7 深紫外光発生デバイス 71

4.1　はじめに 71
4.2　構造 72
4.3　設計 74
4.4　作製 78
4.4.1　作製プロセスの概要 78
4.4.2　SBO 研磨（＋*b* 面） 80
4.4.3　位相調整層および下側 DBR 81
4.4.4　SBO 研磨（−*b* 面） 82

4.4.5 上側 DBR 83
4.5 評価 84
4.5.1 光学系 84
4.5.2 SHG 特性 85
4.6 まとめ 89
参考文献 90

第 5 章 パルス励起 *a* 面 GaN 青色光発生デバイス 93

5.1 はじめに 93
5.2 構造 93
5.3 設計 95
5.3.1 パルス励起下でのデバイスの設計 95
5.3.2 パルス励起下でのデバイスの波長変換効率 97
5.3.3 結果 99
5.4 作製 103
5.4.1 作製プロセスの概要 103
5.4.2 GaN 研磨 105
5.4.3 出射側 DBR 106
5.4.4 レーザリフトオフ 108
5.4.5 位相調整層および入射側 DBR 109
5.5 評価 111
5.5.1 光学系 111
5.5.2 SHG 特性 112
5.6 まとめ 115
参考文献 117

第 6 章　パルス励起 SrB_4O_7 真空紫外光発生デバイス.....119

6.1　はじめに.....119

6.2　構造.....119

6.3　設計.....121

6.4　作製.....127

6.4.1　作製プロセスの概要.....127

6.4.2　SBO 研磨（＋*b* 面）.....129

6.4.3　位相調整層および下側 DBR.....129

6.4.4　SBO 研磨（−*b* 面）.....131

6.4.5　SH 波反射防止層および上側 DBR.....132

6.5　評価.....132

6.5.1　光学系.....132

6.5.2　SHG 特性.....134

6.6　まとめ.....138

参考文献.....140

第 7 章　結論.....141

付録 A.....147

A.1　はじめに.....147

A.2　応用.....147

A.2.1　エキシマレーザ用の直線型固体オシレータ.....147

A.2.2　励起光源一体型 DUV および VUV レーザ光源.....149

参考文献.....150

謝辞 151

研究業績 153

第 1 章 序論

1.1 レーザの歴史

レーザ(laser)とは、Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation の頭文字を連ねたものであり、物質中の電子のエネルギー準位間の光学遷移を利用して、そのエネルギー差に対応する周波数の光を増幅するものである。レーザが持つ光増幅機能は、レーザ媒質による誘導放出の過程に起因する。図 1.1 に誘導放出の概念図を示す。エネルギー準位E_1の電子は、ある確率でエネルギー準位E_2に遷移する。このとき、準位間のエネルギー差$(E_1 - E_2)$に対応する周波数νの光が入射すると、それに誘導されて入射光と同方向に同波長、同位相、同偏光の光を放出する。この過程により発生するレーザ光は、高い指向性、コヒーレント性、単色性を有している。このような性質を有するレーザ光は、光技術や分光学に大きな革新をもたらし、今や我々の生活に欠かせないものとなっている。なかでも近年、波長 300 nm 以下の深紫外(Deep Ultraviolet:DUV)レーザ光は、微細加工、ウエハやフォトマスクの検査、露光、外科医療等に広く応用されている。また、レーザ光の量子性を利用した量子情報処理技術にも大きな注目が集まっている。

図 1.2 に示すように、レーザの歴史は 1917 年に Einstein により誘導放出の式が導かれたことで始まった。その後、1954 年に Einstein の理論を基礎として、Townes らによってメーザ(maser)が発明された [1)]。メーザとは、Microwave Amplification by

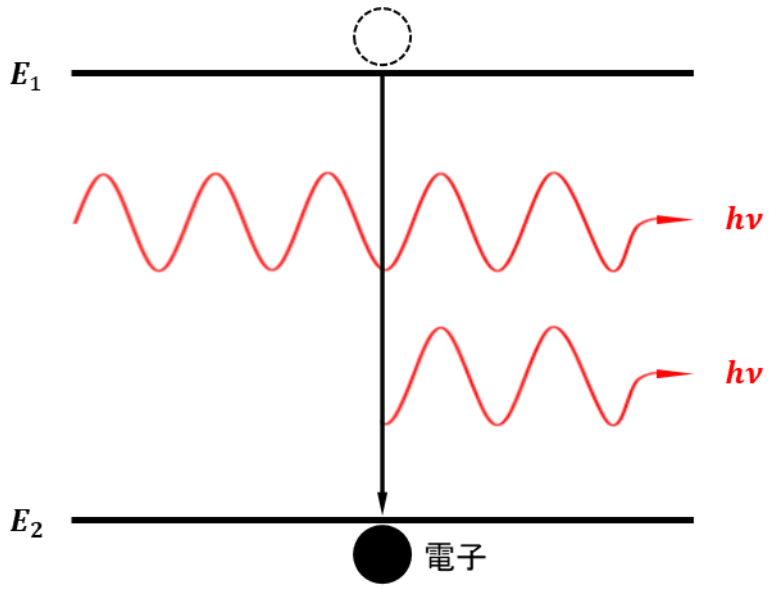


図 1.1 誘導放出の概念図

Stimulated Emission of Radiation の頭文字を連ねたものであり、誘導放出によりマイクロ波を増幅するものである。メーザの発明以降、光のメーザ（すなわちレーザ）の研究は盛んに行われた。1960 年に Maiman がルビーを高出力フラッシュランプで励起することで波長 694.3 nm のパルスレーザ発振に成功した [2)]。続いて、1961 年に Javan らによって最初のガスレーザである He-Ne レーザによる波長 1153 nm の連続波（Continuous Wave：CW）レーザ発振が達成された [3)]。翌年の 1962 年には、White らによって He-Ne レーザの発振波長は 632.8 nm へと短波長化され、研究や産業用途で大きく普及した。1964 年には、Patel によって CO_2 レーザによる赤外波長域での CW レーザ発振が確認された [4)]。現在、CO_2 レーザの出力は 100 kW を超え、最も普及している工業用レーザとなっている。同年、Geusic らによって YAG（Yttrium Aluminum Garnet）レーザによる波長 1064 nm の CW 発振が達成された [5)]。YAG レーザは、他の固体レーザと比較して単位体積あたりの出力が大きいことが特徴である。また、CO_2 レーザと比較して金属の吸収が大きく、レーザ加工機を始めとして産業分野で広く普及している。短波長のガスレーザとして、1968 年および 1969 年に Silfvast によって報告された波長 325 nm および 442 nm で CW レーザ発振する He-Cd レーザが広く普及している [6,7)]。DUV 領域でのガスレーザとしては、1970 年に Basov によりパルス発振が確認されたエキシマレーザが広く実用化されている [8)]。エキシマレーザの詳細は次節で述べる。

現在最も広く普及しているレーザは半導体レーザである。半導体レーザは pn 接合への電流注入により放出される光の増幅により発振すること、他のレーザと比較して圧倒的に小型であることが特徴である。半導体から初めてのレーザ発振が確認されたのは、1962 年のことである。当時の米国では、半導体レーザの研究が盛んに行われており、4 つのグループがほぼ同時にレーザ発振に成功している。Hall らは、GaAs ホモ接合レーザにおける 77K での波長 842 nm のパルス発振を報告した [9)]。Nathan ら、Quist らも同様に GaAs ホモ接合レーザを用いたパルス発振に成功した [10,11)]。Holonyak らは、GaAsP 混晶を使った 77K での波長 710 nm のパルスレーザ発振に成功した [12)]。1969 年には、Alferov らによって、AlGaAs/GaAs ダブルヘテロ接合構造による室温での CW 発振が報告された [13)]。これらの報告を皮切りに、半導体レーザの研究は急速に加速することとなる。半導体レーザの短波長化については、窒化物半導体である InGaN および AlGaN 量子井戸構造を発光層とした端面発光レーザの研究が盛んである。1996 年に、Nakamura らによって InGaN 量子井戸構造を用いた波長 417 nm の室温パルス発振が達成された [14)]。同年、同グループによって InGaN 量子井戸構造を用いた波長 409 nm の室温 CW 発振が報告された [15)]。2023 年現在、InGaN 青色レーザの電力変換効率は、50%を超えており [16)]、プロジェクタや露光機等へと応用されている。DUV 領域においては、2019 年に Zhang らによって AlGaN 量子井戸構造を用いた波長 271.8 nm の室温パルス発振が報告された [17)]。また、2022 年には、同グルー

プによって、AlGaN 量子井戸構造を用いた波長 274.8 nm の CW 発振が報告されている [18]。しかしながら、電力変換効率は極めて低く、結晶性の改善が求められる。また、材料の絶縁性から、高い電力変換効率の実現と発振波長の更なる短波長化の両立は困難である。その他の半導体レーザとして、1977 年に Iga によって考案された基板表面から光を取り出す垂直共振器型面発光レーザ（Vertical Cavity Surface Emitting Laser：VCSEL）は、上で述べた端面発光レーザと比較して低閾値動作が可能であることや、2 次元配列化が可能といった利点を有している [19]。2018 年には、Hamaguchi らによって曲面反射鏡を用いた InGaN VCSEL による低閾値青色レーザ発振の報告がなされており、例えばスマートグラス等のウェアラブルデバイスのディスプレイへの応用が期待されている [20]。また、1999 年に Noda らによって発明された高出力かつ高ビーム品質が実現可能なフォトニック結晶面発光レーザ（Photonic Crystal Surface Emitting Laser：PCSEL）の研究も盛んに行われており、小型、高品質、高出力のレーザー加工機への応用が期待されている [21]。

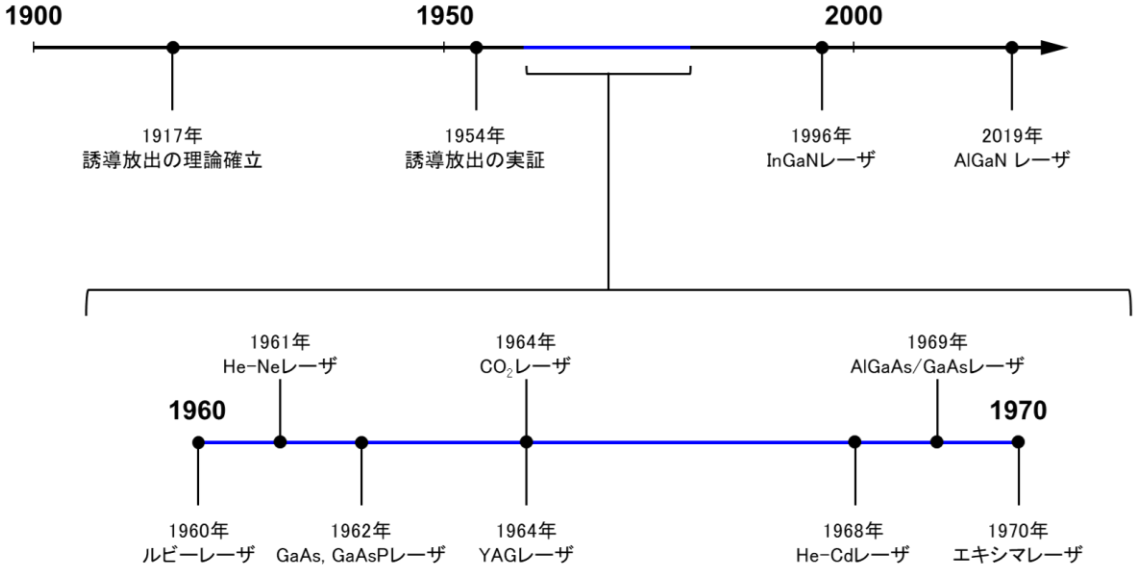


図 1.2 レーザの歴史

1.2 深紫外レーザ

近年、IoT（Internet of Things）や 5G（第 5 世代移動通信システム）技術の急速な発展に伴い、電子部品やプリント回路基板の小型化、高層化が進み、DUV レーザ光を用いた微細加工、ウエハやフォトマスクの検査、露光等の需要が大幅に拡大している。また、レーシック（Laser in Situ Keratomileusis：Lasik）に代表されるように、DUV レーザ光は医療分野でも大きな注目を集めている。これらの応用では、レーザのスポット径が

極めて重要である。一般的なガウシアンビームを考えると、ビームウェスト$2\omega_0$は、

$$\omega_0 \cong \frac{\lambda}{\pi\theta} \tag{1.1}$$

と書ける [22]。ここで、λは波長、θは集光角を表している。すなわち、小さなスポット径を実現する方法として、集光角を大きくする、短波長レーザを使用することが挙げられる。集光角を大きくする方法では、焦点深度の短さがその応用に制限を与える。すなわち、実用に足る小さなスポット径を実現するためには、波長の短い DUV レーザ光を用いることが重要となる。加えて、多くの金属や可視領域で透明なガラス等の被加工材料の吸収率が DUV 領域では大きくなるため、DUV レーザ光を用いることで高効率な微細加工が可能である [23]。また、DUV 領域の光子のエネルギーは多くの被加工材料を構成する分子間結合を断ち切るに足るものであり、熱の影響の少ない高精度な加工を行うことが可能である [24]。これは、産業用レーザとして広く用いられている波長 9.6 μm および 10.6 μm の CO_2 レーザの熱振動による加工と比較した際の大きな利点となる。

DUV 領域でのレーザ発振は原理的に難しい。なぜなら、Einstein の誘導放出の式から、電子の励起寿命は波長の 3 乗に比例するからである。すなわち、DUV 領域では、レーザ発振に必須である反転分布の形成が困難である。この問題を解決する DUV レーザ光源として、エキシマレーザが挙げられる [25]。エキシマとは、基底状態では不安定分子であるが励起状態では安定に結合している 2 原子分子のことである。エキシマは、基底準位において核間距離が離れるほど解離性を示す。そのため、基底状態のエキシマは少数であり、DUV 領域での短い励起寿命においてもパルス放電による急速な励起を行えば、短時間ではあるが反転分布を形成することができる。現在、DUV 領域で KrF（波長：248 nm）、ArF（波長：193 nm）エキシマレーザが広く使用されている [8]。また、F_2（波長：157 nm）エキシマレーザは実用的な効率で動作する最短波長のレーザとして知られている [26]。エキシマレーザは高出力動作を実現するが、ガスレーザであることから大型であり、高頻度のメンテナンスが必要といった問題を有する。また、F_2 等の腐食性のガスを用いることからチャンバの交換等でランニングコストが大きくなってしまう。一般に、半導体露光装置の光源には、1 pm 以下の線幅が要求される。KrF エキシマレーザの狭帯域化にはグレーティングが使用されているが、その耐久性が出力に制限をかける。ArF エキシマレーザの狭帯域化には、シード光のエキシマ発振器と増幅器の 2 つのチャンバから構成されるレーザシステム（ツインチャンバ方式）が利用されるが、大型、高ランニングコストといった問題が付きまとう。近年では、半導体レーザと波長変換結晶を組み合わせて得られる狭帯域なシード光を増幅して出力するハイブリッド方式の KrF および ArF エキシマレーザが提案、実現されている [27-29]。

上記のガスレーザが抱える問題点を解決する可能性のある全固体 DUV レーザ光源として、AlGaN 半導体レーザが挙げられる。ところが、上述した通り、AlGaN 量子井戸構造を用いた波長 271.8 nm の室温パルス発振および波長 274.8 nm の CW 発振

が報告されているが、結晶性の問題から効率は極めて低い [17,18]。また、材料の絶縁性から、高い電力変換効率の実現と発振波長の更なる短波長化を両立することは困難である。加えて、波長 210 nm 以下の波長域では、半導体レーザを実現する利得媒質すら見つかっていない現状である。

詳細は 1.4 節に譲るが、DUV レーザ光源として、高出力固体レーザの波長変換光を利用することは一般的である。例えば、発振波長 1064 nm の Nd:YAG レーザを励起光源とした波長 355 nm の UV レーザ光源 [30-32]や、波長 266 nm の DUV レーザ光源 [33-36]が実用化されている。半導体レーザとファイバ増幅器から得られるレーザ光を多段階に波長変換することで、波長 266 nm、平均出力 50 W の高出力ピコ秒レーザを実現したという報告もある [37]。また、図 1.3 に示すように、通信波長域で発振する半導体レーザやファイバレーザを励起光源として、多段階の波長変換によって波長 193 nm のレーザ光を出力するシステムも報告されている [38,39]。波長 193 nm は、ArF エキシマレーザの発振波長であり産業的に大きな意味を持つ。しかしながら、これらの光源は多段の波長変換を介しての動作となるので、電力変換効率が低く、光学系が大型かつ複雑になりやすいという問題を有している。

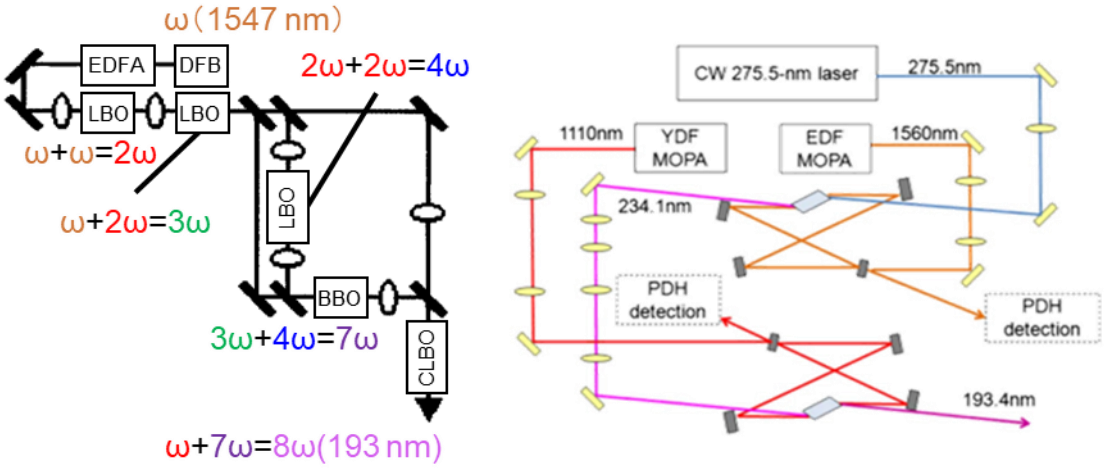


図 1.3 多段階の波長変換を利用したレーザシステムの概略図 [38,39]

1.3 波長変換

DUV 領域を含む任意の波長のレーザ光を得る方法として、非線形光学を用いた波長変換、特に第二高調波発生(Second Harmonic Generation:SHG)は一般的である。本節では、まず SHG について説明する。次に、高効率な SHG を実現するために必須である位相整合について説明する。

1.3.1 第二高調波発生 [40-43]

非線形光学の歴史は、レーザの出現とほぼ同時期に始まった。レーザの出現によって、時間的、空間的に高強度な光を発生させることが可能となり、弱い光では生じなかった様々な現象が観測されるようになった。初めての SHG の観測は、ルビーレーザの開発の翌年である 1961 年に Franken らによって石英結晶にルビーレーザを入射することによってなされた [44]。ここでは、最も代表的な非線形光学現象である SHG について説明する。

物質に電磁波である光を照射すると、主に電界の作用により、物質を構成する電子や原子核といった荷電粒子が運動を始める。具体的には、分極として光に対する物質の応答は現れる。電界が小さい場合は、分極は電界に比例すると近似してよい。しかしながら、電界が大きくなると、上述の近似は成り立たなくなり、非線形な応答を無視することができなくなる。非線形な応答を考慮すると、分極$\boldsymbol{P}$は、電界$\boldsymbol{E}$を用いて、

$$\begin{aligned}\boldsymbol{P} &= \varepsilon_0\chi^{(1)}\boldsymbol{E} + \varepsilon_0\chi^{(2)}\boldsymbol{EE} + \varepsilon_0\chi^{(3)}\boldsymbol{EEE} + \cdots \\ &= \boldsymbol{P}^L + \boldsymbol{P}^{(2)} + \boldsymbol{P}^{(3)} + \cdots \\ &= \boldsymbol{P}^L + \boldsymbol{P}^{NL}\end{aligned} \tag{1.2}$$

と書ける。ここで、ε_0およびχは真空の誘電率と電気感受率である。特に、$\chi^{(1)} = \chi$を線形感受率、$\chi^{(n)}$を n 次の非線形感受率と呼ぶ。また、$\boldsymbol{P^L}$および$\boldsymbol{P^{NL}}$は、線形分極と非線形分極である。ここで、n 次の非線形感受率について考える。n 次の非線形分極は、

$$\boldsymbol{P}^{(n)} = \varepsilon_0\chi^{(n)}\boldsymbol{E}^n \tag{1.3}$$

と書ける。$\chi^{(n)}$は、厳密には（n+1）階のテンソルである。ここでは、簡単のため電界や分極がベクトルであることは考慮せず、感受率をスカラーとして扱うことにする。物質が反転対称性を有する（ある点を中心に反転操作を施しても物質の性質が変化しない）場合、式（1.3）は、

$$-\boldsymbol{P}^{(n)} = (-1)^n\varepsilon_0\chi^{(n)}\boldsymbol{E}^n \tag{1.4}$$

となる。すなわち、反転対称性を有する物質において偶数の n に対して、$\chi^{(n)} = 0$となる。これより、2 次の非線形光学効果は、反転対称性を有しない物質においてのみ生じることがわかる。つまり、反転対称性を有する物質では、3 次の非線形光学効果が最低次となる。

次に、$P^{(2)}$について考える。入射電界Eは任意の定数E_1およびE_2を用いて、

$$E(t) = E_1 \cos \omega_1 t + E_2 \cos \omega_2 t \tag{1.5}$$

のように、2 つの角周波数成分ω_1とω_2から記述されるとする。$P^{(2)}$に関して、式(1.3)より、

$$\begin{aligned} P^{(2)} \propto \frac{{E_1}^2}{2}(1+\cos 2\omega_1 t) + \frac{{E_2}^2}{2}(1+\cos 2\omega_2 t) \\ +E_1 E_2[\cos(\omega_1+\omega_2)t + \cos(\omega_1-\omega_2)t] \end{aligned} \tag{1.6}$$

が成り立つ。ここから、$P^{(2)}$は$2\omega_1$、$2\omega_2$、$(\omega_1+\omega_2)$、$(\omega_1-\omega_2)$といった角周波数の成分を持つことがわかる。これらの角周波数を持つ分極成分から、同じ角周波数の電磁波が発生する。入射光の 2 倍の角周波数の光が発生する現象を SHG と呼ぶ。このとき、入射光を基本波、2 倍の角周波数の光を SH 波と呼ぶ。角周波数$(\omega_1+\omega_2)$および$(\omega_1-\omega_2)$の分極成分から、対応する角周波数の光がそれぞれ発生する。前者を和周波発生(Sum Frequency Generation : SFG)、後者を差周波発生(Difference Frequency Generation : DFG)と呼ぶ。このように、任意の波長のレーザ光を得る方法として、波長変換は極めて優れた方法である。

次に、SHG を結合波方程式から考える。物質中に電流や自由電荷は存在しないとすると、マクスウェル方程式は、

$$\nabla \times \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t) = -\frac{\partial \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} \tag{1.7}$$

$$\nabla \times \boldsymbol{H}(\boldsymbol{r},t) = \frac{\partial \boldsymbol{D}(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} \tag{1.8}$$

$$\nabla \cdot \boldsymbol{D}(\boldsymbol{r},t) = 0 \tag{1.9}$$

$$\nabla \cdot \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},t) = 0 \tag{1.10}$$

と書ける。ここで、$\boldsymbol{H}$は磁界、$\boldsymbol{D}$は電束密度、$\boldsymbol{B}$は磁束密度である。$\boldsymbol{D}$は非線形分極を考えて、

$$\boldsymbol{D}(\boldsymbol{r},t) = \varepsilon_0 \varepsilon_r \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t) + \boldsymbol{P}^{NL}(\boldsymbol{r},t) \tag{1.11}$$

と書ける。ここで、ε_rは比誘電率テンソルである。式(1.7)の回転を計算すると、

$$-\nabla^2 \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t) + \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\varepsilon_r \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t) = -\mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2}\boldsymbol{P}^{NL}(\boldsymbol{r},t) \tag{1.12}$$

が得られる。ここで、cは真空中の光の速度、μ_0は真空の透磁率である。式(1.12)は、物質中に非線形分極が存在する場合の電磁波の伝搬を記述する非線形波動方程式である。物質中を伝搬する光は離散的な角周波数成分の和で表されるとする。

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)=\frac{1}{2}\sum_{a}\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},\omega_a)\exp\left(j\omega_a \mathrm{t}\right)+\mathrm{c.c.} \tag{1.13}$$

定常状態を考えると、時間微分は$\pm j\omega$に置き換えられる。式(1.12)および式(1.13)より、角周波数成分ωに関する微分方程式、

$$-\nabla^2\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},\omega)-\frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon_r\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},\omega)=\frac{\omega^2}{\varepsilon_0 c^2}\boldsymbol{P}^{NL}(\boldsymbol{r},\omega) \tag{1.14}$$

が得られる。ここで、偏光状態を表す単位ベクトル$\boldsymbol{u}$を導入する。角周波数ωの入射光を基本波とし、その進行方向を z とする。ここで、電界ベクトル$\boldsymbol{E}$を、

$$\boldsymbol{E}(x,y,z,\omega)=\boldsymbol{u}^{\omega}A^{\omega}(z)e^{\omega}(x,y)\exp\left(-j\beta^{\omega}z\right) \tag{1.15}$$

と表す。$e^{\omega}(x,y)$は基本波の規格化していない電界、β^{ω}は伝搬定数である。$\boldsymbol{E}$は z 方向に垂直なベクトルであるので、式(1.14)の左辺の項は全て$\boldsymbol{u}$に平行となる。複素振幅$A^{\omega}(z)$は、波長オーダでは、ほとんど変化しないとすると、その 2 階微分は無視してよく、式(1.14)に式(1.15)を代入することで

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial z}A^{\omega}(z)e^{\omega}(x,y)+\frac{j}{2\beta^{\omega}}\nabla_{\perp}^2A^{\omega}(z)e^{\omega}(x,y)\\ =-\frac{j\omega}{2\varepsilon_0 c n^{\omega}}\boldsymbol{u}^{\omega *}\cdot\boldsymbol{P}^{NL}(\omega)\exp\left(j\beta^{\omega}z\right)\end{aligned} \tag{1.16}$$

を得る。ただし、

$$\nabla_{\perp}^2=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2} \tag{1.17}$$

である。また、n^{ω}は基本波の屈折率である。角周波数2ωの非線形分極は、

$$P^{(2)}(2\omega)=\varepsilon_0\chi^{(2)}(-2\omega;\omega,\omega):[E^{\omega}]^2 \tag{1.18}$$

である。式(1.16)および式(1.18)より、以下の結合波方程式を得る。

$$\frac{dA^{\omega}(z)}{dz}=-j\kappa^*[A^{\omega}(z)]^*A^{2\omega}(z)\exp\{-j(2\Delta)z\} \tag{1.19}$$

$$\frac{dA^{2\omega}(z)}{dz}=-j\kappa[A^{\omega}(z)]^2\exp\{+j(2\Delta)z\} \tag{1.20}$$

$$2\Delta=\beta^{2\omega}-2\beta^{\omega} \tag{1.21}$$

$$\kappa=\frac{2\omega\varepsilon_0 d}{4}\iint[E^{2\omega}(x,y)]^*[E^{\omega}(x,y)]^2dxdy \tag{1.22}$$

$$d=\frac{\chi^{(2)}}{2} \tag{1.23}$$

ここでの、A^{ω}および$A^{2\omega}$は基本波と SH 波の複素振幅を表し、その絶対値の 2 乗はそ

れぞれのパワーを表す。また、$E^{\omega}(x,y)$、$E^{2\omega}(x,y)$はパワーが 1 となるように規格化された基本波および SH 波の電界である。κは非線形結合係数である。2Δは非線形分極波と新たに発生した光波の波数の不一致、すなわち位相速度の不一致を表している。

$z=0$で複素振幅A_0の基本波を入射させるとき、式(1.19)と式(1.20)は以下の境界条件を満たす。

$$A^{\omega}(0)=A_0 \tag{1.24}$$

$$A^{2\omega}(0)=0 \tag{1.25}$$

基本波の減衰がほとんどないと近似(No Pump Depletion Approximation:NPDA)すると、式(1.26)が成り立つ。すなわち、式(1.20)は容易に積分することができ、式(1.27)を得る。

$$A^{\omega}(z)=A_0 \tag{1.26}$$

$$A^{2\omega}(z)=-j\kappa {A_0}^2 z\exp(j\Delta z)\left(\frac{\sin\Delta z}{\Delta z}\right) \tag{1.27}$$

次に、SHG を記述する非線形感受率および非線形光学係数について説明する。式(1.3)では簡単のため、電界や分極がベクトルであることは考慮せず、非線形感受率をスカラーとして扱った。これらをベクトルとして扱うと、非線形感受率および非線形光学係数は 3 階のテンソルとなる。すなわち、式(1.2)や式(1.3)は、ベクトルやテンソルの各成分を用いて、

$$P_i^{2\omega}=\varepsilon_0\sum_{j,k} d_{ijk}\,E_j^{\omega}E_k^{\omega} \tag{1.28}$$

と書ける。非線形光学係数d_{ijk}はいくつかの対称性を有している。d_{ijk}は、添え字 j、k の入れ替えに対して不変であるので、d_{ijk}の代わりに添え字を減らしたd_{il}が用いられることが多い。これを縮約表現と呼ぶ。添え字 j、kと lの対応は表 1.1 に示す通りである。

表 1.1 非線形光学係数d_{ijk}とd_{il}における jkと lの対応表

jk	11	22	33	23, 32	31, 13	12, 21
l	1	2	3	4	5	6

縮約表現を用いると、非線形光学係数d_{il}は、

$$d_{il} = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix} \tag{1.29}$$

と書ける。これらの行列から、SHG を記述する非線形分極は、

$$\begin{bmatrix} P_x^{2\omega} \\ P_y^{2\omega} \\ P_z^{2\omega} \end{bmatrix} = \varepsilon_0 \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} (E_x^{\omega})^2 \\ (E_y^{\omega})^2 \\ (E_z^{\omega})^2 \\ 2E_y^{\omega}E_z^{\omega} \\ 2E_z^{\omega}E_x^{\omega} \\ 2E_x^{\omega}E_y^{\omega} \end{bmatrix} \tag{1.30}$$

となる。物質の対称性より、各テンソル成分の間には決まった対称性が成り立つ。実際にデバイスに使用した波長変換結晶の非線形光学係数については第 2 章で論じる。

1.3.2 位相整合

図 1.4 に位相整合の概念図を示す。式(1.27)より、一見すると SH 波の振幅は、非線形光学結晶内を基本波が長い距離伝搬すればするほど大きくなるように思われる。

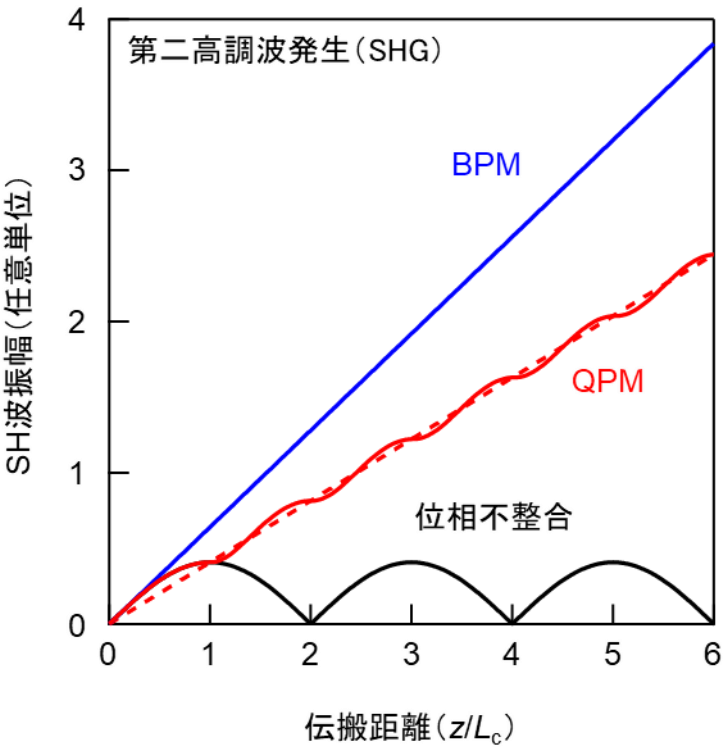


図 1.4 位相整合の概念図

しかしながら、一般的な非線形光学結晶において、そのようなことは起こらない。これは、基本波と SH 波の位相速度の不一致から、結晶内の各点で発生した SH 波の位相が一致しないことに起因する。具体的には、式(1.31)および式(1.32)で示すコヒーレンス長L_cの 2 倍を 1 周期として、図 1.4 の黒線のように SH 波の振幅は増減を繰り返す。この状態を一般に位相不整合状態と呼ぶ。

$$2\Delta L_c = \pi \tag{1.31}$$

$$L_c = \frac{\lambda}{4(n^{2\omega} - n^{\omega})} \tag{1.32}$$

ここで、n^{ω}および$n^{2\omega}$はそれぞれ基本波と SH 波の屈折率である。高効率な SHG を達成するには、$n^{2\omega} = n^{\omega}$を実現する必要がある。この条件が達成された状態を、位相整合状態という。代表的な位相整合方式として、複屈折位相整合(Birefringent Phase Matching;BPM)がある。また、コヒーレンス長ごとに結晶の非線形光学係数の符号を入れ替える擬似位相整合(Quasi Phase Matching;QPM)がある。

まず、図 1.4 の青線に対応する強い複屈折性を有する異方性結晶を用いた BPM について説明する。異方性結晶には、x、y、z 方向の偏光を有する光に対する屈折率 n_x、n_y、n_z のうち 2 つが異なる 1 軸性結晶と、全て異なる 2 軸性結晶が存在する。ここでは、1 軸性結晶について、図 1.5(a)に示すように、その光学軸に対して角度θの方向に伝搬する光を考える。この光は、電界が光学軸に垂直な常光と、光学軸方向に電界成分を持つ異常光に分けられる。常光に対する屈折率$n_o(\theta)$はθによらない。一方

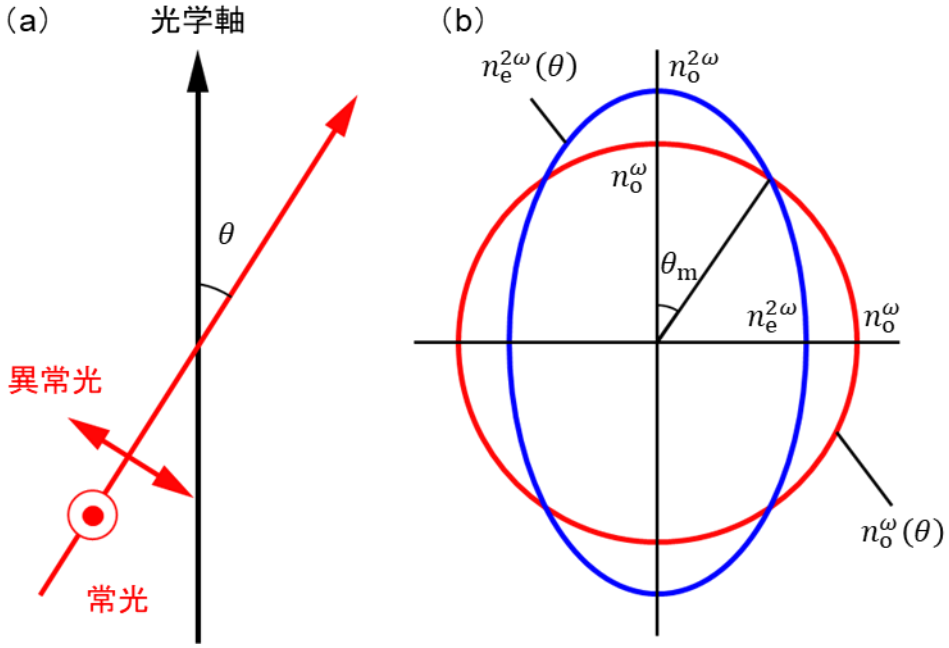


図 1.5 常光、異常光および BPM の概念図

で、異常光に対する屈折率$n_{\mathrm{e}}(\theta)$はθによって変化する。$n_{\mathrm{o}}(\theta)$と$n_{\mathrm{e}}(\theta)$は、

$$n_{\mathrm{o}}(\theta) = n_{\mathrm{o}} \tag{1.33}$$

$$\frac{1}{[n_{\mathrm{e}}(\theta)]^2} = \frac{\cos^2\theta}{{n_{\mathrm{o}}}^2} + \frac{\sin^2\theta}{{n_{\mathrm{e}}}^2} \tag{1.34}$$

と表される。$n_{\mathrm{o}} < n_{\mathrm{e}}$の結晶を正の一軸性結晶、$n_{\mathrm{o}} > n_{\mathrm{e}}$の結晶を負の一軸性結晶と呼ぶ。負の一軸性結晶を考えると、基本波のn_{o}^{ω}と SH 波の$n_{\mathrm{e}}^{2\omega}$は図 1.5(b)に示すような関係をとる。伝搬角θ_{m}のとき、基本波と SH 波の屈折率は、

$$n_{\mathrm{o}}^{\omega}(\theta_m) = n_{\mathrm{e}}^{2\omega}(\theta_{\mathrm{m}}) \tag{1.35}$$

を満たし位相整合が達成される。このような位相整合方式をタイプ I 位相整合と呼ぶ。また、常光と異常光の偏光成分を持つ基本波による、

$$\frac{1}{2}[n_{\mathrm{o}}^{\omega}(\theta_{\mathrm{m}}) + n_{\mathrm{e}}^{\omega}(\theta_{\mathrm{m}})] = n_{\mathrm{e}}^{2\omega}(\theta_{\mathrm{m}}) \tag{1.36}$$

といった位相整合条件も存在する。このような位相整合方式をタイプⅡ位相整合と呼ぶ。これまでの議論から、位相整合角の制限により 最短 SHG 波長が 結晶の吸収端波長と一致しないことは BPM の特徴の 1 つであることがわかる。また、ウォークオフによる SH 波のビーム形状の悪化や相互作用長の制限も問題となる。本論文で取り扱う GaN および SrB_4O_7(SBO)はそれぞれ 1 軸性結晶と 2 軸性結晶であるが、複屈折性が低く、少なくとも DUV 領域で BPM 条件を満たさない。詳細は第 2 章で議論する。

次に、図 1.4 の赤線に対応する QPM について説明する。この擬似的な位相整合方式は、1962 年に Armstrong らによって提案された画期的な手法である [45)]。位相整合が達成されていない場合、式(1.32)で示したコヒーレンス長の 2 倍を周期として SH 波の振幅は増減を繰り返すことは上で述べた通りである。非線形光学係数の符号を入れ替えると、そこから新たに発生する SH 波の位相は π ずれる。すなわち、コヒーレンス長ごとに、非線形光学係数の正負を入れ替えることができれば、SH 波の振幅は基本波の結晶内の伝搬距離の増加に伴って増大する。QPM の位相整合条件は、qを整数として、

$$2\Delta = \beta^{2\omega} - (2\beta^{\omega} + qK) = 0 \tag{1.37}$$

と書ける。ここで、$K = 2\pi/\Lambda$であり、Λは非線形光学係数の符号変調の周期である。QPM は、BPM とは異なり、符号変調の周期さえ制御できれば、結晶の吸収端付近の波長の光まで波長変換を行うことができる。また、結晶の最大の非線形光学係数を介した SHG が達成可能である点も大きな利点である。また、ウォークオフの影響がない QPM デバイスでは、SH 波のビーム形状が悪化しない。ただし、QPM は BPM と比較して、結晶の各点から発生する SH 波の位相が完全に揃っているわけではない。すな

わち、実効的な非線形光学係数d_{eff}は、最大でも結晶の非線形光学係数の$2/\pi$倍となることに注意されたい。

一般的に QPM は、図 1.6 に示すような強誘電体結晶に電界印加することで作製される周期分極反転（Periodically Poled：PP）QPM 構造によって達成される [46-50]。近年では、常誘電体結晶である窒化物半導体を用いた結晶再成長法による周期極性反転（Periodically Polarity Inverted：PPI）構造による波長変換も報告されている [51,52]。

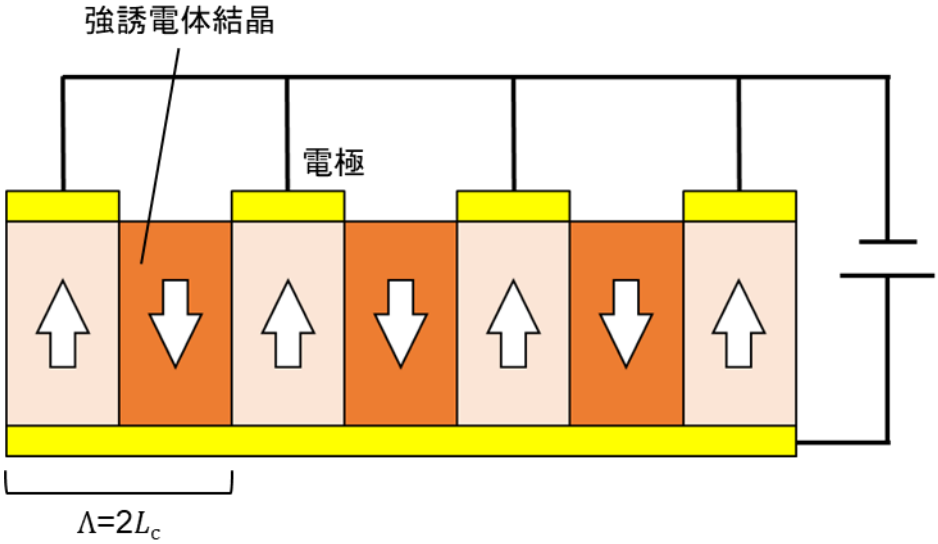


図 1.6 PP-QPM デバイスの概略図

1.4 深紫外領域における波長変換の現状

前節で述べた位相整合の観点から、DUV 領域で使用可能な波長変換結晶の数は限られる。この波長域において、従来型の位相整合方式である BPM、PP-QPM、PPI-QPM を採用可能な波長変換結晶を表 1.2 にまとめる。DUV 領域で使われる BPM 結晶として、β-BaB_2O_4（BBO）および $CsLiB_6O_{10}$（CLBO）が代表的である。BBO は高い非線形光学係数と光損傷耐性を有した優れた波長変換結晶であり、広く実用化されている [56]。その強い複屈折性に起因して、理論最短 SH 波波長は 205 nm であり、幅広い波長域で BPM 条件を満たす。しかし、その代償の大きなウォークオフにより SH 波のビーム形状が乱れてしまうといった問題を有している。また、DUV 領域で強い非線形吸収を示し、高出力動作には適さない [62]。加えて、僅かな潮解性を示すことから、結晶の応用先が限定される。CLBO は、大阪大学の Mori らによって開発された波長変換結晶である [63]。非線形光学係数は、BBO と比較すると小さいが、ウォークオフが小さく、角度および温度許容幅が広いという利点を持つ。高品質な大型結晶の育成が

表 1.2 DUV 領域で使用可能な波長変換結晶の非線形光学特性

結晶	非線形光学係数 d(pm/V)	理論最短 SH 波長 (nm)	位相整合方式	問題点
LiB_3O_5 (LBO)	0.83[53]	277[54]	BPM	—
CsB_3O_5 (CBO)	0.58[55]	~270[54]	BPM	—
β-BaB_2O_4 (BBO)	1.85[56]	205[56]	BPM	非線形吸収 僅かな潮解性
$CsLiB_6O_{10}$ (CLBO)	1.01[56]	237[57]	BPM	潮解性
$KBe_2BO_3F_2$ (KBBF)	0.76[58]	155[58]	BPM	高成長難度
$LaBGeO_5$ (LBGO)	0.57[59]	195[59]	PP-QPM	低光損傷耐性 高次 QPM
SiO_2 (水晶)	0.19[60]	150[61]	PPI-QPM	高次 QPM

可能であり、超短パルスレーザで励起する高出力波長変換結晶として実用化されている。2023 年には、CLBO を用いた平均出力 53 W の波長 266 nm ピコ秒レーザが報告されている[64]。また、SFG を利用した波長 193 nm のレーザ光源を実現したという報告もある[38,39]。CLBO には潮解性があるため、通常 150℃程度に加熱した状態で使用される。$KBe_2BO_3F_2$(KBBF)は、波長 155 nm まで SHG が可能な波長変換結晶である[58]。パルス励起による波長 177.3 nm の SHG[65]が報告されているが、非線形光学係数が小さく高効率な SHG が困難である。また、KBBF は層状構造の結晶であり、結晶成長の難度が高いといった問題も有している[66]。DUV 領域で使用可能な QPM 結晶として、$LaBGeO_5$(LBGO)と SiO_2(水晶)が挙げられる。LBGO は電界印加によって PP-QPM 構造が作製可能な強誘電体結晶であり[67]、波長 266 nm の SHG に成功したという報告がある[68]。しかしながら、非線形光学係数が低く、また DUV 領域での低次 QPM 構造の作製が困難であることから高効率な SHG は難しい[59]。加えて、高出力化に欠かせない結晶の大型化が困難であるといった問題も有する[69]。水晶を用いた QPM デバイスとして、複数枚の水晶板をその極性が反転するように積層した構造[70]と、ツインを利用した構造が存在する[60]。ツインによる 5 次 PPI-QPM SHG デバイスからの波長 193 nm の SHG[71]が報告されているが、KBBF と同様の理由で高効率な波長変換は難しい。

これらの議論から、従来型の波長変換結晶とデバイス構造の組み合わせでは DUV 領域、特に波長 200 nm 以下の真空紫外（Vacuum Ultraviolet：VUV）領域において、小型かつ高効率な SHG デバイスの実現は難しい。次節では、この問題を解決するべく、これまで波長変換結晶に必須であると考えられてきた物性（強い複屈折性または強誘電性）を有しない低複屈折率性常誘電体結晶にまで材料の選択肢を拡大する。

1.5 新規波長変換デバイス

1.5.1 低複屈折性常誘電体結晶を用いた波長変換

低複屈折性常誘電体結晶にまで材料の選択肢を広げて、SHG を考える。これらの材料の中には高い光学非線形性と光損傷耐性および DUV 領域での高い透明性を兼ね備えた結晶が存在する。このような特徴を有する結晶を表 1.3 にまとめる。GaN は DUV 領域で透明ではないが、代表的な低複屈折性常誘電体結晶として本論文の構成上、表に加えている。

窒化物半導体である GaN や AlN は *c* 軸方向に反転対称性を持たないため 2 次の非線形光学効果を発現する。GaN は DUV 領域でこそ透明ではないが、高い光損傷耐性と非線形光学係数を有する優れた波長変換結晶であり、SHG に加えてその逆過程である自発的パラメトリック下方変換（Spontaneous Parametric Down Conversion：SPDC）による量子光源応用が期待されている [72]。AlN は高い光学非線形性と光損傷耐性に加えて、吸収端波長が 210 nm と DUV 領域で波長変換が可能な結晶として期待されている [73-75]。詳細は第 2 章に譲るが、これらの材料は複屈折性が低く、可視領域および DUV 領域で BPM デバイスとして使用することができない。また、窒化物半導体は常誘電体結晶であることから強誘電体結晶のように電界印加による PP 構造を作製することができない。結晶再成長法により作製した PPI-QPM 構造を用いて SHG を達成した報告がある [76,77]。しかしながら、結晶成長の難度の観点から、高次の QPM

表 1.3 低複屈折性常誘電体結晶の非線形光学特性

結晶	非線形光学係数 *d*（pm/V）	理論最短 SH 波長（nm）
GaN	3.8[71]	~360[72]
AlN	6.3[73]	210[74]
SrB_4O_7	3.5[75]	130[75]

構造を採用しており、波長変換効率は極めて低い。高次 QPM で高効率な波長変換を達成するには、デバイス長が cm オーダまで長尺化することは避けられない。また、各極性の結晶成長速度の差から生じる表面凹凸が高効率な波長変換の大きな妨げとなっている。

GaN や AlN を用いたリング共振器による通信波長域での SHG の報告 [78,79]があるが、DUV 領域での報告はない。これは、DUV 領域では SH 波の曲げ損失や導波路の側壁や表面での散乱損失が顕著であり、デバイスの作製の難度が大きく上がることが要因であると思われる。また、モード分散位相整合を採用しているので、非線形結合係数κは必然的に小さくなってしまう。モード分散位相整合を採用した SHG デバイスにおけるκを増大する構造として、横型 QPM 構造が提案されている [80,81]。しかしながら、長尺な導波路デバイス内での膜厚不均一に起因して、いまだ高効率な SHG には至っていない。すなわち、窒化物半導体である GaN および AlN は非線形光学結晶としては優れたポテンシャルを有しているにも関わらず、低複屈折性常誘電体結晶であるため、これまで波長変換デバイスとして上手く活用されてこなかった。

次に、ホウ酸系結晶である SBO を考える。詳細は第 2 章に譲るが、SBO は反転対称性が欠如した結晶であるため、2 次の非線形光学効果を発現する。SBO は、高い光学非線形性と光損傷耐性に加えて、吸収端波長が 130 nm と DUV および VUV 領域で波長変換が可能な結晶である [82]。また、CLBO や BBO とは異なり、潮解性を持たないことも大きな特徴である。しかしながら、窒化物半導体と同様に複屈折性が極めて低く、少なくとも DUV から赤外領域で BPM デバイスとして使用することはできない。また、常誘電体結晶であることから電界印加による PP 構造を作製することができない。SBO を用いた波長変換として、ランダム QPM[83]による波長 121 nm のパルス SHG[84]が報告されている。しかしながら、ランダム QPM の性質上、SH 波の振幅は基本波が結晶内を伝搬する距離の 1 乗に比例するため、極めて大きな SBO 結晶を用いない限り高効率な SHG は達成できない。また、この方法では、発生した SH 波の指向性およびビーム品質が大きな問題となる。すなわち、SBO に関しても、その優れた結晶のポテンシャルはこれまで上手く活用されてこなかった。

このように、GaN、AlN、SBO といった低複屈折性常誘電体結晶に適応可能な新たな原理に基づく新規デバイス構造が求められている。次節では、それらの結晶に適応可能なデバイス構造として、微小共振器型 SHG デバイスを提案する。

1.5.2 モノリシック微小共振器型第二高調波発生デバイス

本論文では、窒化物半導体である GaN、AlN およびホウ酸系結晶である SBO といった低複屈折性常誘電体結晶に適応可能な新たな原理に基づく新規デバイス構造として、微小共振器型 SHG デバイスを提案する。長さをコヒーレンス長 [40]とした SHG 領

域の両側に基本波に対して高い反射率を有する分布ブラッグ反射鏡（Distributed Bragg Reflector：DBR）を設け基本波を共振させることで、SHG 領域内で基本波の強度を顕著に増強させる。増強された基本波から効率良く発生した SH 波に適切な反射位相シフトを与えることで、周期的な分極および極性の反転構造を用いずに高効率な波長変換が達成可能である。デバイス構造の詳細は第 2 章で述べる。

微小共振器型 SHG デバイスは、材料の複屈折性および周期的な分極や極性の反転構造を必要としないため、波長変換結晶の選択肢を大きく拡大するものである。また、位相整合方式としては QPM を採用しているので、結晶の吸収端付近の波長の光まで波長変換を行うことができる。加えて、結晶の最大の非線形光学係数を介した波長変換が達成可能である点も大きな利点である。本デバイスは、その全体が波長オーダで作りこまれた堅牢なモノリシック構造であることから、図 1.3 に示した外部共振器型波長変換レーザシステムと比較して外乱に強いといった利点も有している。本デバイスの全長は数 μm であり、過去に報告のある低複屈折性常誘電体結晶を用いた SHG デバイスのうち特に小型な全長 500 μm の GaN DFB（Distributed Feedback：DFB）フォトニック結晶 SHG デバイス [85]と比較しても、極めて小型なデバイスであるといえる。

1.6 本論文の目的と構成

本論文では、小型、高効率な DUV レーザ光源の実現化に向けた低複屈折性常誘電体結晶を用いた微小共振器型 SHG デバイスに関する研究に取り組んだ。本論文の構成は図 1.7 に示す通りである。

第 1 章である本章では、まずレーザの歴史と波長変換の基本的な原理を説明した。次に、既存の DUV レーザ光源が抱える問題点に言及し、それらを解決可能な新規波長変換デバイスとして微小共振器型 SHG デバイスを提案した。

第 2 章では、まず低複屈折性常誘電体結晶である GaN、AlN、SBO の波長変換結晶としての優れた物性を紹介する。次に、それらの結晶を用いて作製される微小共振器型 SHG デバイスの構造、動作原理、設計手法について説明する。

第 3 章では、CW 励起に向けて設計および作製した *c* 面 GaN を用いた微小共振器型 SHG デバイスによる青色 SHG 実証について説明する。

第 4 章では、CW 励起に向けて設計および作製した SBO を用いた垂直微小共振器型 SHG デバイスによる波長 234 nm の DUV SHG 実証について説明する。

第 5 章では、パルス励起を想定して設計および作製した *a* 面 GaN を用いた垂直微小共振器型 SHG デバイスによる青色 SHG 実証について説明する。ここでは、波長変換効率の理論値と実測値の比較を含む定量的な SHG 特性の評価を行う。

第 6 章では、パルス励起を想定して設計および作製した SBO 垂直微小共振器型

SHG デバイスによる波長 199 nm の VUV SHG 実証について説明する。

第 7 章では、本論文を総括し、残された課題と将来展望について述べる。

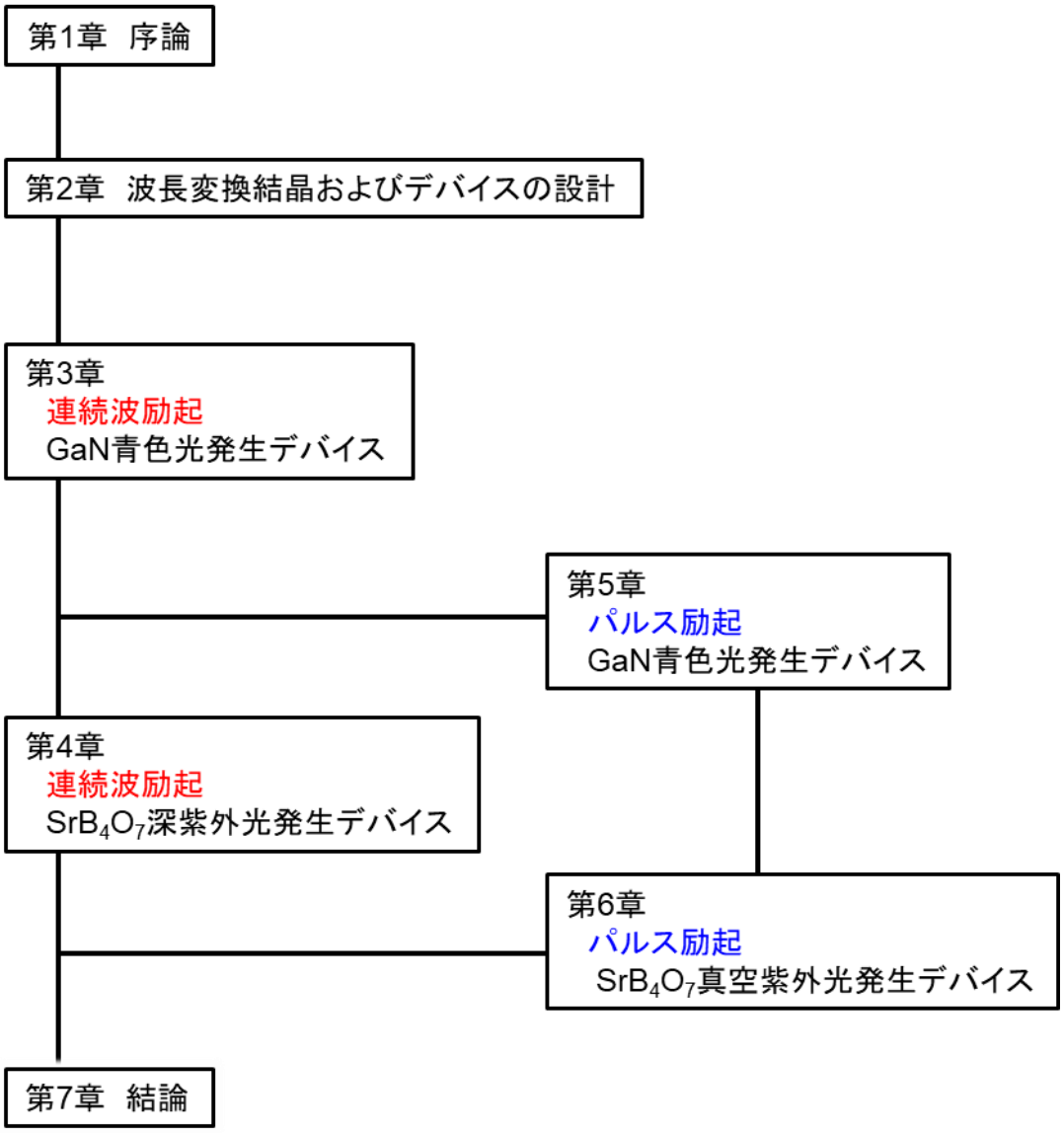


図 1.7 本論文の構成

参考文献

1) J. P. Gordon, H. J. Zeiger, and C. H. Townes, Phys. Rev. **95**, 282 (1954).
2) T. H. Maiman, Nature **187**, 493 (1960).
3) A. Javan, W. R. Bennett, Jr., and D. R. Herriott, Phys. Rev. Lett. **6**, 106 (1961).
4) C. K. N. Patel, Phys. Rev. **136**, A1187 (1964).
5) J. E. Geusic, H. M. Marcos, and L. G. V. Uitert, Appl. Phys. Lett. **4**, 182 (1964).
6) W. T. Silfvast, Appl. Phys. Lett. **13**, 169 (1968).
7) W. T. Silfvast, Appl. Phys. Lett. **15**, 23 (1969).
8) N. G. Basov, V. A. Danilychev, Y. M. Popov, and D. D. Khodkevich, JETP Lett. **12**, 329 (1970).
9) R. N. Hall, G. E. Fenner, J. D. Kingsley, T. J. Soltys, and R. O. Carlson, Phys. Rev. Lett. **9**, 366 (1962).
10) M. I. Nathan, W. P. Dumke, G. Burns, F. H. Dill, and G. Lasher, Appl. Phys. Lett. **1**, 62 (1962).
11) T. M. Quist, R. H. Rediker, R. J. Keyes, W. E. Krag, B. Lax, A. L. McWhorter, and H. J. Zeigler, Appl. Phys. Lett. **1**, 91 (1962).
12) N. Holonyak and S. F. Bevacqua, Appl. Phys. Lett. **1**, 82 (1962).
13) Z. I. Alferov, V. M. Andreyev, V. I. Korol'Kov, and E. L. Portnoi, Kristall und Technik **4**(4), 495 (1969).
14) S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, and Y. Sugimoto, Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 74 (1996).
15) S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, Y. Sugimoto, and H. Kiyoku, Appl. Phys. Lett. **69,** 4056 (1996).
16) Y. Nakatsu, T. Hirao, T. Morizumi, Y. Nagao, K. Terao, H. Nagai, S. Masui, T. Yanamoto, and S. Nagahama, Proc. SPIE **12421**, 102 (2023).
17) Z. Zhang, M. Kushimoto, T. Sakai, N. Sugiyama, L. J. Schowalter, C. Sasaoka, and H. Amano, Appl. Phys. Express **12**, 124003 (2019).
18) Z. Zhang, M. Kushimoto, A. Yoshikawa, K. Aoto, L. J. Schowalter, C. Sasaoka, and H. Amano, Appl. Phys. Express **15**, 041007 (2022).
19) K. Iga, Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 1 (2008).
20) T. Hamaguchi, M. Tanaka, and H. Nakajima, Jpn. J. Appl. Phys. **58**, SC0806 (2019).
21) S. Noda, K. Kitamura, T. Okino, D. Yasuda, and Y. Tanaka, IEEE J. Quantum Electron **23**, 1 (2017).
22) 栖原敏明,「光波工学」（コロナ社，東京, 1998）.
23) 今宮悠治，赤間知，藤田善仁，二井谷春彦，三菱重工技報 **53**, 4（2016）.

24) 永井治彦,「エキシマレーザの応用」, レーザ解説 **23**, 12（1995）.
25) 植田憲一,「エキシマレーザの現状」, 精密工学会誌 **55**, 837（1989）.
26) H. Pummer, K. Hohla, M. Diegelmann, and J. P. Reilly, Opt. Commun. **28**, 104 (1979).
27) M. Arakawa, Y. Tamaru, A. Fuchimukai, Y. Sasaki, T. Onose, M. Tamiya, T. Miura, T. Nakazato, S. Watanabe, and T. Matsunaga, CLEO Europe, CA-1.6 (2017).
28) H. Igarashi, Y. Tamaru, C. Qu, A. Fuchimukai, Y. Murakami, Y. Kamba, T. Miura, J. Fujimoto, and H. Mizoguchi, CLEO Europe, CA-4.4 (2019).
29) NEDO 活動報告書 アニュアルレポート（2020）.
30) Y. Bai, Y. H. Li1, Z. G. Shen, D. F. Song, Z. Y. Ren, and J. T. Bai, Laser Phys. Lett. **6**, 791 (2009).
31) B. T. Zhang, H. T. Huang, J. F. Yang, J. L. He, C. H. Zuo, J. L. Xu, X. Q. Yang, S. Zhao, Opt. Commun. **283**, 2369 (2010).
32) B. Zhang, N. Du, J. He, S. Liu, J. Yang, and H. Huang, IEEE Photon. Technol. Lett. **23**, 612 (2011).
33) N. Wang, J. Zhang, H. Yu, X. Lin, and G. Yang, Opt. Express **30**, 5700 (2002).
34) R. Bhandari, T. Taira, A. Miyamoto, Y. Furukawa, and T. Tago, Opt. Mater. Express **2**, 907 (2012).
35) C. DROZ, H. KOUTA and Y. KUWANO, Optical Review **6**, 97 (1999).
36) Q. Liu, X. P. Yan, X. Fu, M. Gong, and D. S. Wang, Laser Phys. Lett. **6**, 203 (2008).
37) NEDO「高輝度・高効率次世代レーザー技術開発」事後評価報告書（2022）.
38) H. Kawai, A. Tokuhisa, M. Doi, S. Miwa, H. Matsuura, H. Kitano, and S. Owa, CLEO, CTuT4 (2003).
39) J. Sakuma, Y. Kaneda, N. Oka, T. Ishida, K. Moriizumi, H. Kusunose, and Y. Furukawa, Opt. Lett. **40**, 5590 (2015).
40) T. Suhara and M. Fujimura, “Waveguide Nonlinear-Optic Devices” (Springer, Berlin, 2003).
41) 黒田和男,「非線形光学」（コロナ社, 東京, 2008）.
42) 服部利明,「非線形光学入門」（裳華房社, 東京, 2009）.
43) 黒澤宏,「入門まるわかり非線形光学」（オプトロニクス社, 東京, 2008）.
44) P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich, Phys. Rev. Lett. **7**, 118 (1961).
45) J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, and P. S. Pershan, Phys. Rev. **127**, 1918 (1962).
46) 沢田正三, 鉱物学会誌, **14**, 297 (1980).
47) M. Yamada, N. Nada, and K. Watanabe, Integrated Photonics Research, YuC2-1, 144 (1992).

48) M. Belmonte, T. Skettrup, and C. Pedersen, J. Opt. A: Pure Appl. Opt. **1**, 60 (1999).
49) S. Zhu, Y. Zhu, Z. Yang, H. Wang, Z. Zhang, J. Hong, C. Ge, and N. Ming, Appl. Phys. Lett. **61**, 072006 (2022).
50) R. Noro, M. Okazaki, I. Mizobata, M. Uemukai, T. Tanikawa, and R. Katayama, Jpn. J. Appl. Phys. **58**, SC0806 (2019).
51) R. Katayama and K. Onabe, Physica E **32**, 245 (2006).
52) D. Alden, T. Troha, R.Kirste, S. Mita, Q. Guo, A. Hoffmann, M. Zgonik, R. Collazo, and Z. Sitar, Appl. Phys. Lett. **114**, 10 (2019).
53) G. Wang, J. Lu, D. Cui, Z. Xu, Y. Wu, P. Fu, X. Guan, C. Chen, Opt. Commun. **209**, 481 (2002).
54) 森勇介，佐々木孝友，光学 **25**, 9, 526 (1996).
55) Z. Lin, J. Lin, Z. Wang, C. Chen, and M. H. Lee, Phys. Rev. B **62,** 1757 (2000).
56) Y. Mori, I. Kuroda, S. Nakajima, T. Sasaki, and S. Nakai, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, L296 (1995).
57) G. C. Bhar, P. Kumbhakar, U. Chatterjee, A. M. Rudra, and A. Nagahori, Opt. Commun. **176**, 199 (2000).
58) Z. Lin, Z. Wang, C. Chen, S. K. Chen, and M. H. Lee, Chem. Phys. Lett. **367**, 523 (2003).
59) J. Hirohashi, T. Taniuchi, K. Imai, and Y. Furukawa, Advanced Solid State Lasers, AM2A.6. (2015).
60) 原田昌樹，栗村直，山田毅，足立宗之，光学 **36**, 253 (2007).
61) S. Kurimura, M. Harada, K. Muramatsu, M. Ueda, M. Adachi, T. Yamada, and T. Ueno, Opt. Mater. Express **1**, 1367 (2011).
62) L. I. Isaenko, A. Dragomir, J. G. McInerney, D. N. Nikogosyan, Opt. Commun. **198**, 4 (2001).
63) Y. Mori, I. Kuroda, S. Nakajima, T. Sasaki, and S. Nakai Appl. Phys. Lett. **67,** 1818 (1995).
64) Y. Orii, K. Yoshii, K. Kohno, H. Tanaka, K. Shibuya, G. Okada, Y. Mori, J. Nishimae, and M. Yoshimura, Opt. Commun. **31**, 9 (2023).
65) F. Yang, Z. Wang, Y. Zhou, X. Cheng, S. Xie, Q. Peng, D. Cui, J. Zhang, X. Wang, Y. Zhu, C. Chen, and Z. Xu, Opt. Commun. **283**, 142 (2010).
66) N. Ye, D. Tang, J. Cryst. Growth **293**, 233 (2006).
67) J. Hirohashi, M. Hatori, M. Sakairi, S. Miyazawa, S. Takekawa, T. Taniuch, and Y. Furukawa, Advanced Solid-State Lasers Congress Technical Digest, AM3A.2 (2013).
68) J. Hirohashi, T. Taniuchi, K. Imai, and Y. Furukawa, CLEO, STh3H.5 (2015).
69) A. A. Kaminskii, A. V. Butashin, I. A. Maslyanizin, B. V. Mill, V. S. Mironov, S. P.

Rozov, S. E. Sarkisov, and V. D. Shigorin, Phys. Status Solidi A **125**, 671 (1991).
70) H. Ishizuki and T. Taira, ASSL, ATh4A (2018).
71) S. Kurimura, M. Harada, K. Muramatsu, M. Ueda, M. Adachi, T. Yamada, and T. Ueno, Opt. Mater. Express **1**, 1367 (2011).
72) M. Abe, H. Sato, I. Shoji, J. Suda, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, Y. Mori, and T. Kondo, J. Opt. Soc. Am. B **27**, 10 (2010).
73) 松波弘之，吉本昌広,「series 電気・電子・情報系⑦ 半導体デバイス」（共立出版社，東京, 2000）.
74) Y. Fujii, S. Yoshida, S. Misawa, S. Maekawa, and T. Sakudo, Appl. Phys. Lett. **31**, 815 (1977).
75) Y. Taniyasu, M. Kasu, and T. Makimoto, Nature **441**, 325 (2006).
76) R. Katayama, and K. Onabe, Physica E **32**, 245 (2006).
77) D. Alden, T. Troha, R.Kirste, S. Mita, Q. Guo, A. Hoffmann, M. Zgonik, R. Collazo, and Z. Sitar, Appl. Phys. Lett. **114**, 10 (2019).
78) C. Xiong, W. Pernice, K. K. Ryu, C. Schuck, K. Y. Fong, T. Palacios, and H. X. Tang, Opt. Express **19**, 19462 (2011).
79) W. H. P. Pernice, C. Xiong, C. Schuck, and H. X. Tang, Appl. Phys. Lett. **100**, 223501 (2012).
80) N. Yokoyama, Y. Morioka, T. Murata, H. Honda, K. Serita, H. Murakami, M. Tonouchi, S. Tokita, S. Ichikawa, Y. Fujiwara, T. Hikosaka, M. Uemukai, T. Tanikawa, and R. Katayama, Appl. Phys. Express **15**, 112002 (2022).
81) H. Honda, S. Umeda, K. Shojiki, H. Miyake, S. Ichikawa, J. Tatebayashi, Y. Fujiwara, K. Serita, H. Murakami, M. Tonouchi, M. Uemukai, T. Tanikawa, and R. Katayama, Appl. Phys. Express **16**, 062006 (2023).
82) A. I. Zaitsev, A. S. Aleksandrovskii, A. V. Zamkov, and A. M. Sysoev, Inorg. Mater. **42**, 1360 (2006).
83) M. B. Raybaut, R. Haïdar, P. Kupecek, P. Lemasson, and E. Rosencher, Nature **432**, 7015 (2004).
84) P. Trabs, F. Noack, A. S. Aleksandrovsky, A. M. Vyunishev, A. I. Zaitsev, N. V. Radionov, and V. Petrov, Ultrafast Optics Conference Paper **2**, 6 (2013).
85) J. Torres, D. Coquillat, R. Legros, J. P. Lascaray, F. Teppe, D. Scalbert, D. Peyrade, Y. Chen, O. Briot, M. L. V. d'Yerville, E. Centeno, D. Cassagne, and J. P. Albert, Phys. Rev. B **69**, 085105 (2004).

第 2 章　波長変換結晶およびデバイスの設計

2.1　はじめに

第 1 章では、まずレーザの歴史についてまとめた。次に、既存の深紫外（DUV）レーザ光源を紹介し、それらが抱える問題について言及した。続いて、波長変換を利用すればそれらの問題を解決可能なことを述べ、波長変換の基本的な原理および DUV 領域で使用可能な波長変換結晶についてまとめた。最後に、従来型の波長変換結晶とデバイス構造の組み合わせでは、小型、高効率な DUV レーザ光源の実現は難しいことを説明し、これまで波長変換結晶として用いられてこなかった低複屈折性常誘電体結晶に適応可能な微小共振器型 SHG デバイスを提案した。本章では、微小共振器型 SHG デバイスを構成する波長変換結晶およびデバイスの構造と設計について記す。

2.2　波長変換結晶

結晶の複屈折性および強誘電性に頼る複屈折性位相整合（BPM）、周期分極反転擬似位相整合（PP-QPM）、周期極性反転擬似位相整合（PPI-QPM）といった従来型の位相整合方式では、材料選択の自由度が著しく損なわれるため、DUV 領域で小型かつ高効率な SHG デバイスを実現することは困難であることは第 1 章で述べた通りである。これまで波長変換結晶として用いられてこなかった低複屈折性常誘電体結晶にまで材料選択の視野を広げると、高い光学非線形性と光損傷耐性および DUV 領域での高い透明性を兼ね備えた結晶が存在する。このような物性を有する低複屈折性常誘電体結晶と従来型の波長変換結晶の非線形光学特性を表 2.1 にまとめる。窒化物半導体である AlN やホウ酸系結晶である SrB_4O_7（SBO）は DUV 領域で使用可能な優れた非線形光学結晶である。GaN は DUV 領域では透明ではないが、代表的な低複屈折性常誘電体結晶として本論文の構成上、表に加えている。ここで、MC-QPM（Microcavity Quasi Phase Matching）とは、本論文にて提案する微小共振器型 SHG デバイスの位相整合方式を表す。表 2.1 および図 2.1 から、AlN と SBO の DUV 領域における非線形光学結晶としての高いポテンシャルが一目瞭然である。これらの結晶を波長変換結晶として利用できれば、小型、高効率な DUV 光源の実現に向けた大きなブレークスルーとなりうる。

表 2.1 波長変換結晶の非線形光学特性

結晶	非線形光学係数 d(pm/V)	理論最短 SH 波波長 (nm)	位相整合方式	問題点
GaN	3.8[1)]	~360[2)]	MC-QPM	—
AlN	6.3[3)]	210[4)]	MC-QPM	—
SrB_4O_7 (SBO)	3.5[5)]	130[5)]	MC-QPM	—
LiB_3O_5 (LBO)	0.83[6)]	277[7)]	BPM	—
CsB_3O_5 (CBO)	0.58[8)]	~270[7)]	BPM	—
β-BaB_2O_4 (BBO)	1.85[9)]	205[9)]	BPM	非線形吸収 僅かな潮解性
$CsLiB_6O_{10}$ (CLBO)	1.01[9)]	237[10)]	BPM	潮解性
$KBe_2BO_3F_2$ (KBBF)	0.76[11)]	155[11)]	BPM	高成長難度
$LaBGeO_5$ (LBGO)	0.57[12)]	195[12)]	PP-QPM	低光損傷耐性 高次 QPM
SiO_2 (水晶)	0.19[13)]	150[14)]	PPI-QPM	高次 QPM

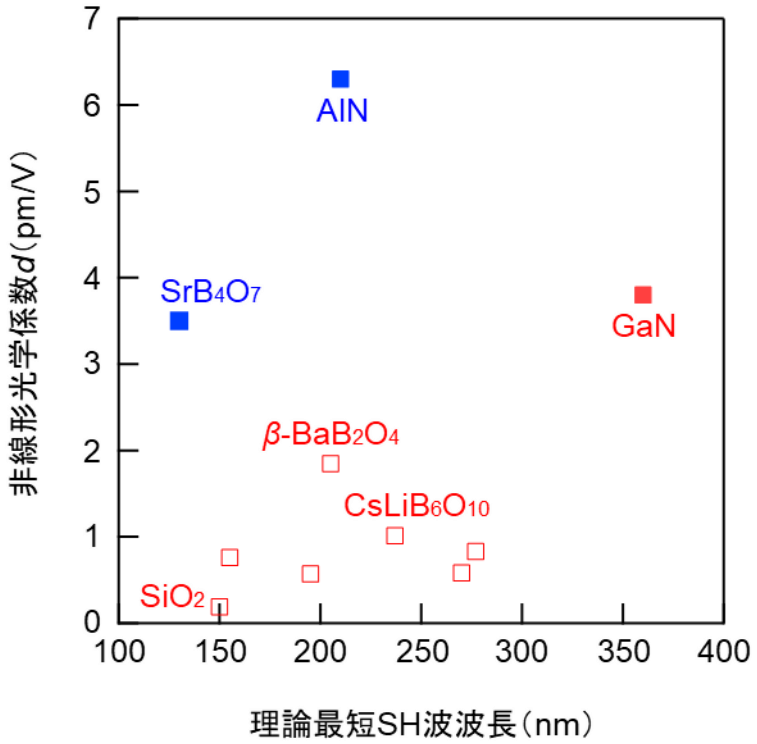


図 2.1　波長変換結晶の非線形光学係数 d と理論最短 SH 波波長

2.2.1　窒化物半導体 GaN, AlN

III 族窒化物半導体は、BN、AlN、GaN、InN およびそれらの混晶から構成される半導体である。表 2.2 に示すように、BN を除いた結晶は六方晶でエネルギーバンド構造が直接遷移型の半導体であり、その混晶組成を変化させることで DUV 領域から近赤外領域での発光デバイスを実現することができる [15,16]。2022 年には、Zhang らによって、AlGaN を発光層として用いたファブリペローレーザによる波長 274.8 nm の室温連続波レーザ発振 [17]が達成されるなど、めざましい発展を遂げている。また、GaN の絶縁破壊電圧は 3.3×10^6 V/cm と Si と比較して 10 倍程度大きく、パワーエレクトロニクスデバイス用の材料としても大きな注目を集めている。As のような生体に有害な材料を含まないことも大きな魅力である。表 2.1 に示したように、UV 領域で透明かつ高い非線形光学係数を有する窒化物半導体として、GaN および AlN が存在する。特に、AlN は高い非線形光学定数 d_{33} (=6.3 pm/V) [3]を有しながら、吸収端波長が 210 nm と DUV 領域での使用が可能な優れた非線形光学結晶である。図 2.2 に示すように、これらの結晶は c 軸方向に反転対称性を持たないため、2 次の非線形光学効果を発現する。

表 2.2 窒化物半導体および代表的な半導体の物性定数 [15)]

材料	バンドギャップ（eV）	絶縁破壊電圧（10^6 V/cm）	熱伝導率（W/cmK）	遷移型
InN	0.6~0.7	2.0	0.8	直接
GaN	3.4	3.3	2.1	直接
AlN	6.2	-	2.9	直接
BN	6.1~6.4	-	-	間接
Si	1.1	0.3	1.5	間接
GaAs	1.4	0.4	0.5	直接

これらの結晶は *6mm* の点群に属しており、非線形光学係数は、

$$d = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{15} & d_{15} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \tag{2.1}$$

と表される。

AlN の常光屈折率n_{o}および異常光屈折率n_{e}の Sellmeier の分散式を以下に示す。ここで、λは波長（μm）である。

$${n_{\mathrm{o}}}^2 = 1 + \frac{0.020026\lambda^2}{\lambda^2 - (0.21)^2} + \frac{1.9692\lambda^2}{\lambda^2 - (-0.11208)^2} + \frac{1.1194\lambda^2}{\lambda^2 - (-0.16578)^2} \tag{2.2}$$

$${n_{\mathrm{e}}}^2 = 1 + \frac{0.30942\lambda^2}{\lambda^2 - (0.21)^2} + \frac{1.5069\lambda^2}{\lambda^2 - (0.134)^2} + \frac{1.469\lambda^2}{\lambda^2 - (0.13092)^2} \tag{2.3}$$

これらの式は、Si 基板上に成長させた厚さ 200 nm 程度の AlN 薄膜に対して、分光エリプソメトリー装置（J.A. Woollam：M-2000U）を用いることで得た。n_{o}および n_{e}の波長依存性を図 2.3 に示す。図 2.3 の青線と赤線が交点を持たないことから、AlN は少なくとも DUV 領域において BPM の条件を満たさないことがわかる。また、AlN は常誘電体結晶であるので電界印加による極性反転構造を作製することができない。すなわち、従来型の位相整合方式を実現するデバイス構造を適応することができない。本論文の第 3 章および第 5 章では AlN を用いた DUV 微小共振器型 SHG デバイスの第一段階として、同じ窒化物半導体である GaN を用いた微小共振器型 SHG デバイスによる青色 SHG の実証を行った。

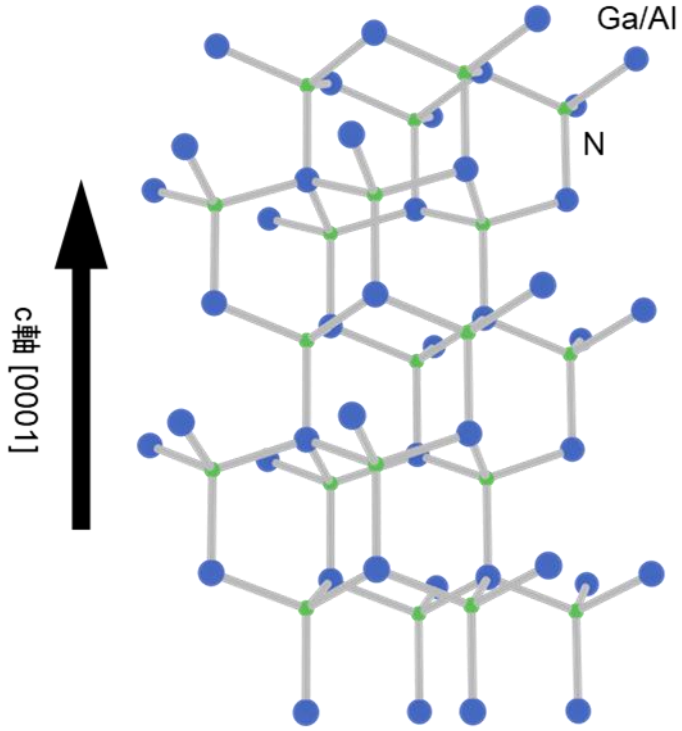


図 2.2　GaN および AlN の結晶構造

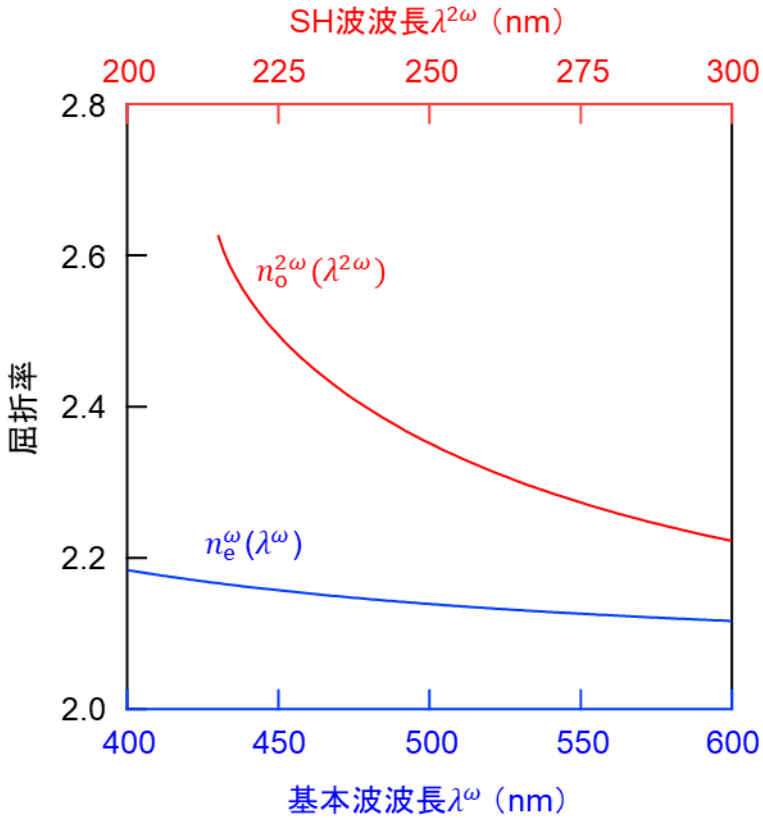


図 2.3　AlN の屈折率の波長依存性

2.2.2 ホウ酸系結晶 SrB_4O_7

ホウ酸系結晶とは、ホウ素 1 原子に対して酸素 3 原子が結合した BO_3 およびホウ素 1 原子に対して酸素 4 原子が結合した BO_4 を基本単位とし、その中にアルカリ金属やアルカリ土類金属を含んだ結晶である [18]。ホウ酸系結晶には数多くの構造が存在し、その構造と結晶の光学特性には強い相関がある [19]。これらの材料はホウ素と酸素間の大きな電気陰性度の差から、DUV 領域まで高い透明性を持つことが知られている。ホウ酸系結晶の 1 つである SrB_4O_7（SBO）は 3 つの BO_4 四面体から構成される B_3O_9 を基本単位とした斜方晶（直方晶）系の 2 軸性の結晶である。SBO の空間群は 6 通り（$Pmn2_1$、$Pnm2_1$、$Pm2_1n$、$Pn2_1m$、$P2_1mn$、$P2_1nm$）あり、これらは同一の結晶構造を示すが、結晶軸（a, b, c）の取り方が異なる。本論文では、文献 20 を引用し、空間群を $Pnm2_1$ とした。SBO の a 軸、b 軸、c 軸の長さはそれぞれ 4.4255 Å、10.709 Å、4.2341 Å であり、非対称性が強い結晶である [20]。SBO の非線形光学係数は、

$$d = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \tag{2.4}$$

と表される。図 2.4 より、結晶を a 軸方向から見ると、BO_4 四面体構造の頂点が c 軸方向に揃っていることがわかる。すなわち、SBO は c 軸方向の反転対称性が欠如しており、強い光学非線形性（d_{33}=3.5 pm/V）を示す [5]。また、表 2.1 に示したように、SBO の吸収端波長は 130 nm であり、他のホウ酸系結晶の中でも極めて短い吸収端波長を有している [5]。加えて、SBO は CLBO や BBO とは異なり、潮解性を持たない。SBO の各屈折率の Sellmeier の分散式を以下に示す [20]。ここで、λは波長（μm）である。また。a、b、c 軸と x、y、z 軸の関係は、$abc = \mathrm{yxz}$である。

$$n_x{}^2 = 2.9771 + \frac{0.01307\lambda^2}{\lambda^2 - 0.01234} - 0.02451\lambda^2 \tag{2.5}$$

$$n_y{}^2 = 2.9776 + \frac{0.01392\lambda^2}{\lambda^2 - 0.01077} - 0.02266\lambda^2 \tag{2.6}$$

$$n_z{}^2 = 2.9883 + \frac{0.01383\lambda^2}{\lambda^2 - 0.01085} - 0.02840\lambda^2 \tag{2.7}$$

各屈折率の波長依存性を図 2.5 に示す。SBO は複屈折性が低い結晶であり、DUV 領域はおろか近赤外領域においても BPM の条件を満たさないことが知られている。また、SBO は常誘電体結晶であるので電界印加による極性反転構造を作製することはできない。これらの背景から、SBO は主に DUV レーザシステムに使用される光学硝材として研究されており [18]、非線形光学結晶として極めて高いポテンシャルを有するにも関わらず、波長変換結晶としての研究はほとんど行われてこなかった。

本論文の第 4 章および第 6 章では SBO を用いた微小共振器型 SHG デバイスによ

る DUV および真空紫外（VUV） SHG の実証を行った。

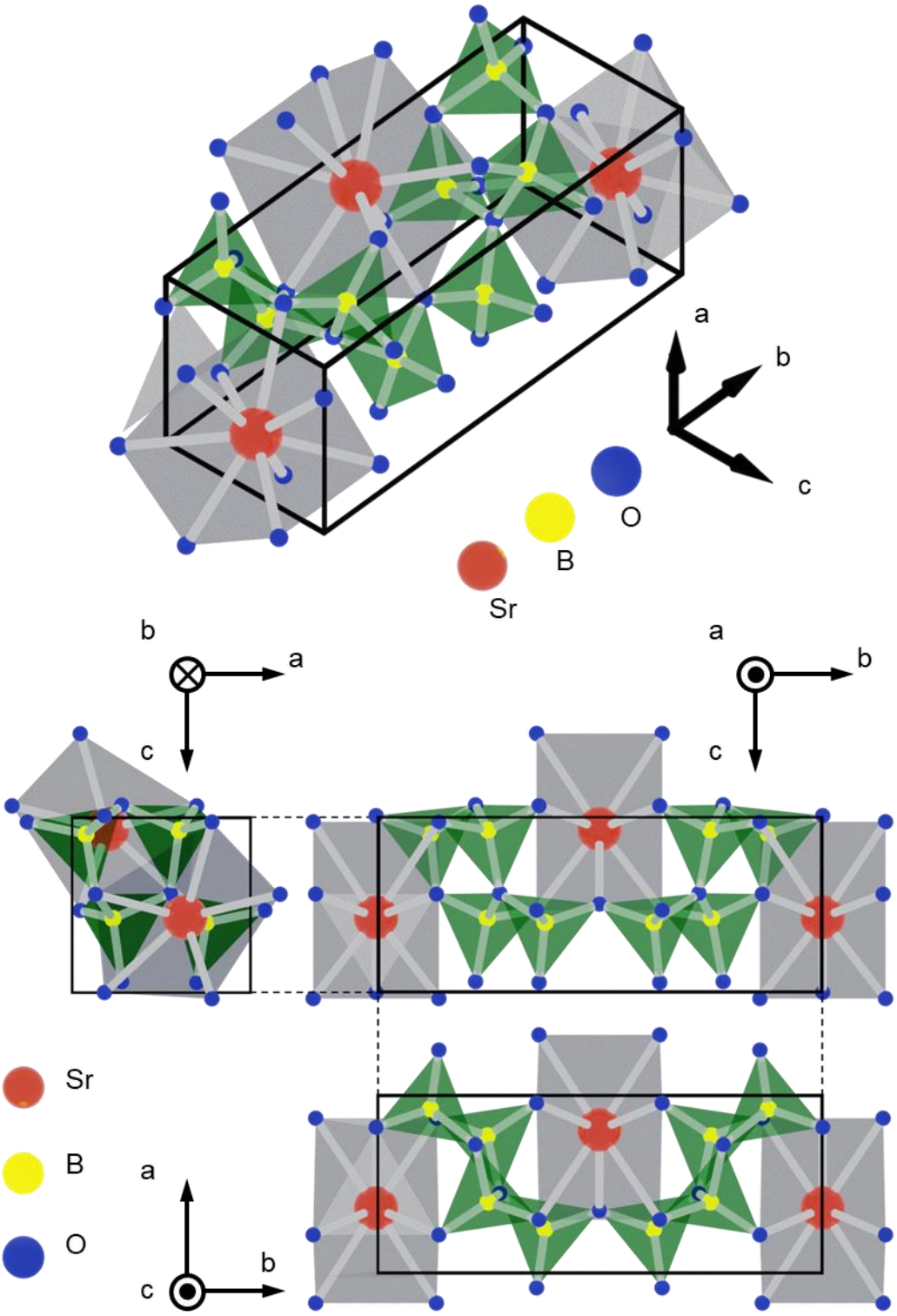


図 2.4　SBO の結晶構造

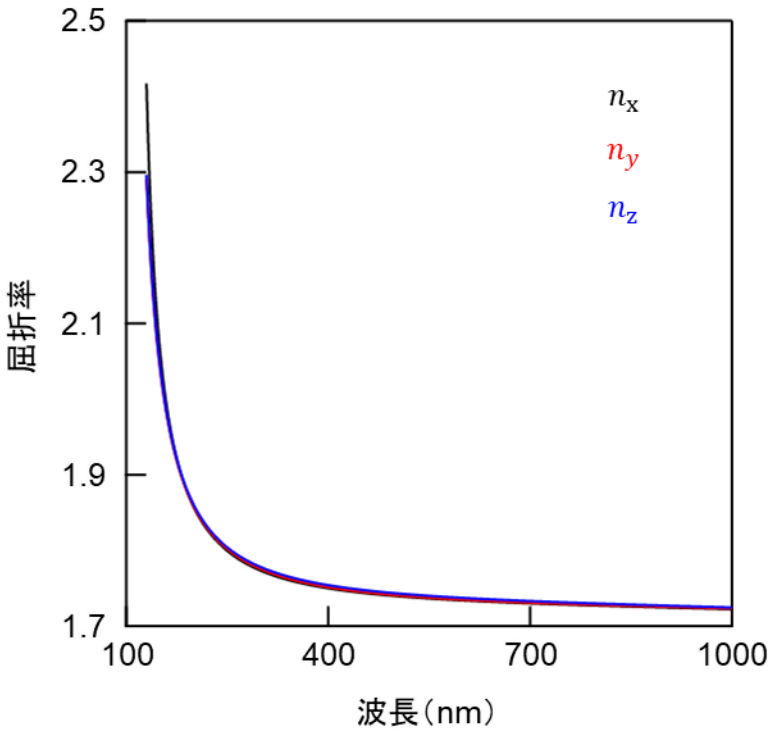


図 2.5 SBO の屈折率の波長分散

2.3 構造と動作原理

微小共振器型 SHG デバイスを用いれば、上記の低複屈折性常誘電体を波長変換結晶として利用可能である。ここでは、微小共振器型 SHG デバイスの構造と動作原理について説明する。本デバイスの構造には反射型と透過型が存在する。動作原理は透過型と反射型で同様であるので、ここでは透過型について説明する。用いる材料や波長域によって、これらの構造は作り分ける必要がある。詳細はそれぞれの章に譲るが、第 3 章および第 5 章で取り扱う GaN 微小共振器型 SHG デバイスは透過型、第 4 章および第 6 章で取り扱う SBO 微小共振器型 SHG デバイスは反射型を採用している。

微小共振器型 SHG デバイスの動作原理の概念図を図 2.6 に示す。本デバイスは、長さをコヒーレンス長 [21]とした波長変換結晶から構成される SHG 領域の両側を分布ブラッグ反射鏡（DBR）で挟み込んだ構造を有する。デバイス左側から入射した基本波は、基本波に対して高い反射率を有する左右の DBR によって SHG 領域内で顕著に増強される。SHG 領域内には、進行方向の異なる 2 つの基本波が存在する。ここで、SHG 領域内を左から右に伝搬する基本波を前進基本波、SHG 領域内を右から左に伝搬する基本波を後進基本波と呼ぶ。SHG 領域の長さはコヒーレンス長であるので、

SHG 領域内部では、増強された基本波から効率良く SH 波が発生する。SH 波に関しても基本波と同様に、SHG 領域内を左から右に伝搬する前進 SH 波と SHG 領域内を右から左に伝搬する後進 SH 波が存在する。高効率な波長変換を達成するには、共振器内部で基本波を顕著に増強することに加えて、発生した SH 波同士を強め合う必要がある。前進 SH 波の位相と後進 SH 波が左側 DBR で反射した後の位相が揃うように、左側 DBR と SHG 領域の間に位相調整領域を設けることで、高効率な波長変換が達成可能である。左右の DBR の SH 波に対する反射率をそれぞれ 1 付近および 0 付近とすることで、発生した SH 波は速やかにデバイス右側に取り出される。以上が、微小共振器型 SHG デバイスの動作原理である。

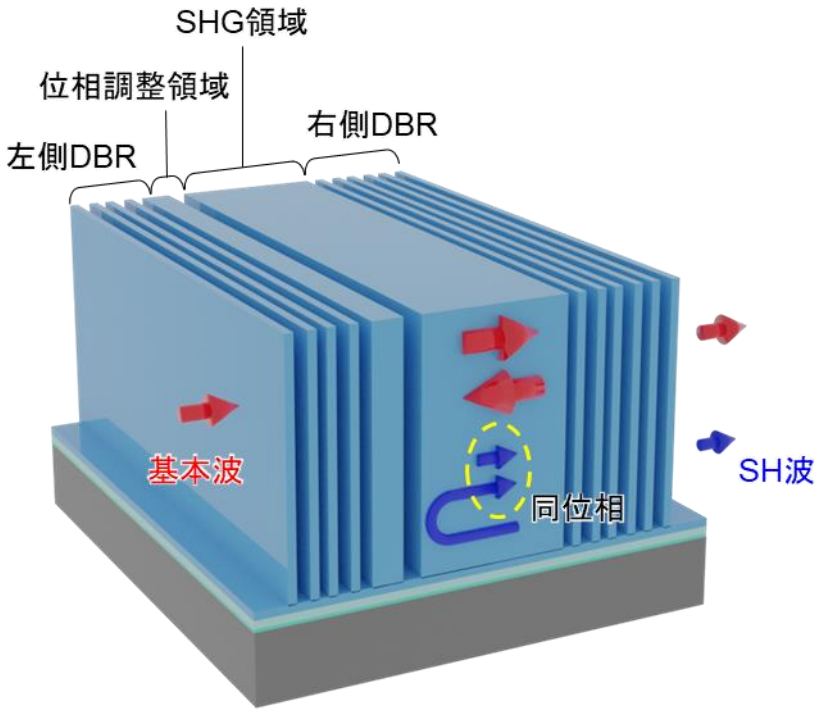


図 2.6　微小共振器型 SHG デバイスの動作原理の概念図

2.4　設計

微小共振器型 SHG デバイスの設計方法について記す。本節で示す理論計算は全て C#を用いて自作したプログラムによって行った。まず、デバイス内部の基本波の複素振幅および基本波と SH 波の複素反射係数および複素透過係数を求めるために用いた伝達行列法について解説する。次に、伝達行列法の計算結果を用いて、微小共振器型 SHG デバイスの波長変換効率η_{SH}を計算する方法について説明する。最後に、

デバイス構造の最適化の方法について説明する。本章では、計算の簡便さから、まず基本波に連続波（CW）レーザを想定している。パルスレーザを想定したデバイスの設計方法およびη_{SH}の計算方法については、第 5 章で解説する。

2.4.1 伝達行列法 [22,23]

多層膜構造の光学特性を解析する方法として、伝達行列法が広く用いられている。マクスウェル方程式の境界条件を解くことで、構造中の電磁界分布を厳密に計算することができる。ある界面に光を入射する場合、2 種類の偏光を考える必要がある。図 2.7 に示すように、界面法線と波数ベクトルで作られる面を入射面とすると、入射面に垂直な偏光を s 偏光、入射面に平行な偏光を p 偏光と呼ぶ。まず、s 偏光について、その境界条件を考える。界面における入射光の電界をE_1^{s+}、入射光の磁界をH_1^{s+}、反射光の電界をE_1^{s-}、反射光の磁界をH_1^{s-}、透過光の電界をE_2^{s+}、透過光の磁界をH_2^{s+}とする。層 1 および 2 の屈折率はそれぞれn_1とn_2であり、θ_1およびθ_2は図 2.7 に示す通りである。電界と磁界の界面に平行な成分は連続なので、

$$E_1^{s+} + E_1^{s-} = E_2^{s+} \tag{2.8}$$

$$H_1^{s+}\cos\theta_1 - H_1^{s-}\cos\theta_1 = H_2^{s+}\cos\theta_2 \tag{2.9}$$

と書ける。電界と磁界の大きさの関係は、真空のインピーダンスZ_0（$= \sqrt{\mu_0/\varepsilon_0}$）を用いて、

$$\frac{n_i}{Z_0}E_i = H_i \tag{2.10}$$

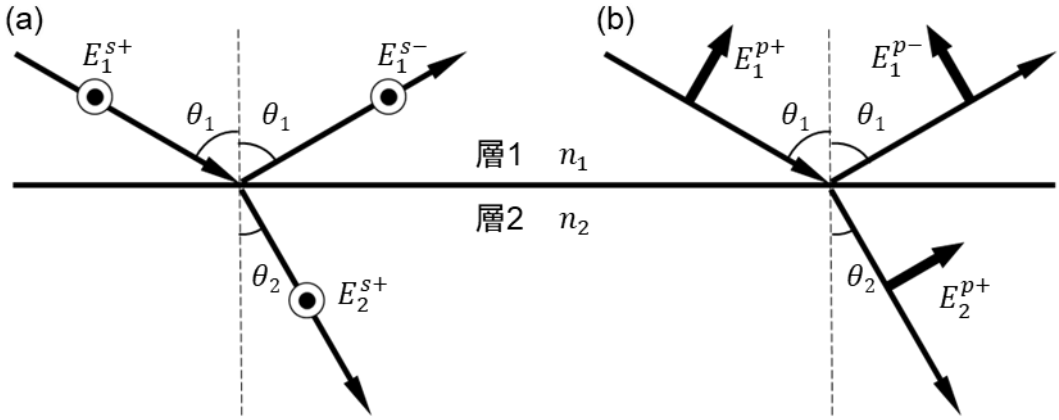


図 2.7 界面における透過と反射：(a) s 偏光、(b) p 偏光

と書けるので、式(2.9)は、

$$n_1 E_1^{s+} \cos\theta_1 - n_1 E_1^{s-} \cos\theta_1 = n_2 E_2^{s+} \cos\theta_2 \tag{2.11}$$

と変形できる。ここで、μ_0およびε_0は真空の透磁率と誘電率である。

p 偏光の場合も同様に、界面における電界と磁界の連続性から境界条件は、

$$E_1^{p+} \cos\theta_1 - E_1^{p-} \cos\theta_1 = E_2^{p+} \cos\theta_2 \tag{2.12}$$

$$n_1 E_1^{p+} - n_1 E_1^{p-} = n_2 E_2^{p+} \tag{2.13}$$

と書ける。

次に、図 2.8 に示すような N 層の多層膜構造について考える。ここでは、入射光が s 偏光の場合を扱う。層 i 中での光の波数ベクトルk_iの z 成分k_{iz}は、屈折率n_iおよび屈折角θ_iを用いて、

$$k_{iz} = k_i \cos\theta_i = \frac{2\pi}{\lambda} n_i \cos\theta_i \tag{2.14}$$

と書ける。λは波長である。ここで、反射方向に進む光の z 方向の波数ベクトルは$-k_{iz}$となることに注意されたい。層 i と層 j の間には、

$$\phi_i^+ E_i^{s+} + \phi_i^- E_i^{s-} = E_j^{s+} + E_j^{s-} \tag{2.15}$$

$$-k_{iz}\phi_i^+ E_i^{s+} + k_{iz}\phi_i^- E_i^{s-} = -k_{jz} E_j^{s+} + k_{jz} E_j^{s-} \tag{2.16}$$

が成り立つ。ここで、

$$\phi_i^+ = \exp\left(jk_{iz}d_i\right) \tag{2.17}$$

$$\phi_i^- = \exp\left(-jk_{iz}d_i\right) \tag{2.18}$$

である。これらの項は、層 i で生じる位相の変化を表している。屈折率に複素屈折率を用いれば、光の吸収や散乱を記述することができる。d_iは層 i の厚さである。これらを行列の形に変形すると、

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -k_{iz} & k_{iz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_i^+ & 0 \\ 0 & \phi_i^- \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_i^{s+} \\ E_i^{s-} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -k_{jz} & k_{jz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_j^{s+} \\ E_j^{s-} \end{pmatrix} \tag{2.19}$$

と書ける。右辺の逆行列を左辺の左から作用させると、

$$\begin{pmatrix} E_j^{s+} \\ E_j^{s-} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -k_{jz} & k_{jz} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -k_{iz} & k_{iz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_i^+ & 0 \\ 0 & \phi_i^- \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_i^{s+} \\ E_i^{s-} \end{pmatrix}$$
$$= \frac{1}{t_{ji}} \begin{pmatrix} 1 & r_{ji} \\ r_{ji} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_i^+ & 0 \\ 0 & \phi_i^- \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_i^{s+} \\ E_i^{s-} \end{pmatrix}$$
$$= \widetilde{\mathbf{M}}_{ji} \widetilde{\mathbf{\Phi}}_i \begin{pmatrix} E_i^{s+} \\ E_i^{s-} \end{pmatrix} \tag{2.20}$$

となる。ここで、

$$\widetilde{\mathbf{M}}_{ji} = \frac{1}{t_{ji}} \begin{pmatrix} 1 & r_{ji} \\ r_{ji} & 1 \end{pmatrix} \tag{2.21}$$

$$\widetilde{\mathbf{\Phi}}_i = \begin{pmatrix} \phi_i^+ & 0 \\ 0 & \phi_i^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \exp(jk_z d_i) & 0 \\ 0 & \exp(-jk_z d_i) \end{pmatrix} \tag{2.22}$$

$$\widetilde{\mathbf{M}}_{ji} = \widetilde{\mathbf{M}}_{ij}{}^{-1} \tag{2.23}$$

とした。層 N において反射によって$-z$ 方向に進む電界は存在しないので、層 N での電界E_N^sは 1 層目の電界E_1^sを用いて、

$$\begin{pmatrix} E_N^{s+} \\ 0 \end{pmatrix} = \widetilde{\mathbf{M}}_{N(N-1)} \widetilde{\mathbf{\Phi}}_{N-1} \cdots \widetilde{\mathbf{\Phi}}_{i+1} \widetilde{\mathbf{M}}_{(i+1)i} \widetilde{\mathbf{\Phi}}_i \widetilde{\mathbf{M}}_{i(i-1)} \cdots \widetilde{\mathbf{\Phi}}_2 \widetilde{\mathbf{M}}_{21} \begin{pmatrix} E_1^{s+} \\ E_1^{s-} \end{pmatrix} \tag{2.24}$$

と書ける。右辺の行列をまとめて$\widetilde{\mathbf{T}}$とすると、

$$\begin{pmatrix} E_N^{s+} \\ 0 \end{pmatrix} = \widetilde{\mathbf{T}} \begin{pmatrix} E_1^{s+} \\ E_1^{s-} \end{pmatrix} \tag{2.25}$$

となる。$\boldsymbol{T_{pq}}$を$\widetilde{\mathbf{T}}$の pq 成分とすると、電界の振幅反射係数rおよび振幅透過係数tは、

$$r = -\frac{T_{21}}{T_{22}} \tag{2.26}$$

$$t = T_{11} - T_{12} \frac{T_{21}}{T_{22}} \tag{2.27}$$

と書ける。$\widetilde{\mathbf{T}}$は 2×2 の正方行列であり、伝達行列と呼ばれる。伝達行列を用いれば、反射係数および透過係数の計算に逆行列を求める必要がなく、多層膜構造内部の電磁界分布を高速に計算することができる。すなわち N が大きな多層膜構造の電磁界解析の方法として、伝達行列法は極めて有効である。

上記の計算における各層の屈折率に関して、異方性の材料に異常光を入射することを考える場合は、図 1.5 に示したような屈折率楕円を考える必要がある。異方性材料からなる層 i 中を角度θ_iで伝搬している光の屈折率n_{θ_i}は、常光屈折率n_{o}および異常光屈折率n_{e}を用いて、

$$n_{\theta_i} = \frac{n_{\mathrm{o}} n_{\mathrm{e}}}{\sqrt{{n_{\mathrm{o}}}^2 \sin^2\theta_i + {n_{\mathrm{e}}}^2 \cos^2\theta_i}} \tag{2.28}$$

と書ける。実際の計算では、式(2.28)とスネルの式を交互に解が収束するまで繰り返

し解くことにより、θ_iとn_{θ_i}を求める必要がある。以上の議論より、伝達行列法を用いれば、デバイス内の任意の位置における基本波の複素振幅および基本波と SH 波の複素反射係数、複素透過係数を求めることができることがわかる。

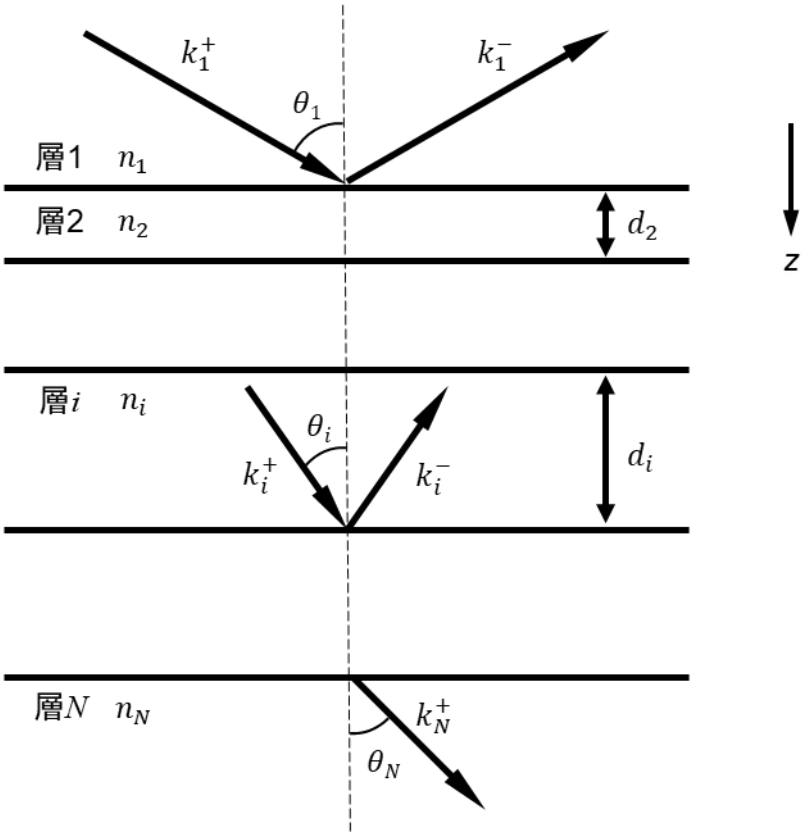


図 2.8　N 層の多層膜構造における透過と反射の概念図

2.4.2　波長変換効率

伝達行列法により求めたデバイス内の任意の位置における基本波の複素振幅および基本波と SH 波の複素反射係数、複素透過係数から微小共振器型 SHG デバイスの波長変換効率η_{SH}を計算することができる。第 1 章で説明した通り、基本波の減衰がほとんどないと近似（NPDA）すると、SH 波の振幅は式（1.27）で書ける。式（1.22）で表される非線形結合係数κにおいて、Eは規格化電界であり、規格化していない電界$e^{\omega}(x,y)$、$e^{2\omega}(x,y)$および規格化係数 C を用いて以下のように書ける [21]。

$$E^{\omega}(x,y) = C^{\omega} e^{\omega}(x,y) \tag{2.29}$$

$$E^{2\omega}(x,y) = C^{2\omega}e^{2\omega}(x,y) \tag{2.30}$$

ここで、規格化係数 C は、複素ポインティングベクトルを計算することにより、

$$C^{\omega} = \left[\frac{\beta^{\omega}}{2\omega\mu_0}\iint |e^{\omega}|^2 dxdy\right]^{-\frac{1}{2}} \tag{2.31}$$

$$C^{2\omega} = \left[\frac{\beta^{2\omega}}{2(2\omega)\mu_0}\iint |e^{2\omega}|^2 dxdy\right]^{-\frac{1}{2}} \tag{2.32}$$

と書ける。式(2.29)および式(2.30)を式(1.22)に代入することで、

$$\kappa = \varepsilon_0\sqrt{\frac{(2\omega)^2}{2(n^{\omega})^2 n^{2\omega}}\left(\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{d^2}{S_{\mathrm{eff}}}} \tag{2.33}$$

$$S_{\mathrm{eff}} = \frac{\int\int|e^{2\omega}|^2 dxdy\,[\int\int|e^{\omega}|^2 dxdy]^2}{[\int\int[e^{2\omega}]^*[e^{\omega}]^2 dxdy]^2} \tag{2.34}$$

が得られる。S_{eff}は実効断面積であり、基本波と SH 波の重なりの程度を表している。ここで、基本波と SH 波の電界分布は z 方向に依らず、x、y 方向にガウシアン分布すると仮定すると、電界$e(x,y)$は比例定数 a を用いて以下の式で表すことができる。

$$e(x,y) = a\exp\left[-\left(\frac{2x}{W_x}\right)^2\right]\exp\left[-\left(\frac{2y}{W_y}\right)^2\right] \tag{2.35}$$

W_xおよびW_yは x、y 方向のビーム径の 1/e^2 全幅を表しており、S_{eff}は、以下の式で近似できる。

$$S_{\mathrm{eff}} = \frac{\pi}{32}\left[\frac{(W_x^{\omega})^2 + 2(W_x^{2\omega})^2}{W_x^{2\omega}}\right]\left[\frac{\left(W_y^{\omega}\right)^2 + 2\left(W_y^{2\omega}\right)^2}{W_y^{2\omega}}\right] \tag{2.36}$$

ここで、ガウシアン分布の 2 乗を考えて、SH 波のビーム径は基本波のビーム径の $1/\sqrt{2}$であると仮定する。基本波のビーム径の 1/e^2 幅をw_0とすると、基本波と SH 波のビーム径の関係は以下の式で書ける。

$$W_x^{\omega} = W_y^{\omega} = \sqrt{2}W_x^{2\omega} = \sqrt{2}W_y^{2\omega} = 2w_0 \tag{2.37}$$

よって、S_{eff}は以下の簡単な式で近似することができる。

$$S_{\mathrm{eff}} = \pi w_0^2 \tag{2.38}$$

次に、微小共振器型 SHG デバイスの SHG 領域から発生する SH 波について考える。図 2.6 に示したように、SHG 領域内には伝搬方向の異なる 2 種類の基本波が存在

する。垂直型デバイスの場合は、SHG 領域内を左から右（あるいは上から下）に伝搬する前進基本波と、右から左（あるいは下から上）に伝搬する後進基本波である。前進基本波および後進基本波の複素振幅をそれぞれA_{f}^{ω}とA_{b}^{ω}とする。SH 波はこれら 2 種類の基本波からそれぞれ発生すると考える。SHG 領域の左端（上端）における前進基本波の位相およびSHG領域の右端（下端）における後進基本波の位相をそれぞれ$\phi_{\mathrm{l}}^{\omega}$と$\phi_{\mathrm{r}}^{\omega}$とする。SHG 領域の長さを$L_{\mathrm{c}}$とすると、SHG 領域の右端（下端）における前進 SH 波の複素振幅$A_{\mathrm{f}}^{2\omega}$は以下の式で表すことができる。

$$A_{\mathrm{f}}^{2\omega} = -j\kappa|A_{\mathrm{f}}^{\omega}|^2 L_{\mathrm{c}} \exp(j\Delta L_{\mathrm{c}}) \left(\frac{\sin \Delta L_{\mathrm{c}}}{\Delta L_{\mathrm{c}}}\right) \exp\left\{j\left(2\phi_{\mathrm{l}}^{\omega} - \beta^{2\omega} L_{\mathrm{c}}\right)\right\}$$

$$= \frac{2\kappa|A_{\mathrm{f}}^{\omega}|^2 L_c}{\pi} \exp\left\{j(2\phi_{\mathrm{l}}^{\omega} - \beta^{2\omega} L_{\mathrm{c}})\right\} \tag{2.39}$$

同様に、SHG 領域左端（上端）での後進 SH 波の複素振幅$A_{\mathrm{b}}^{2\omega}$は以下の式で表すことができる。

$$A_{\mathrm{b}}^{2\omega} = -j\kappa|A_{\mathrm{b}}^{\omega}|^2 L_{\mathrm{c}} \exp(j\Delta L_{\mathrm{c}}) \left(\frac{\sin \Delta L_{\mathrm{c}}}{\Delta L_{\mathrm{c}}}\right) \exp\left\{j\left(2\phi_{\mathrm{r}}^{\omega} - \beta^{2\omega} L_{\mathrm{c}}\right)\right\}$$

$$= \frac{2\kappa|A_{\mathrm{b}}^{\omega}|^2 L_c}{\pi} \exp\left\{j(2\phi_{\mathrm{r}}^{\omega} - \beta^{2\omega} L_{\mathrm{c}})\right\} \tag{2.40}$$

すなわち、SHG 領域の内部で発生する SH 波の SHG 領域右端（下端）における複素振幅$A_{\mathrm{in}}^{2\omega}$は、左側 DBR の SH 波に対する複素反射係数$r_l^{2\omega}$を用いて、

$$A_{\mathrm{in}}^{2\omega} = A_{\mathrm{f}}^{2\omega} + r_l^{2\omega} A_{\mathrm{b}}^{2\omega} \exp(-j\beta^{2\omega} L_{\mathrm{c}}) \tag{2.41}$$

と書ける。右側 DBR の SH 波に対する複素反射係数および複素透過係数をそれぞれ$r_r^{2\omega}$と$t_r^{2\omega}$とする。図 2.9 に示すように、SHG 領域内部で発生した SH 波は多重反射の後、デバイス外部へと出射される。すなわち、デバイス右側に取り出される SH 波の複素振幅$A_{\mathrm{out}}^{2\omega}$は以下の式で表すことができる。

$$A_{\mathrm{out}}^{2\omega} = \frac{t_r^{2\omega}}{1 - r_r^{2\omega} r_l^{2\omega} \exp(-j2\beta^{2\omega} L_{\mathrm{c}})} A_{\mathrm{in}}^{2\omega} \tag{2.42}$$

よって、微小共振器型 SHG デバイスのη_{SH}は、デバイスに入射する基本波のパワーをP_{in}とすると

$$\eta_{\mathrm{SH}} = \frac{|A_{\mathrm{out}}^{2\omega}|^2}{P_{\mathrm{in}}} \tag{2.43}$$

と書くことができる。

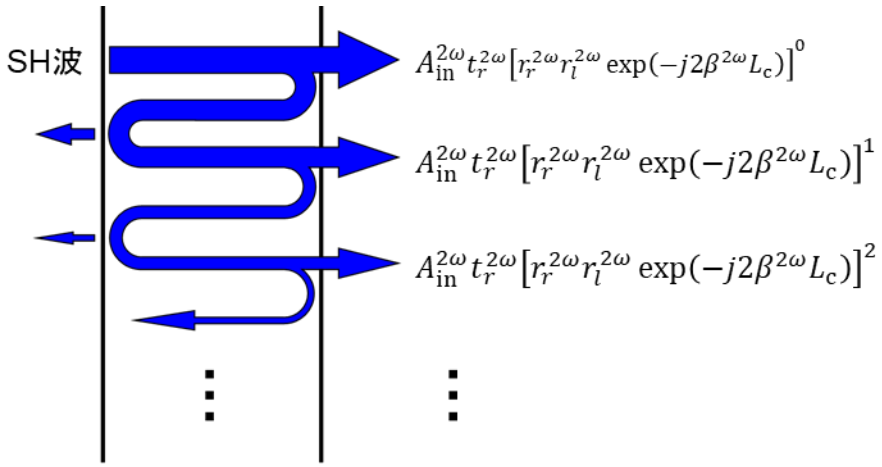


図 2.9 SH 波の多重反射の概念図

2.4.3 構造最適化

デバイス構造の最適化は、式(2.43)で計算されるη_{SH}を最大化する構造を探索することで行った。透過型デバイスの構造最適化のフローチャートを図 2.10(a)に示す。まず、目的とする SH 波波長や反射/透過型の構造にあわせて、デバイスの各領域を構成する適切な材料の選択を行った。各デバイスの材料の選択に関しては、第 3 章から第 6 章を参照されたい。次に、SHG 領域の長さをコヒーレンス長に決定した後、右(出射)側 DBR の構造を設計した。ここでは、右(出射)側 DBR のペア数、Duty、周期を決定した。透過型デバイスであれば、右(出射)側 DBR は基本波に対しては反射率 1、SH 波に対して反射率 0 が望ましい。これらの反射率のペアを実現する DBR の構造を探索し構造を決定した。次に、左(入射)側 DBR の初期構造の決定を行った。透過型デバイスの場合、左(入射)側 DBR は基本波に対して反射率 1 付近、SH 波に対して反射率 1 が望ましい。これらの反射率のペアを実現する DBR の構造を探索し初期構造を決定した。ここでも、初期構造として DBR のペア数、Duty、周期を決定した。次に、左(入射)側 DBR のペア数および左(入射)側 DBR と位相調整領域を構成する各領域の長さを独立に変化させながら、η_{SH}を最大化する構造を探索した。ここで、位相調整領域を構成する各領域の長さは、左(入射)側 DBR を構成する各領域の長さに比べて大きく変化させることで最適な構造を探索した。このとき、η_{SH}を高めるために極めて高い基本波反射率を有する DBR を採用すると、共振器フィネスが狭くなり、基本波の波長許容幅が狭くなる。すなわち、むやみに高いη_{SH}を狙うだけでなく、基本波の波長許容幅を鑑みて最終的なデバイス構造を決定する必要がある。基本波の波長許容幅はデバイスの作製や SHG 実証実験の難度に影響する。反射型デバイスの構造最適化のフローチャートを図 2.10(b)に示す。基本的な構造最適化の方法は透過型と同じである。反射型デバイスの場合、上(入射)側 DBR は基本波に対しては反射率 1 付

近、SH 波に対して反射率 0 が望ましい。また、下側 DBR は基本波および SH 波に対して反射率 1 が望ましい。最適化したデバイス構造の詳細については、それぞれの章を参照されたい。本章では、デバイスを励起する基本波として、CW レーザを前提として説明してきた。パルスレーザ励起時の設計については、第 5 章を参照されたい。

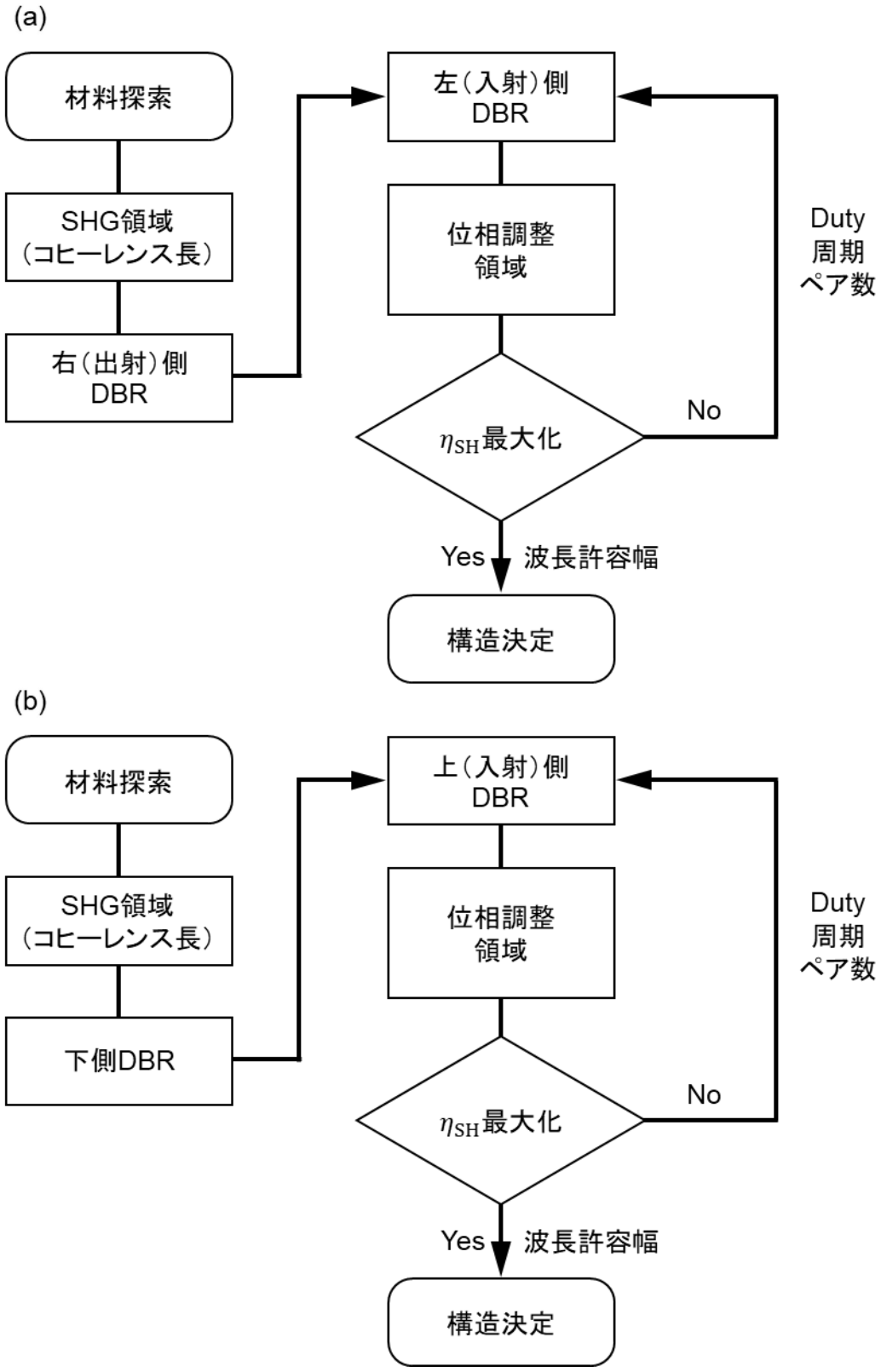


図 2.10 デバイス構造の最適化のフローチャート: (a) 透過型、(b) 反射型

2.5 まとめ

本章では、微小共振器 SHG デバイスに適応可能な低複屈折常誘電体結晶である GaN、AlN および SBO についてその物性を詳細に議論し、それらの結晶が波長変換結晶としての高いポテンシャルを有することを説明した。次に、微小共振器型 SHG デバイスの波長変換効率η_{SH}の計算方法を確立し、デバイス構造の最適化の方法を説明した。

参考文献

1) M. Abe, H. Sato, I. Shoji, J. Suda, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, Y. Mori, and T. Kondo, J. Opt. Soc. Am. B **27**, 10 (2010).
2) 松波弘之，吉本昌広,「series 電気・電子・情報系⑦ 半導体デバイス」（共立出版社，東京, 2000）.
3) Y. Fujii, S. Yoshida, S. Misawa, S. Maekawa, and T. Sakudo, Appl. Phys. Lett. **31**, 815 (1977).
4) Y. Taniyasu, M. Kasu, and T. Makimoto, Nature **441,** 325 (2006).
5) A. I. Zaitsev, A. S. Aleksandrovskii, A. V. Zamkov, and A. M. Sysoev, Inorg. Mater. **42**, 1360 (2006).
6) G. Wang, J. Lu, D. Cui, Z. Xu, Y. Wu, P. Fu, X. Guan, C. Chen, Opt. Commun. **209**, 481 (2002).
7) 森勇介，佐々木孝友, **25**, 526 (1996).
8) Z. Lin, J. Lin, Z. Wang, C. Chen, and M. H. Lee, Phys. Rev. B **62,** 1757 (2000).
9) Y. Mori, I. Kuroda, S. Nakajima, T. Sasaki, and S. Nakai, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, L296 (1995).
10) G. C. Bhar, P. Kumbhakar, U. Chatterjee, A. M. Rudra, and A. Nagahori, Opt. Commun. **176**, 199 (2000).
11) Z. Lin, Z. Wang, C. Chen, S. K. Chen, and M. H. Lee, Chem. Phys. Lett. **367**, 523 (2003).
12) J. Hirohashi, T. Taniuchi, K. Imai, and Y. Furukawa, Advanced Solid State Lasers, AM2A.6. (2015).
13) 原田昌樹，栗村直，山田毅，足立宗之，光学 **36**, 253 (2007).
14) S. Kurimura, M. Harada, K. Muramatsu, M. Ueda, M. Adachi, T. Yamada, and T. Ueno, Opt. Mater. Express **1**, 1367 (2011).
15) 谷川智之，名古屋大学博士学位論文（2012）.
16) 吉川明彦，赤﨑勇，松波弘之,「ワイドギャップ半導体 あけぼのから最前線へ」（培風館社，東京, 2013）.
17) Z. Zhang, M. Kushimoto, A. Yoshikawa, K. Aoto, L. J. Schowalter, C. Sasaoka, and H. Amano, Appl. Phys. Express **15**, 041007 (2022).
18) 田中康教，大阪大学博士学位論文（2022）.
19) C. Chen, Y. Wu, and R. Li, J. Cryst. Growth **99**, 790 (1990).
20) Y. S. Oseledchik, A. L. Prosvirnin, A. I. Pisarevskiy, V. V. Starshenko, V. V. Osadchuk, S. P. Belokrys, N. V. Svitanko, A. S. Korol, S. A. Krikunov, and A. F. Selevich, Opt. Mater. **4**, 669 (1995).

21) T. Suhara and M. Fujimura, “Waveguide Nonlinear-Optic Devices” (Springer, Berlin, 2003).
22) 梶川浩太郎,「先端機能材料の光学」（内田老鶴圃社, 東京, 2016）.
23) 栖原敏明,「光波工学」（コロナ社, 東京, 1998）.

第 3 章　連続波励起 *c* 面 GaN 青色光発生デバイス

3.1　はじめに

窒化物半導体である GaN や AlN は、高い光学非線形性および高い光損傷耐性を有する魅力的な非線形光学結晶である。しかしながら、従来型の位相整合方式である複屈折性位相整合（BPM）および周期分極反転擬似位相整合（PP-QPM）を適用できないことは第 1 章および第 2 章に述べた通りである。微小共振器型第二高調波発生（SHG）デバイスを用いれば、これらの結晶を波長変換結晶として使用することができる。本章では、AlN を用いた深紫外（DUV）SHG デバイス実現の前段階として、代表的な低複屈折性常誘電体結晶である GaN を用いたモノリシック微小共振器型 SHG デバイスの動作原理の実証を行った。ここでは、連続波（CW）励起を前提としてデバイスの設計および作製を行い、SHG 実証実験は基本波の共振波長を速やかに見つけるために広帯域なパルス励起で行った。

3.2　構造

デバイスの構造を決定するにあたり、その構造を作製可能であることは最も重要である。この観点から、研究の開始当初に高品質な結晶が入手可能であった *c* 面 GaN を微小共振器型 SHG デバイスの波長変換結晶に採用した。GaN ではその吸収端波長から、DUV 領域での波長変換は達成できない。しかしながら、代表的な低複屈折性常誘電体結晶である GaN を用いた微小共振器型 SHG デバイスの動作原理の実証には、波長変換結晶の選択肢を拡大するという観点で大きな意義がある。GaN の成長基板として一般的に使用されている *c* 面サファイア基板上に GaN を成長させると、その成長方向は *c* 軸方向となる。*c* 面 GaN を用いて微小共振器型 SHG デバイスを実現するには、図 3.1 に示すように大きく分けて 2 通りの構造が考えられる。基本波を GaN の *c* 軸に対して斜め方向から入射する斜入射構造と、基本波を GaN の *c* 軸に対して垂直方向から入射する水平入射構造である。

まず、前者の斜入射構造について考える。例えば、図 3.1（a）に示すような *c* 面 GaN の上下を誘電体多層膜による分布ブラッグ反射鏡（DBR）で挟み込んだ構造である。この構造を p 偏光の基本波で励起すれば、その電界の *c* 軸方向への射影成分をもっ

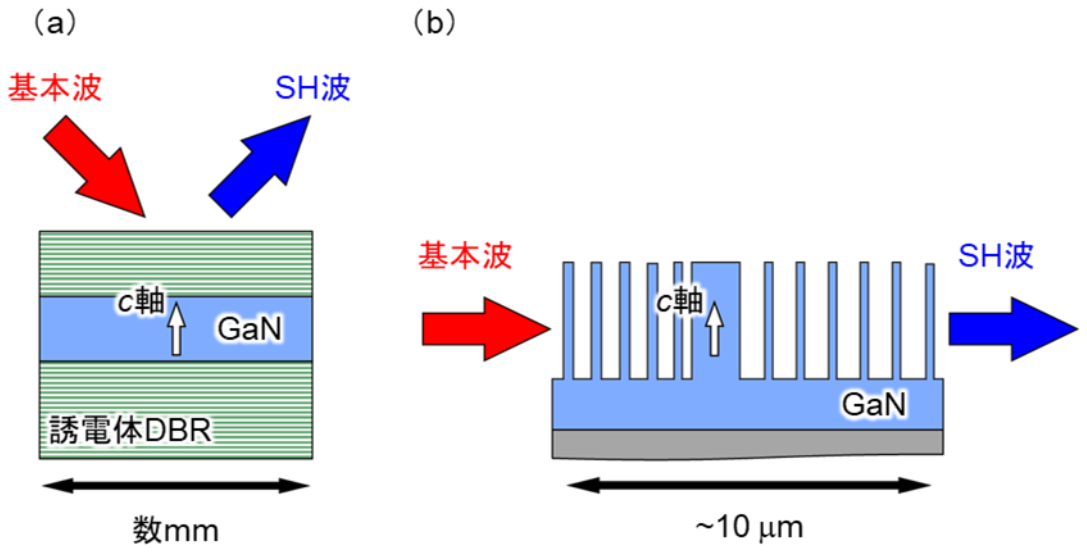


図 3.1 デバイス構造の概略図：(a)斜入射構造、(b)水平入射構造

て非線形分極の励起と SHG が可能である。実際にデバイスの設計を行った結果、基本波の波長許容幅とのトレードオフではあるが、理論的には高効率な SHG が実現可能であることがわかった。しかし、本デバイスを用いて高効率な波長変換を実現するには、数ミリメートル以上の領域でデバイス全体を波長オーダ以上の精度で均一に作りこむ必要があり、その作製は現実的でないと結論付けた。

次に、後者の水平入射構造について考える。異常光の基本波を用いれば、GaN の最大の非線形光学係数である d_{33} を介した SHG が実現可能である。ここでは、図 3.1 (b)に示すような、*c* 面 GaN をエッチングすることで作製する構造を考える。GaN SHG 領域を GaN/Air DBR で挟み込んだ構造である。本構造は、GaN の *c* 軸に対して垂直方向に動作する共振器を有しているので、基本的には基本波のスポット径とデバイスの全長にあたる 10 μm 程度の範囲で構造が均一であれば良く、斜入射構造と比較して均一性という観点では作製に要求されるハードルは大きく下がる。これは、デバイス自体を超小型化できるということも意味している。また、GaN と空気の極めて大きな屈折率差から広い反射帯域を有した高反射率 DBR の作製が容易である。加えて、GaN 単結晶は誘電体 DBR を構成する一般的なアモルファス材料と比較して高い光損傷耐性を有しているので、基本波のパワー密度を増加させることによる波長変換効率の増大も期待できる。詳細は 3.3 節に譲るが、デバイス作製の観点からも十分に実現可能な構造である。以上の議論より、共振器構造として水平入射構造を採用した。

c 面 GaN 微小共振器型 SHG デバイスの構造を図 3.2 に示す。本デバイスは、波長 850 nm の CW 基本波から波長 425 nm の SH 波を発生させることを目的として設計、作製される。このデバイスは、長さを式(1.32)に示すコヒーレンス長 [1]とした GaN SHG 領域、GaN/Air 位相調整領域、および 2 つの GaN/Air DBR から構成される。デバイ

ス左側から入射した基本波は、基本波に対して極めて高い反射率を有する左右の DBR によって、SHG 領域内で顕著に増強される。SHG 領域と左側 DBR の間の設けた位相調整領域によって、前進 SH 波と位相が揃うように後進 SH 波を反射させ、周期的な極性の反転構造を用いずに効率良く SHG を達成する。左右 DBR の SH 波反射率をそれぞれ 1、0 に近づけることで、SH 波はデバイス右側に選択的に取り出される。GaN をエッチングして作製するモノリシック構造であることから、外乱に対して堅牢である。ところで、共振器構造を基板上に作製するだけでは、基板が基本波および SH 波のビームを一部遮蔽してしまい大きな損失が発生する。しかしながら、GaN の成長用基板として一般的に用いられているサファイア基板は化学的、機械的に安定であり、基板のエッチングによって光波の通り道を確保することは難しい。そこで、サファイア基板と比較して加工が容易な Si 基板に着目した。Si 基板をエッチングすることで、共振器構造の直下に Si 台座構造を作製することができれば、光波の通り道を確保できる。(111)Si 基板を成長基板とした *c* 面 GaN の結晶成長は行われており、結晶を入手することが可能である [2)]。以上の議論から、デバイス構造として、Si 台座構造上の *c* 面 GaN 水平入射構造を採用した。

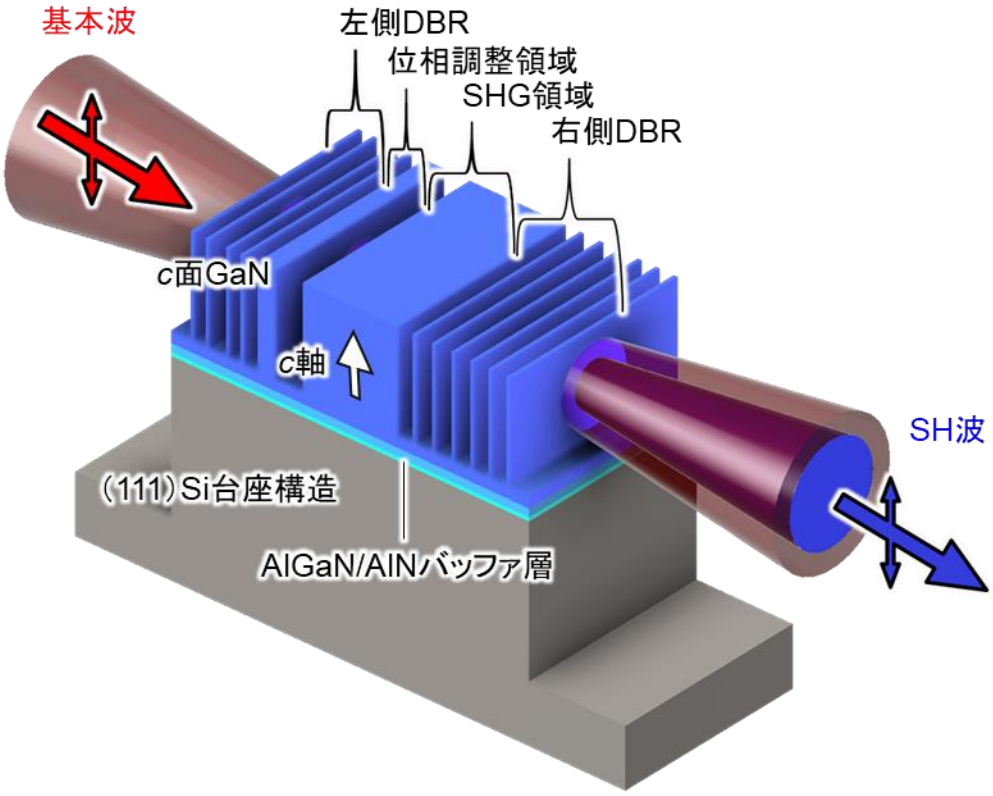


図 3.2　*c* 面 GaN 微小共振器型 SHG デバイスの概略図

3.3 設計

第 2 章で示した設計手法の通り、GaN 微小共振器型 SHG デバイスの横方向の設計を行った。ここでは、基本波に波長 850 nm の CW レーザを想定している。GaN の最大の非線形光学係数 d_{33} (=3.8 pm/V) [3]を使用するために、基本波は異常光としている。設計で用いた GaN の異常光屈折率について Sellmeier の分散式は以下に示す通りである [4]。ここでλは波長(μm)である。

$$n_{\mathrm{e}}{}^2 = 1 + \frac{4.321\lambda^2}{\lambda^2 - 0.1892^2} \tag{3.1}$$

設計結果を表 3.1 にまとめる。微小共振器構造の全長は、約 10.6 μm となった。デバイス作製の観点から、左右の DBR には、3 次 DBR を採用した。左側 DBR の理論反射スペクトルを図 3.3(a)に示す。基本波および SH 波に対して高い反射率を有していることがわかる。基本波および SH 波に対する理論反射率はそれぞれ 0.9995 と 0.9906 であった。右側 DBR の理論反射スペクトルを図 3.3(b)に示す。基本波に対して高い反射率有している一方で、SH 波に対しては低い反射率を有していることがわかる。基本波および SH 波に対する理論反射率はそれぞれ 0.9999 と 0.016 であった。

表 3.1 デバイスの横方向の設計結果

左側 DBR			位相調整領域		SHG 領域	右側 DBR		
ペア数	GaN (nm)	Air (nm)	GaN (nm)	Air (nm)	GaN (nm)	ペア数	GaN (nm)	Air (nm)
4	275.0	605.7	282.5	279.1	1242.2	6	268.6	670.2

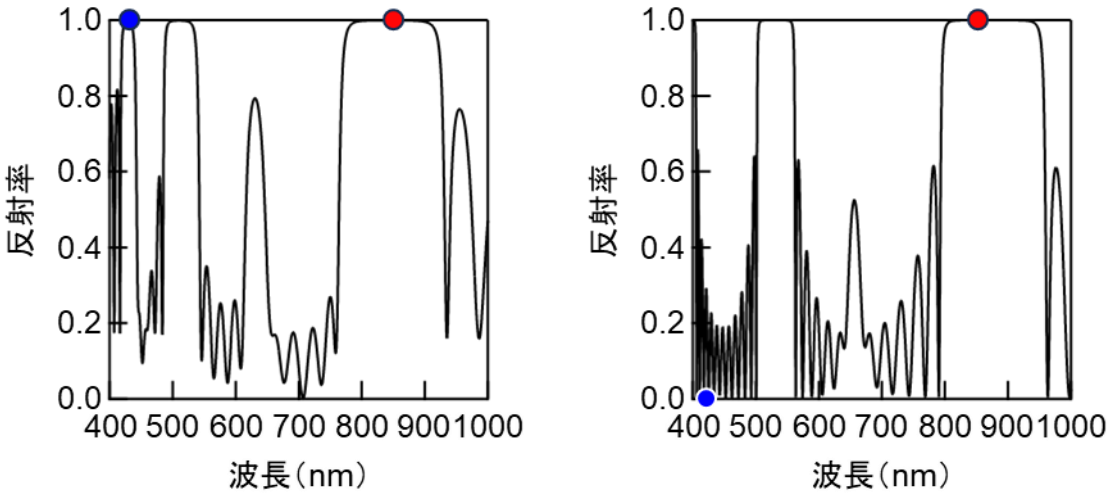
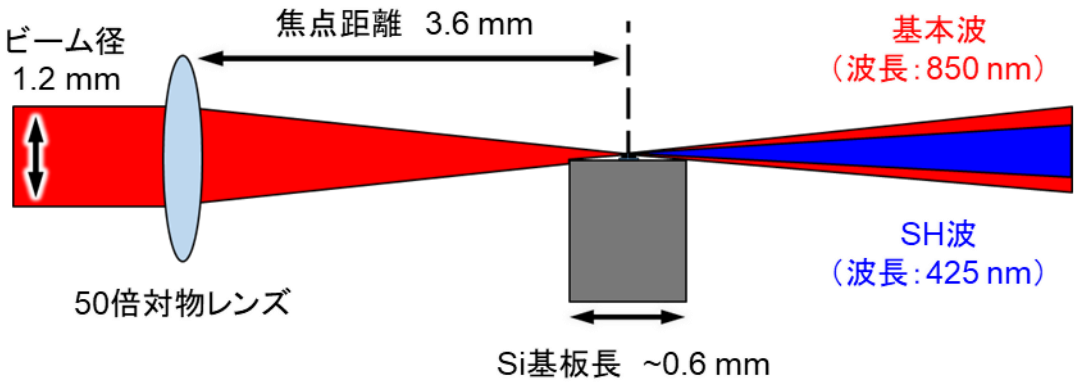


図 3.3 左右 DBR の理論反射スペクトル

次に、図 3.4 に示すようにデバイスの高さ方向の設計を行った。SHG 実証実験では、基本波にビーム径 1.2 mm のレーザを使用する。基本波波長を 850 nm として、集光した基本波の焦点深度が微小共振器構造の全長以上となるように集光レンズを選定した。焦点距離 3.6 mm の 50 倍対物レンズを用いると、基本波の焦点深度およびビームウエストはそれぞれ約 19.5 μm と約 3.3 μm となる。微小共振器構造の全長は約 10.6 μm であるので、上記の条件を満たす。基本波の進行方向に z 軸を取ると、基本波のビームウエスト$2\omega_0$とスポット径$\omega(z)$の関係は、

$$\omega(z) = \omega_0 \sqrt{1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi {\omega_0}^2}\right)^2} \tag{3.2}$$



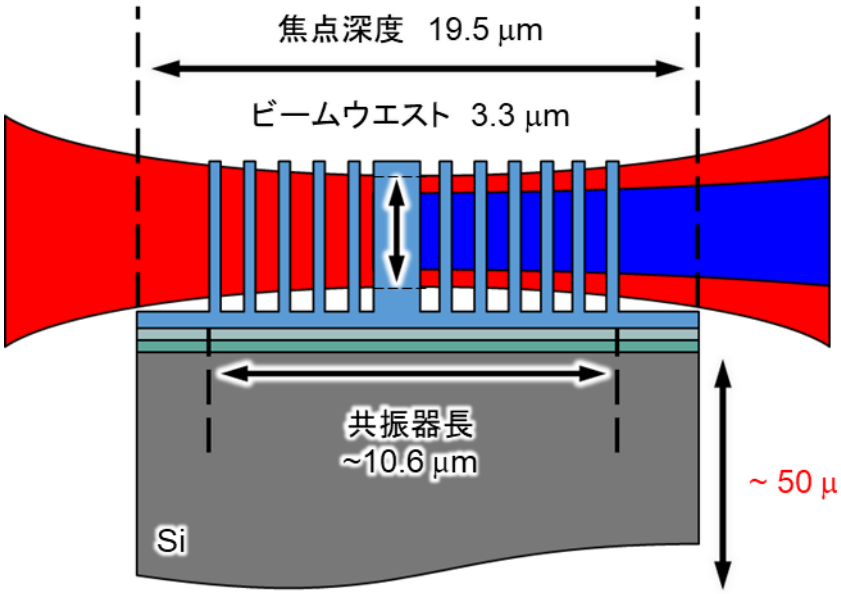


図 3.4　デバイスの高さ方向の設計結果

と書ける [5]。デバイスの取り扱いを考えて Si 基板の幅を 0.6 mm とすると、式(3.2)より Si 基板を深さ 50 μm 以上エッチングすれば、基板が基本波および SH 波を遮蔽しないことがわかる。以上の議論より、GaN を深さ 3.3 μm 以上エッチングして微小共振器構造を作製した後、左右の Si 基板を深さ 50 μm 以上エッチングすることでデバイスを完成とする。

伝達行列法によって計算したデバイス内部の基本波および SH 波の電界強度の分布を図 3.5 に示す。ここから、基本波は SHG 領域内部で顕著に増強されていることがわかる。SH 波の電界強度は、前進 SH 波と後進 SH 波をそれぞれ計算し、それらを位相を考慮して足し合わせることで計算した。厳密には、左右の DBR および位相調整領域を構成する GaN においても SH 波が発生する。しかし、表 3.1 に示す通り、左右の DBR および位相調整領域を構成する GaN は SHG 領域に比べて十分に短く、また内部の基本波電界強度も相対的に小さな値となるので、SH 波は SHG 領域内部でのみ発生すると近似した。SHG 領域内部で発生した SH 波は、デバイス左側に選択的に出射されていることがわかる。

規格化波長変換効率η_{SH}(%/W)の基本波波長依存性を図 3.6 に示す。ここでは、基本波のスポット径として 3.3 μm を想定している。η_{SH}の最大値および基本波波長許容幅は、52%/W と 0.005 nm と計算された。波長許容幅の狭さは、共振器特性に由来する。一方で、このη_{SH}は、直径 80 μm の GaN リング共振器型 SHG デバイスの実測η_{SH}の 1000 倍以上の値である [6]。これは、ガウシアンビーム同士で波長変換を達成す

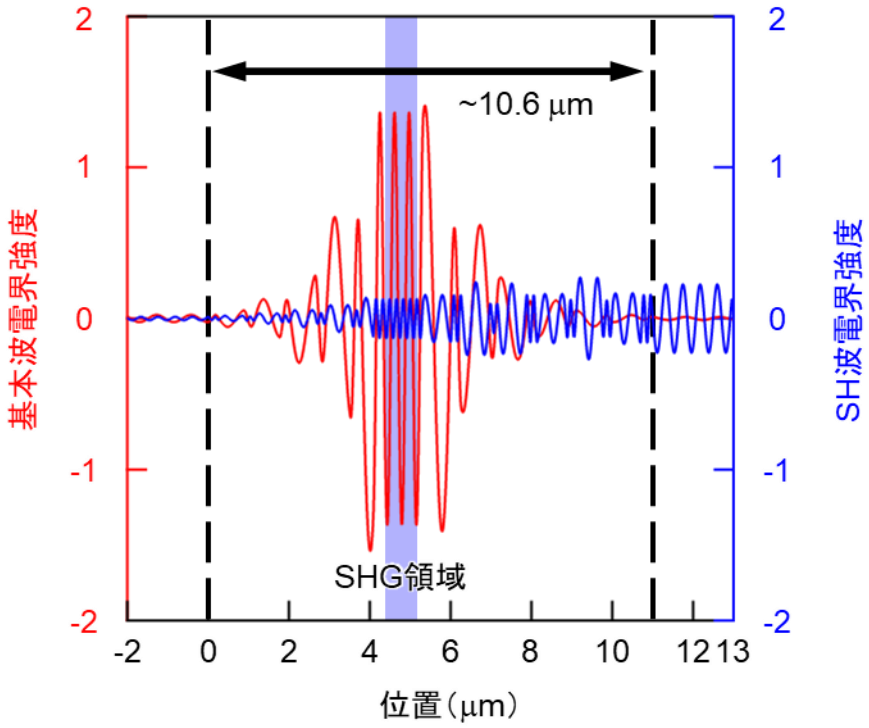


図 3.5 基本波および SH 波の電界強度

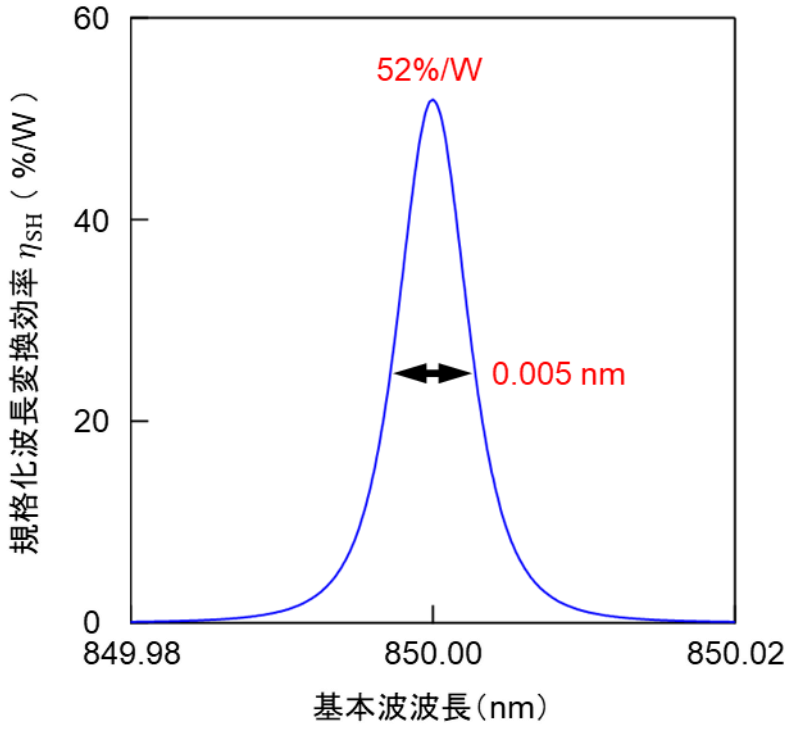


図 3.6　規格化波長変換効率 η_{SH}の基本波波長依存性

ることから基本波と SH 波の横モード間の重なりが本質的に大きい本デバイスが、モード分散位相整合を採用するために横モード間の重なりが小さく、導波路断面の一部でしか波長変換できないデバイスに比べて、大きな非線形結合係数κを有していることに起因する。以上の議論から、微小共振器型 SHG デバイスを用いれば、従来型のデバイスと比較しても、小型、高効率な SHG デバイスが実現可能であることがわかる。

次に、デバイスの温度特性の計算を行った。実際にデバイスを使用する場合、デバイスの温度を変化させて、デバイスの共振波長と励起基本波の波長を合わせる必要がある。GaN の屈折率の温度分散式は、式(3.1)に屈折率の温度依存性の項を追加することで記述した。この項は、Watanabe らによって測定された GaN の屈折率の温度依存性のグラフから傾きを読み取ることで決定した [7]。室温からのデバイスの温度変化量をΔTとして、屈折率の波長および温度分散式は、

$$n_{\mathrm{e}} = \sqrt{1 + \frac{4.321\lambda^2}{\lambda^2 - 0.1892^2}} + 0.000067\Delta T \tag{3.3}$$

とした。η_{SH}と基本波共振波長のデバイス温度依存性を図 3.7 に示す。ここから、デバイス温度を 100℃上昇させることで、40%/W 以上のη_{SH}を維持しながら、基本波の共振波長を約 2 nm 長波長側にシフトできることがわかる。これは、ヒータ等を用いた簡便な方法で、基本波共振波長と励起基本波レーザの波長を合わせこむことが可能であるこ

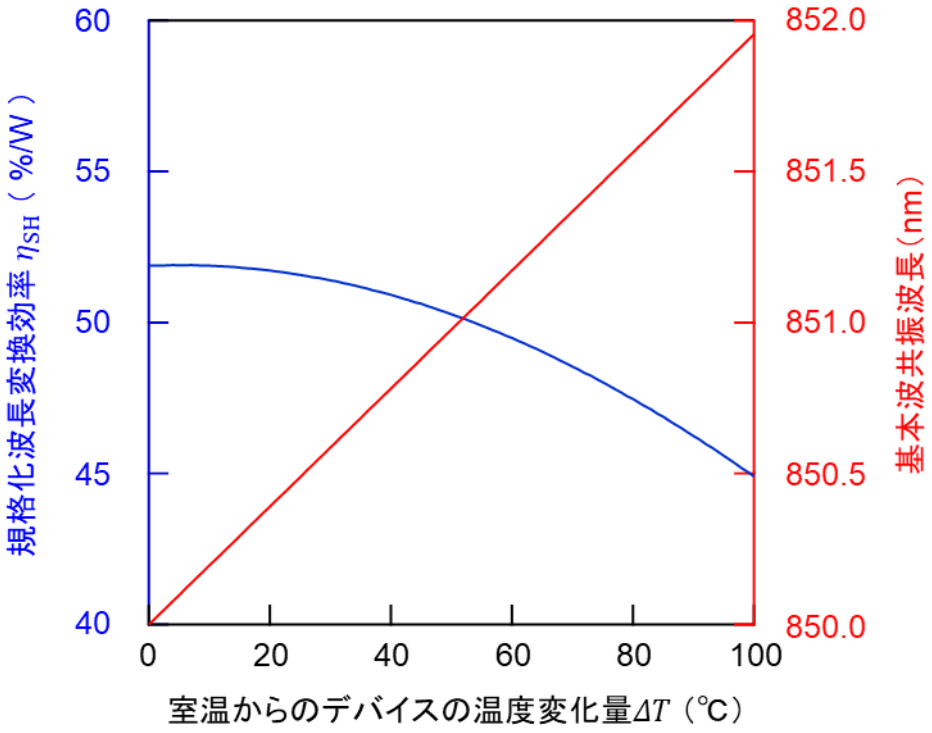


図 3.7 規格化波長変換効率η_{SH}と基本波共振波長の
室温からのデバイス温度変化量ΔT依存性

とを表している。

最後に、デバイスの作製誤差に対するη_{SH}の許容幅の計算を行った。本デバイスは GaN をエッチングして作製される。電子線（Electron Beam：EB）描画装置を用いれば、共振器構造の各領域のパターニングは高い位置精度で一様に行える。よって、作製中に生じる誤差として SHG 領域、左右の DBR、位相調整領域を構成する GaN 領域を拡大および縮小させた場合を考えた。η_{SH}と基本波共振波長の、GaN 領域の設計値からのずれΔd 依存性を計算した。ここでの GaN 領域とは、SHG 領域、左右の DBR、位相調整領域を構成する全ての GaN 領域のことである。計算結果を図 3.8 に示す。ここから、作製誤差により GaN 領域が設計値より±5 nm ずれた場合でも、基本波の波長を約 5 nm の幅で調整することで 20%/W 以上のη_{SH}が期待できることがわかる。一方で、基本波の共振条件が満たされている場合でも、位相調整領域が機能しないと、デバイス内部で発生した SH 波同士が打ち消しあってしまう。すなわち、η_{SH}を決定する最も重要なパラメータは、位相調整領域であると考えることができる。

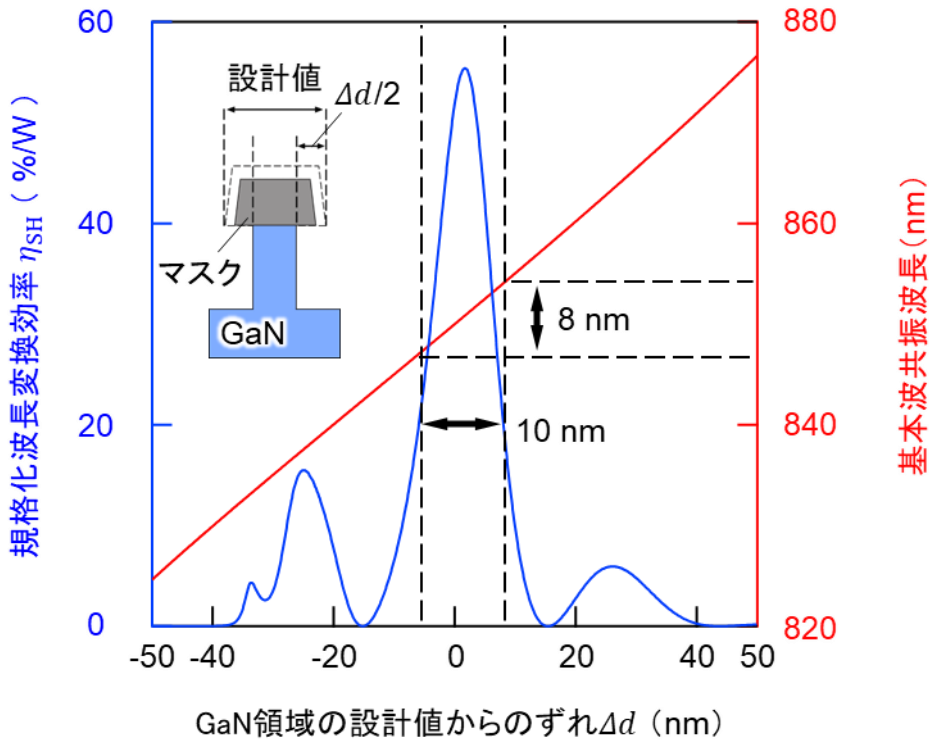


図 3.8　規格化波長変換効率η_{SH}と基本波共振波長の
GaN 領域の設計値からのずれΔd依存性

3.4　作製

3.4.1　作製プロセスの概要

c 面 GaN を用いた微小共振器型 SHG デバイスの作製プロセスの概要を説明する。図 3.9 に微小共振器構造の作製プロセスの概略図を示す。(a-d) 有機金属気相成長 (Metal Organic Vapor Phase Epitaxy：MOVPE) 装置を用いて Si 基板上に成長した *c* 面 GaN 表面に、EB 描画装置、EB 蒸着装置、リフトオフによって Cr/Ni マスクを形成した。(e) 誘導結合型プラズマ反応性イオンエッチング (Inductively Coupled Plasma Reactive Ion Etching：ICP-RIE) により、GaN のドライエッチングを行った。(f) GaN 側壁の平坦性および垂直性を改善するため、KOH 水溶液を用いた異方性ウェットエッチングを行った [8]。以上のプロセスで、GaN 微小共振器構造を作製した。

次に、Si 台座構造の作製を行った。図 3.10 に Si 台座構造の作製プロセスの概略図を示す。(a) プラズマ化学気相堆積 (Chemical Vapor Deposition：CVD) を用いて、作製した共振器構造全体を覆うように SiO_2 保護膜を形成した。(b-d) フォトリソグラフィ、EB 蒸着、リフトオフにより SiO_2 保護膜の上から共振器構造を覆うにように Cr/Ni マスクを形成した。(e) 容量結合型プラズマ反応性イオンエッチング (Capacitively Coupled

Plasma Reactive Ion Etching：CCP-RIE）を用いて、下地の GaN およびバッファ層の除去を行った。（f）ICP-RIE 装置を用いて Si 基板をドライエッチングし、共振器を保護していた SiO_2 および Cr/Ni マスクをウェットエッチングにより除去した。以上のプロセスで、デバイスを完成した。次に、これらのプロセスの詳細を述べる。

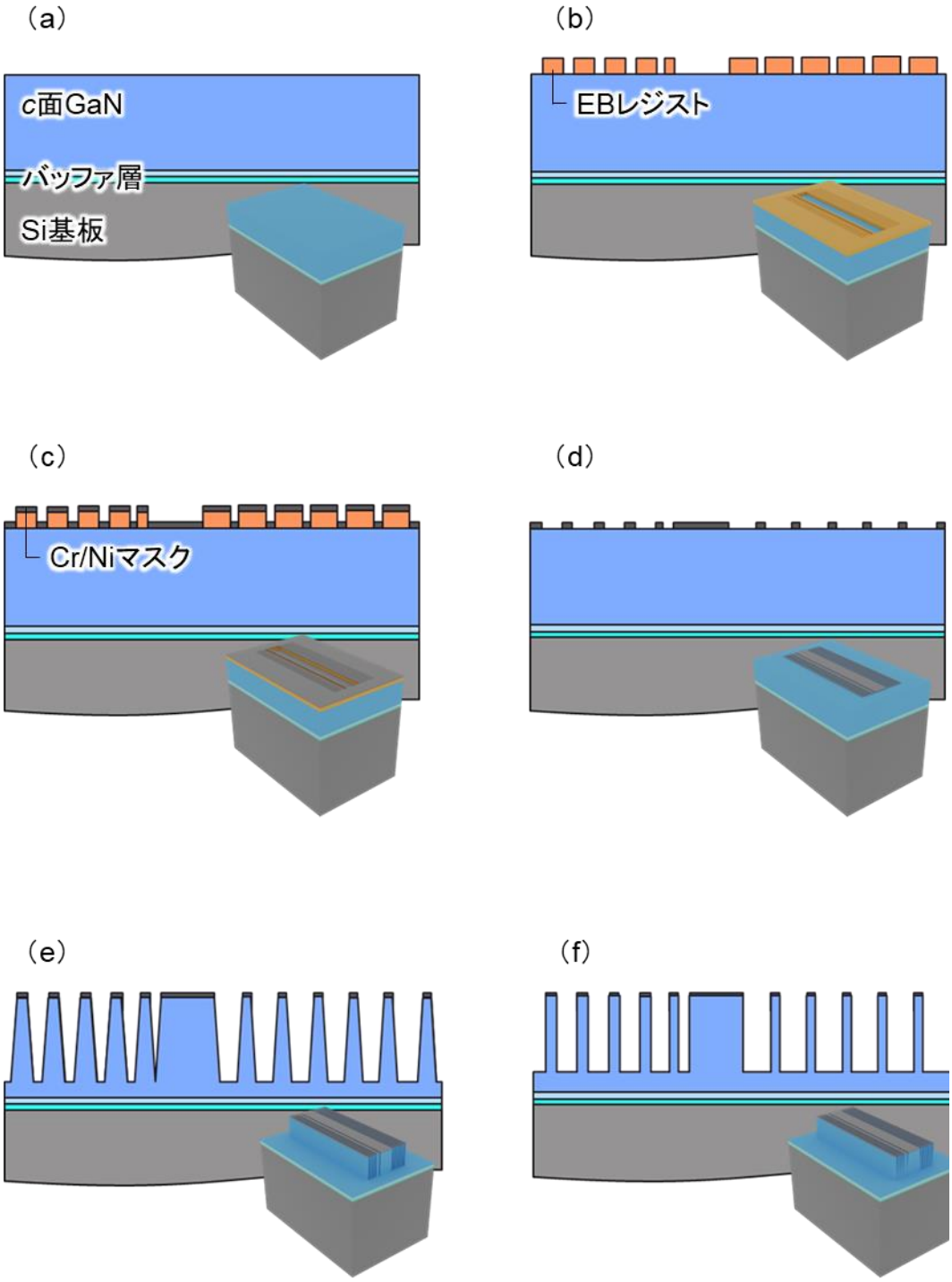


図 3.9 GaN 微小共振器構造の作製プロセス

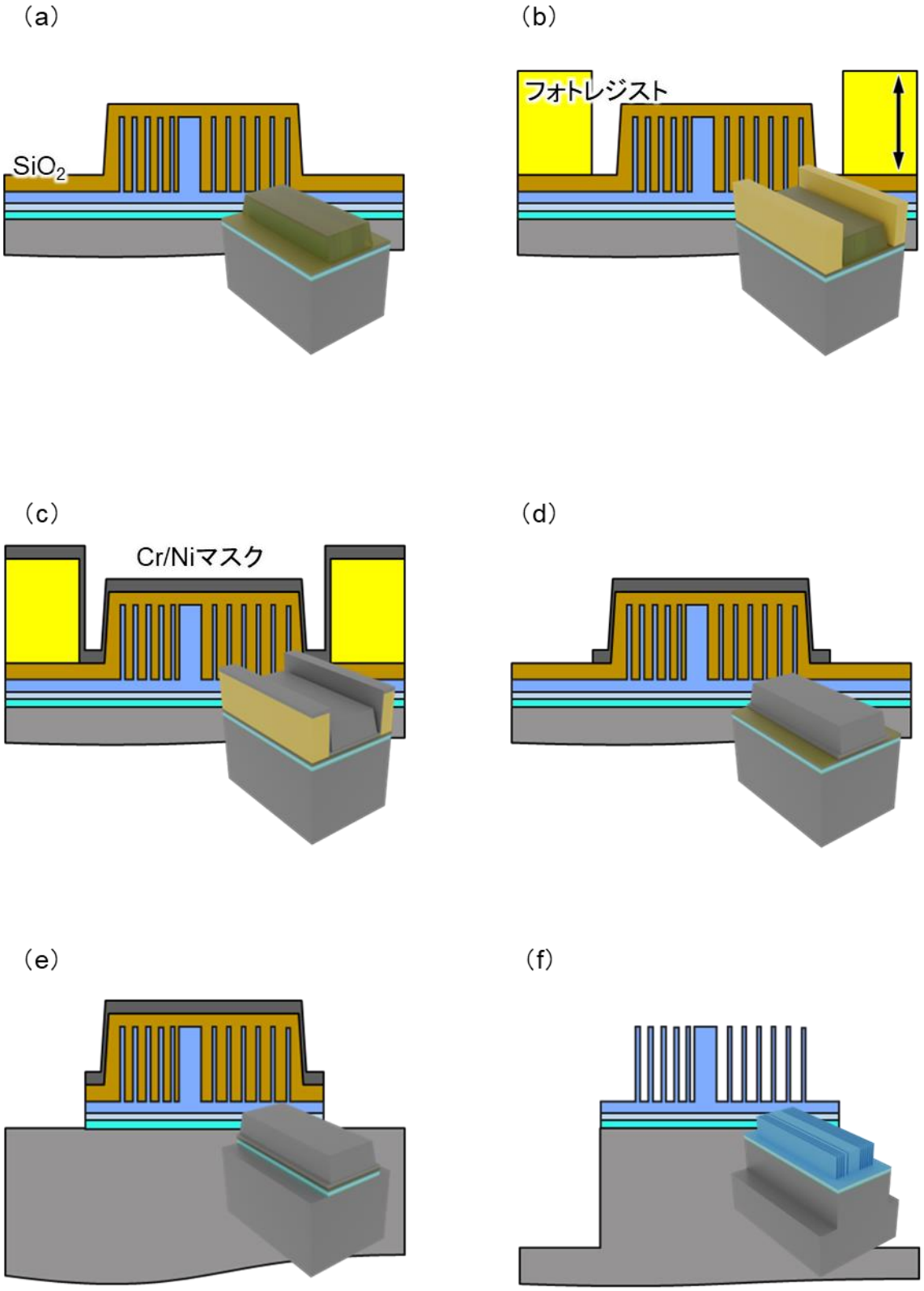


図 3.10　Si 台座構造の作製プロセス

3.4.2 微小共振器構造

微小共振器構造の作製の詳細について記す。実験に用いた *c* 面 GaN は、MOVPE 装置を用いて 4 インチ（111）径 Si 基板上に 5 μm 程度成長されたものである [2)]。Si 基板と GaN の間にはバッファ層として AlGaN および AlN 層が堆積されている。

（1） EB 描画

ダイシング装置を用いて 4 インチ径のサンプルを 18.5 mm 角の小片に切り出した。切り出したサンプルを、トリクロロエタン、アセトンを用いてそれぞれ 15 分間超音波洗浄した後、エタノールおよび超純水でリンスした。洗浄後、温度 200℃のオーブンで 45 分間脱水ベークを行った。ベーク後、サンプルの温度を室温に戻すため 15 分程度室温で放置した。

次に、GaN と EB レジスト（ZEON：ZEP520A）の密着性を向上させるため、ヘキサメチルジシラザン（Hexamethyldisilazane：HMDS）をサンプル表面にスピンコートした。スピンコート条件は、回転数：2500 rpm、時間：30 秒である。その後、リフトオフ工程でのレジストパターンの流出を防ぐため、温度 200℃のオーブンで 4 分間脱 HMDS ベークを行った。ベーク後、サンプルの温度を室温に戻すため 15 分程度室温で放置した。次に、EB レジストをサンプル表面にスピンコートした。スピンコート条件は、回転数：2500 rpm、時間：30 秒である。その後、温度 200℃のオーブンで 3 分間ベークを行った。ベーク後、サンプルの温度を室温に戻すため 15 分程度室温で放置した。次に、EB 描画時のチャージアップ対策として、帯電防止剤（三菱ケミカル：aquaSAVE）をサンプル表面にスピンコートした。スピンコート条件は、回転数：1500 rpm、時間：60 秒である。最後に、温度 70℃のオーブンで 10 分間ベークを行った。

次に、EB 描画装置（エリオニクス：ELS-3700）を用いてレジストを塗布したサンプルに共振器構造のパターニングを行った。描画条件は、加速電圧：1 kV、ビーム電流：0.04 nA、倍率：1000 倍、dose：0.25 μsec/dot である。描画終了後、現像液（ZEON：ZED-N50）を入れたビーカ内にサンプルを沈め、ビーカを揺すりながら 90 秒間現像を行った。溶液温度は 23℃であった。その後、イソプロピルアルコール（Isopropyl alcohol: IPA）で満たしたビーカ内にサンプルを沈め、現像を停止させた。現像の結果、設計通りのレジストパターンを得ることに成功した。

（2） EB 蒸着

EB 蒸着装置を用いて Cr/Ni マスクの形成を行った。Cr は、GaN と Ni の密着性向上を目的として使用した。大阪大学大学院工学研究科の片山研究室所有の EB 蒸着装置（ANELVA：L-043E-TN）を用いて Cr/Ni マスクを蒸着すると、Si 基板が赤外線を吸収することで昇温してしまいレジストが変形するという問題が発生した。そこで、東北

大学金属材料研究所の旧松岡研究室所有の EB 蒸着装置（タクマ精工：TUS/10EB）を借用させて頂くことでこの問題を解決した。使用した蒸着装置は蒸着ターゲットとサンプルまでの距離が長く、Si 基板の昇温を抑えることができる。また、チラーで冷却されたシリコーンオイルを循環させることによって積極的にステージを冷却する機構も兼ね備えている。蒸着レートは Cr、Ni ともに 0.8 ~1.0 Å/sec 程度であり、触針式段差計（ULVAC：DEKTAK）で計測したマスク厚さは Cr：約 10 nm、Ni：約 270 nm であった。ICP-RIE 装置を用いたエッチングの GaN:Ni の選択比は 1:16 程度であるので、作製したマスクを用いて GaN を 3.3μm 以上エッチングすることが可能である。

（3） リフトオフ

リフトオフにより Cr/Ni マスクパターンの形成を行った。リムーバであるジメチルホルムアミド（Dimethylformamide：DMF）で満たしたビーカ内にサンプルを沈め 10 秒間超音波洗浄を行い数分間放置する工程をビーカを交換しながら複数回繰り返した。完成した Cr/Ni マスクの電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope：SEM）像を図 3.11 に示す。ここから、共振器構造のパターニングに成功していることがわかる。

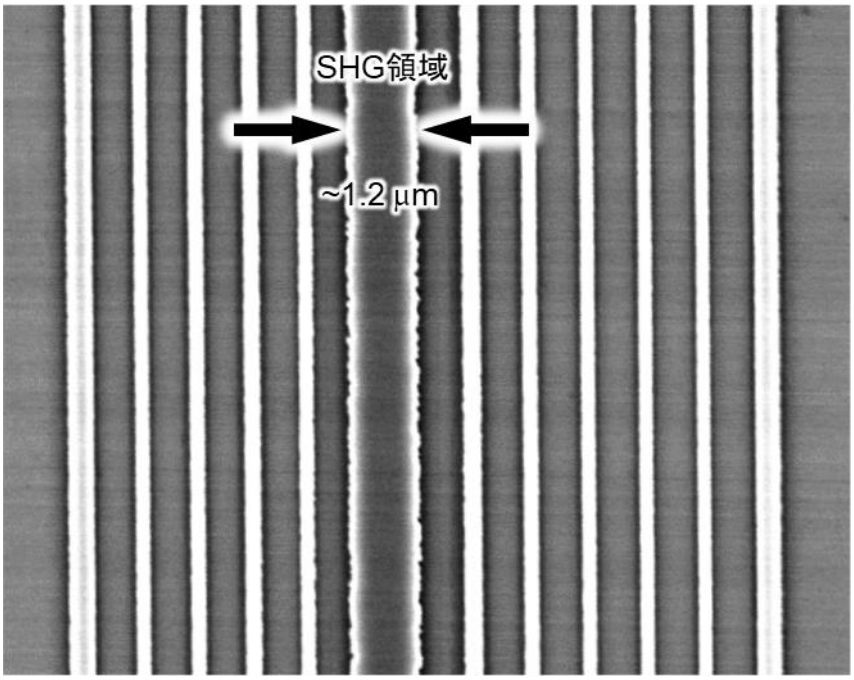


図 3.11　Cr/Ni マスクパターンの SEM 像

（4） ICP-RIE

ICP-RIE 装置（ULVAC：NE750）を用いて GaN のドライエッチングを行った。まず、ICP-RIE によって形成される GaN 側壁の平坦性および垂直性の GaN 面方位依存性を調べた。形成される側壁が GaN の *a* 面および *m* 面となる 2 種類のサンプルを用意

しエッチングを行った。これらのサンプルは、サファイア基板上に成膜した *c* 面 GaN であることに注意されたい。エッチング条件は、Cl_2 ガス流量:15.0 sccm、圧力:0.20 Pa、アンテナ電力:400 W、バイアス電力:50 W、エッチング時間:620 秒である。この条件下での GaN のエッチングレートは約 6 nm/sec である。図 3.12 に示すドライエッチング後の GaN 微小共振器構造の SEM 像から、*a* 面側壁および *m* 面側壁のどちらにおいても側壁の平坦性は低く、垂直性は 80 度程度であることがわかる。

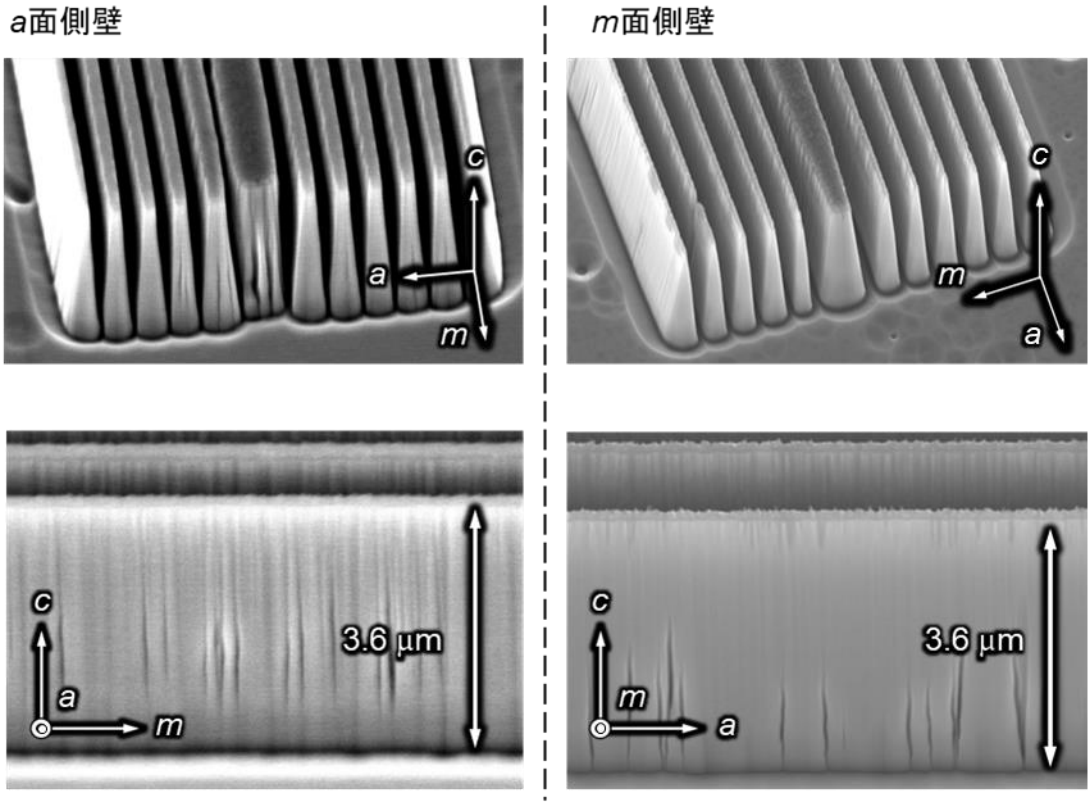


図 3.12 ICP-RIE 後の GaN 微小共振器構造の SEM 像

(5) KOH 水溶液を用いた異方性ウェットエッチング

側壁の平坦性および垂直性の改善のために、KOH 水溶液を用いた異方性ウェットエッチングを試みた。エッチング条件は KOH 水溶液濃度:3 mol/L、温度:90℃、エッチング時間:90 分である。水溶液の温度管理はドラフト内のオイルバスを用いて行った。ウェットエッチング後の GaN 微小共振器構造の SEM 像を図 3.13 に示す。結果として、*a* 面側壁の垂直性は劇的に改善したが、細長い *m* 面により構成される波板構造が出現し、平坦性は依然として低かった。一方で *m* 面側壁は高い垂直性と平坦性を両立していた。これらの結果から、側壁を GaN の *m* 面とすることで垂直かつ平坦な側壁を有する共振器構造を作製可能であることが分かった。この現象は、GaN の各面を構成する Ga の酸化反応の速度差で説明されている [6]。Si 基板上 GaN を用いて作製した

微小共振器構造の SEM 像を図 3.14 に示す。垂直かつ平坦な側壁を有する共振器構造の作製に成功した。また、デバイスの各領域の長さは、概ね設計値通りであった。

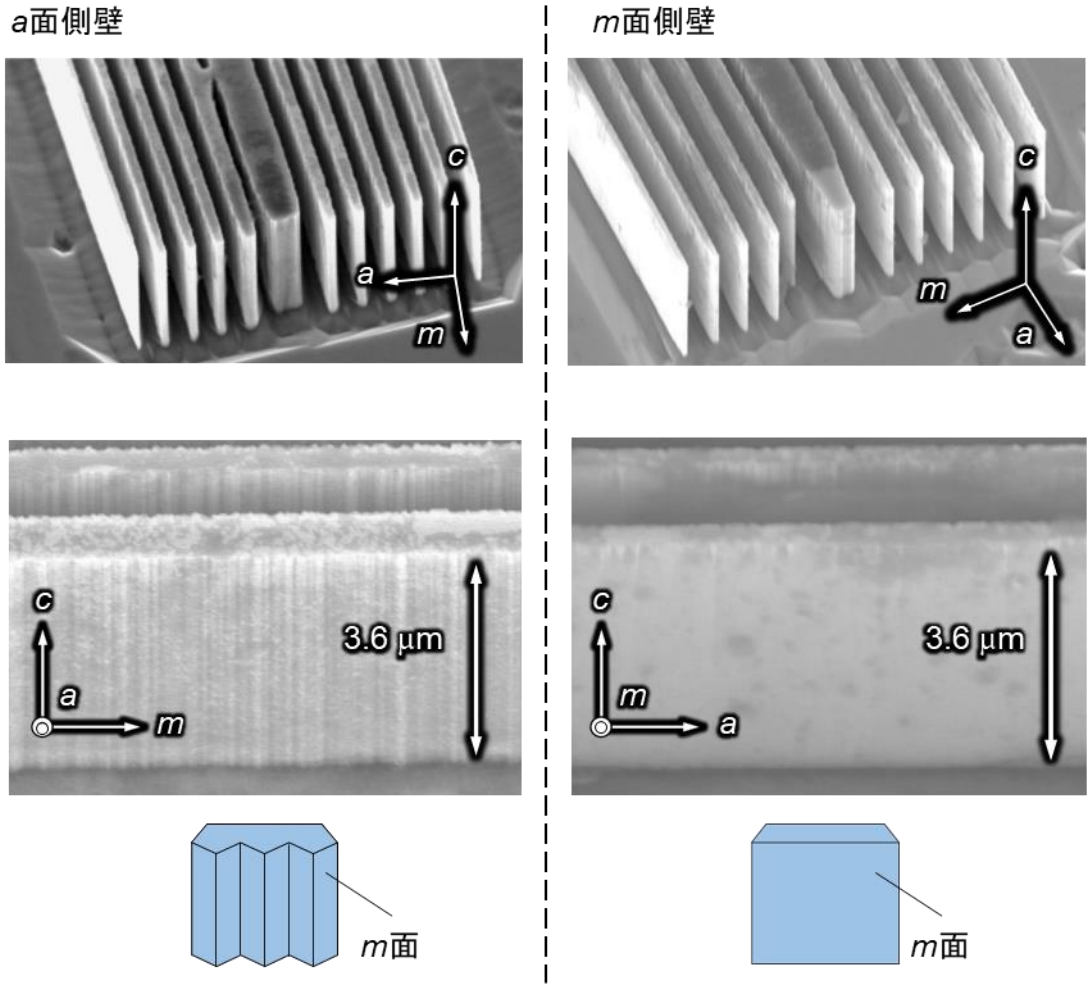


図 3.13　KOH ウェットエッチング後の GaN 微小共振器構造の SEM 像

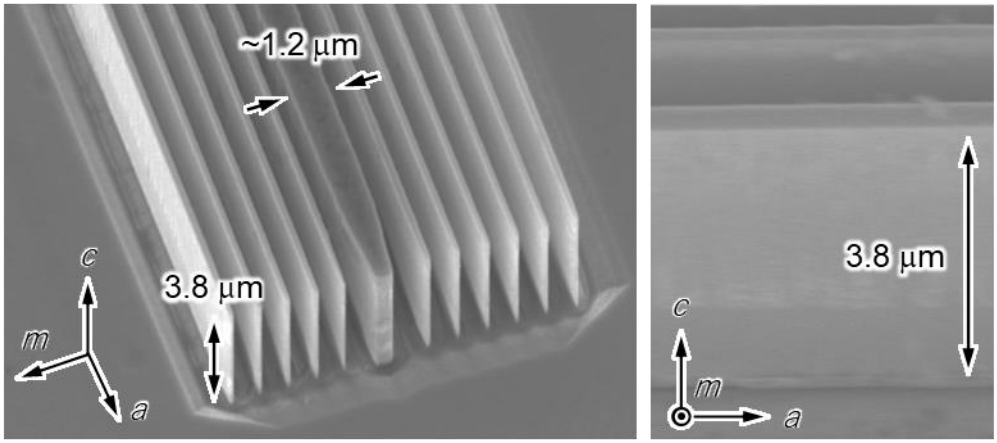


図 3.14　Si 基板上の GaN 微小共振器構造の SEM 像

3.4.3 台座構造

Si 台座構造の作製の詳細について記す。

(1)プラズマ CVD

共振器構造を被覆する SiO_2 保護膜をプラズマ CVD 装置により堆積した。堆積条件は、TEOS:2 sccm、O_2:200 sccm、圧力:0.75 Toor、RF 電力:100 W、基板加熱温度:350℃、放電時間:25 分である。触針式段差計で計測した SiO_2 保護膜厚さは約 550 nm であった。

(2)フォトリソグラフィ

EB 描画装置を用いて Si 台座構造のパターニング用のフォトマスクを作製した。次に、作製したフォトマスクを用いて、共振器構造上に台座構造のパターニングを行った。まず、サンプルとフォトレジスト(Dow Chemical:S1818G)の密着性を向上させるため、HMDS をサンプル表面にスピンコートした。スピンコート条件は、回転数:2500 rpm、時間:30 秒である。その後、リフトオフ工程でのレジストパターンの流出を防ぐため、温度 200℃のオーブンで 4 分間脱 HMDS ベークを行った。ベーク後、サンプルを室温で 15 分程度放置した。次に、フォトレジストをサンプル表面にスピンコートした。スピンコート条件は、回転数:2500 rpm、時間:90 秒である。次に、サンプルを温度 110℃のオーブンで 1 分間ベークし、室温で 12 時間放置しレジストを乾燥させた。フォトマスクと共振器構造の位置合わせを行い、フォトリソグラフィ装置を用いて紫外線を 60 秒間サンプルに照射した。現像後のサンプルの光学顕微鏡像を図 3.15 に示す。ここから、共振器構造の近傍以外をレジストが覆うように台座構造のパターニングに成功していることがわかる。

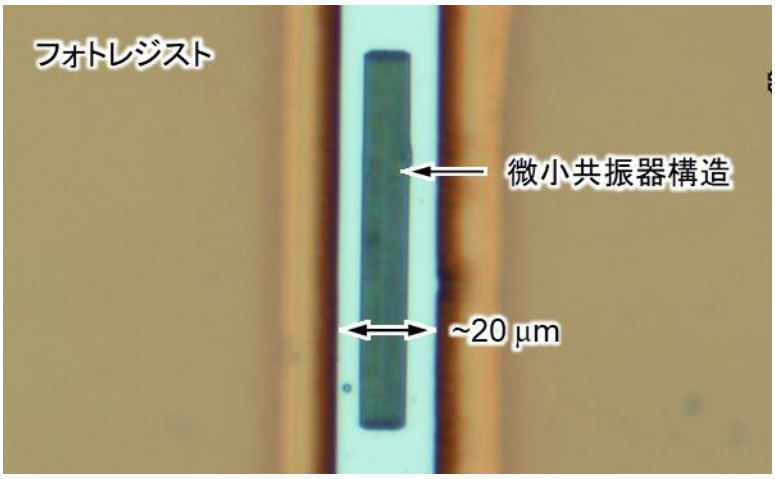


図 3.15 フォトリソグラフィ、現像後のサンプルの光学顕微鏡像

（3） EB 蒸着

EB 蒸着装置（ANELVA：L-043E-TN）を用いて、共振器構造を覆うように Cr/Ni マスクを形成した。Si 台座構造をドライエッチングによって作製する際に、共振器構造が破壊されてしまうことを防ぐため、Cr/Ni マスクを共振器構造の側壁も覆うように蒸着することが重要である。まず、サンプルと Ni の密着性向上のため Cr を約 10 nm 蒸着した。次に、サンプルを Ni ターゲットの真上に設置して、EB 蒸着装置を用いて Ni を 270 nm 程度蒸着した。ここで蒸着チャンバーを開け、サンプルの位置を Ni ターゲットの斜め上方向に移動させ、Ni を 20 nm 程度蒸着した。最後に再度チャンバーを開け、サンプルをターゲットに対して先ほどと反対側の斜め上方向に移動させ、再度 Ni を 20 nm 程度蒸着した。

（4） リフトオフ

微小共振器構造を作製した際と同様の方法で、Cr/Ni マスクのリフトオフを行った。リフトオフ後の SEM 像を図 3.16 に示す。ここから、台座構造のパターニングおよび Cr/Ni マスクが共振器構造全体を覆うように形成されていることがわかる。

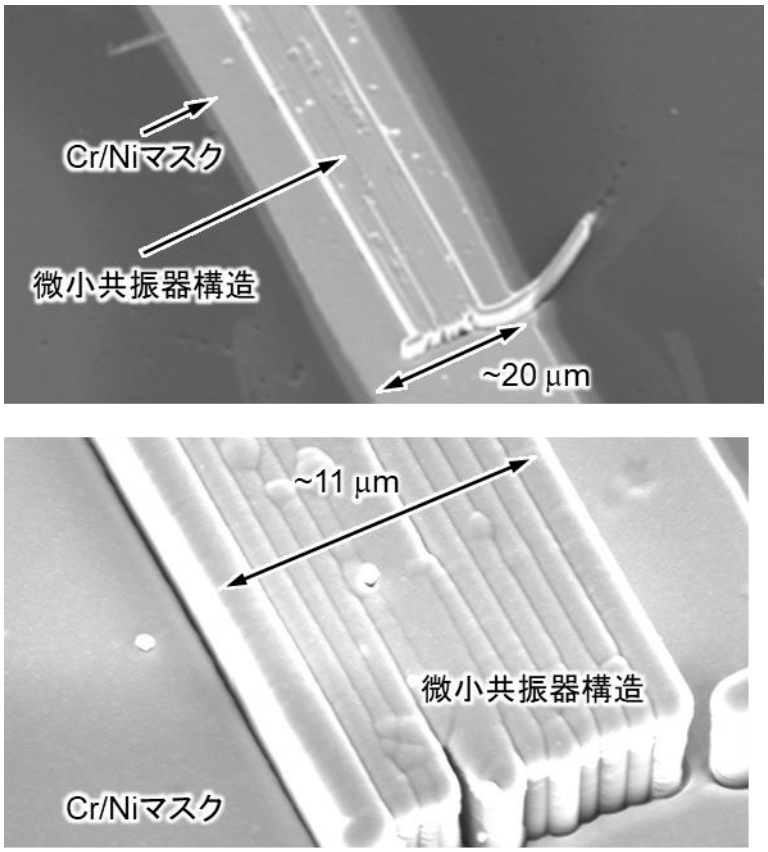


図 3.16　リフトオフ後のサンプルの SEM 像

(5) CCP-RIE および ICP-RIE

CCP-RIE 装置を用いて、SiO_2 保護膜の形成時に付着した不要な SiO_2 を除去した。ここでは、レーザ干渉計を用いて、SiO_2 の削り残しがないように注意した。エッチング条件は、CF_4/H_2：15 sccm、圧力：0.15 Torr、RF 電力：52W(FWD)/2W(REF)である。

次に、東北大学金属材料研究所の旧松岡研究室所有の ICP-RIE 装置（SAMCO：RIE-101iPH）を用いて下地 GaN およびバッファ層の除去を行った。エッチング条件は、アンテナ電力：80 W、バイアス電力：40 W、Cl_2：流量 10 sccm、圧力：0.2 Pa、エッチング時間：205 分である。この条件下での GaN および AlN のエッチングレートはそれぞれ約 22 nm/min と約 7 nm/min であった。エッチング後、サンプル表面全体に白い粉が堆積した。白い粉は超純水に可溶であったことから、GaN または AlN の塩化物と考えられる。エッチング後の SEM 像を図 3.17 に示す。触針式段差計を用いてエッチング深さを計測した結果、Si 基板を約 1.8 μm オーバーエッチングしており、下地 GaN およびバッファ層の除去に成功した。

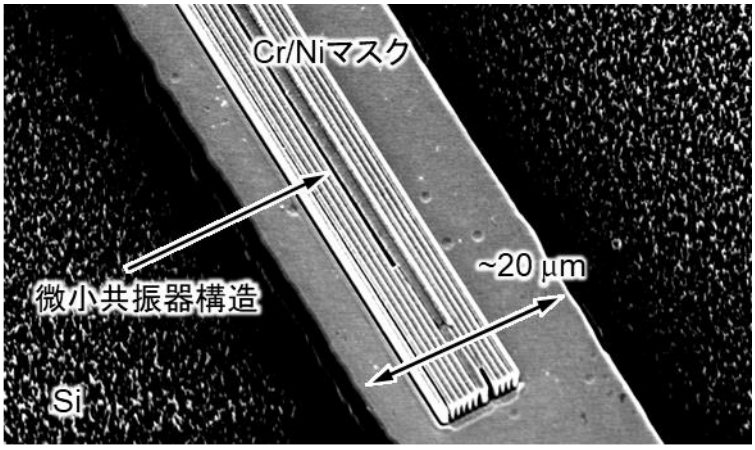


図 3.17 下地 GaN およびバッファ層除去後のサンプルの SEM 像

(6) ICP-RIE およびデバイス完成

大阪大学ナノテクノロジー設備供用拠点所有の ICP-RIE 装置（SAMCO：RIE-400iPB）を用いて、Si 基板のドライエッチングを行った。エッチング前に、基板に積もった白い粉を除去するために、サンプルを超純水および KOH 水溶液に 3 分間浸した。白い粉が除去されたことを目視で確認した後、Si 基板のエッチングを行った。エッチング条件は、アンテナ電力：400 W、バイアス電力：400 W、SF_6 流量：60 sccm、C_4F_8 流量：60 sccm であった。エッチング後の SEM 像を図 3.18（a）に示す。僅かに残留した白い粉がマスクとなり、Si 基板上に無数に針状の構造が形成された。この針状構造は、光学実験の際に基本波および SH 波の散乱の原因となりうる。針状構造を除去するために、サンプルを KOH 水溶液（3 mol/L、75℃）に 7 分間浸した。結果として、図 3.18（b）に示すように、針状構造は完全に除去された。共焦点顕微鏡を用いた高さ測定の

結果、Si 台座構造の高さは約 80 μm であった。基本波および SH 波の光路を確保するためには、深さ 50 μm 以上 Si 基板をエッチングすれば十分であり、台座構造の作製に成功した。最後に、Cr/Ni マスクを硝酸第 2 セリウムと過塩素酸の混合水溶液を用いたウェットエッチングによって除去した後、ダイシング装置を用いてサンプルを幅:0.6 mm、長さ:18.5 mm の短冊状に切り出した。最後に、研磨時に付着した異物と一緒に SiO_2 保護膜をバッファードフッ酸水溶液を用いたウェットエッチングによって除去した。

完成したデバイスの SEM 像を図 3.19 に示す。垂直かつ平坦な側壁を有する GaN 微小共振器構造を破壊することなく、その直下に Si 台座構造を作製することに成功した。

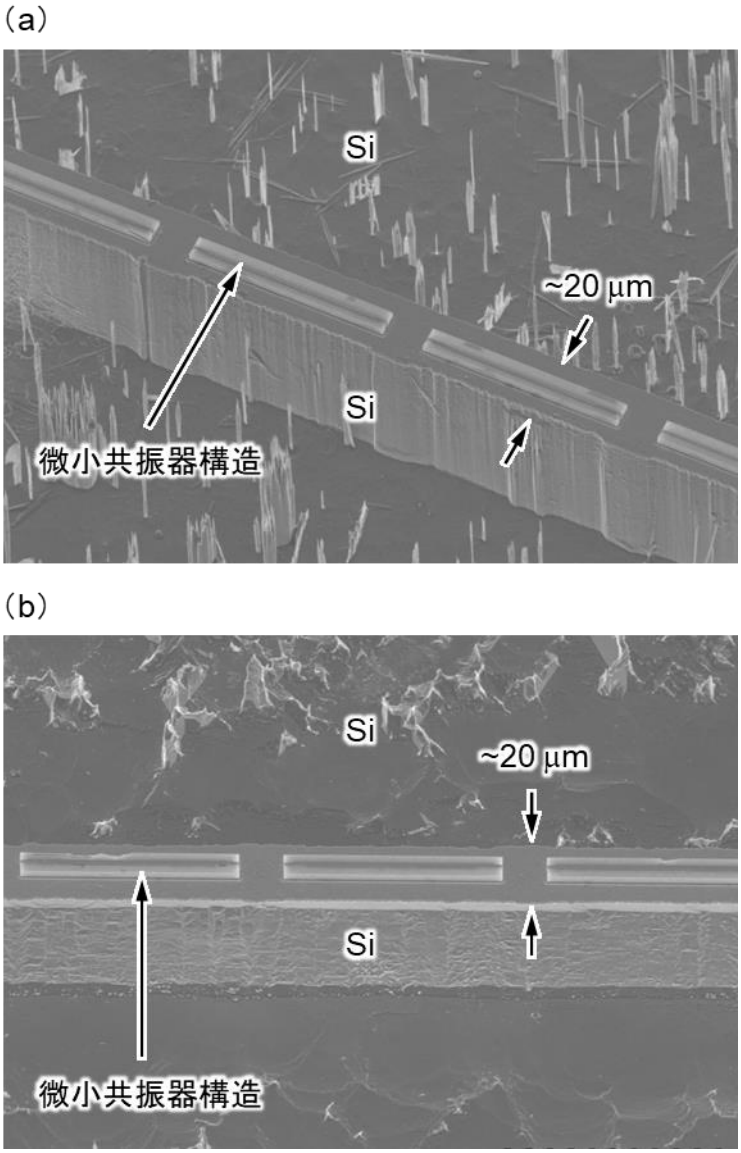


図 3.18　Si 基板のドライエッチング後のサンプルの SEM 像:
(a)エッチング直後、(b) KOH ウェットエッチング後

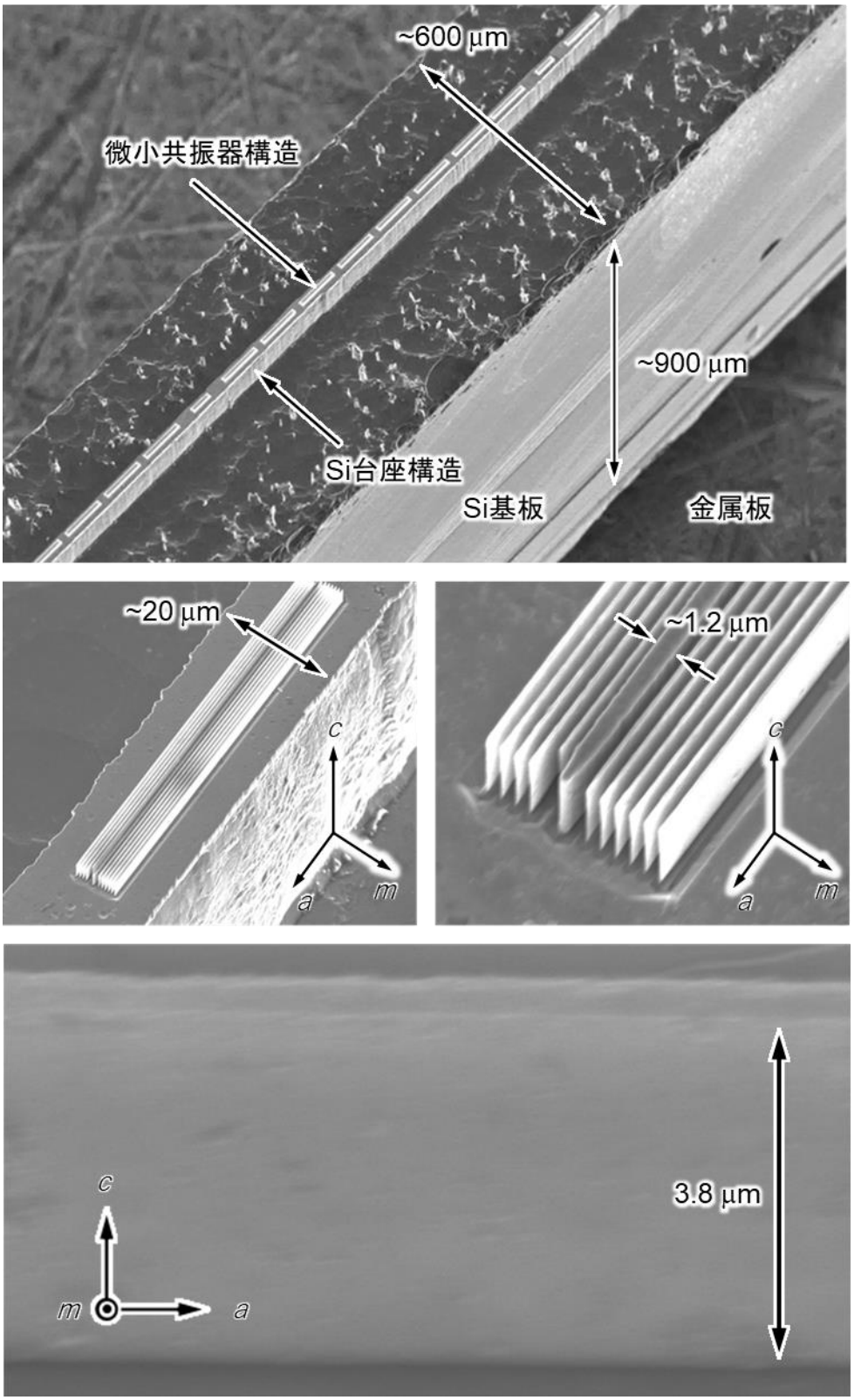


図 3.19 Si 台座構造上の GaN 微小共振器型 SHG デバイスの SEM 像

3.5 評価

3.5.1 光学系

SHG 測定を試みた。光学測定のセットアップを図 3.20(a)に示す。デバイスの基本波共振波長を速やかに求めるために、励起光源に波長可変の広帯域モードロックチタンサファイアレーザ(Spectra Physics:MaiTai HP)を用いた。波長可変幅は 690～1040 nm である。レーザーパルスのスペクトル半値全幅(Full Width at Half Maximum:FWHM)は約 13 nm、繰り返し周波数は 80 MHz である。基本波の偏光は、グラントムソンプリズムと 1/2 波長板により制御した。基本波パワーは 1/2 波長板と減光(Neutral Density:ND)フィルタで調整した。基本波は、50 倍の対物レンズ(OLYMPUS:MPlanFLN 50X)によってデバイスに集光される。3.3 章で述べた通り、レーザのビーム径が約 1.2 mm であることから、ビームウエストは約 3.3 μm と計算される。デバイスから出射した SH 波は、デバイスの出射側に設置したもう 1 つの 50 倍の対物レンズ(OLYMPUS:LMPlanFLN 50X)でコリメートされる。デバイスから出射した SH 波から、450~1200 nm の光学濃度が 5 以上のショートパスフィルタ(Thorabs:FESH0450)によって基本波成分を除去した。基本波成分を除去した後の SH 波を、CCD 分光器(HORIBA:iHR320)に接続した光ファイバ端面に入射することで SH 波を観測した。

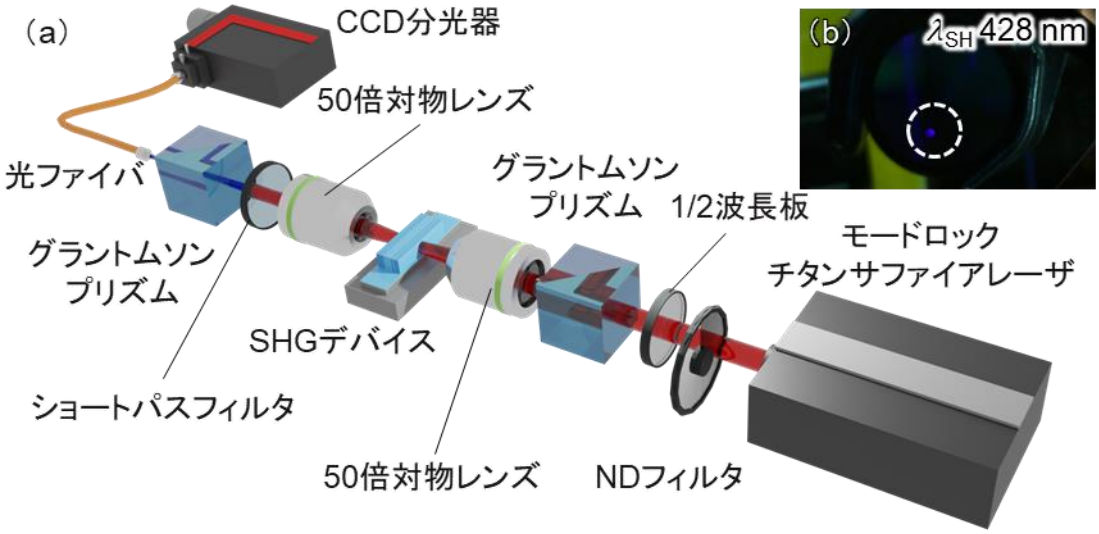


図 3.20　SHG 実証実験:(a)セットアップ、(b)SH 光のデジタルカメラ観察写真

3.5.2 SHG 特性

基本波の中心波長を 856 nm とすると、図 3.20(b)に示すようにデバイスから発生した青色 SH 光が目視で観測された。次に、SH 波強度の基本波パワー依存性を測定した。図 3.21 に示すように、SH 波強度が基本波パワーの 2 乗に比例することを確認した。ここから、この現象は 2 次の非線形光学過程であることがわかる。基本波の平均パワーが 0.4 W を超える領域では、SH 波強度が理論直線から外れている。これは、自己位相変調効果に伴う基本波共振波長のシフトによって説明することができる。

次に、デバイスを異常光基本波で励起した際に発生する SH 波の偏光方向を調べた。図 3.22 に示す通り、異常光基本波によって発生する SH 波は異常光であることを確認した。ここから、この現象は GaN の最大の非線形光学係数 d_{33} を介した SHG 過程であることがわかる。常光 SH 波が僅かに観測された理由は、グラントムソンプリズムの回転角が GaN の *c* 軸に対して僅かにずれており、常光および異常光基本波による d_{15} を介した SHG が生じていたことが考えられる。

最後に、基本波のピーク強度の 2 乗で規格化した SH 波強度の基本波中心波長依存性を調べた。基本波は異常光としている。測定結果を図 3.23 に示す。基本波の中心波長を変化させると、SH 波の強度は大きく変化した。規格化 SH 強度は、共振波長 856 nm を中心とする鋭い単一ピークを有することから、共鳴増強によるη_{SH}の増大が確認された。スペクトルの FWHM は約 2 nm であり、理論値の 0.005 nm よりも広い。こ

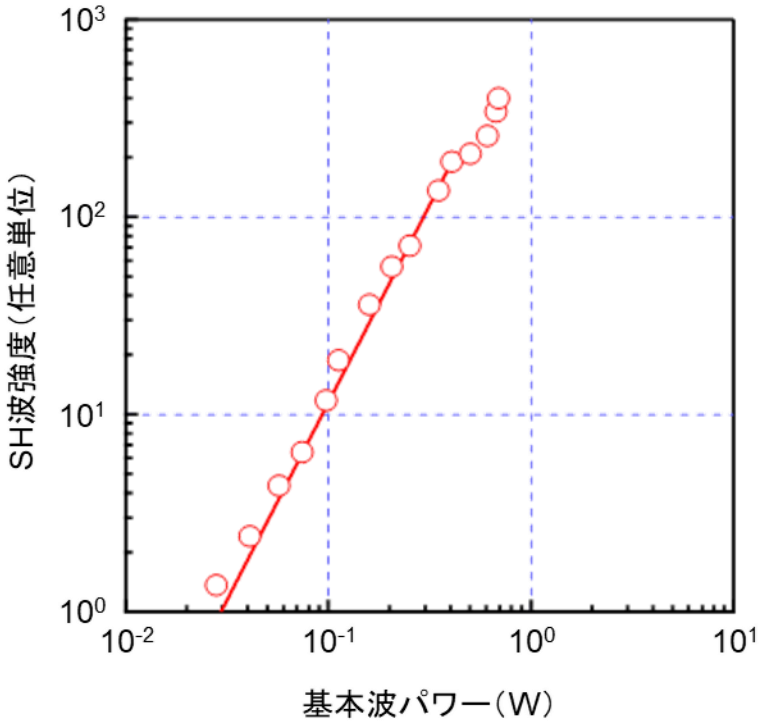


図 3.21 SH 波強度の基本波パワー依存性

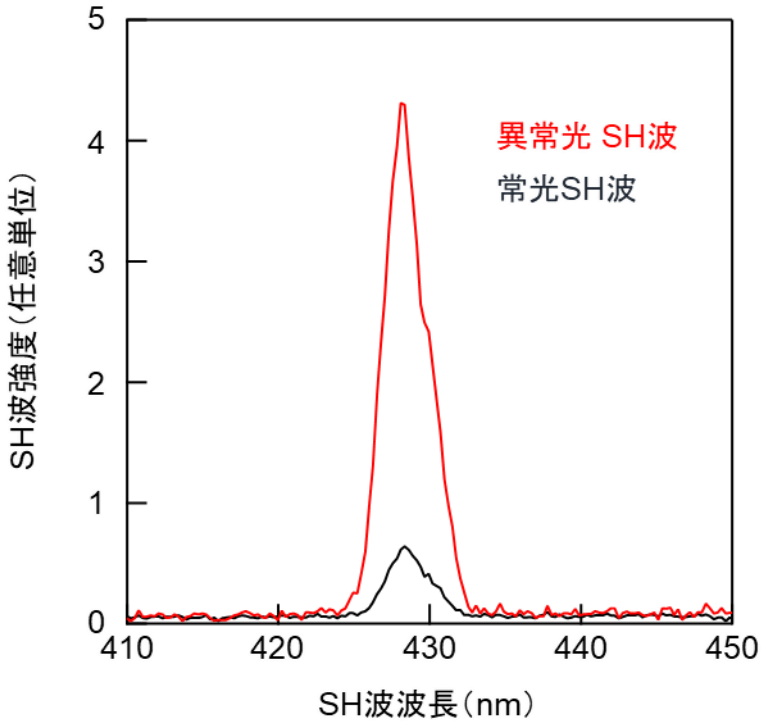


図 3.22　異常光基本波励起時の異常光および常光 SH 波のスペクトル

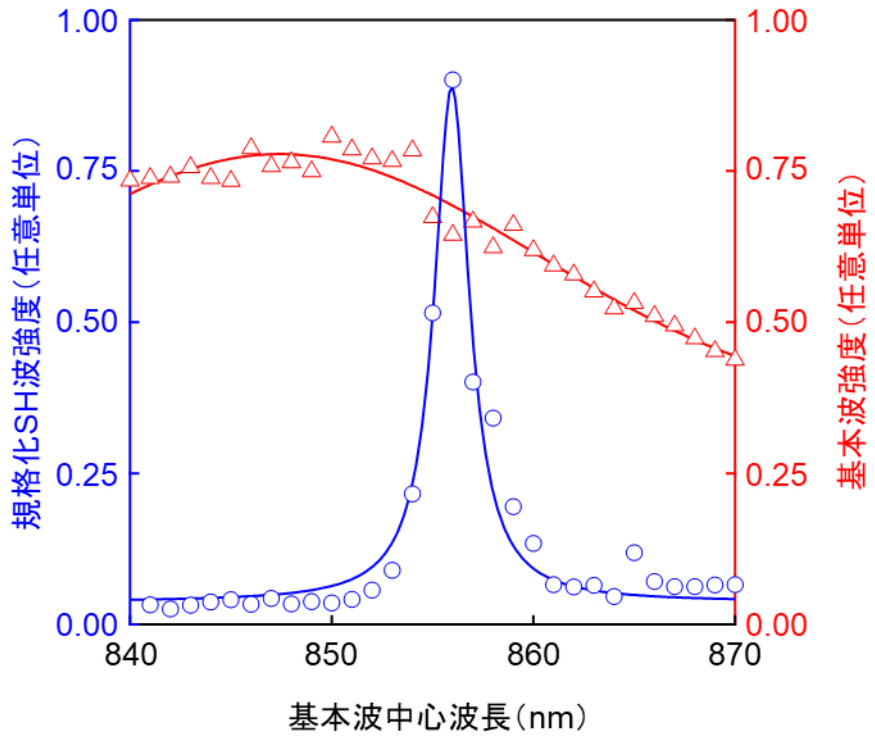


図 3.23　規格化 SH 波強度と励起に用いた基本波強度の基本波中心波長依存性

れは、励起光源にフェムト秒パルスレーザを使用したことが原因であると考えられる。詳細は第 5 章で述べる。設計基本波波長である 850 nm と実測共振波長である 856 nm が一致しない理由は、デバイスの作製誤差であると考えられる。図 3.8 から、デバイスを構成する全 GaN 領域が 12 nm 程度設計値からずれると、基本波共振波長は 856 nm になることがわかる。数 nm 程度の基本波共振波長のずれは、デバイスの温度調節によって補正可能であることは 3.3 節で述べた通りである。以上より、GaN 微小共振器型 SHG デバイスの動作原理実証に成功した。

3.6 まとめ

本章では、*c* 面 GaN を用いた微小共振器型 SHG デバイスによる波長 428 nm の青色 SHG を実証した。SHG 実証実験は基本波の共振波長を速やかに見つけるためにパルス励起で行った。パルスレーザを用いて発見した基本波共振波長を手掛かりに、励起光源に CW レーザを用いた SHG 実証実験を行うことは今後の課題である。本章で得られた知見を以下にまとめる。

・*c* 面 GaN を用いた微小共振器型 SHG デバイスを用いることで、小型（微小共振器構造全長：10.6 μm）かつ高効率（η_{SH}：52％/W、基本波波長許容：0.005 nm）な青色 SHG が実現可能であることを理論的に明らかにした。ここで、基本波のスポット径は 3.3 μm とした。デバイス温度を 100℃上昇させることで、40％/W 以上のη_{SH}を維持しながら、基本波の共振波長を約 2 nm 長波長側にシフトできることがわかった。作製誤差により GaN 領域が設計値より±5 nm ずれた場合でも、基本波の波長を約 5 nm の幅で調整することで 20％/W 以上のη_{SH}が期待できることがわかった。

・ICP-RIE 装置を用いたドライエッチングおよび KOH 水溶液を用いた異方性ウェットエッチングによって、垂直かつ平坦な GaN 側壁を有する微小共振器構造の作製に成功した。また、デバイスの各領域の長さは、概ね設計値通りであった。ICP-RIE 装置を用いたドライエッチングによって共振器構造を破壊することなく、その直下に Si 台座構造を作製することに成功した。

・デバイスを中心波長 856 nm のパルスレーザで励起することで、中心波長 428 nm の青色 SHG に成功した。SH 波強度は基本波パワーの 2 乗に比例することを確認した。SH 波の偏光特性から、d_{33} を介した SHG が達成されていることを確認した。基本波のピーク強度の 2 乗で規格化した SH 波強度が、基本波共振波長周辺で単一ピークを持つことからη_{SH}の共鳴増強を確認した。

参考文献

1) T. Suhara and M. Fujimura, “Waveguide Nonlinear-Optic Devices” (Springer, Berlin, 2003).
2) T. Hikosaka, H. Yoshida, N. Sugiyama, and S. Nunoue, Phys. Stat. Sol. C **11**, 617 (2014).
3) M. Abe, H. Sato, I. Shoji, J. Suda, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, Y. Mori, and T. Kondo, J. Opt. Soc. Am. B **27**, 10 (2010).
4) N. A. Sanford, L. H. Robins, A. V. Davydov, A. Shapiro, D. V. Tsvetkov, A. V. Dmitriev, S. Keller, U. K. Mishra, and S. P. DenBaars, J. Appl. Phys. **94**, 2980 (2003).
5) 栖原敏明,「光波工学」（コロナ社，東京, 1998）.
6) C. Xiong, W. Pernice, K. K. Ryu, C. Schuck, K. Y. Fong, T. Palacios, and H. X. Tang, Opt. Express **19**, 10462 (2011).
7) N. Watanabe, T. Kimoto, and J. Suda, J. Appl. Phys. **104**, 10 (2008).
8) M. Itoh, T. Kinoshita, C. Koike, M. Takeuchi, K. Kawasaki, and Y. Aoyagi, Jpn. J. Appl. Phys. **45**, 3988 (2006).

第 4 章　連続波励起 SrB_4O_7 深紫外光発生デバイス

4.1　はじめに

第 3 章では、*c* 面 GaN を用いた微小共振器型第二高調波発生（SHG）デバイスによる波長 428 nm の青色 SHG の実証について記した。本章では、この結果を踏まえて次なるステップである短波長化の試みとして、波長変換結晶に SrB_4O_7（SBO）を採用したモノリシック垂直微小共振器型 SHG デバイスによる波長 234 nm の深紫外（DUV）SHG の実証を行った。本章でも、連続波（CW）励起を前提としてデバイスの設計および作製を行い、SHG 実証実験は基本波の共振波長を速やかに見つけるためにパルス励起で行った。波長 230 nm 台の DUV SHG を実施する意義は以下に示す通りである。

2020 年 1 月 30 日、世界保健機関（World Health Organization：WHO）は新型コロナウイルス感染症（COVID-19）に対して「国際的に懸念される公衆衛生上の緊急事態（Public Health Emergency of International Concern：PHEIC）」を宣言した。この未知のウイルスの世界的流行により、ウイルスや細菌の核酸複製機能を抑制する DUV 光を用いたウイルス不活性化、消毒や殺菌に大きな注目が集まった。一般に、波長 260 nm 近傍の DUV 光が最もウイルス不活性化の効率が高いといわれている [1-6]。このような用途には、波長 254 nm の低圧水銀ランプが使用されてきたが、高効率、長寿命、

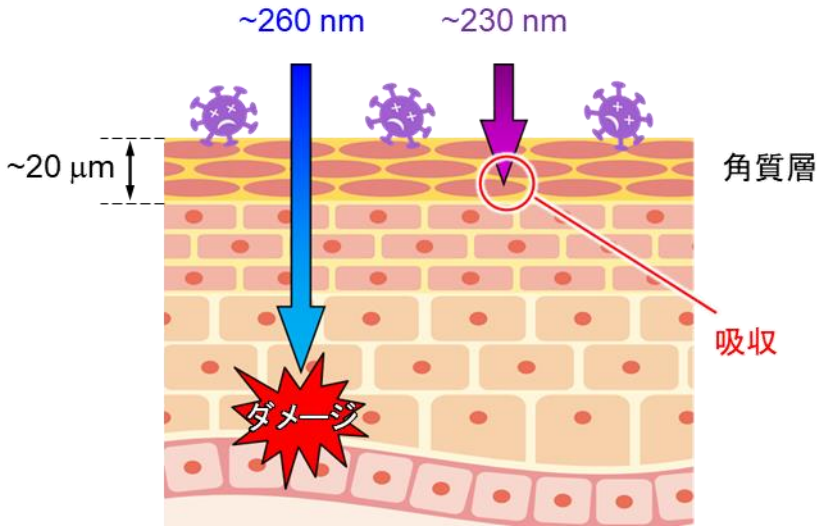


図 4.1　有人空間における DUV 光を用いたウイルス不活性化の概念図

低環境負荷である波長 260 nm 近傍の AlGaN 発光ダイオード（Light Emitting Diode: LED）に置き換わられつつある [7-9] しかしながら、図 4.1 に示すように、この波長域の DUV 光は人体細胞に対しても有害であるため、有人空間での使用には適さない。

一方で、波長 230nm 近傍の DUV 光は、波長 260 nm 近傍の DUV 光に匹敵する高い殺菌、消毒効率を有しながら、人間の皮膚表面を覆う核酸を含まない角質層によって吸収されるため、有人空間での使用が可能である [10-12]。この波長域において、波長 222 nm のエキシマランプが既に実用化されているが、大型、高コスト、低寿命、動作不安定といった問題を有している [13]。AlGaN の最短発光波長は 210nm であり [14]、AlGaN LED はエキシマランプを置き換える可能性を秘めている。しかし、ワイドギャップ材料の絶縁性により、高い電力変換効率を維持しながら発光波長を短くすることは困難である [15,16]。AlGaN ファブリペロー・レーザに関しても、LED と同様の理由で、最短の発振波長はパルス動作での 271.8 nm および CW 動作での 274.8 nm に制限されている [17,18]。これらの問題を解決する可能性のある DUV 光源として、本章では波長 230 nm 近傍で動作する SBO モノリシック垂直微小共振器型 SHG デバイスを提案する。本デバイスは、基本波に既に実用化されているハイパワー、高効率な InGaN レーザを使用可能であり、トータルの電力変換効率が既存の光源を大きく上回る可能性を有している。

4.2 構造

SBO 垂直微小共振器型 SHG デバイスの構造を図 4.2 に示す。本デバイスは、波長 460 nm の連続波（CW）基本波から波長 230 nm の SH 波を発生させることを目的として設計、作製される。モノリシック構造であることから、外乱に対して堅牢である。このデバイスは、バルク SBO 結晶を加工して作製されるため、入射基本波の偏光方向に対して結晶軸の向きを自由に選択することができる。すなわち、第 3 章で述べた *c* 面 GaN を用いた SHG デバイスのように、結晶軸の方向でデバイスの構造が制限されることがない。よって、SBO の *c* 軸がデバイス面内に存在する垂直共振器構造を作製可能である。垂直共振器構造には様々な利点がある。例えば、異常光（電界が SBO の *c* 軸と平行）の基本波をデバイスに入射することで、SBO の最大の非線形光学係数である d_{33} を介した SHG を実現可能である。また、基本波のパワー密度を一定に保った状態でスポット径を大きくすることが可能であり、ハイパワー動作が期待できる。これは殺菌消毒用光源として、極めて重要な特性である。また、入射光の細かな位置調整が不要である点も大きなメリットである。将来的には、垂直共振器型面発光レーザー（VCSEL）やフォトニック結晶レーザ（PCSEL）と集積することで、外部励起光源を必要としない超小型、高効率な DUV 光源の実現の可能性がある。

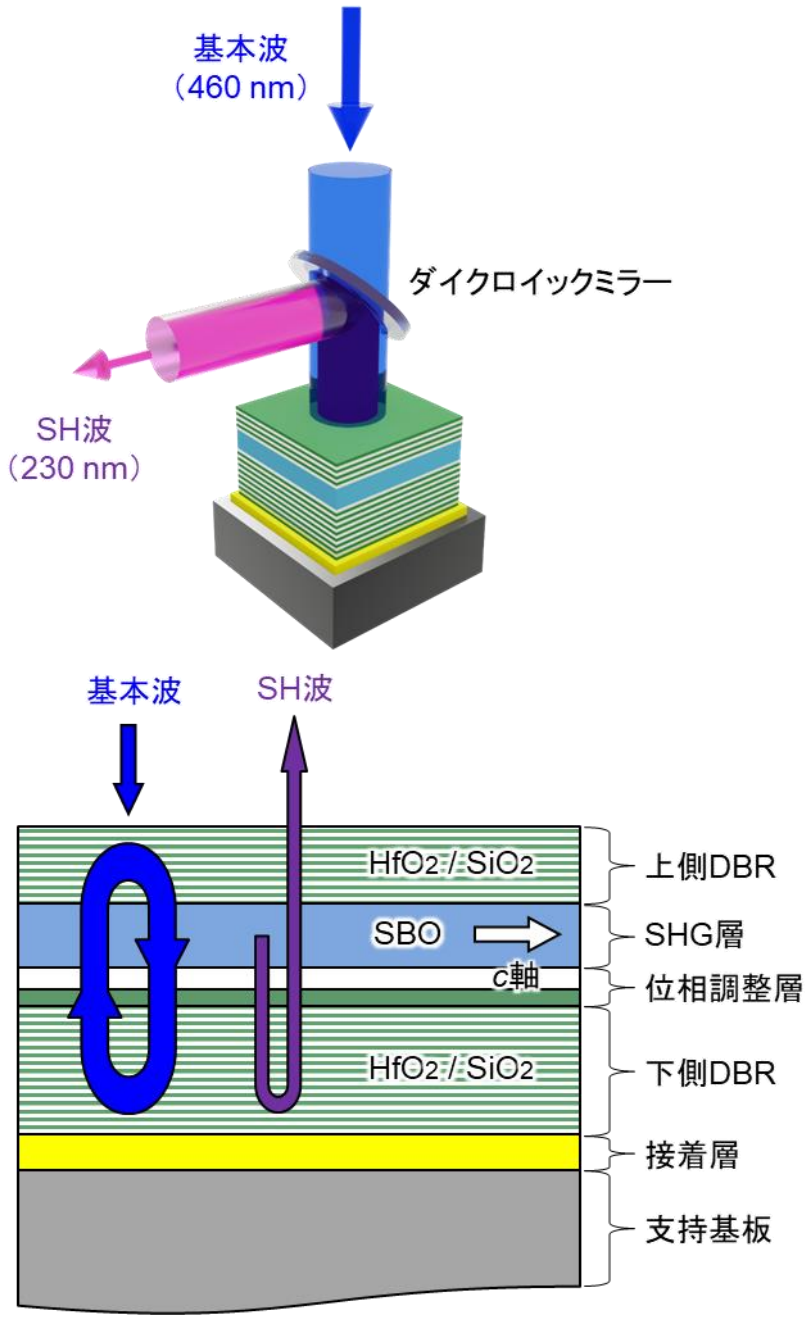


図 4.2　SBO 垂直微小共振器型 SHG デバイスの概略図

微小共振器型 SHG デバイスの構造には透過型と反射型が存在することは第 2 章に述べた通りである。本デバイスには作製難度の観点から反射型を採用した。詳細は 4.4 節に譲るが、このデバイスの作製には厚さ 6 μm 程度の微小共振器構造を支持基板に貼り付ける必要がある。透過型デバイスの場合、接着層に要求される条件として、その層を通過する光に対して透明であること、損傷しないことが挙げられる。本章では、SHG 実証実験に基本波の共振波長を速やかに見つけるためにパルスレーザを用い

る。すなわち、透過型デバイスを実現するには、DUV 光を透過する、または高いピークパワーを有する基本波パルスレーザに耐性がある接着層を用いる必要がある。表面活性化接合技術や親水化接合技術を用いれば上記の条件を満たす接着層は実現可能であるが、それらの作製難度は高い。一方で、反射型デバイスの場合、作製が容易なはんだ等の不透明な接着層を用いることができる。このような観点から、デバイス構造に作製が容易な反射型を採用した。

図 4.2 に示すように、このデバイスは長さを式(1.32)に示すコヒーレンス長[19]とした *b* 面 SBO SHG 層、HfO_2/SiO_2 位相調整層、および 2 つの HfO_2/SiO_2 分布ブラッグ反射鏡(DBR)から構成される。デバイス上部から垂直入射した基本波は、基本波に対して極めて高い反射率を有する上下の DBR によって、SHG 層内で顕著に増強される。SHG 層と下側 DBR の間に挿入した位相調整層によって、後進 SH 波と位相が揃うように前進 SH 波を反射させ、周期的な極性の反転構造を用いずに効率良く SHG を達成する。上下 DBR の SH 波反射率をそれぞれ 0、1 に近づけることで、デバイス上側に選択的に取り出された SH 波は, ダイクロイックミラーを通して基本波と分離される。上下の DBR の材料のペアとして、基本波および SH 波に対して透明かつ大きな屈折率差を有する HfO_2/SiO_2 を採用した。

4.3 設計

デバイスの設計に先立って、HfO_2、SiO_2 の屈折率の波長分散を測定した。SBO に関しては、式(2.7)に示した通りである[20]。HfO_2 および SiO_2 の屈折率の波長分散は、スパッタリング装置を用いてサファイア基板上に成膜したそれぞれの薄膜に対して、分光エリプソメトリー装置(J.A. Woollam:M-2000U)を用いることで得た。Cauchy の式を用いてフィッティングした HfO_2、SiO_2 の屈折率の波長分散式を以下に示す。ここでλは波長(μm)である。

$$n_{\mathrm{HfO_2}} = 1.936 + \frac{0.01235}{\lambda^2} + \frac{0.00035364}{\lambda^4} \tag{4.1}$$

$$n_{\mathrm{SiO_2}} = 1.436 + \frac{0.0486}{\lambda^2} + \frac{(-0.000078742)}{\lambda^4} \tag{4.2}$$

測定に用いた分光エリプソメトリー装置の対応波長は 245～1000 nm であり、設計 SH 波波長である 230 nm 近傍での屈折率は上記の波長域から見積もった外挿値であることに注意されたい。同様の理由で、各材料の SH 波長領域での消衰係数の測定はできていない。

第 2 章で示した設計手法の通り、SBO 垂直微小共振器型 SHG デバイスの設計を行った。ここでは、基本波に波長 460 nm の CW レーザを想定している。SBO の最大

の非線形光学係数 d_{33}(=3.5 pm/V)[21]を使用するため、基本波は異常光としている。まず、下側 DBR の構造を決定した。反射型構造を有する本デバイスの場合、下側 DBR の基本波および SH 波に対する反射率は共に 1 が最適である。下側 DBR として、ペア数 19、SiO_2 厚さ:38.2 nm、HfO_2 厚さ:99.0 nm の構造を採用した。このとき、基本波および SH 波に対する反射率は共に 0.9999 と計算された。次に上側 DBR について考える。基本波に対して高い反射率を、SH 波に対して低い反射率を有する DBR を実現する SiO_2 および HfO_2 の厚さを探索した。結果として、例えば SiO_2 厚さ:88.5 nm、HfO_2 厚さ:51.0 nm とすると上記の条件を満たすことがわかった。そこで、上側 DBR の SiO_2 および HfO_2 の厚さを上記の値に固定し、上側 DBR の各ペア数に対して、位相調整層を構成する SiO_2 および HfO_2 の厚さを独立に変化させながら規格化波長変換効率 η_{SH}(%/W)を最大化する構造を探索した。η_{SH} と基本波波長許容幅の上側 DBR ペア数依存性を図 4.3 に示す。ここでは、基本波のスポット径として 15 μm を想定している。図 4.3 から、η_{SH} と基本波波長許容幅はトレードオフの関係であることがわかる。デバイスの作製難度および SHG 実証実験で使用する分光器の分解能 0.01 nm を考慮して、上側 DBR のペア数に 11 を採用した。このとき、η_{SH} および基本波波長許容幅は 2.5%/W と 0.007 nm と見積もられた。基本波波長許容幅の狭さは共振器特性に由来する。設計結果を表 4.1 にまとめる。微小共振器構造の全長は約 5.9 μm であり、上側 DBR の基本波および SH 波に対する反射率はそれぞれ 0.9976 と 0.083 であった。

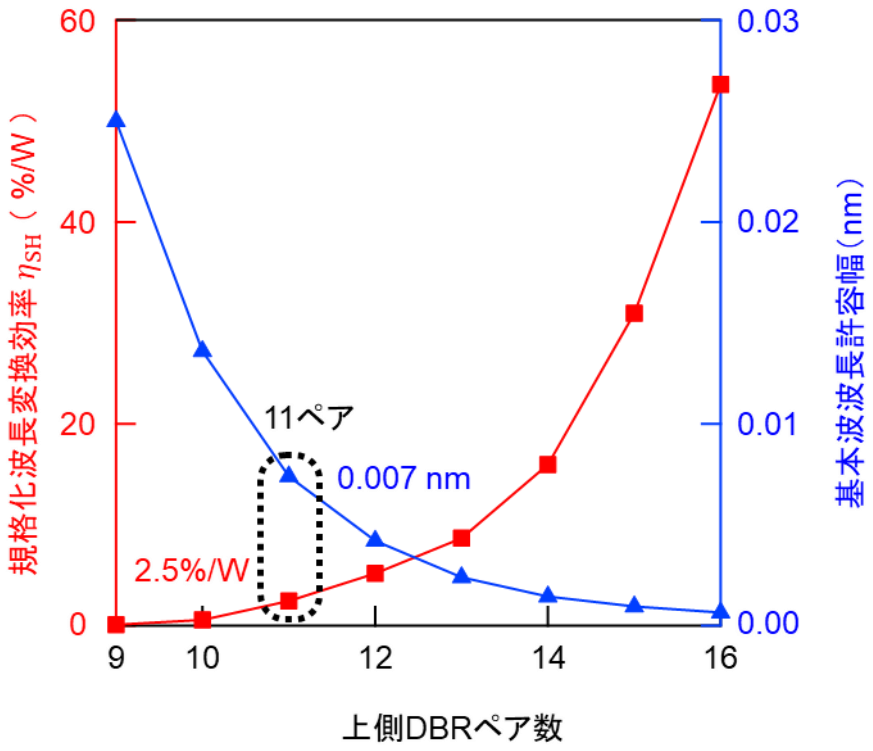


図 4.3　規格化波長変換効率 η_{SH} と基本波波長許容幅の上側 DBR ペア数依存性

表 4.1 デバイスの設計結果

上側 DBR			SHG 層	位相調整層		下側 DBR		
ペア数	HfO_2 (nm)	SiO_2 (nm)	SBO (nm)	HfO_2 (nm)	SiO_2 (nm)	ペア数	HfO_2 (nm)	SiO_2 (nm)
11	51.0	88.5	1551.1	49.0	121.0	19	38.2	99.0

次に、η_{SH} と基本波共振波長の基本波入射角依存性を計算した。図 4.4 に計算結果を示す。ここから、励起基本波波長と垂直入射時のデバイスの基本波共振波長が 2 nm 程度ずれた場合でも、基本波の入射角を約 9° 変化させることで、1.0%/W 以上の η_{SH} でデバイスが動作可能であることがわかる。これは、文献 22 で提案されている基本波および SH 波の両方が共振する二重共振器型のデバイスと異なり、SH 波をデバイス内部に閉じ込めない本デバイスの大きな利点の 1 つである。基本波の入射角調整によって、デバイスの温度上昇に伴う基本波共振波長のレッドシフトを補償することも可能である。

最後に、η_{SH} と基本波共振波長の SHG 層の設計値からのずれΔd依存性を計算した。図 4.5 に計算結果を示す。上下の DBR は基本波波長近傍に広い反射帯域を有しているため、高いη_{SH}を実現する基本波共振波長が周期的に存在している。SHG 層

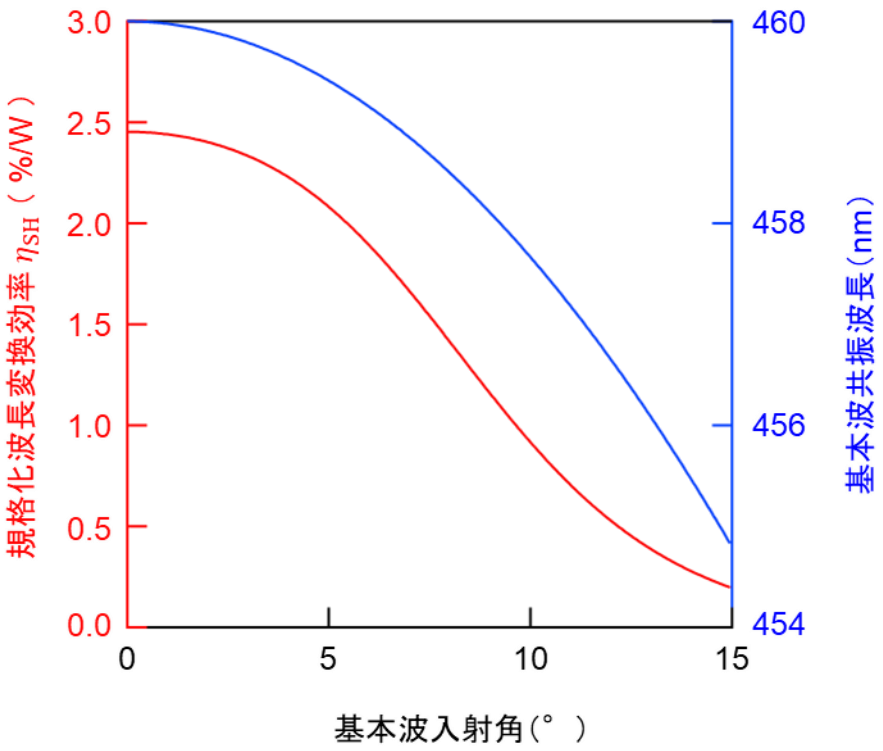


図 4.4 規格化波長変換効率η_{SH}と基本波共振波長の基本波入射角依存性

の厚さが設計値から±15 nm ずれた場合でも基本波波長を約 7 nm 変化させることで 1.0%/W 以上の η_{SH} でデバイスの動作が可能である。また、上述した基本波の入射角調整と組み合わせることで幅広い領域でデバイスの安定動作が期待できる。図 4.5 から、周期的に η_{SH} が 0 付近まで落ち込んでいる点を確認することができる。これは、位相調整層が機能せず、発生した SH 波同士が打ち消しあう点に対応する。基本波共振波長の不連続な点は、η_{SH} を最大化する縦モードの次数が切り替わる点に対応する。

以上のように、SBO 微小共振器型 SHG デバイスによる超小型・高効率かつ安定動作可能な DUV レーザ光源が実現可能であること理論的に明らかにした。

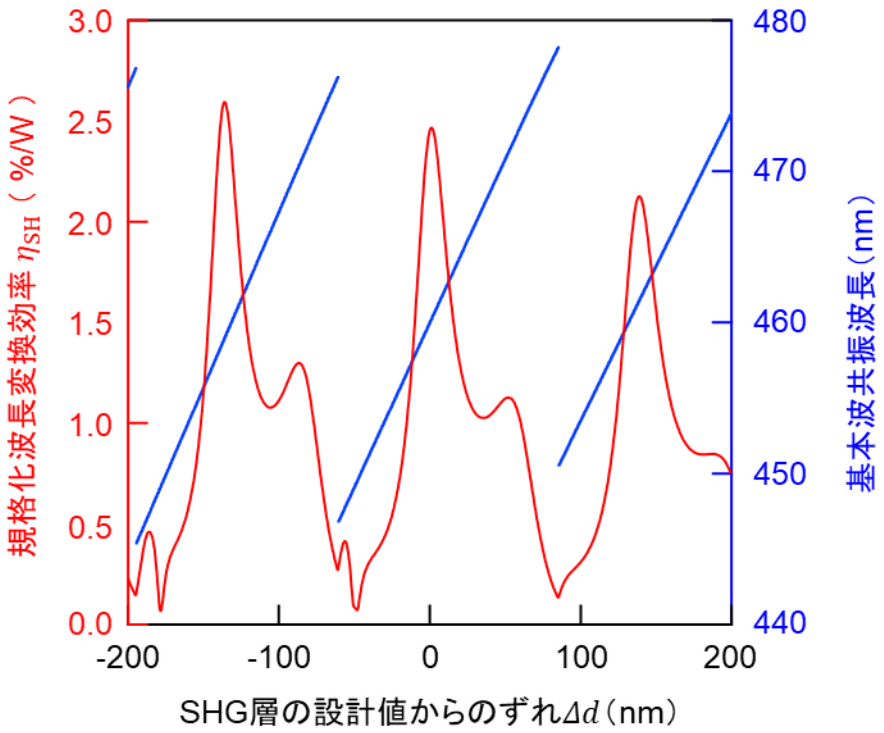


図 4.5　規格化波長変換効率 η_{SH} と基本波共振波長の SHG 層の設計値からのずれ Δd 依存性

4.4 作製

4.4.1 作製プロセスの概要

SBO を用いた垂直微小共振器型 SHG デバイスの作製プロセスの概要を説明する。図 4.6 に、作製プロセスの概略図を示す。(a) Top Seeded Solution Growth (TSSG) 法により育成した *b* 面 SBO[23]から、ダイシング装置を用いて小片を切り出した。(b) SBO の+*b* 面をダイヤモンドスラリーにより鏡面研磨した。(c) 研磨した SBO の+*b* 面に、スパッタリング装置を用いて HfO_2/SiO_2 下側 DBR を成膜した。(d) 下側 DBR と支持基板をエポキシ樹脂で接着した。支持基板にはサファイア基板を用いた。(e) ダイヤモンドスラリーを用いて SBO の−*b* 面を厚さ数μm 程度まで鏡面を維持しつつ薄膜化した。(f) 研磨した SBO の−*b* 面に、スパッタリング装置を用いて HfO_2/SiO_2 上側 DBR を成膜した。以上のプロセスでデバイスを完成した。次に、これらのプロセスの詳細を述べる。

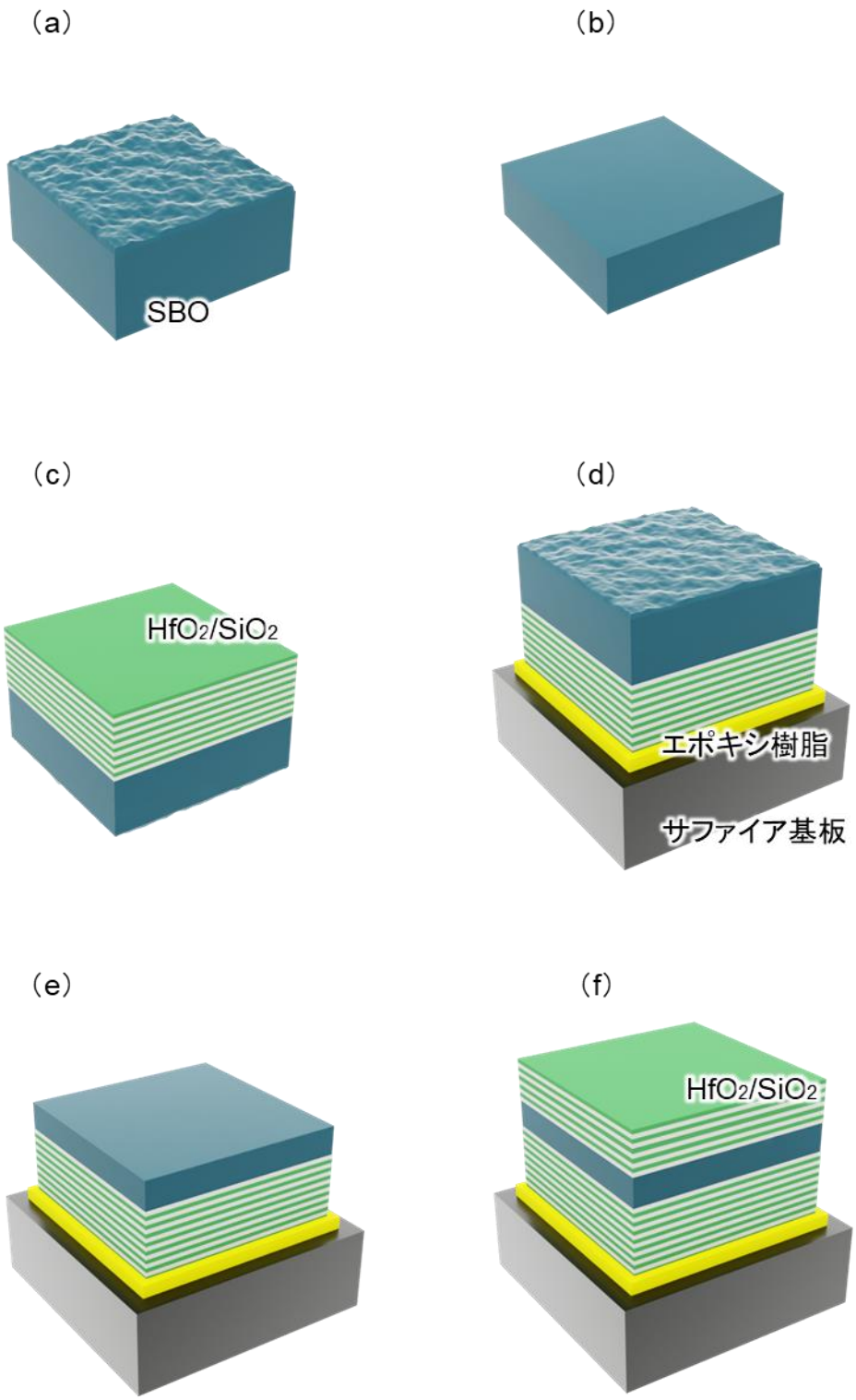


図 4.6　SBO 垂直微小共振器型 SHG デバイスの作製プロセス

4.4.2 SBO 研磨（＋*b* 面）

まず、ダイシング装置を用いて TSSG 法で育成した 53×34 mm^2 の SBO から、10×5 mm^2 の小片を切り出した。このとき、SBO の *c* 軸がサンプルの長辺と平行になるようにした。

次に、SBO の+*b* 面を研磨装置（ムサシノ電子：MA-200D、MA-150）とダイヤモンドスラリーを用いて鏡面研磨を行った。$CsLiB_6O_{10}$（CLBO）や β-BaB_2O_4（BBO）とは異なり SBO には潮解性がないので、水ベースの研磨が可能であることは大きな強みである。ダイヤモンドスラリーの粒径を 15 μm、3 μm、0.5 μm、0.1 μm と細かくしていくことで、平坦な研磨面を形成することを試みた。研磨条件は、回転数：150 rpm（スラリー粒径：15 μm）、70 rpm（スラリー粒径：3 μm、0.5 μm、0.1 μm）、重り：1.6 kg である。研磨後、サンプルをアセトンを用いて 15 分間超音波洗浄した後、エタノールおよび超純粋でリンスした。研磨、洗浄後の SBO の+*b* 面の 100 μm 角における原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscope：AFM）（SII ナノテクノロジー：S-image）像を図 4.7 に示す。研磨面の二乗平均平方根（root mean square：rms）粗さは 0.21 nm と測定された。ダイヤモンドスラリーを用いて極めて高い表面平坦性を有する SBO の+*b* 面を形成することに成功した。

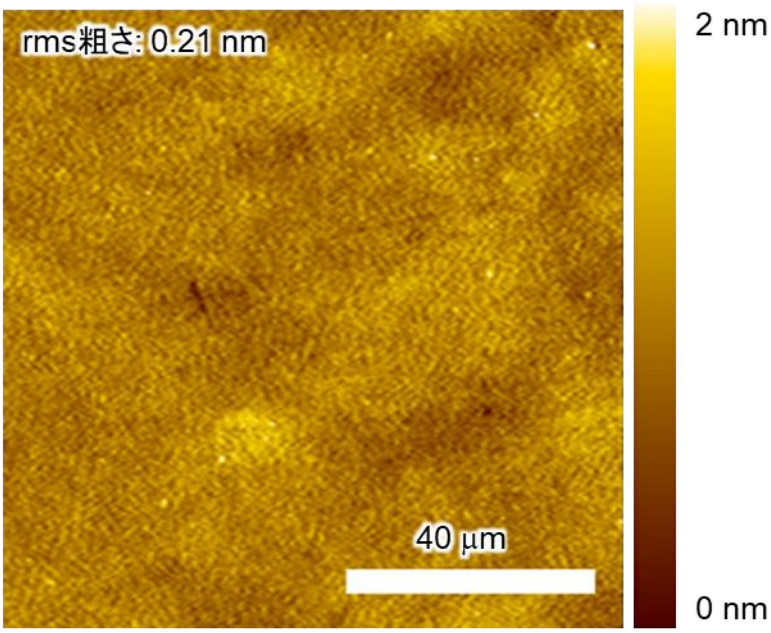


図 4.7 SBO +*b* 面の AFM 像

4.4.3 位相調整層および下側 DBR

スパッタリング装置（芝浦メカトロニクス：CFS-4EP-LL）を用いて、HfO_2/SiO_2 位相調整層および下側 DBR の作製を行った。スパッタリング条件を表 4.2 に示す。デバイス作製と同時に合成石英基板上に成膜した DBR の透過率スペクトルを図 4.8 に示す。透過率スペクトルは、分光光度計（日本分光: V-650）を用いて測定した。このとき、合成石英基板単体の透過スペクトルで測定値を校正した。図 4.8 の赤線から、設計通りに基本波波長および SH 波波長近傍に反射帯域が形成されていることが確認できる。基本波波長および SH 波波長近傍の透過率はどちらも 0.001 以下であった。

表 4.2　SiO_2 および HfO_2 のスパッタリング条件

ターゲット	SiO_2	HfO_2
背圧（Pa）	1.7×10^{-4}	1.7×10^{-4}
圧力（Pa）	5.5×10^{-1}	7.1×10^{-1}
RF 電力（W）	400	350
ガス総流量（sccm）	15	20
Ar ガス流量（sccm）	15	19
O_2 ガス流量（sccm）	0	1
成膜レート（nm/s）	0.134	0.028

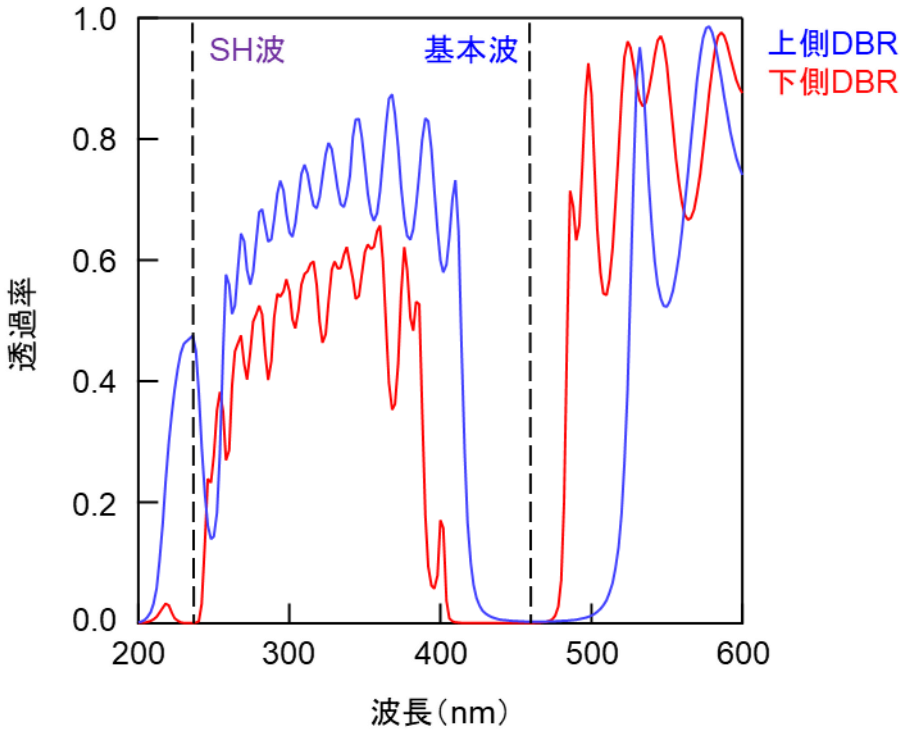


図 4.8 上下 DBR の透過率スペクトル

4.4.4 SBO 研磨(−*b* 面)

まず、エポキシ樹脂(Epoxy Technology:EPO-TEK 301)を用いてサンプルを支持基板に接着した。支持基板には厚さが約 430 μm のサファイア基板を用いた。サンプルとサファイア基板をエポキシ樹脂を介して向かい合わせ、45 分間デシケータ内で真空脱泡を行った。その後、サンプルを 65℃のオーブンの中で一晩加熱静置することにより接着を完了した。デシケータ内での脱泡が不十分であると、薄膜化の際にサンプルが破損する場合があるので注意が必要である。

次に、支持基板に接着した SBO の−*b* 面をダイヤモンドスラリーを用いて鏡面を維持しつつ薄膜化した。まず、15 μm 径のダイヤモンドスラリーを用いて、デバイス高さが 140 μm 程度となるまで薄膜化した。ここでのデバイス高さとは、支持サファイア基板の表面を基準としたサンプルの高さであり、エポキシ接着層の厚さを含むことに注意されたい。次に、3 μm 径のダイヤモンドスラリーを用いてデバイス高さが 20 μm 程度になるまで薄膜化した。エポキシ接着層の厚さが 10 μm 程度であること、下側 DBR の厚さが 3 μm 程度であることを考慮すると、この段階で SBO の厚さは数μm 程度であることが予想できる。エポキシ接着層の厚さが 10 μm 程度であることは、試作サンプルの断面を電子顕微鏡(SEM)を用いて観察することで確認した。次に、研磨面の平坦性向上

のため、0.5 μm 径および 0.1 μm 径のダイヤモンドスラリーを用いて仕上げ研磨を行った。研磨後、サンプルを超純水を用いて 15 分間超音波洗した。研磨、洗浄後の SBO の−*b* 面の 100 μm 角における AFM 像を図 4.9 に示す。研磨面の rms 粗さは 0.27 nm と測定された。ダイヤモンドスラリーを用いて SBO の薄膜化および極めて高い表面平坦性を有する SBO の−*b* 面を形成することに成功した。

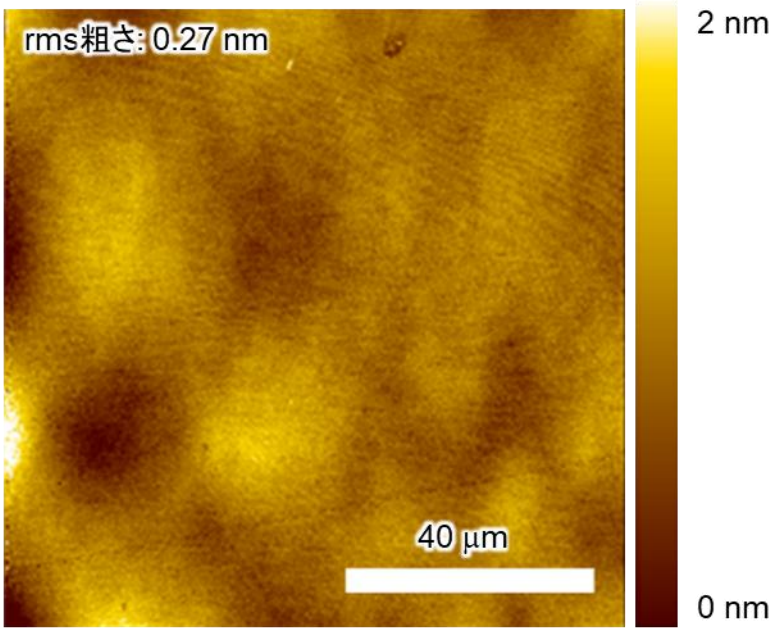


図 4.9　SBO −*b* 面の AFM 像

4.4.5　上側 DBR

スパッタリング装置を用いて、HfO_2/SiO_2 上側 DBR の作製を行った。スパッタリング条件は表 4.2 に示した通りである。デバイス作製と同時に合成石英基板上に成膜した DBR の透過率スペクトルを図 4.8 に示す。透過率スペクトルは、分光光度計（日本分光: V-650）を用いて測定した。このとき、合成石英基板単体の透過スペクトルで測定値を校正した。図 4.8 の青線から、設計通りに基本波波長近傍に透過率が 0.003 以下の反射帯域が形成されていることが確認できる。一方、SH 波の透過率は 0.461 であり理論値の 0.917 と比較して小さな値となった。これは、DBR の膜厚不均一および散乱が原因であると考えられる。下側 DBR の SH 透過率が 0.001 以下であることから、SHG 層内部で発生した SH 波は選択的にデバイス上側に出射される。

極めて平坦な SBO 表面、設計値通りの反射帯域を有する DBR から構成される SBO 垂直微小共振構造の作製に成功した。

4.5 評価

4.5.1 光学系

SHG 測定を試みた。光学測定のセットアップを図 4.10 に示す。デバイスの基本波共振波長を速やかに求めるために、励起光源にピコ秒チタンサファイア再生増幅器（Spectra Physics：Spitfire Pro）と光パラメトリック発振器（Optical Parametric Oscillation：OPO）システム（Light Conversion：TOPAS）を用いた。波長可変幅は 460～480 nm である。レーザパルスのスペクトル半値全幅（FWHM）は 0.6 nm、繰り返し周波数は 1 kHz である。基本波の偏光は、グラントムソンプリズム（Thorlabs：GLB10）と 1/2 波長板（Thorlabs：AHWP05M-600）により制御した。基本波パワーは 1/2 波長板と減光（ND）フィルタで調整した。基本波は、波長が約 220～260 nm の DUV 光を選択的に反射するダイクロイックミラーを通して、作動距離 19 mm の対物レンズ（Nikon：TU PLAN EPI 20X）によってデバイスに集光される。スパッタリング装置を用いて作製したダイクロイックミラーの 45°入射時の透過率スペクトルを図 4.11 に示す。ダイクロイックミラーは、合成石英基板上に HfO_2/SiO_2 多層膜を堆積することで作製した。図 4.11 から、デバイスから発生した SH 波は、ダイクロイックミラーによって斜め 45°方向に反射され、基本波と分離されることがわかる。波長 460 nm の基本波および波長 230 nm の SH 波の透過率は、0.870 と 0.003 であった。ダイクロイックミラーで反射した後の SH 波から、222～262nm の透過率が 0.1 以上、400～500nm の光学濃度が 3.5 以上のバンドパスフィル

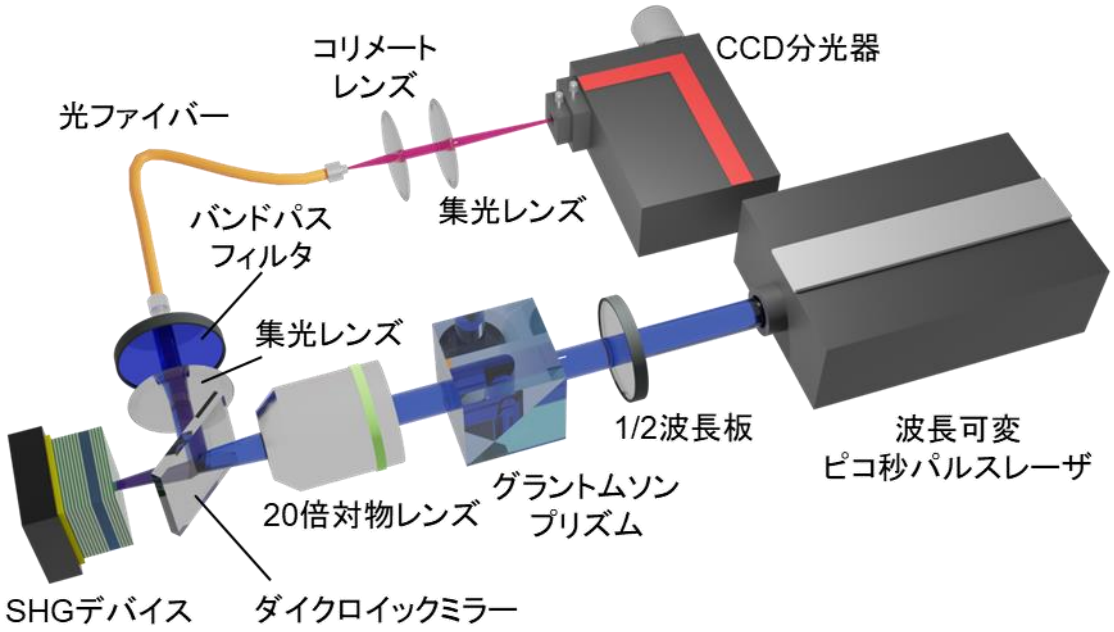


図 4.10 SHG 実証実験のセットアップ

タ（朝日分光：LX0248 HQBP248-UV）によって基本波成分を除去した。基本波成分を除去した後の SH 波を、集光レンズ（シグマ光機：SLSQ-15-20P）を介して光ファイバ（Thorlabs：M114L01）端面に入射した。光ファイバから出射した SH 波を、コリメートレンズ（シグマ光機：SLSQ-25-60P）、集光レンズ（シグマ光機：SLSQ-25-80P）を通して、CCD 分光器（Princeton Instruments：SP2500 with Princeton Instruments：PIXIS）に入射した。分光器の波長分解能は 0.01 nm であった。ここで、基本波と SH 波のスペクトルは、同じ光路を用いて分光器のグレーティングの中心波長を切り替えるだけで観察できる。

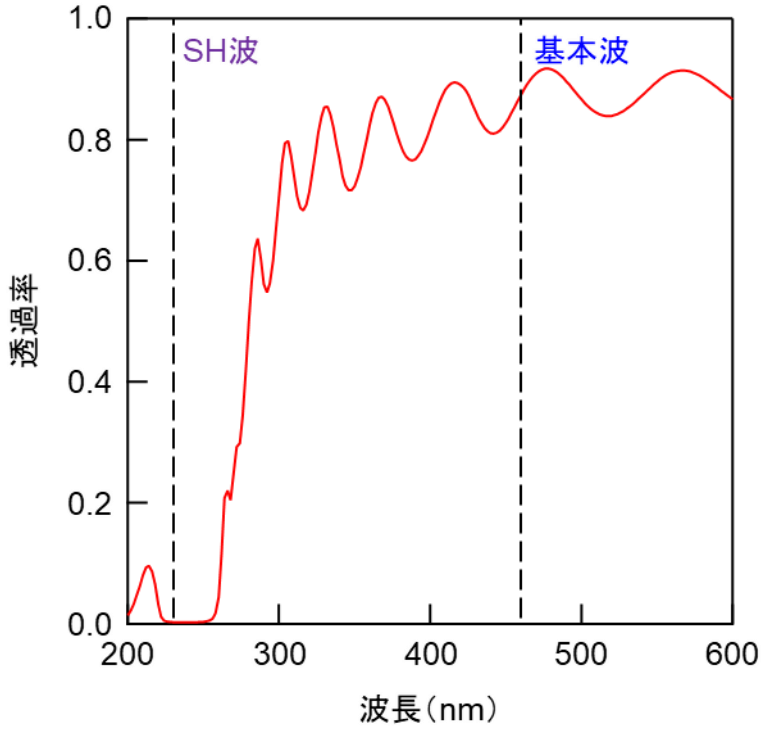


図 4.11　ダイクロイックミラーの 45°　入射時の透過率スペクトル

4.5.2　SHG 特性

基本波の中心波長を 467.7 nm にして、デバイスに入射した後の基本波のスペクトルを分光器を用いて観測した。このとき、基本波は異常光とした。結果として、図 4.12 の青線で示すように FWHM が 0.01 nm 以下の共振ディップが観測された。そこで、分光器の測定波長を SH 波領域に変更すると、図 4.12 の赤線で示すように、ピーク波長 233.8 nm の SH 波スペクトルが観測された。SH 波の FWHM は 0.18 nm であり、FWHM が 0.01 nm 以下の共振ディップと比較して極めて広い。この原因として、励起光源にピ

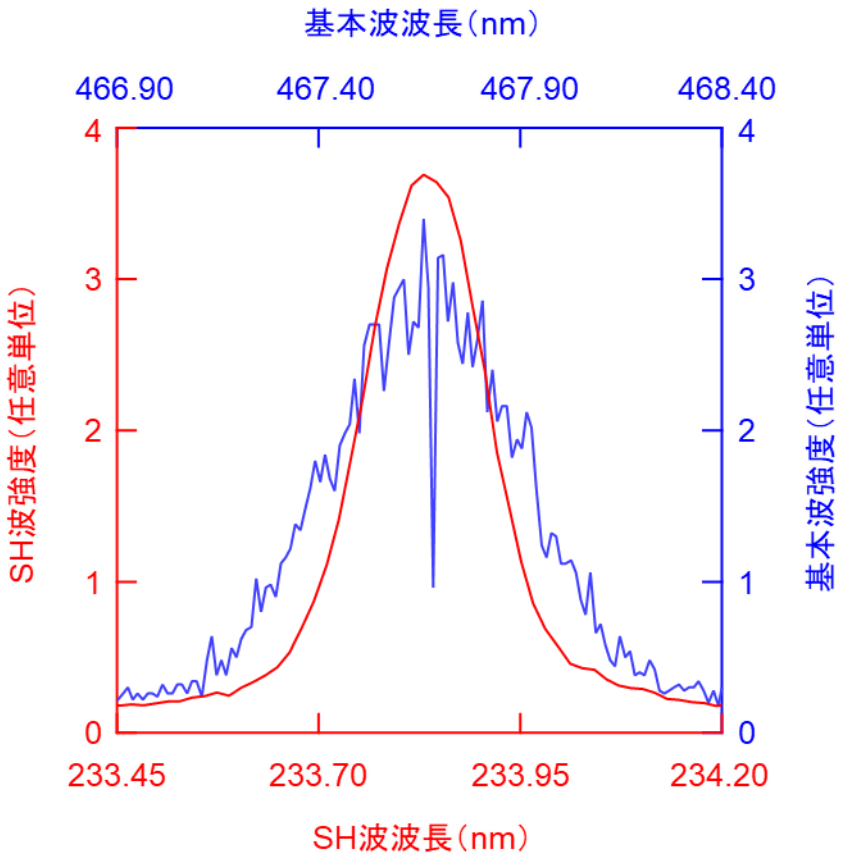


図 4.12 デバイス入射後の基本波および SH 波のスペクトル

コ秒パルスレーザを使用していることが考えられるが、詳細な原因は不明である。今後、時間領域差分（Finite Difference Time Domain：FDTD）法を用いた詳細な解析を行うことで原因が解明できると考えている。

次に、SH 波強度の基本波パワー依存性を測定した。図 4.13 に示すように、SH 波強度が基本波パワーの 2 乗に比例することを確認した。ここから，この現象は 2 次の非線形光学過程であることがわかる。

次に、デバイスを異常光および常光基本波で励起した際に発生するそれぞれの SH 波の偏光方向を調べた。SBO は空間群 $Pnm2_1$ に属する結晶であり、2 次の非線形光学係数 d は、式(2.4)に示す通りである。したがって、2 次の非線形分極 $P^{2\omega}$ は、

$$P^{2\omega} = \begin{bmatrix} P_x^{2\omega} \\ P_y^{2\omega} \\ P_z^{2\omega} \end{bmatrix} = \varepsilon_0 \begin{bmatrix} 2d_{15}E_z^{\omega}E_x^{\omega} \\ 2d_{24}E_y^{\omega}E_z^{\omega} \\ d_{31}(E_x^{\omega})^2 + d_{32}\left(E_y^{\omega}\right)^2 + d_{33}(E_z^{\omega})^2 \end{bmatrix} \tag{4.3}$$

と書ける。上式から、異常光 SH 波が、常光および異常光基本波の両方の励起によって発生することがわかる。SBO の d_{33} と d_{31} はそれぞれ 3.5 pm/V と 1.7 pm/V[21]であるため、非線形光学係数のみを考える場合、異常基本波によって発生する SH 波は、常

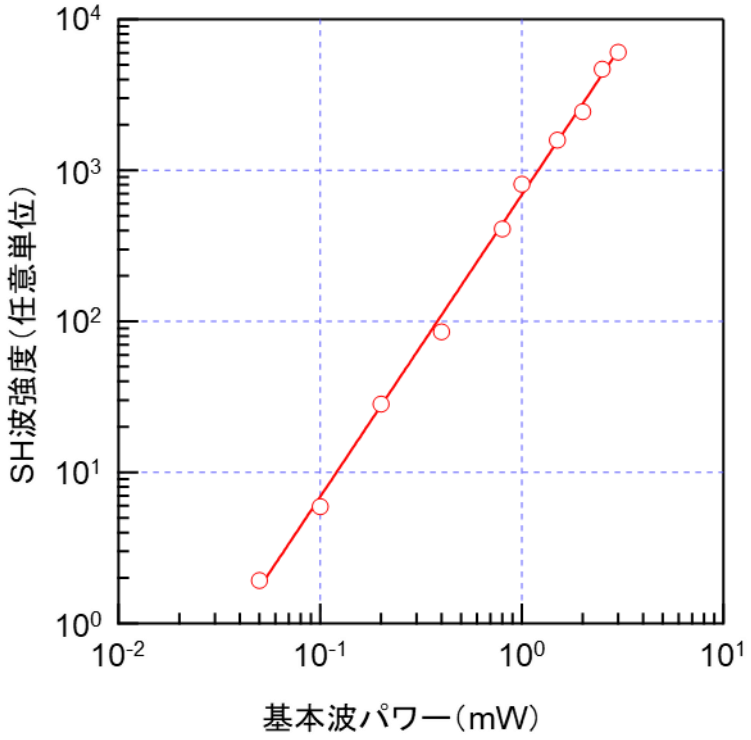


図 4.13　SH 波強度の基本波パワー依存性

光の基本波によって発生する SH 波の約 4.2 倍である。そこで、図 4.10 に示したバンドパスフィルタと光ファイバの間にもう一つグラントムソンプリズム（Thorlabs：GLB10）を追加し、2 つのグラントムソンプリズムを独立して回転させることで、基本波および SH 波の偏光特性を調べた。図 4.14（a）は、デバイスを異常光基本波で励起すると、異常光 SH 波が発生したことを示している。これは、SBO の最大の非線形光学係数 d_{33} を介した SHG 過程である。図 4.14（b）は、デバイスを常光基本波で励起すると、異常光 SH 波が発生したことを示している。これは、d_{31} を介した SHG 過程である。これらの結果は、式（4.3）と一致する。異常光基本波で励起した場合に発生した SH 波の分光器の検出信号強度は、常光基本波で励起した場合に発生した SH 波の検出信号強度の約 36 倍であった。この結果は各非線形光学係数 d の値および共鳴の鋭さに起因する。

最後に、基本波のピーク強度の 2 乗で規格化した SH 波強度の基本波中心波長依存性を調べた。基本波は異常光としている。測定結果を図 4.15 に示す。基本波の中心波長を変化させることで、規格化 SH 波強度は大きく変化した。規格化 SH 波強度は，基本波共振波長を中心としたピークを持つことから、共鳴増強による η_{SH} の増大が確認された。図 4.15 と図 4.5 のグラフ形状が類似していることは、ともに位相調整層の働きによって説明することができる。以上より、SBO 垂直微小共振器型 SHG デバイスによる DUV SHG 原理実証に成功した。

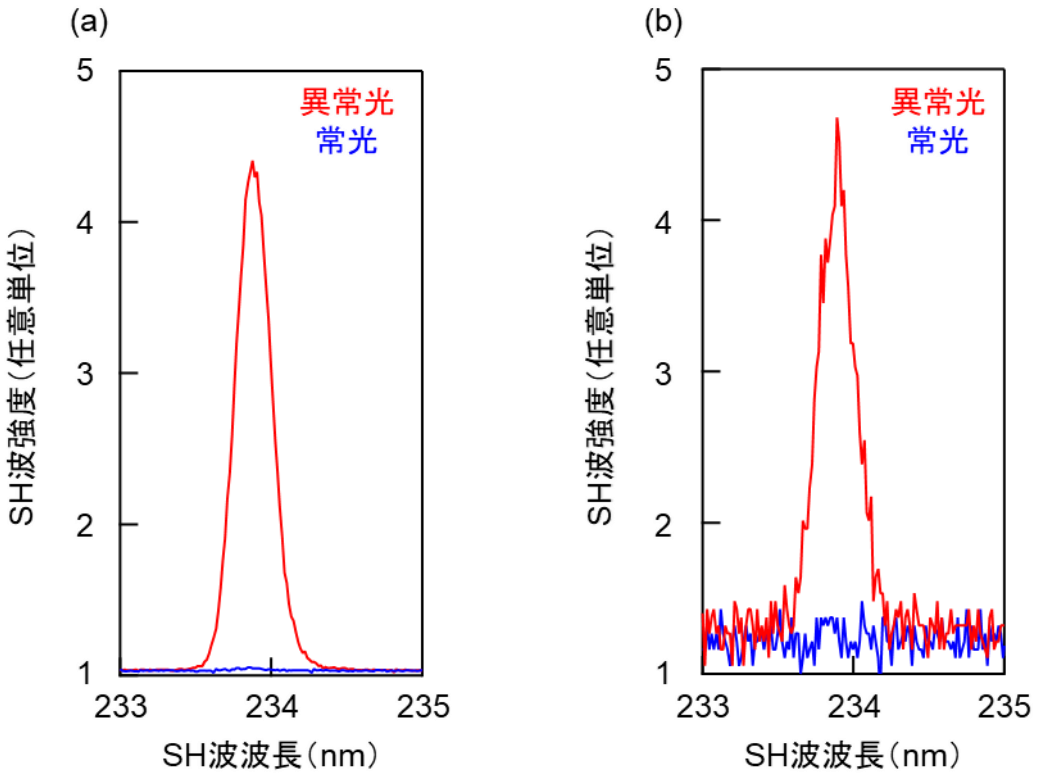


図 4.14 異常光および常光 SH 波のスペクトル:
(a) 異常光基本波励起、(b) 常光基本波励起

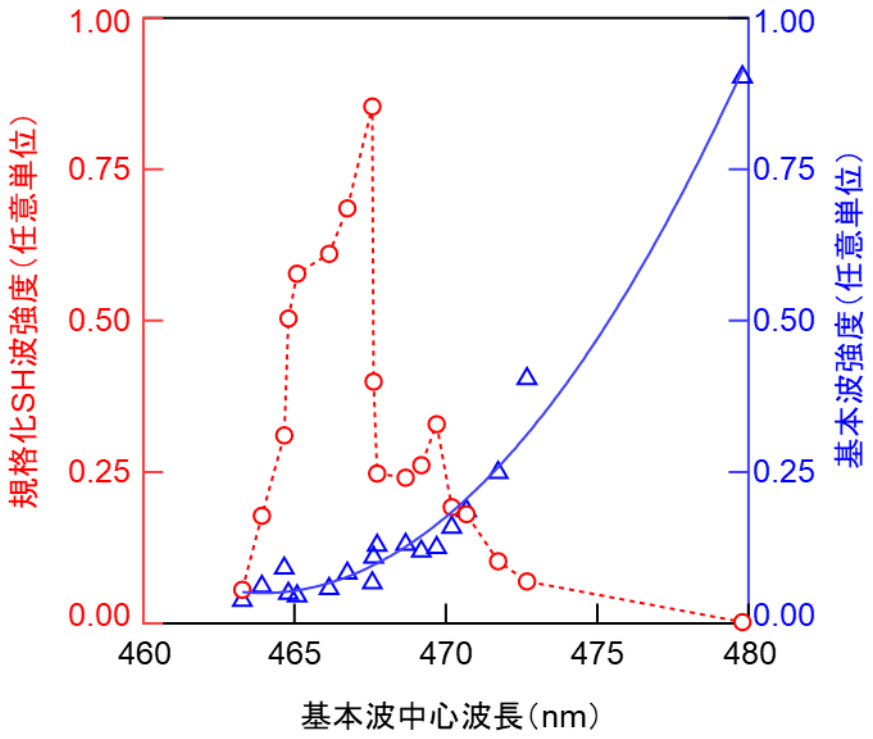


図 4.15 規格化 SH 波強度と基本波強度の基本波中心波長依存性

4.6 まとめ

本章では、SBO を用いた垂直微小共振器型 SHG デバイスによる波長 234 nm の DUV SHG を実証した。SHG 実証実験は基本波の共振波長を速やかに見つけるためにパルス励起で行った。パルスレーザを用いて発見した基本波共振波長を手掛かりに、励起光源に CW レーザを用いた SHG 実証実験を行うことは今後の課題である。図 4.12 に示したようにパルスレーザを用いてデバイスの基本波共振波長（共振ディップ）をモニタリングしつつ、同一の光路から CW レーザを入射することで CW レーザを用いた SHG 実証が可能であると考えている。本章で得られた知見を以下にまとめる。

・SBO を用いた垂直微小共振器型 SHG デバイスを用いれば、小型（微小共振器構造全長：5.9 μm）かつ高効率（η_{SH}：2.5%/W、基本波波長許容：0.007 nm）な DUV SHG が実現可能であることを理論的に明らかにした。ここで、基本波のスポット径は 15 μm とした。励起基本波波長と垂直入射時のデバイスの基本波共振波長が 2 nm 程度ずれた場合でも、基本波の入射角を約 9°　変化させることで、1.0%/W 以上の η_{SH} でデバイスが動作可能であることがわかった。SHG 層の厚さが設計値から±15 nm ずれた場合でも、基本波波長を約 7 nm 変化させることで 1.0%/W 以上の η_{SH} でデバイスが動作可能であることがわかった。

・極めて平坦な SBO 表面、設計値通りの反射帯域を有する DBR から構成される SBO 垂直微小共振型 SHG デバイスの作製に成功した。

・デバイスを中心波長 468 nm のパルスレーザで励起することで、中心波長 234 nm の DUV SHG に成功した。SH 波強度は基本波パワーの 2 乗に比例することを確認した。SH 波の偏光特性から、d_{33} を介した SHG が達成されていることを確認した。基本波のピーク強度の 2 乗で規格化した SH 波強度が、基本波共振波長周辺でピークを持つことから η_{SH} の共鳴増強を確認した。

参考文献

1) C. S. Heilingloh, U. W. Aufderhorst, L. Schipper, U. Dittmer, O. Witzke, D. Yang, X. Zheng, K. Sutter, M. Trilling, M. Alt, E. Steinmann, and A. Krawczyk, Am. J. Infect. Control **48**, 1273 (2020).
2) T. Minamikawa, T. Koma, A. Suzuki, K. Nagamatsu, T. Yasui, K. Yasutomo, and M. Nomaguchi, Jpn. J. Appl. Phys. **60**, 090501 (2021).
3) H. Shimoda, J. Matsuda, T. Iwasaki, and D. Hayasaka, J. Photochem. Photobiol. **7**, 100050 (2021).
4) H. Inagaki, A. Saito, C. Kaneko, H. Sugiyama, T. Okabayashi, and S. Fujimoto, Pathogens **10**, 754 (2021).
5) T. Minamikawa, T. Koma, A. Suzuki, T. Mizuno, K. Nagamatsu, H. Arimochi, K. Tsuchiya, K. Matsuoka, T. Yasui, K. Yasutomo, and M. Nomaguchi, Sci. Rep. **11**, 1 (2021).
6) Y. Aoyagi, M. Takeuchi, K. Yoshida, M. Kurouchi, N. Yasui, N. Kamiko, T. Araki, and Y. Nanishi, J. Environ. Eng. **137**, 1215 (2011).
7) N. Maeda and H. Hirayama, Phys. Status Solidi. C **10**, 1521 (2013).
8) A. Pandey, W. J. Shin, J. Gim, R. Hovden, and Z. Mi, Photonics Res. **8**, 331 (2020).
9) H. Hirayama, N. Maeda, S. Fujikawa, S. Toyoda, and N. Kamata, Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 100209 (2014).
10) S. Kreusch, S. Schwedler, B. A. Tautkus, G. A. Cumme, and A. Horn, Anal. Biochem. **313**, 208 (2003).
11) M. Buonanno, B. Ponnaiya, D. Welch, M. Stanislauskas, G. Randers-Pehrson, L. Smilenov, F. D. Lowy, D. M. Owens, and D. J. Brenner, Radiat. Res. **187**, 483 (2017).
12) K. Narita, K. Asano, Y. Morimoto, T. Igarashi, and A. Nakane, PLoS One **13**, 1 (2018).
13) H. Kitagawa, Y. Kaiki, K. Tadera, T. Nomura, K. Omori, N. Shigemoto, S. Takahashi, and H. Ohge, Photodiagnosis Photodyn. Ther. **34**, 1 (2021).
14) Y. Taniyasu, M. Kasu, and T. Makimoto, Nature **441**, 325 (2006).
15) S. Malik, M. Usman, M. A. Khan, and H. Hirayama, J. Mater. Chem. C **9**, 16545 (2021).
16) N. Lobo-Ploch, F. Mehnke, L. Sulmoni, H. K. Cho, M. Guttmann, J. Glaab, K. Hilbrich, T. Wernicke, S. Einfeldt, and M. Kneissl, Appl. Phys. Lett. **117**, 111102 (2020).
17) Z. Zhang, M. Kushimoto, T. Sakai, N. Sugiyama, L. J. Schowalter, C. Sasaoka, and H. Amano, Appl. Phys. Express **12**, 8 (2019).
18) Z. Zhang, M. Kushimoto, A. Yoshikawa, K. Aoto, L. J. Schowalter, C. Sasaoka, and

H. Amano, Appl. Phys. Express **15**, 041007 (2022).

19) T. Suhara and M. Fujimura, “Waveguide Nonlinear-Optic Devices” (Springer, Berlin, 2003).

20) Y. S. Oseledchik, A. L. Prosvirnin, A. I. Pisarevskiy, V. V. Starshenko, V. V. Osadchuk, S. P. Belokrys, N. V. Svitanko, A. S. Korol, S. A. Krikunov, and A. F. Selevich, Opt. Mater. **4**, 669 (1995).

21) A. I. Zaitsev, A. S. Aleksandrovskii, A. V. Zamkov, and A. M. Sysoev, Inorg. Mater. **42**, 1360 (2006).

22) V. Berger, JOSA B, **14**, 1351 (1997).

23) Y. Tanaka, K. Shikata, R. Murai, Y. Takahashi, M. Imanishi, T. Sugita, Y. Mori, and M. Yoshimura, Appl. Phys. Express **11**, 125501 (2018).

第 5 章　パルス励起 *a* 面 GaN 青色光発生デバイス

5.1　はじめに

第 3 章および第 4 章では、連続波（CW）レーザ励起を想定して、デバイスの設計および作製を行ってきた。しかしながら、実際の第二高調波発生（SHG）実証実験では、デバイスの基本波共振波長を速やかに求めるために、励起光源にスペクトル幅が広い超短パルスレーザを使用してきた。CW レーザ励起用のデバイスは基本波波長許容幅が極めて狭く、スペクトル幅が広い超短パルスレーザを用いて効率良く励起することができない。また、基本波がデバイス内部で高強度な定常状態になる前に基本波の供給が終わってしまう。そのような問題から、これまでの実験では、規格化波長変換効率η_{SH}（%/W）を含めた定量的な SHG 特性の評価には至らなかった。そこで本章では、実際に SHG 実証実験に使用するパルスレーザ励起を想定した *a* 面 GaN モノリシック垂直微小共振器型 SHG デバイスを設計、作製し、η_{SH}を含めた SHG 特性の評価および理論値との比較を行った。

5.2　構造

デバイスの構造を決定するにあたり、その構造を作製可能であることが最も重要であることは第 3 章に述べた通りである。本章では、第 2 章で説明した GaN をエッチングして作製する水平入射型の SHG デバイスを、垂直入射型の SHG デバイスに応用することを考えた。垂直入射型の SHG デバイスには第 4 章で述べた通り様々な利点が存在する。例えば、異常光の基本波をデバイスに入射することで、GaN の最大の非線形光学係数である d_{33} を介した SHG を実現可能である。また、基本波のパワー密度を一定に保った状態でスポット径を大きくすることが可能であり、ハイパワー動作が期待できる。加えて、基本波の細かな位置合わせが不要である。GaN の成長基板として一般的に使用されている *c* 面サファイア基板上に GaN を成長すると、その成長方向は GaN の *c* 軸方向となる。この結晶を用いて微小共振器型 SHG デバイスを実現するには、第 3 章で述べたエッチングによって作製する構造が必要となる。一方で、*r* 面サファイア基板上に GaN を成長すると、その成長方向は GaN の *a* 軸方向となる [1)]。すなわち、*a* 面 GaN を波長変換結晶として用いることで、GaN を用いた垂直微小共振器型

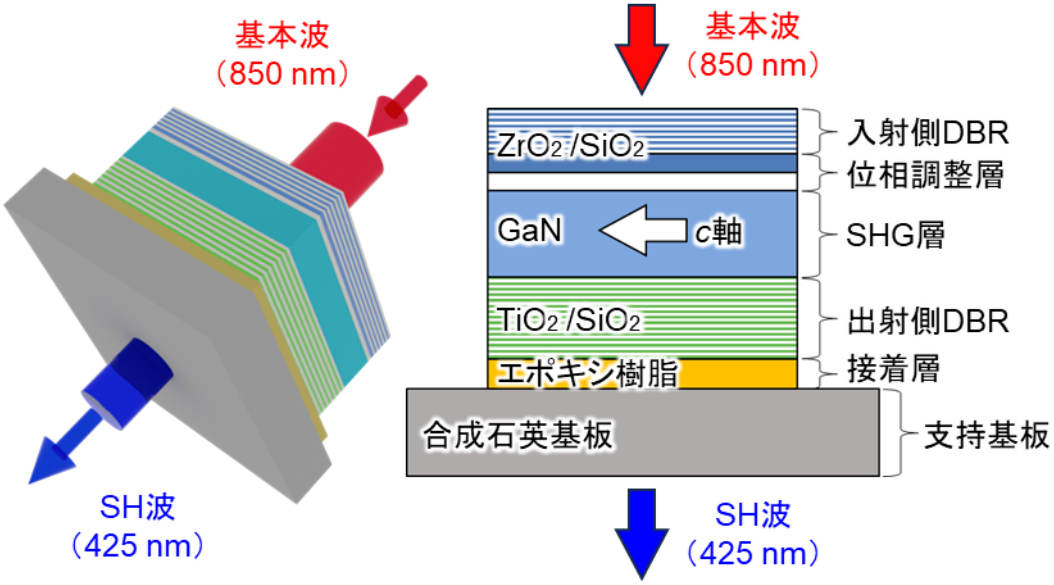


図 5.1 *a* 面 GaN 垂直微小共振器型 SHG デバイスの概略図

SHG デバイスを実現可能である。微小共振器型 SHG デバイスの構造には透過型と反射型が存在することは第 2 章に述べた通りである。本デバイスには透過型を採用した。詳細は 5.4 節に譲るが、これは青色 SH 波に対して透明なエポキシ樹脂を接着層に採用したことによる。透過型を採用することにより、SHG 実証実験のセットアップがシンプルになり、SHG 特性の評価が容易になる。

a 面 GaN 微小共振器型 SHG デバイスの構造を図 5.1 に示す。本デバイスは、中心波長 850 nm のパルス基本波から中心波長 425 nm の SH 波を発生させることを目的として設計、作製される。モノリシック構造であることから、外乱に対して堅牢である。このデバイスは、長さを式（1.32）に示すコヒーレンス長 [2]とした *a* 面 GaN SHG 層、ZrO_2/SiO_2 分布ブラッグ反射鏡（DBR）および位相調整層、TiO_2/SiO_2 DBR から構成される。デバイス上部から垂直入射した基本波は、基本波に対して高い反射率を有する入射側および出射側 DBR によって、SHG 層内で増強される。SHG 層と入射側 DBR の間の位相調整層によって、前進 SH 波と位相が揃うように後進 SH 波を反射させ、周期的な極性の反転構造を用いずに効率良く SHG を達成する。入射側および出射側 DBR の SH 波反射率をそれぞれ 1、0 に近づけることで、SH 波はデバイス下側に選択的に出射される。

SHG 層内部での基本波の強度を決定する最も重要なパラメータは、入射側および出射側 DBR の基本波に対する反射率である。CW 励起、パルス励起問わず、出射側 DBR の基本波反射率は 1 が最適である。そこで、出射側 DBR の材料には、基本波および SH 波に対して透明かつ大きな屈折率差を有する TiO_2/SiO_2 を採用した。大きな屈折率差による高反射率、広帯域 DBR が実現可能である。一方で、パルスレーザ

によるデバイスの励起を考えると、入射側 DBR の基本波に対する反射率には、そのパルス幅およびスペクトル幅に応じた最適値が存在する。詳細は次節に譲るが、本デバイスの場合、入射側 DBR の基本波反射率として 0.66 を採用している。この帯域での細かな反射率制御を行うために、入射側 DBR には TiO_2/SiO_2 と比較して屈折率差が小さい ZrO_2/SiO_2 を採用した。

5.3　設計

本節では、まず基本波にパルスレーザを用いた際の微小共振器型 SHG デバイスの設計方法およびη_{SH}の計算方法について記す。次に、*a* 面 GaN 垂直微小共振器型 SHG デバイスの設計結果について記す。本節で示す理論計算は全て C#を用いて自作したプログラムによって行った。

5.3.1　パルス励起下でのデバイスの設計

基本波にパルスレーザを用いた際の微小共振器型 SHG デバイスの設計方法について説明する。ここでは、透過型デバイスについて説明するが、反射型においても同様の方法で設計することができる。図 5.2 に示すような長さLの SHG 層の上下を入射側および出射側のミラーで挟み込んだモデルを考える。説明のため、デバイス上側を領域Ⅰ、SHG 層を領域Ⅱ、デバイス下側を領域Ⅲと呼ぶ。光波の進行方向として、領

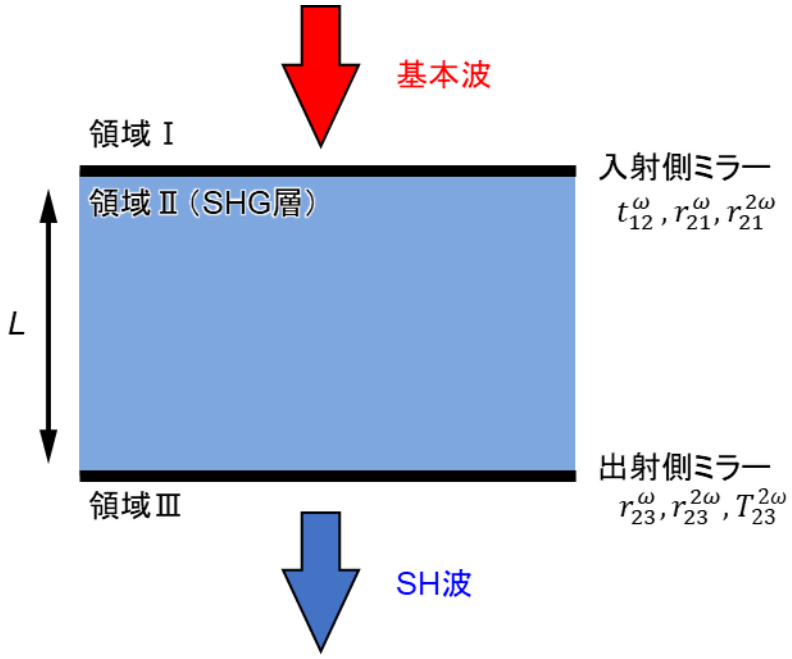


図 5.2　計算モデルの概念図

域Ⅰから領域Ⅱへ向かう方向を正とする。反射係数および透過係数は複素数であり、構造に対する光波の入射方向に注意して取り扱う必要がある。領域Ⅰから領域Ⅱへの基本波の透過係数をt_{12}^{ω}とする。領域Ⅱに存在する基本波および SH 波の領域Ⅰと領域Ⅱの界面での反射係数をr_{21}^{ω}と$r_{21}^{2\omega}$とする。領域Ⅱに存在する基本波およびSH波の領域Ⅱと領域Ⅲの界面での反射係数をr_{23}^{ω}と$r_{23}^{2\omega}$とする。領域Ⅱと領域Ⅲの界面での SH 波の透過率を$T_{23}^{2\omega}$とする。これらの反射係数、透過係数、透過率は実際のデバイス構造に対して伝達行列法を用いて求めることができる。伝達行列法に関しては第 2 章を参照されたい。

デバイスをパルス励起した際の SHG 層内における基本波強度の時間発展を見積もる。ここでは、基本波の中心波長に関して計算を行う。基本波がデバイスに供給されるパルスオン時間領域および基本波の供給がないパルスオフ時間領域を考える。パルスオン時間の長さは、励起基本波レーザのパルス半値全幅（FWHM）τとして近似する。まず、パルスオン時間内に基本波がデバイス内を往復することができる回数を求める。この値は、基本波がデバイス内を一往復するのに要する時間T_{round}をτで除算することで求めることができる。T_{round}は、基本波が SHG 層および位相調整層を含めた入射側および出射側 DBR を往復する時間を足し合わせることで求めることができる。SHG 層を基本波が往復する時間は、波長変換結晶の屈折率および厚さから簡単に計算することができる。位相調整層を含めた入射側および出射側 DBR を基本波が往復するのに要する時間は、構造に入射する基本波の強度が $1/e^2$ になる位置を DBR の反射底と定めると、各層の屈折率および厚さから計算することができる。以上の方法で求めたパルスオン時間内に基本波がデバイス内を往復できる回数から、デバイスの共振器寿命には拠るが、レーザのパルス幅が長ければ長いほど共鳴増強の恩恵が大きくなることがわかる。以後、パルスオン時間内に基本波がデバイス内を往復できる回数を N 回として議論を進める。ここで、N は任意の正の整数である。

次に、パルスオン時間領域における SHG 層内の基本波強度の時間発展を考える。計算方法の概念図を図 5.3 に示す。入射基本波の複素電界振幅をE_0として、デバイス内を n 周した後のデバイス上端での進行基本波の複素電界振幅をE_nとする。E_nはE_0とE_{n-1}を用いて、

$$E_n = r_{23}^{\omega} r_{21}^{\omega} E_{n-1} \exp\left(-j\beta^{\omega} 2L\right) + t_{12}^{\omega} E_0 \tag{5.1}$$

と書ける。β^{ω}は基本波の伝搬定数であり、n は N 以下の正の整数である。

次に、パルスオフ時間領域を考える。基本波が共振器内を N 回往復した後、パルスオンからパルスオフになったとする。パルスオフ時間領域では、基本波の供給が無いので、共振器内を $N+m$ 周した後のデバイス上端での進行基本波の複素電界振幅E_{N+m}は$E_{N+(m-1)}$を用いて、

$$E_{N+m} = r_{23}^{\omega} r_{21}^{\omega} E_{N+(m-1)} \exp\left(-j\beta^{\omega} 2L\right) \tag{5.2}$$

と書ける。ここで、m は任意の正の整数である。以上の方法で、SHG 層内を伝搬する基本波強度の時間発展を計算することができる。すなわち、この計算方法を用いることで、SHG 層内の基本波強度を最大化するデバイス構造を設計することができる。また、各時間に SHG 層内に存在する前進および後進基本波に対して、2.4 節で示した計算方法を適応すると、それぞれの基本波から発生する SH 波強度を計算することができる。すなわち、$r_{21}^{2\omega}$、$r_{23}^{2\omega}$、$T_{23}^{2\omega}$を用いて各時間にデバイス内を 1 往復する基本波から発生する出射 SH 波強度を計算することができ、それらを全時間で足し合わせることで、基本波 1 パルスから生じる出射 SH 波強度を計算することができる。この値を最大化するデバイス構造を探索することで、パルス励起下での SH 波の強め合いの条件を満たすデバイス構造を設計することが可能である。ただし、実際のη_{SH}の計算には、次節で述べるように基本波のスペクトル幅も考慮する必要がある。

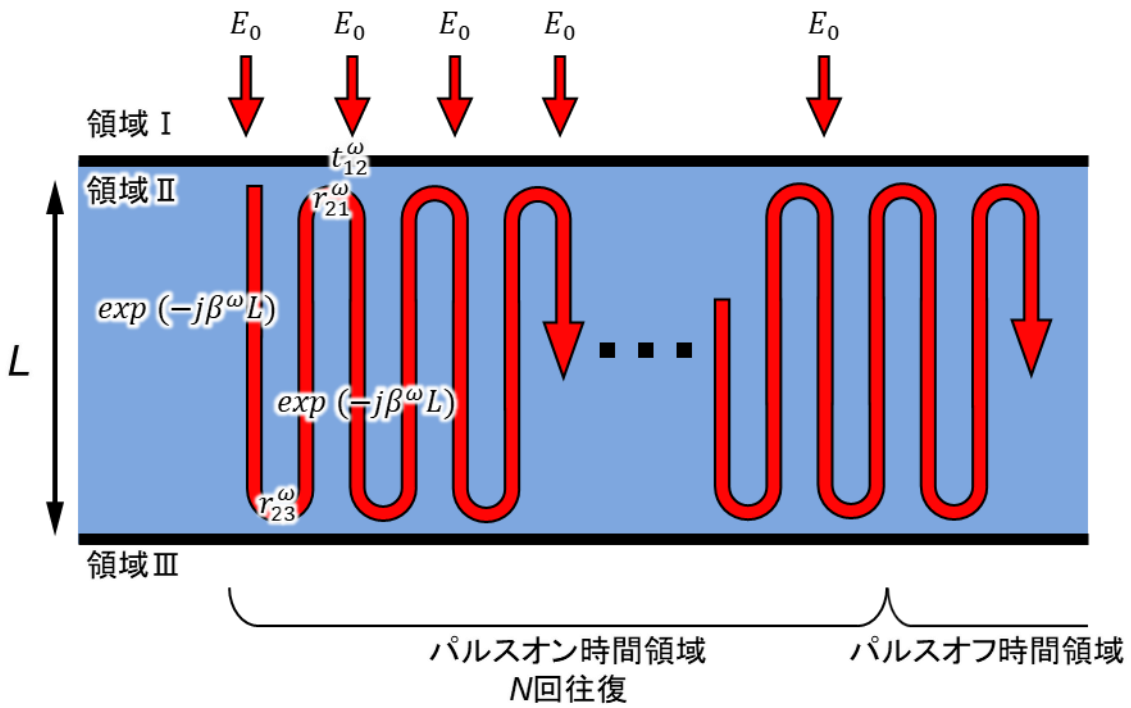


図 5.3　SHG 層内における基本波強度の時間発展の計算方法の概念図

5.3.2　パルス励起下でのデバイスの波長変換効率

次に、基本波のスペクトル幅を考慮した微小共振器型 SHG デバイスのη_{SH}の計算方法を考える。超短パルスレーザにおいて、そのパルス内には周期の逆数を間隔として複数の縦モードが存在している [3]。ここで、基本波スペクトルの包絡線を以下の式で

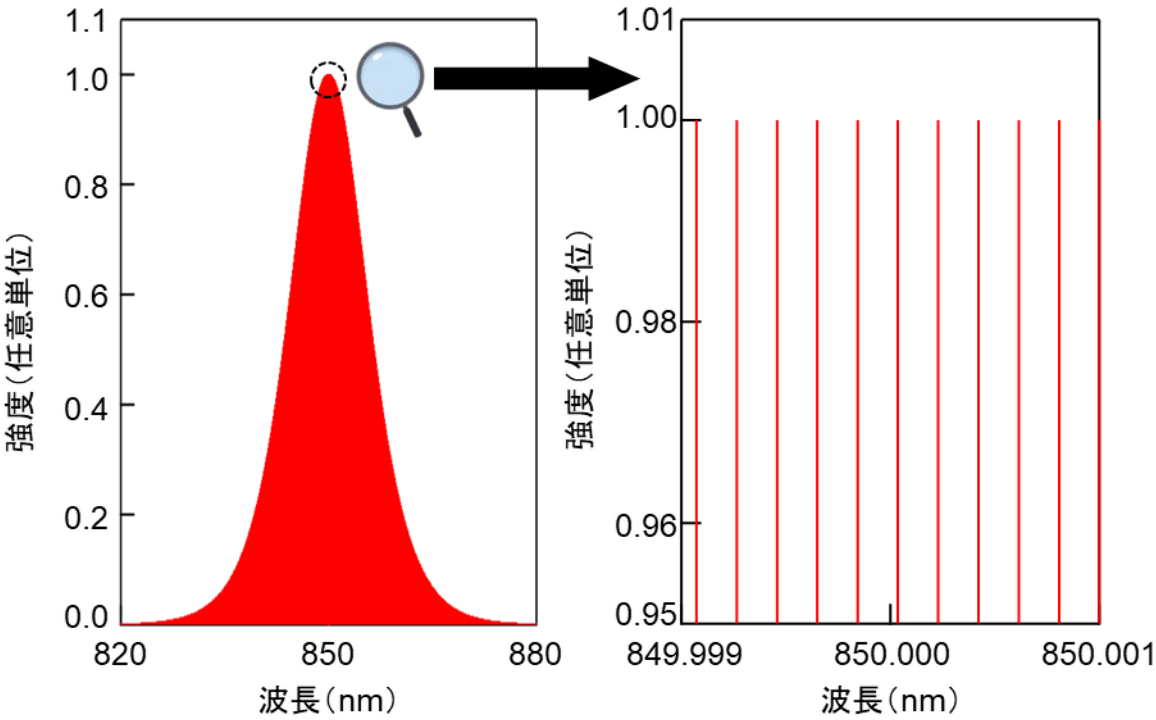


図 5.4 励起基本波レーザの理論スペクトル
（λ_0：850 nm、$\Delta\lambda$：13 nm、繰り返し周波数：80 MHz）

表される sech^2 型と仮定する。λおよびI_0は波長と比例定数である。

$$I(\lambda) = I_0 \,\mathrm{sech}^2\left\{2\ln(1+\sqrt{2})\frac{\lambda-\lambda_0}{\Delta\lambda}\right\} \tag{5.3}$$

λ_0および$\Delta\lambda$はそれぞれ基本波の中心波長とスペクトル FWHM である。例えば、本章の SHG 実証実験で実際に使用するλ_0および$\Delta\lambda$が 850 nm と 13 nm の繰り返し周波数が 80 MHz のフェムト秒パルスレーザの理論スペクトルを計算すると、図 5.4 に示す通りとなる。基本波を時間領域で幅がτ、高さがピークパワーP_{peak}の矩形波と近似すると、P_{peak}は、

$$P_{\mathrm{peak}} = \frac{P_{\mathrm{average}}T}{\tau} \tag{5.4}$$

と書ける。ここで、P_{average}は基本波の平均パワー、Tはパルス間隔である。式(5.3)と式(5.4)から、モード番号 k の縦モードのピークパワーP_{peak}^kは、縦モード間の強度比$I_k/\sum_k I_k$を用いて、

$$P_{\mathrm{peak}}^k = P_{\mathrm{peak}}\frac{I_k}{\sum_k I_k} \tag{5.5}$$

と書ける。また、モード番号 k の縦モードに対応する入射基本波の複素電界振幅E_0^kは、真空のインピーダンスZ_0（$=\sqrt{\mu_0/\varepsilon_0}$）を用いて、

$$E_0^k = \sqrt{2Z_0 P_{\mathrm{peak}}^k} \tag{5.6}$$

と書ける。ここで、μ_0およびε_0は真空の透磁率と誘電率である。式(5.5)および式(5.6)を式(5.1)および式(5.2)に適応することで、モード番号 k の縦モード強度の SHG 層内での時間発展を計算することができる。基本波が複数の縦モードを持つ場合、η_{SH}の計算には、SHG に加えて、和周波発生(SFG)も考慮する必要がある。全時間領域において、それぞれの縦モードから発生する SH 波および任意の 2 つの縦モードから発生する SF 波のエネルギーは、前項および 2.4 節で示した方法で計算することができる。すなわち、基本波 1 パルスから生じる出射 SH 波および SF 波の総エネルギーを基本波 1 パルスのエネルギーτP_{peak}で除算することでη_{SH}が計算できる。ここで、基本波と SH 波、SF 波のパルス幅が異なることからη_{SH}の計算にはエネルギーを用いている。また、式(1.27)に対応するモード番号 p と q の基本波複素振幅A_pおよびA_qから発生する SF 波の複素振幅$A_{p,q}$には以下の式を用いた[2)]。

$$A_{p,q}(z) = -j\kappa_{p,q} A_p A_q z \exp(j\Delta z)\left(\frac{\sin\Delta z}{\Delta z}\right) \tag{5.7}$$

$$2\Delta = \beta_{p,q} - \beta_p - \beta_q \tag{5.8}$$

$$\kappa_{p,q} = \frac{\omega_{p,q}\varepsilon_0 d}{2}\iint \left[E_{p,q}(x,y)\right]^* \left[E_p(x,y)\right]\left[E_q(x,y)\right] dxdy \tag{5.9}$$

ここで、$E_{p,q}(x,y)$、$E_p(x,y)$、$E_q(x,y)$はパワーが 1 となるように規格化された SF 波とモード番号 p と q の基本波縦モードの電界である。$\kappa_{p,q}$は非線形結合係数であり、β_pおよびβ_qはモード番号 p と q の基本波縦モードの伝搬定数である。

5.3.3 結果

5.3.1 項および 5.3.2 項で示した設計手法を用いて、*a* 面 GaN 垂直微小共振器型 SHG デバイスの設計を行った。基本波は異常光とし、中心波長λ_0は 850 nm とした。実際の SHG 実証実験では、励起光源にフェムト秒チタンサファイアレーザ(Spectra Physics:Maitai HP)を使用する。レーザの繰り返し周波数および$\Delta\lambda$は 80 MHz と 13 nm である。また、オートコリレータにより測定したパルス幅τは 217 fs であった。これらの値を用いてデバイスの設計を行った。

デバイスの設計に先立って、TiO_2、ZrO_2、SiO_2 の屈折率の波長分散を測定した。GaN に関しては、式(3.1)に示した通りである。TiO_2、ZrO_2、SiO_2 の屈折率の波長分散は、スパッタリング装置を用いてサファイア基板上に成膜したそれぞれの薄膜に対して、分光エリプソメトリー装置(J.A. Woollam:M-2000U)を用いることで得た。Cauchy の式を用いてフィッティングした TiO_2、ZrO_2 の屈折率の波長分散式を以下に示す。SiO_2 に

関しては、式(4.2)に示した通りである。ここでλは波長(μm)である。また、Tauc-Lorentz の式を用いてこれらの材料の消衰係数が波長 400～900 nm の間で検出限界以下であることを確認した。

$$n_{\mathrm{TiO_2}} = 2.477 + \frac{0.05170}{\lambda^2} + \frac{0.00464}{\lambda^4} \tag{5.10}$$

$$n_{\mathrm{ZrO_2}} = 1.930 + \frac{0.01071}{\lambda^2} + \frac{0.00025}{\lambda^4} \tag{5.11}$$

まず、SHG 層と出射側 DBR の設計を行った *a* 面 GaN によって構成される SHG 層厚さはコヒーレンス長であるので、1243.5 nm となった。出射側 DBR は TiO_2/SiO_2 により構成される。出射側 DBR は基本波に対して反射率 1 が最適である。一方、SH 波に対しては、反射率 0 が最適である。このような反射率のペアを実現可能な DBR 構造を探索した。設計の結果、DBR のペア数:8、TiO_2 厚さ:75.0 nm、SiO_2 厚さ:172.0 nm ととなった。基本波および SH 波の反射率は、0.9999 および 0.069 であった。

次に、入射側 DBR の反射率の設計を行った。まず、入射側 DBR の ZrO_2 層および SiO_2 層の厚さを$\lambda_0/4n_{\mathrm{ZrO_2}}$と$\lambda_0/4n_{\mathrm{SiO_2}}$とした。次に、基本波の共振条件を満足するように、位相調整層の膜厚を決定した。これにより、入射側 DBR のペア数を変化させても、位相関係は変化せず、基本波の共振条件は崩れない。SHG 層内の基本波強度およ

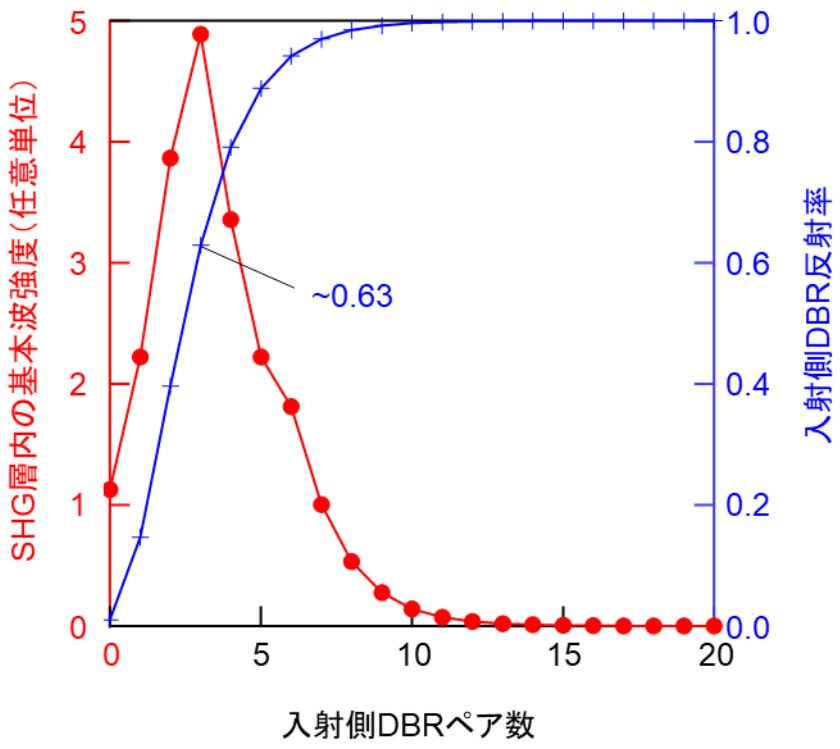


図 5.5 SHG 層内の基本波強度および入射側 DBR の基本波反射率の入射側 DBR ペア数依存性

び入射側 DBR の基本波反射率の入射側 DBR ペア数依存性を図 5.5 に示す。ここから、入射側 DBR の基本波反射率が約 0.63 のとき、SHG 層内部での基本波強度が最大になることがわかる。

次に、入射側 DBR の構造を設計した。上で求めた基本波反射率に近い値を有し、かつ SH 波に対して高い反射率を有し、かつ SH 波の強め合いの条件を満たす構造を探索した。例えば、DBR のペア数:5、ZrO_2 厚さ:47.0 nm、SiO_2 厚さ:229.0 nm、ZrO_2 位相調整層厚さ:35.6 nm、SiO_2 位相調整層厚さ:300.5 nm の構造は、基本波の共振条件および SH 波の強め合いの条件を満足する。また、基本波反射率および SH 波反射率は、0.6600 と 0.8452 となる。この構造における、SHG 層内の基本波強度の時間発展を図 5.6 に示す。短いパルスオン時間領域において基本波が増強されていることがわかる。例えば、入射側 DBR の基本波反射率を 0.6600 より下げると、図 5.6 と比較して SHG 層内の基本波強度は速やかに立ち上がるが、その最大値は小さくなる。一方で、入射側 DBR の基本波反射率を 0.6600 より上げると、SHG 層内の基本波強度の立ち上がりは遅くなるが、定常状態での基本波強度は大きくなる。ここから、励起基本波レーザのパルス幅を考慮して上側 DBR の基本波反射率を設計することが重要であることがわかる。

次に、基本波のスペクトル幅を考慮しない出射 SH 波強度の基本波波長依存性を計算した。波長許容幅は約 11 nm であり、波長幅 13 nm のパルスレーザを用いて効率良く励起することが可能であることがわかった。設計結果を表 5.1 にまとめる。

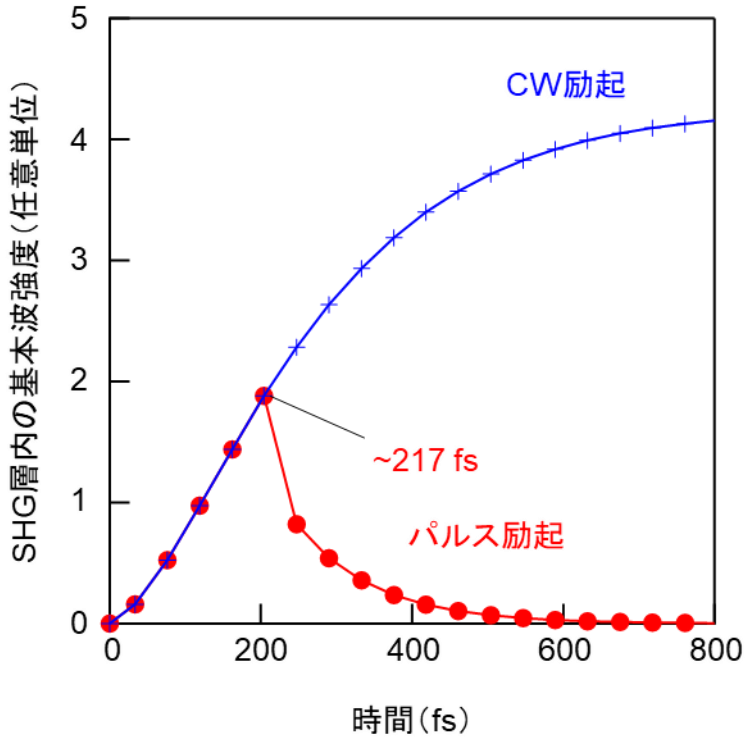


図 5.6　SHG 層内の基本波強度の時間発展

表 5.1 SHG デバイス設計結果

入射側 DBR			位相調整層		SHG 層	出射側 DBR		
ペア数	ZrO_2 (nm)	SiO_2 (nm)	ZrO_2 (nm)	SiO_2 (nm)	GaN (nm)	ペア数	TiO_2 (nm)	SiO_2 (nm)
5	47.0	229.0	35.6	300.5	1243.5	8	75.0	172.0

最後に、5.3.2 項で示した方法で基本波のスペクトル幅を考慮したη_{SH}を計算した。基本波のスポット径として実際の SHG 実証実験と同じ 3.3 μm を想定した場合、η_{SH}は 0.20%/W と計算された。SH 波のフレネル反射は、屈折率差が大きな合成石英基板と空気界面のみを考慮した。基本波の各縦モードから生じる、SH 波および SF 波が構成する変換光のスペクトルを図 5.7 に示す。変換光のスペクトルが青塗りであるのは、スペクトルが無数の縦モードから構成されているからである。図 5.7 では、SH 波および SF 波をまとめて SH 波と記載している。スペクトル FWHM は 3.1 nm と見積もられた。

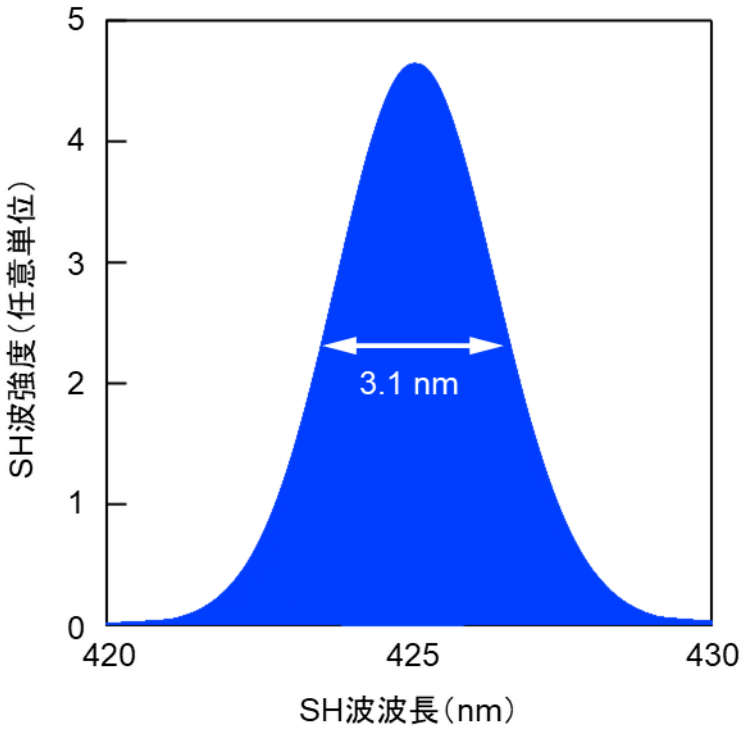


図 5.7 SH 波および SF 波が構成する変換光のスペクトル

5.4 作製

5.4.1 作製プロセスの概要

a 面 GaN を用いた垂直微小共振器型 SHG デバイスの作製プロセスの概要を説明する。図 5.8 に作製プロセスの概略図を示す。(a) 有機金属気相成長（MOVPE）装置を用いて、*r* 面サファイア基板上に *a* 面 GaN を成膜した。(b) GaN をコロイダルシリカスラリーを用いて厚さがコヒーレンス長近傍となるまで鏡面研磨した。(c) 研磨した GaN の表面に、スパッタリング装置を用いて TiO_2/SiO_2 位相調整層および出射側 DBR を成膜した。(d) 出射側 DBR と支持基板をエポキシ樹脂を用いて接着した。支持基板には合成石英基板を用いた。(e-f) *r* 面サファイア基板をレーザリフトオフ（Laser Lift Off: LLO）プロセスにより剥離した。(g) LLO の際に生じたダメージ層をコロイダルシリカスラリーを用いた研磨により除去した。(h) スパッタリング装置を用いて ZrO_2/SiO_2 入射側 DBR を成膜した。以上のプロセスで、デバイスを完成した。次に、これらのプロセスの詳細を述べる。

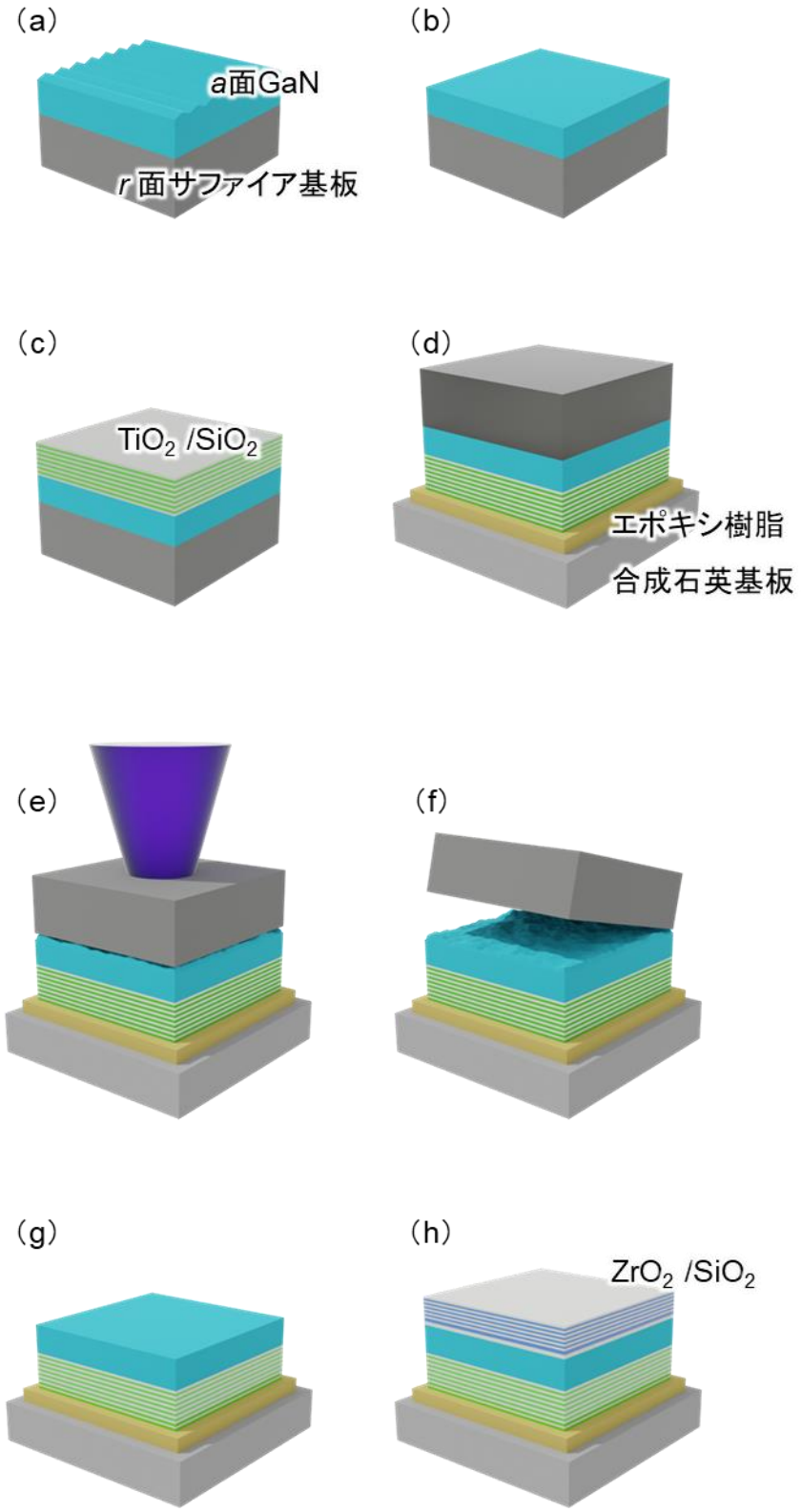


図 5.8 *a* 面 GaN 垂直微小共振器型 SHG デバイスの作製プロセス

5.4.2 GaN 研磨

実験に用いた *a* 面 GaN は、MOVPE 装置（AIXTRON：CCS 3x2）を用いて 2 インチ *r* 面サファイア基板上に 3.5 μm 程度成長されたものである [1]。ダイシング装置を用いて 2 インチのサンプルを 10×9 mm^2 の小片に切り出した。このとき、GaN の *c* 軸が小片の短辺と平行になるようにした。切り出したサンプルを、トリクロロエタン、アセトンを用いてそれぞれ 15 分間超音波洗浄した後、エタノールおよび超純水でリンスした。洗浄後の GaN 表面の微分干渉顕微鏡像および白色干渉顕微鏡像を図 5.9 に示す。GaN 表面にエピタキシャル成長由来のマクロな凹凸構造が確認できる [4]。白色干渉顕微鏡を用いて測定した 105 μm 角の二乗平均平方根（rms）粗さは 19.0 nm と大きな値を示した。この凹凸構造は最大で 100 nm 程度の高低差を有していることからも、光波の散乱の原因になり得る。

次に、GaN 表面の凹凸構造を、研磨装置（ムサシノ電子：MA-200D）とコロイダルシリカスラリー（ムサシノ電子：コンポール EXⅢ）を用いた化学機械研磨（Chemical Mechanical Polishing：CMP）により除去することを試みた。研磨条件は、回転数：150 rpm、重り：0.7 kg である。このとき、GaN の膜厚がコヒーレンス長である 1.2 μm 程度になるまで薄膜化した。研磨後の GaN 表面の白色干渉顕微鏡像を図 5.10（a）に示す。表面の凹凸構造が研磨により除去されていることが確認できる。105 μm 角の rms 粗さは 0.8 nm であり、研磨前の GaN 表面と比較して平坦性は大幅に改善した。

次に、GaN 表面に残留するコロイダルシリカスラリーを除去することを目的として、サンプルを室温のフッ化水素酸（Hydrogen Fluoride：HF）に 1 分間浸した。HF 処理後の GaN 表面の白色干渉顕微鏡像を図 5.10（b）に示す。105 μm 角の rms 粗さは 0.5 nm

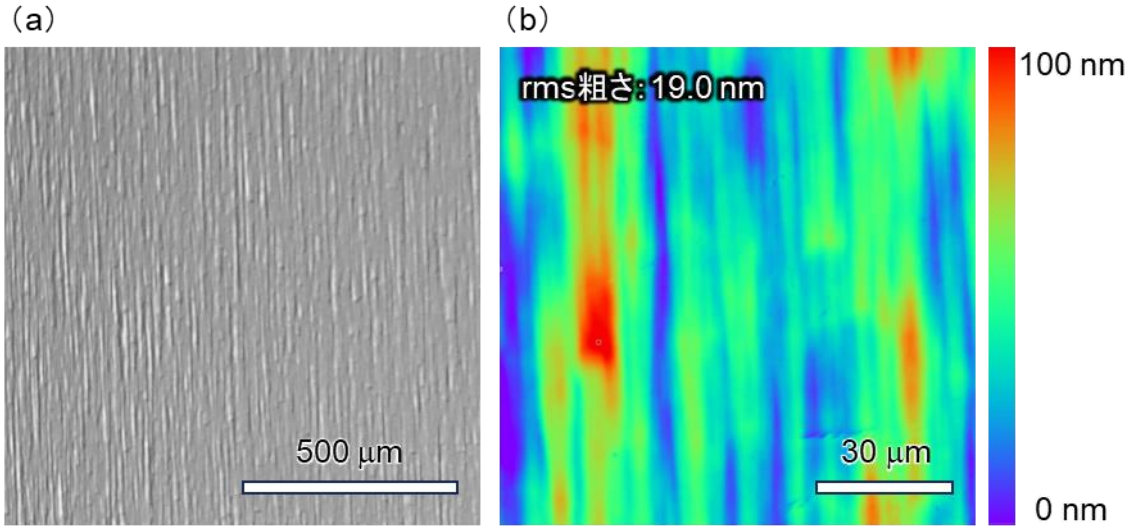


図 5.9 *a* 面 GaN 表面の観察像：
（a）微分干渉顕微鏡像、（b）白色干渉顕微鏡像

であった。残留するコロイダルシリカスラリーが除去されたことによって HF 処理前の GaN 表面と比較して更に平坦性は改善された。コロイダルシリカスラリーを用いた CMP により極めて高い表面平坦性を有する *a* 面 GaN 表面の形成に成功した。

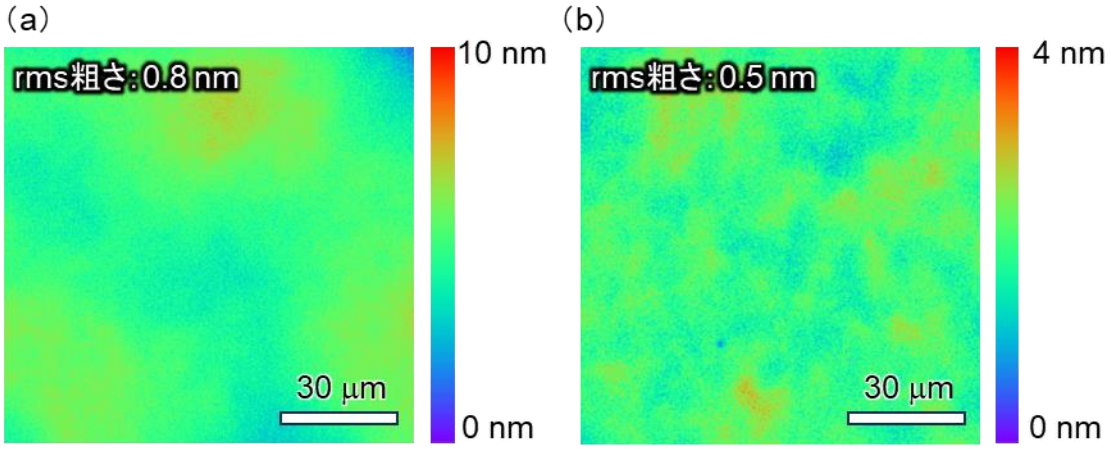


図 5.10 *a* 面 GaN 表面の白色干渉顕微鏡像:
(a) 研磨後、(b) HF 処理後

5.4.3 出射側 DBR

スパッタリング装置(芝浦メカトロニクス: CFS-4EP-LL)を用いて TiO_2/SiO_2 出射側 DBR の作製を行った。スパッタリング条件を表 5.1 に示す。SiO_2 のスパッタリング条件は表 4.2 に示す通りである。デバイス作製と同時に合成石英基板上に成膜した DBR の透過率スペクトルを図 5.11 の青線に示す。透過率スペクトルは、分光光度計(日本分光:V-650)を用いて測定した。このとき、合成石英基板単体の透過スペクトルで測定値を校正している。基本波透過率は 0.003 以下であり、設計通りの反射帯域を形成できていることがわかる。一方で、SH 波透過率は 0.73 であり、理論値である 0.93 と比較して小さな値となった。主な要因として、スパッタリング装置の成膜レートの変動に起因する DBR を構成する各層の膜厚不均一が考えられる。

表 5.2　TiO_2 および ZrO_2 のスパッタリング条件

ターゲット	TiO_2	ZrO_2
背圧（Pa）	1.7×10^{-4}	1.7×10^{-4}
圧力（Pa）	8.1×10^{-1}	7.0×10^{-1}
RF 電力（W）	400	450
ガス総流量（sccm）	23	20
Ar ガス流量（sccm）	20	16
O_2 ガス流量（sccm）	3	4
成膜レート（nm/s）	0.008	0.053

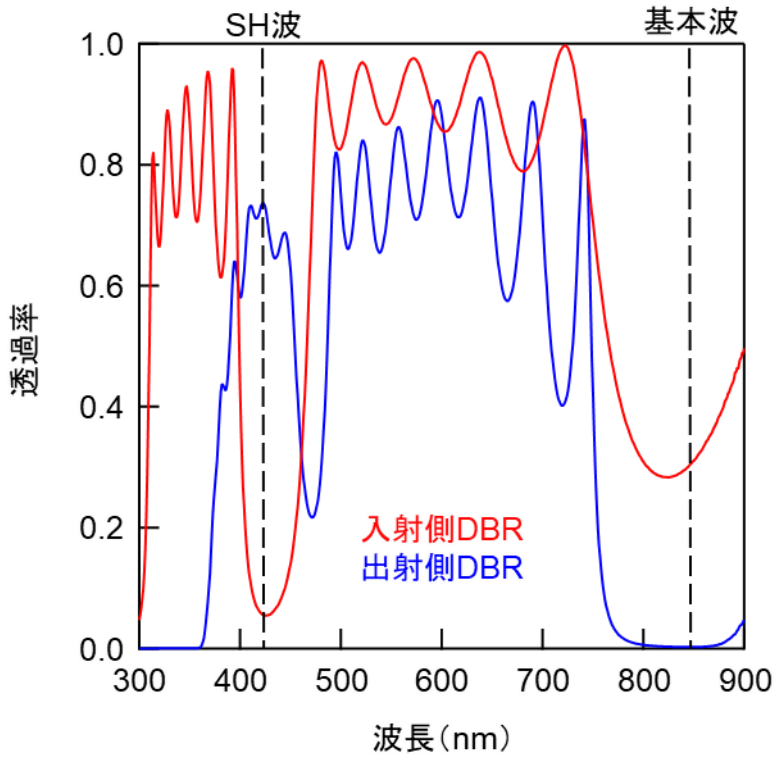


図 5.11　入射側および出射側 DBR の透過率スペクトル

5.4.4 レーザリフトオフ

まず、エポキシ樹脂（Epoxy Technology：EPO-TEK 301）を用いてサンプルを支持基板に接着した。支持基板には、基本波および SH 波に対して透明な合成石英基板を用いた。このエポキシ樹脂はテクニカルデータシートから、可視光領域で 0.99 以上の透過率、赤外領域で 0.95 以上の透過率を有する。サンプルとサファイア基板をエポキシ樹脂を介して向かい合わせ、45 分間デシケータ内で真空脱泡を行った。その後、サンプルを 65℃のオーブンの中で一晩加熱静置することにより接着を完了した。

次に、LLO を試みた。サファイア基板の裏面から入射した LLO 用レーザ光は、サファイア基板を透過し、GaN 界面に到達する。GaN はこのレーザ光を吸収して Ga と N_2 に分離される [5)]。すなわち、LLO を用いれば界面以外の GaN にダメージを与えることなく、サファイア基板を剥離可能である。まず、サファイア基板の裏面をダイヤモンドスラリーを用いて鏡面に研磨した。その後、西進商事株式会社にて LLO を実施した。LLO 直後のサンプルのデジタルカメラ観察写真を図 5.12 に示す。GaN が分解されたことに起因する縞模様がサンプル全体に見られる。

次に、*r* 面サファイア基板の剥離を試みた。LLO 後のサンプルにおいて、サファイア基板と GaN の界面には Ga が存在する。Ga の融点は 29.76℃であり、サンプルを加熱することでサファイア基板が剥離可能である。サンプルを 65℃に熱した超純水の中に浸し、Ga を融解させることでサファイア基板を剥離した。大きなひび割れが発生することなく、サファイア基板を剥離することに成功した。剥離後のサンプルの白色干渉顕微鏡像を図 5.13（a）に示す。105 μm 角の rms 粗さは 1.9 nm であり、LLO の際のレーザ

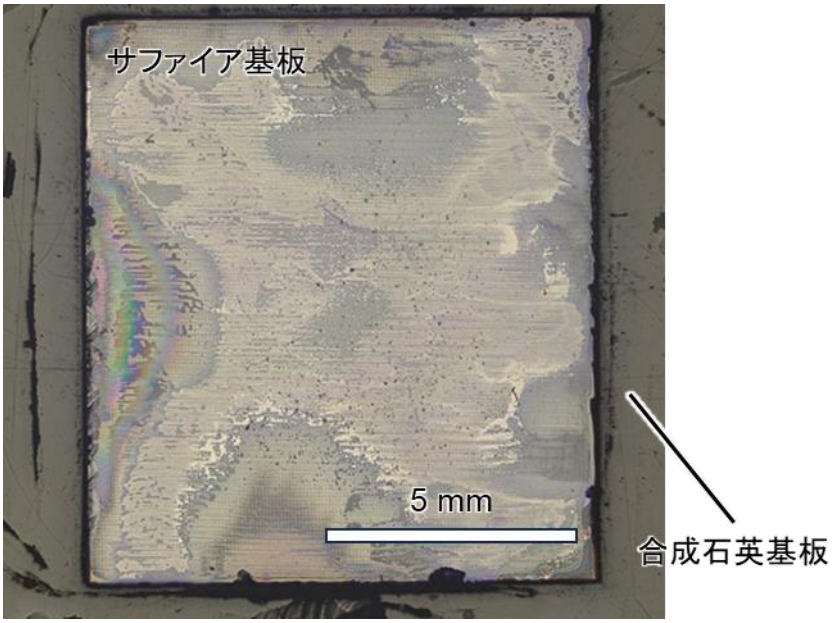


図 5.12 LLO 後のサンプルのデジタルカメラ観察写真

跡が観察された。この程度の表面粗さであれば、デバイス動作に大きな影響は与えないと思われる。しかし、デバイス内にダメージ層を存在させることは、ハイパワー励起の際にデバイスの破損等の問題を引き起こす可能性がある。

LLO で生じたダメージ層をコロイダルシリカスラリーを用いた CMP により除去を試みた。ここでの GaN の研磨深さはせいぜい 50 nm 程度であり、GaN 全体の膜厚はコヒーレンス長近傍に保たれる。ダメージ層除去後の白色干渉顕微鏡像を図 5.13（b）に示す。105 μm 角の rms 粗さは 0.8 nm であり、LLO 由来の凹凸構造を除去することに成功した。

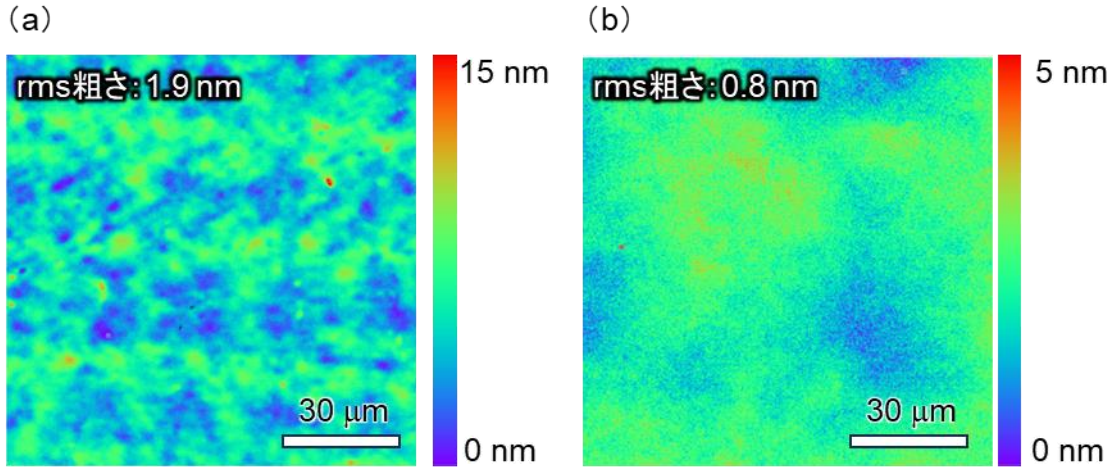


図 5.13 *a* 面 GaN 表面の白色干渉顕微鏡像:
(a) LLO 後、(b) ダメージ層除去後

5.4.5 位相調整層および入射側 DBR

スパッタリング装置を用いて ZrO_2/SiO_2 位相調整層および入射側 DBR の作製を行った。ZrO_2 のスパッタリング条件は表 5.1 に示した通りである。また、SiO_2 のスパッタリング条件は表 4.2 に示した通りである。デバイス作製と同時に合成石英基板上に成膜した位相調整層を含めた入射側 DBR の透過率スペクトルを図 5.11 の赤線に示す。透過率スペクトルは、分光光度計（日本分光: V-650）を用いて測定した。このとき、合成石英基板単体の透過スペクトルで測定値を校正している。基本波および SH 波の透過率は 0.30 と 0.05 であった。ここでも、作製誤差による理論値と実測値の乖離が生じたが、その誤差は数%以内でありデバイス動作に大きな影響を及ぼさないと判断しデバイスを完成とした。完成したデバイスのデジタルカメラ観察写真および断面電子顕微鏡（SEM）像を図 5.14 に示す。デジタルカメラ観察写真より、LLO に由来したひび割れは多少見受けられるが、9 割を超える面積収率でデバイスの作製に成功していることがわかる。また、断面 SEM 像より、設計値であるコヒーレンス長に近い SHG 層を有

する垂直微小共振器構造の作製に成功していることがわかる。断面 SEM 像の最上部の保護層はダイシング装置を用いてデバイスを切断する際にデバイスの破損を防ぐために形成したエポキシ樹脂であり、次節で行う光学特性評価には用いていない。

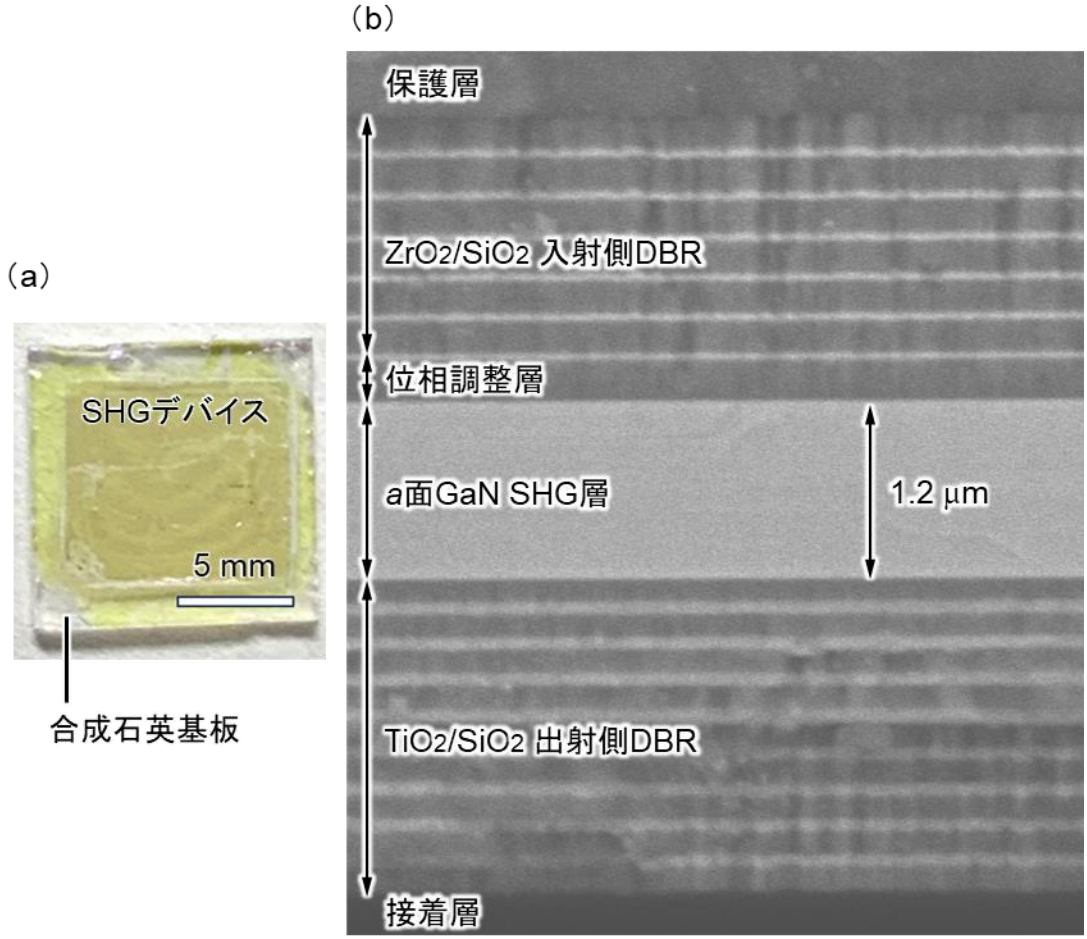


図 5.14 *a* 面 GaN 垂直微小共振器型 SHG デバイス:
(a)デジタルカメラ観察写真、(b)断面 SEM 像

5.5 評価

5.5.1 光学系

SHG 測定を試みた。光学測定のセットアップを図 5.15 に示す。励起光源に波長可変の広帯域モードロックチタンサファイアレーザ（Spectra Physics：MaiTai HP）を用いた。波長可変幅は 690～1040 nm である。レーザーパルスのスペクトル FWHM は約 13 nm、繰り返し周波数は 80 MHz、パルス幅は 217 fs である。基本波の偏光は、グラントムソンプリズム（Thorlabs: GLB10）と 1/2 波長板（Thorlabs: AHWP05M-600）により制御した。基本波パワーは 1/2 波長板と減光（ND）フィルタで調整した。基本波は、50 倍の対物レンズ（OLYMPUS：MPlanFLN 50X）によってデバイスに集光される。3.3 節で述べた通り、レーザのビーム径が約 1.2 mm であることから、ビームウエストは約 3.3 μm と計算される。デバイスから出射した SH 波は、デバイスの出射側に設置したもう 1 つの 50 倍の対物レンズ（OLYMPUS：LMPlanFLN 50X）によってコリメートされる。デバイスから出射した SH 波から、合計の光学濃度（OD）が 15 以上となる 3 枚のバンドパスフィルタ（Thorlabs: FESH550, FESH0450×2）によって、基本波成分を除去した。基本波成分を除去した後の SH 波を、放物面ミラーを用いて CCD 分光器（HORIBA：iHR320）に接続した光ファイバ（Avantes：FC-UVIR400-2）端面に入射することで SH 波を観測した。

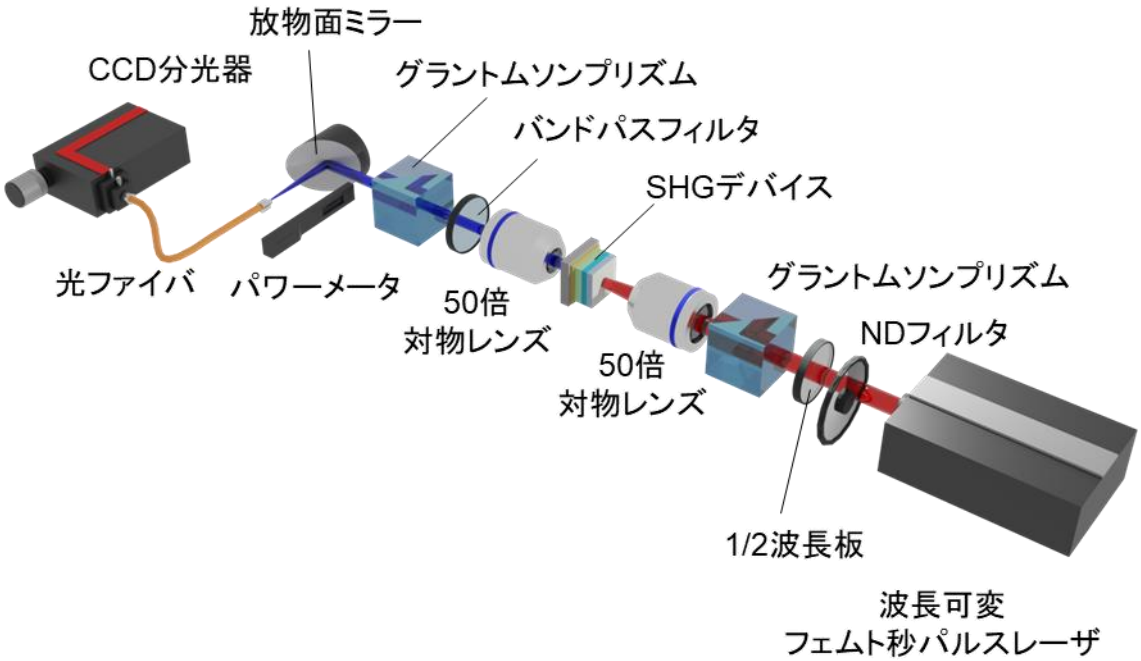


図 5.15　SHG 実証実験のセットアップ

5.5.2 SHG 特性

基本波の中心波長を 856 nm とすると、図 5.16 に示すようにデバイスから出射した青色 SH 光が目視ではっきりと観察された。SH 光は図 5.15 のバンドパスフィルタとグラントムソンプリズムの間に設置したスクリーン上で観察した。

まず，デバイスを異常光基本波で励起した際に発生する SH 波の偏光方向を調べた。図 5.17 に示す通り，異常光基本波によって発生する SH 波は異常光であることを確認した。ここから，この現象は GaN の最大の非線形光学係数 d_{33} を介した SHG 過程であることがわかる。図 5.17 より、SH 波スペクトルの FWHM は約 2.4 nm であった。これは、図 5.7 に示す理論 FWHM である 3.1 nm よりも狭い。この原因として、測定点における SHG 層の膜厚が設計値であるコヒーレンス長より薄く、基本波の共振が鋭くなったことが考えられる。これは、基本波の増強回数の増加に相当する。また、図 5.11 に示すように出射側 DBR の SH 波透過率が理論値より小さくなってしまったことに起因して、SH 波同士が SHG 層内で干渉していることも原因であると考えられる。

次に、SH 波強度の基本波パワー依存性を測定した。図 5.18 に示すように SH 波強度が基本波パワーの 2 乗に比例することを確認した。ここから，この現象は 2 次の非線形光学過程であることがわかる。

次に、光パワーメータ（Thorlabs: S130C）を用いてη_{SH}の実測を行った。基本波の平均パワーが 12.4 mW のとき、発生した SH 波の平均パワーは 225 nW であった。基本波および SH 波の平均パワーは各光学部品の透過率を考慮して校正している。ここから、実測η_{SH}は、0.15%/W と算出された。この値は、理論η_{SH}である 0.20%/W と高い精度で一致した。ここで、波長 856 nm における入射側 DBR の透過率は 0.33 であり、波長 850 nm における設計透過率である 0.34 と概ね一致することに注意されたい。実測

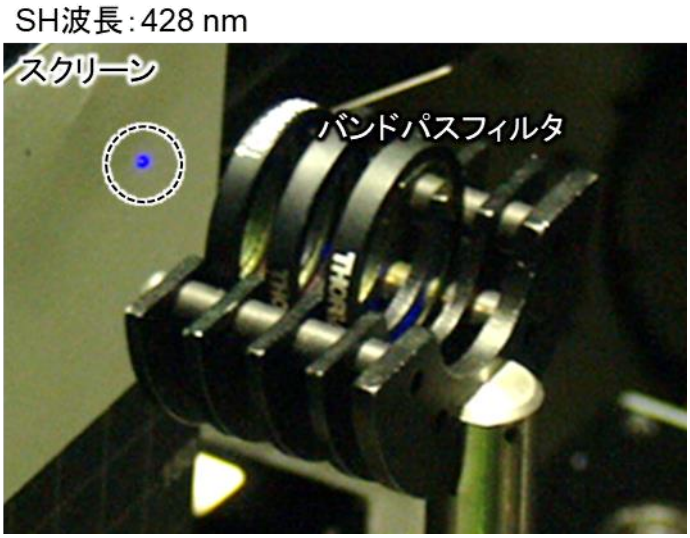


図 5.16 SH 光のデジタルカメラ観察写真

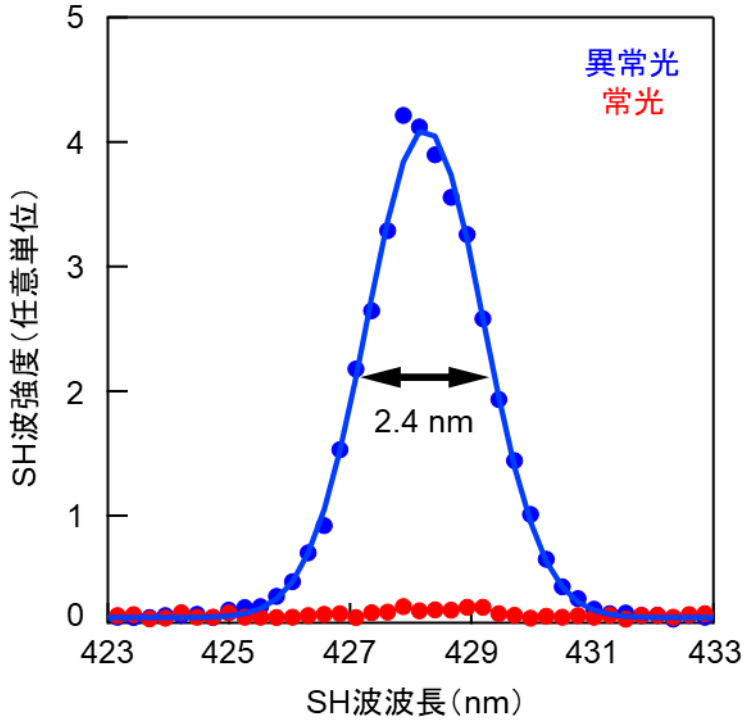


図 5.17　異常光および常光 SH 波スペクトル

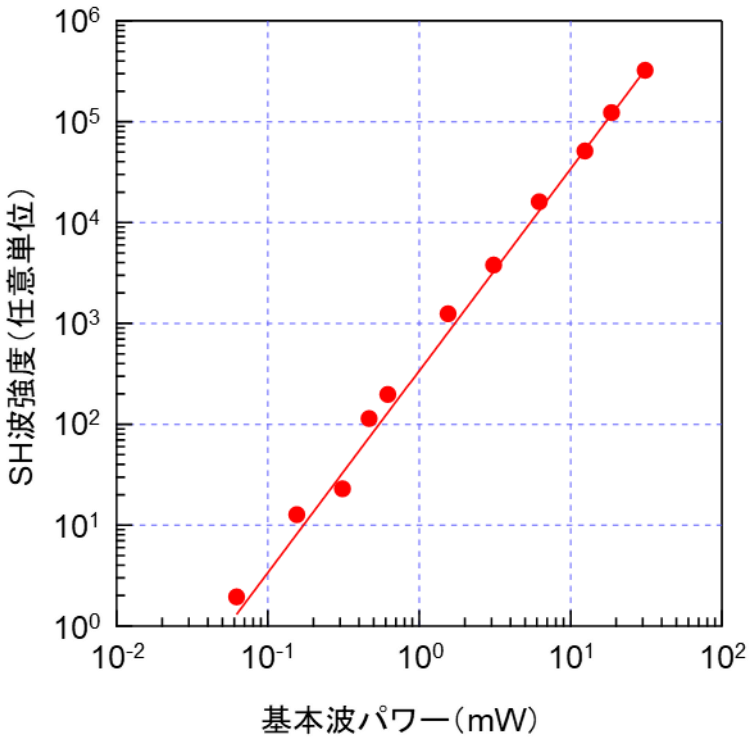


図 5.18　SH 波強度の基本波パワー依存性

η_{SH}が理論η_{SH}よりも低い原因として、SH 波スペクトルの FWHM が理論値より狭いことが考えられる。より正確な理論η_{SH}と実測η_{SH}の比較には、メーカフリンジ法[6]やウェッジ法[7]を用いて今回用いた *a* 面 GaN の d_{33} の値を実測する必要がある。

次に、SH 波強度の基本波中心波長依存性を調べた。基本波の平均パワーを 6.2 mW に固定して、基本波の中心波長を変化させ、発生する SH 波のスペクトルを CCD 分光器により観測した。基本波は異常光としている。基本波の中心波長を変化させると、図 5.19 に示すように SH 波の強度は大きく変化した。SH 波の強度は、基本波の共振波長に対応する 856 nm にピークを有することから、共鳴増強によるη_{SH}の増大が確認された。また、FWHM は 6.5 nm であり、理論値の 11 nm と比較して狭い値を示した。この原因は図 5.17 で説明した通り、測定点における SHG 層の膜厚が設計値であるコヒーレンス長より薄くなってしまったこと、SH 波同士が SHG 層内で干渉していることが考えられる。

最後に、図 5.20 に示すように、デバイスから出射した基本波および SH 波のビーム形状を CCD カメラにより観察した。基本波および SH 波はコリメートされている。図 5.20 より、SH 波がガウシアンビームに近いビーム形状を有していることが確認できる。これは、本デバイス構造がウォークオフの影響を受けないことに起因する。この特性は、ウォークオフの影響を強く受ける BaB_2O_4（BBO）や LiB_3O_5（LBO）のような複屈折位相整合（BPM）結晶から発生する SH 波のビーム形状と比較した際の本デバイスの大きな利点の 1 つである。

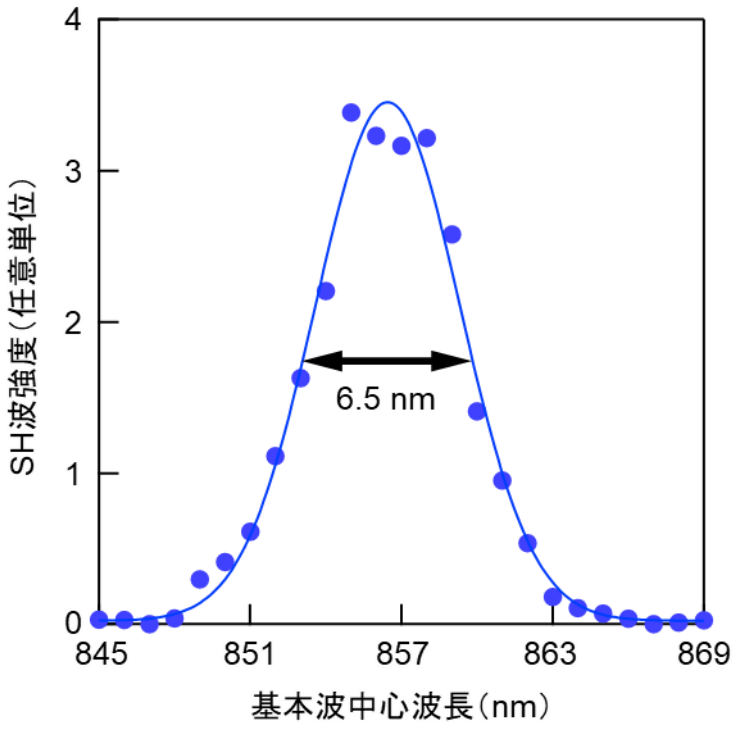


図 5.19 SH 波強度の基本波中心波長依存性

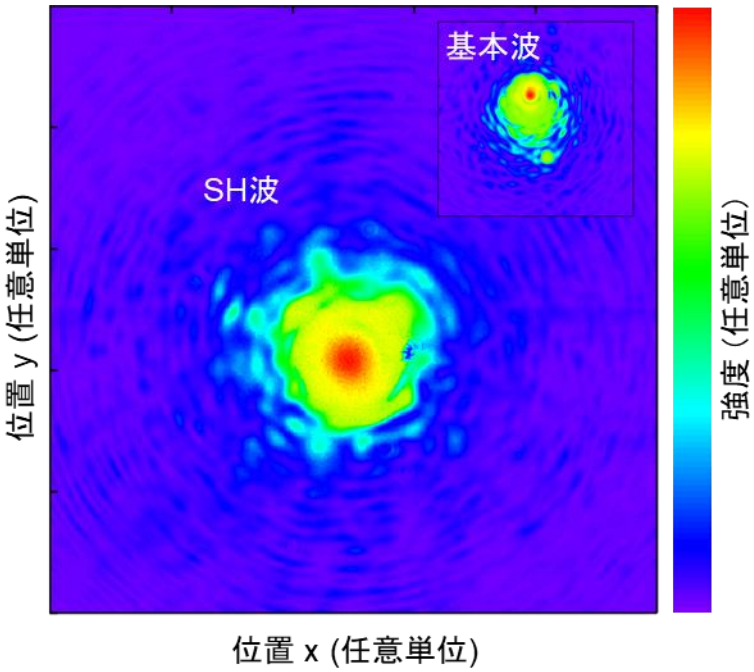


図 5.20　SH 波および基本波のビーム形状

5.6　まとめ

本章では、パルス励起用に設計および作製した *a* 面 GaN を用いた垂直微小共振器型 SHG デバイスをパルス励起することで、波長 428 nm の青色 SHG を実証した。本章で得られた知見を以下にまとめる。

・パルス励起下での微小共振器型 SHG デバイスの設計方法およびη_{SH}の計算方法を確立した。パルス励起用の *a* 面 GaN 垂直微小共振器型 SHG デバイスの設計およびη_{SH}の計算を行った結果、η_{SH}は 0.2%/W と計算された。

・極めて平坦な GaN 表面、設計値通りの反射帯域を有する DBR から構成される *a* 面 GaN 垂直微小共振型 SHG デバイスの作製に成功した。また、デバイス面内に *a* 面 GaN SHG 層の厚さが、コヒーレンス長と一致する箇所が存在した。

・デバイスを中心波長 856 nm のパルスレーザで励起することで、中心波長 428 nm の青色 SHG に成功した。SH 波強度は基本波パワーの 2 乗に比例することを確認した。SH 波の偏光特性から、d_{33} を介した SHG が達成されていることを確認した。SH 波強度が、基本波共振波長周辺でピークを持つことからη_{SH}の共鳴増強を確認した。実測η_{SH} (0.15%/W) が理論η_{SH} (0.20%/W) と高い精度で一致することを確認した。SH

波がガウシアンビームに近いビーム形状を有していることを確認した。

参考文献

1) M. D. Craven, S. H. Lim, F. Wu, J. S. Speck, and S. P. DenBaars, Appl. Phys. **81**, 3 (2002).
2) T. Suhara and M. Fujimura, “Waveguide Nonlinear-Optic Devices” (Springer, Berlin, 2003).
3) 大津元一，入門レーザー（裳華房社，東京, 1997）.
4) X. Ni, Y. Fu, Y. T. Moon, N. Biyikli, and H. Morkoc, J. Cryst. Growth **290**, 166 (2006).
5) T. Ueda, M. Ishida, and M. Yuri, Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 041001 (2011).
6) P. D. Maker, R. W. Terhune, M. Nisenoff, and C. M. Savage, Phys. Rev. Lett. **8**, 21 (1962).
7) J. J. Wynne and N. Bloembergen, Phys. Rev. **188**, 1211 (1969).

第 6 章 パルス励起 SrB_4O_7 真空紫外光発生デバイス

6.1 はじめに

深紫外（DUV）レーザ光の中でも波長が 200 nm 以下の真空紫外（VUV）レーザ光は、産業分野で極めて大きな需要を有している。現在、この波長域では、波長 193 nm で発振する ArF エキシマレーザが広く使用されている。パルス放電を利用するエキシマレーザは高出力動作が可能であるが、ガスレーザであることから大型かつ高頻度でのメンテナンスが必要といった問題を有している。また、腐食性のガスを用いることからチャンバの交換等でランニングコストが大きくなってしまう。加えて、ウクライナは Ne、Ar、Kr 等の希ガスの世界有数の輸出国であり、昨今のロシアによるウクライナ侵攻の煽りを受けて、それらの希ガスを必要とするエキシマレーザの生産およびメンテナンスに大きな影響がでている。これらの問題を解決可能な全固体 VUV 光源として、図 1.3 に示したような多段階の第二高調波発生（SHG）および和周波発生（SFG）による波長 193 nm のレーザシステムが報告されている。しかしながら、システムが大型かつ複雑になりやすいといった問題がある。

ホウ酸系結晶の SrB_4O_7（SBO）は、第 2 章で示した通り、吸収端波長が 130 nm と極めて短く、高い光学非線形性と光損傷耐性を有する優れた結晶である。しかしながら、強誘電性や強い複屈折性を呈しないためこれまで波長変換結晶として注目されてこなかった。微小共振器型 SHG デバイスを用いれば、SBO を波長変換結晶として使用した VUV レーザ光源を実現可能である。本章では、SHG 実証実験で使用するパルスレーザ用に設計および作製した SBO モノリシック垂直微小共振器型 SHG デバイスによる波長 199 nm の VUV SHG 実証について記す。この波長は、広く実用化している波長変換結晶である BaB_2O_4（BBO）の理論最短 SH 波長である 205 nm を下回るものである。

6.2 構造

SBO 垂直微小共振器型 SHG デバイスの構造を図 6.1 に示す。本デバイスは、中心波長 398 nm のパルス基本波から中心波長 199 nm の SH 波を発生させることを目的として設計、作製される。モノリシック構造であることから、外乱に対して堅牢である。この

デバイスは第 4 章の SBO を用いた DUV SHG デバイスと同様、反射型のデバイスであり、長さを式(1.32)に示すコヒーレンス長[1)]とした *b* 面 SBO SHG 層、MgO/SiO_2 上側 DBR、位相調整層、SH 波反射用下側 DBR、SiO_2 SH 波反射防止層、HfO_2/SiO_2 基本波反射用下側 DBR から構成される。デバイス上部から垂直入射した基本波は、上側

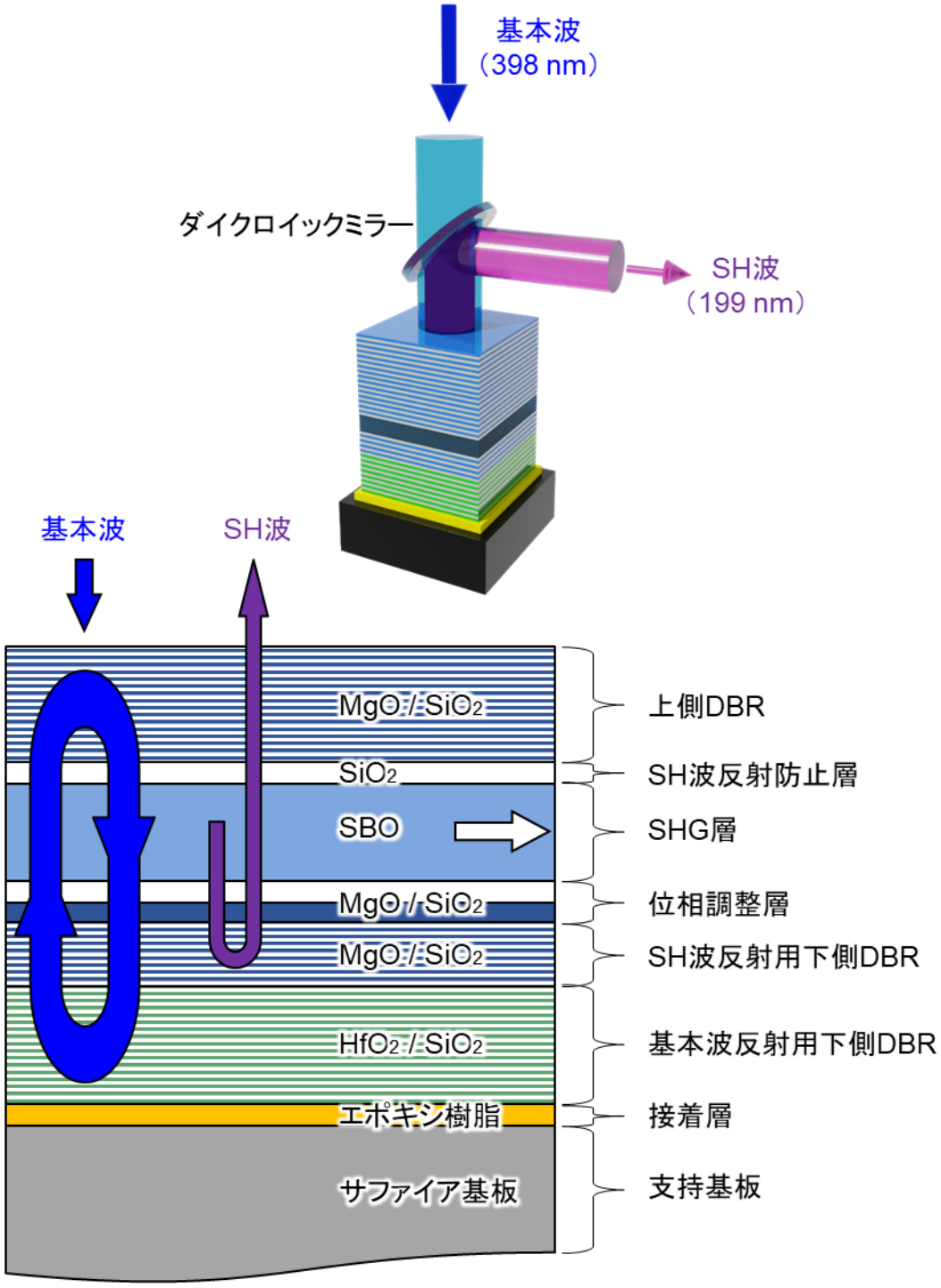


図 6.1 SBO 垂直微小共振器型 SHG デバイスの概略図

DBR および基本波反射用下側 DBR によって、SHG 層内で増強される。SHG 層と SH 波反射用下側 DBR の間に挿入した位相調整層によって、後進 SH 波と位相が揃うように前進 SH 波を反射させ、周期的な極性の反転構造を用いずに効率良く SHG を達成する。上側 DBR と SH 反射用下側 DBR の SH 波反射率をそれぞれ 0、1 に近づけることで、デバイス上側に選択的に取り出された SH 波は, ダイクロイックミラーを通して基本波と分離される。

DBR 材料のペアとして、SH 波が存在する領域には吸収端波長の関係から MgO/SiO_2 を採用している。下側 DBR を MgO/SiO_2 ペアのみを用いて作製することも可能であるが、この組み合わせでは特に基本波波長において屈折率差が小さく、高反射 DBR を作製するには多くのペア数が必要となる。また、低屈折率差に起因して反射帯域が狭くなってしまうという問題もある。一方で、第 4 章で示した通り、HfO_2/SiO_2 ペアであれば、青色波長域で、広帯域かつ高反射率を有する DBR が作製可能である。そこで、下側 DBR に、SH 波反射用の MgO/SiO_2 DBR と、基本波反射用の HfO_2/SiO_2 DBR から成る、ハイブリッド構造を採用した。

6.3 設計

第 5 章で示した設計手法を用いて、SBO 垂直微小共振器型 SHG デバイスの設計を行った。基本波は異常光（電界が SBO の c 軸と平行）とし、中心波長λ_0は 398 nm とした。実際の SHG 実証実験では、励起光源にピコ秒チタンサファイア再生増幅器（Spectra Physics : Spitfire Pro）と光パラメトリック発振器（OPO）システム（Light Conversion : TOPAS）を使用する。出力パルスの繰り返し周波数は 1 kHz、パルス幅は 2 ps である。スペクトル半値全幅（FWHM）は 0.6 nm とした。また、再生増幅器のシード光の繰り返し周波数は 80 MHz である。これらの値を用いてデバイスの設計を行った。

デバイスの設計に先立って、HfO_2、MgO、SiO_2 の屈折率の波長分散を測定した。SBO に関しては、式（2.7）に示した通りである[2)]。HfO_2、MgO、SiO_2 の屈折率の波長分散は、スパッタリング装置を用いてサファイア基板上に成膜したそれぞれの薄膜に対して、分光エリプソメトリー装置（J.A. Woollam : M-2000U）を用いることで得た。Sellmeier の式を用いてフィッティングした MgO の屈折率の波長分散式を以下に示す。HfO_2 および SiO_2 に関しては、式（4.1）と式（4.2）に示した通りである。ここで λ は波長（μm）である。

$$n_{\mathrm{MgO}}{}^2 = \frac{2.768\lambda^2}{\lambda^2 - 0.10220^2} - 0.02841\lambda^2 \tag{6.1}$$

測定に用いた分光エリプソメトリー装置の対応波長は 245～1000 nm であり、設計 SH 波波長である 199 nm 近傍での屈折率は上記の波長域から見積もった外挿値であるこ

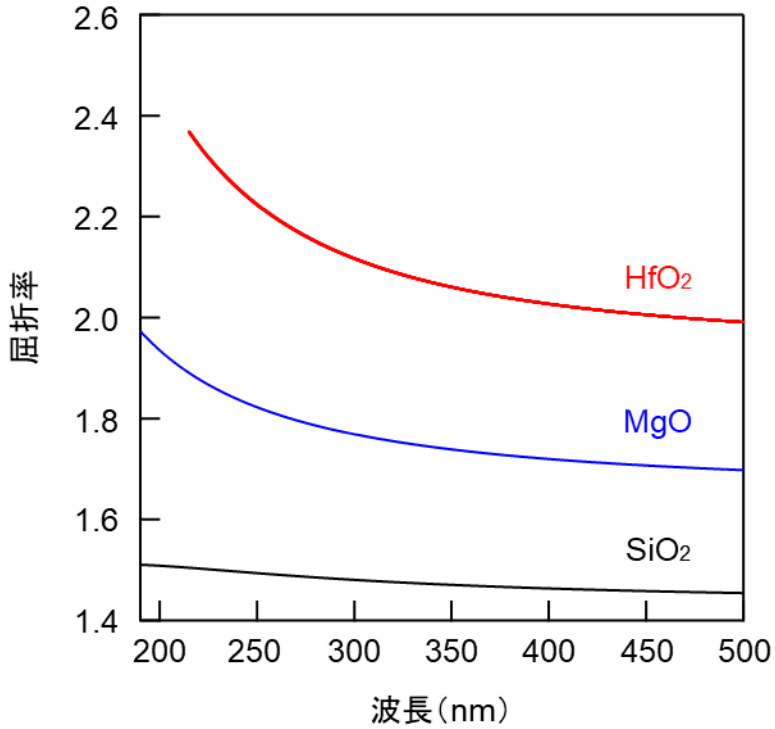


図 6.2 HfO_2、MgO、SiO_2 の屈折率の波長分散

とに注意されたい。同様の理由で、各材料の SH 波波長領域での消衰係数の測定はできていない。HfO_2、MgO、SiO_2 の屈折率の波長分散を図 6.2 に示す。赤線、青線、黒線がそれぞれ HfO_2、MgO、SiO_2 の屈折率を表している。図 6.2 から、HfO_2/SiO_2 ペアは、MgO/SiO_2 ペアと比較して大きな屈折率差を有していることがわかる。ここから、下側 DBR を基本波反射用および SH 波反射用 DBR に分割し、基本波反射用 DBR に関して、HfO_2/SiO_2 のペアを採用することが効果的であることがわかる。

まず、SHG 層と下側 DBR の設計を行った。SHG 層厚さは、コヒーレンス長である 921.1 nm とした。基本波反射用下側 DBR の各層の厚さは、基本波の波長をλ_P、それぞれの材料の基本波に対する屈折率をn_Pとして、$\lambda_P/4n_P$とした。同様に、SH 波反射用下側 DBR の各層の厚さは、SH 波の波長をλ_{SH}、それぞれの材料の SH 波に対する屈折率をn_{SH}として、$\lambda_{SH}/4n_{SH}$とした。本デバイスは、反射型であるので、位相調整層を含む下側 DBR 全体として、基本波および SH 波に対して 1 付近の反射率を有していることが望ましい。下側 DBR と位相調整層の全体の膜厚が厚くなりすぎると、DBR 内の応力により、SBO 結晶を薄膜化する際にクラックが生じる懸念がある。これまでのデバイスの作製実績や、基本波および SH 波に対する反射率を鑑みて、基本波反射用下側 DBR および SH 波反射用下側 DBR のペア数を 9 と 15 とした。位相調整層を含めた下側 DBR の基本波および SH 波反射率は後述する。

次に、上側 DBR、SH 波反射防止層、位相調整層の設計を行った。上側 DBR の各

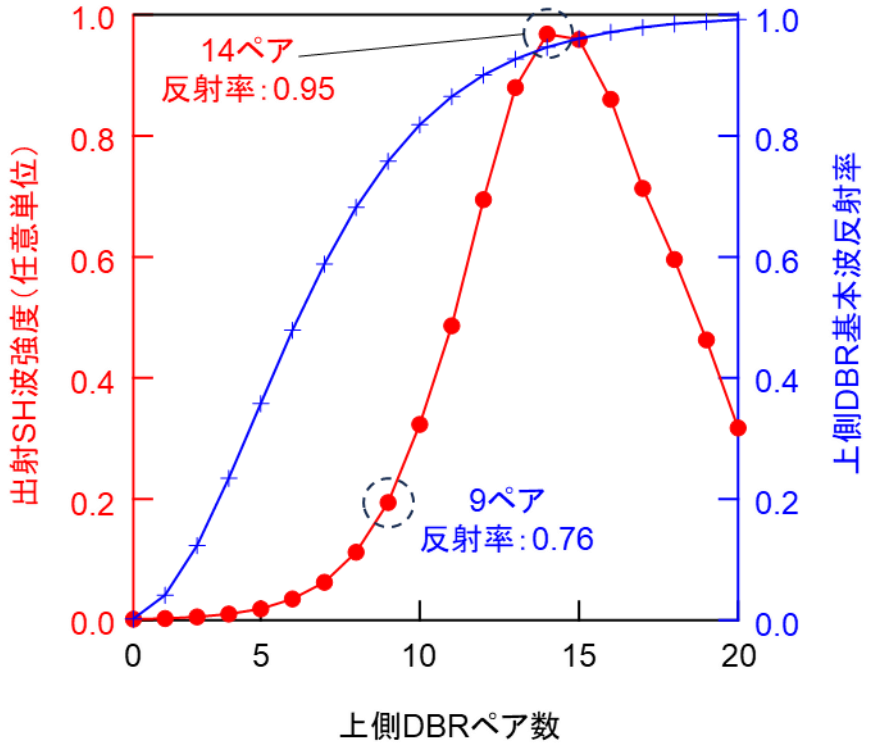


図 6.3　出射 SH 波強度および上側 DBR の基本波反射率の
上側 DBR ペア数依存性

層の厚さは、$\lambda_P/4n_P$とした。次に、上側 DBR の SH 波の反射率が最小となるように、反射防止層の膜厚を決定した。

次に、5.3.1 項で説明した方法でデバイスから出射する SH 波強度が最大となるように位相調整層厚さを決定した。デバイスから出射する SH 波強度および上側 DBR の基本波反射率の上側 DBR ペア数依存性を図 6.3 に示す。上側 DBR のペア数が 14 のとき、出射 SH 波強度が最大となることがわかった。このときの上側 DBR の基本波反射率は、0.9470 であった。図 6.4 の赤線に示す出射 SH 波強度の基本波波長依存性から基本波波長の許容幅は 0.26 nm と見積もられた。このとき、SHG 層内部での基本波強度は、最大で入射基本波強度の約 39.4 倍に増強される。

次に、図 6.4 の青線に示す上側 DBR のペア数が 9 の構造を考える。出射 SH 波強度は、上側 DBR のペア数が 14 の構造と比較して 1/5 程度であるが、基本波波長許容幅は 0.58 nm と広い。このとき、SHG 層内部での基本波強度は最大で入射基本波強度の約 14.4 倍に増強される。上側 DBR の基本波および SH 波反射率は 0.7580 と 0.0890 であった。ペア数 9 のデバイスは、ペア数 14 のデバイスと比較して求められる基本波反射率が低い。デバイス作製の予備実験にて、MgO/SiO_2 DBR のペア数を増やせば増やすほど、主に散乱の影響で SH 波透過率が理論値よりも低くなってしまうことがわかっており、このような状況を鑑みて上側 DBR のペア数に 9 を採用した。決定

したデバイス構造を表 6.1 にまとめる。位相調整層込みの下側 DBR の基本波および SH 波反射率は、0.9997 と 0.9723 であった。

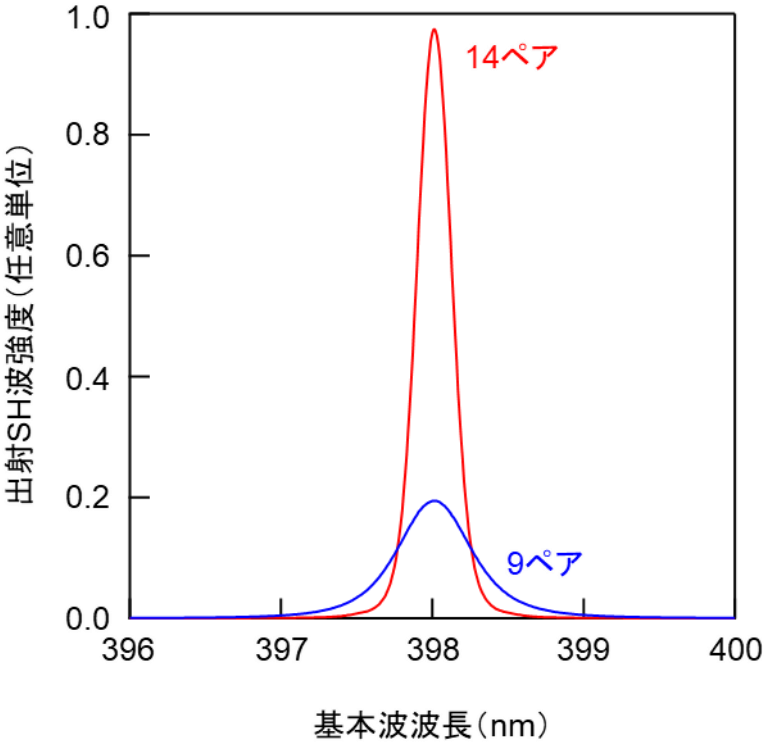


図 6.4 出射 SH 波強度の基本波波長依存性

表 6.1 デバイスの設計結果

上側 DBR			SH 波 反射防止層	SHG 層
ペア数	MgO (nm)	SiO_2 (nm)	SiO_2 (nm)	SBO (nm)
9	57.8	68.0	132.3	921.1

位相調整層		SH 波反射用下側 DBR			基本波反射用下側 DBR		
MgO (nm)	SiO_2 (nm)	ペア数	MgO (nm)	SiO_2 (nm)	ペア数	HfO_2 (nm)	SiO_2 (nm)
66.5	229.3	9	25.7	33.0	15	49.1	68.0

次に、決定した構造における、SHG 層内の基本波強度の時間発展を計算した。計算結果を図 6.5 に示す。2 ps 程度の短いパルスオン時間領域において、基本波が定常状態付近までしっかりと増強されていることがわかる。図 5.6 と比較すると明らかなように、本デバイスは第 5 章で示したデバイスと比較して共鳴増強の効果を大きく受けている。これは、本章で用いる励起基本波レーザのパルス幅が第 5 章で用いたレーザよりも約 10 倍長いことに起因する。

最後に、5.3.2 項で示した方法で基本波のスペクトル幅を考慮した規格化波長変換効率η_{SH}（%/W）を計算した。まず、式（2.34）で表される実効断面積S_{eff}の実測を行った。詳細は 6.5 節に譲るが、図 6.12 に示すセットアップと CCD カメラを用いて、図 6.6（a）に示すようなデバイス表面での基本波の強度分布を得た。基本波の強度分布から、図 6.6（b）、（c）に示す基本波電界e^{ω}の分布および SH 波電界$e^{2\omega}$の分布を得た。これらの分布から、S_{eff}は 9.45 μm^2 と計算された。実測したS_{eff}を用いて、η_{SH}は 6.87×10^4%/W と計算された。本デバイスのη_{SH}が、第 5 章で計算したη_{SH}と比較して極めて大きな値をとる理由は、本章で使用する励起基本波レーザが第 5 章で使用したレーザと比較してより高いピークパワー、より長いパルス幅を有することである。励起基本波レーザの各縦モードから生じる、SH 波および SF 波が構成する変換光のスペクトルを図 6.7 に示す。図 6.7 では、SH 波および SF 波をまとめて SH 波と記載している。ここから、スペクトル FWHM は 0.17 nm と見積もられた。

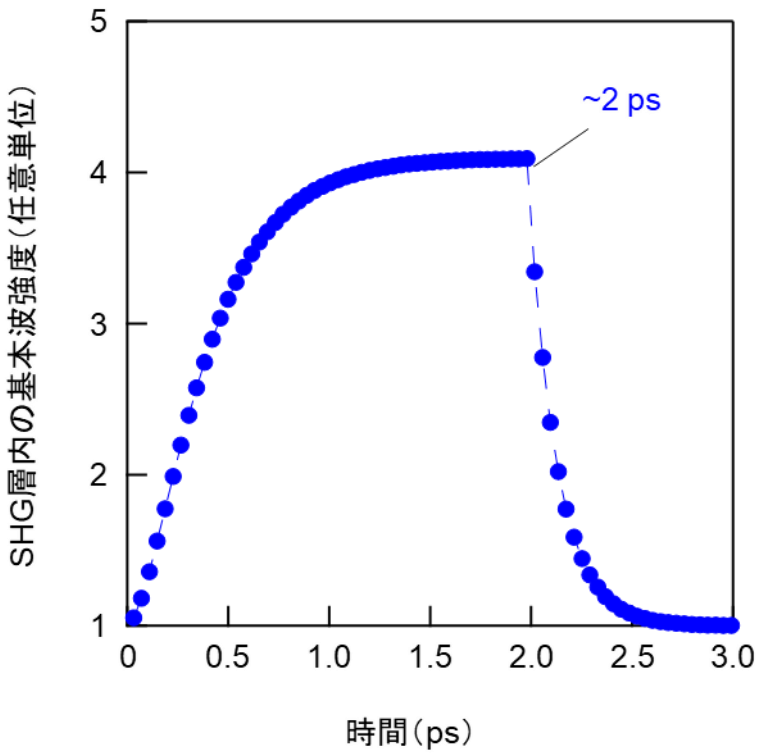


図 6.5　SHG 層内の基本波強度の時間発展

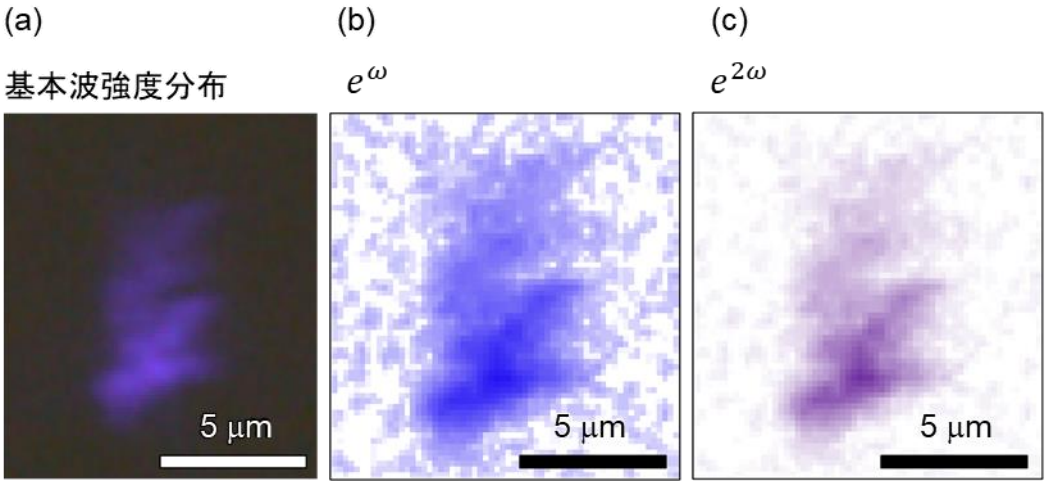


図 6.6 デバイス表面での基本波および SH 波の分布:
(a) 基本波の強度分布、(b) 基本波電界e^{ω}の分布、
(c) SH 波電界$e^{2\omega}$の分布

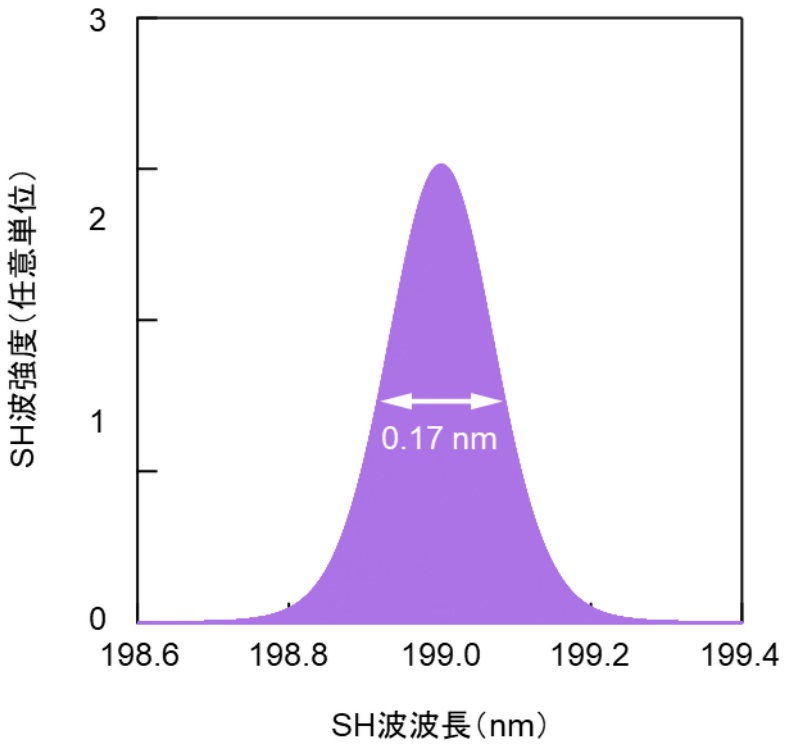


図 6.7 SH 波および SF 波が構成する理論変換光のスペクトル

6.4 作製

6.4.1 作製プロセスの概要

SBO を用いた垂直微小共振器型 SHG デバイスの作製プロセスの概要を説明する。図 6.8 に、作製プロセスの概略図を示す。(a) Top Seeded Solution Growth (TSSG) 法により育成した *b* 面 SBO[3]をダイシング装置を用いて小片に切り出した。(b) SBO の+*b* 面をダイヤモンドスラリーにより、鏡面研磨した。(c) スパッタリング装置を用いて、+*b* 面 SBO 研磨面に MgO/SiO_2 位相調整層、MgO/SiO_2 下側 SH 波反射用 DBR、HfO_2/SiO_2 下側基本波反射用 DBR を成膜した。(d) 下側 DBR と支持基板をエポキシ樹脂で接着した。支持基板にはサファイア基板を用いた。(e) ダイヤモンドスラリーを用いて SBO の−*b* 面を厚さ数μm 程度まで鏡面を維持しつつ薄膜化した。(f) 研磨した SBO の−*b* 面に、スパッタリング装置を用いて SiO_2 SH 波反射防止層および MgO/SiO_2 上側 DBR を成膜した。以上のプロセスで、デバイスを完成した。次に、これらのプロセスの詳細を述べる。

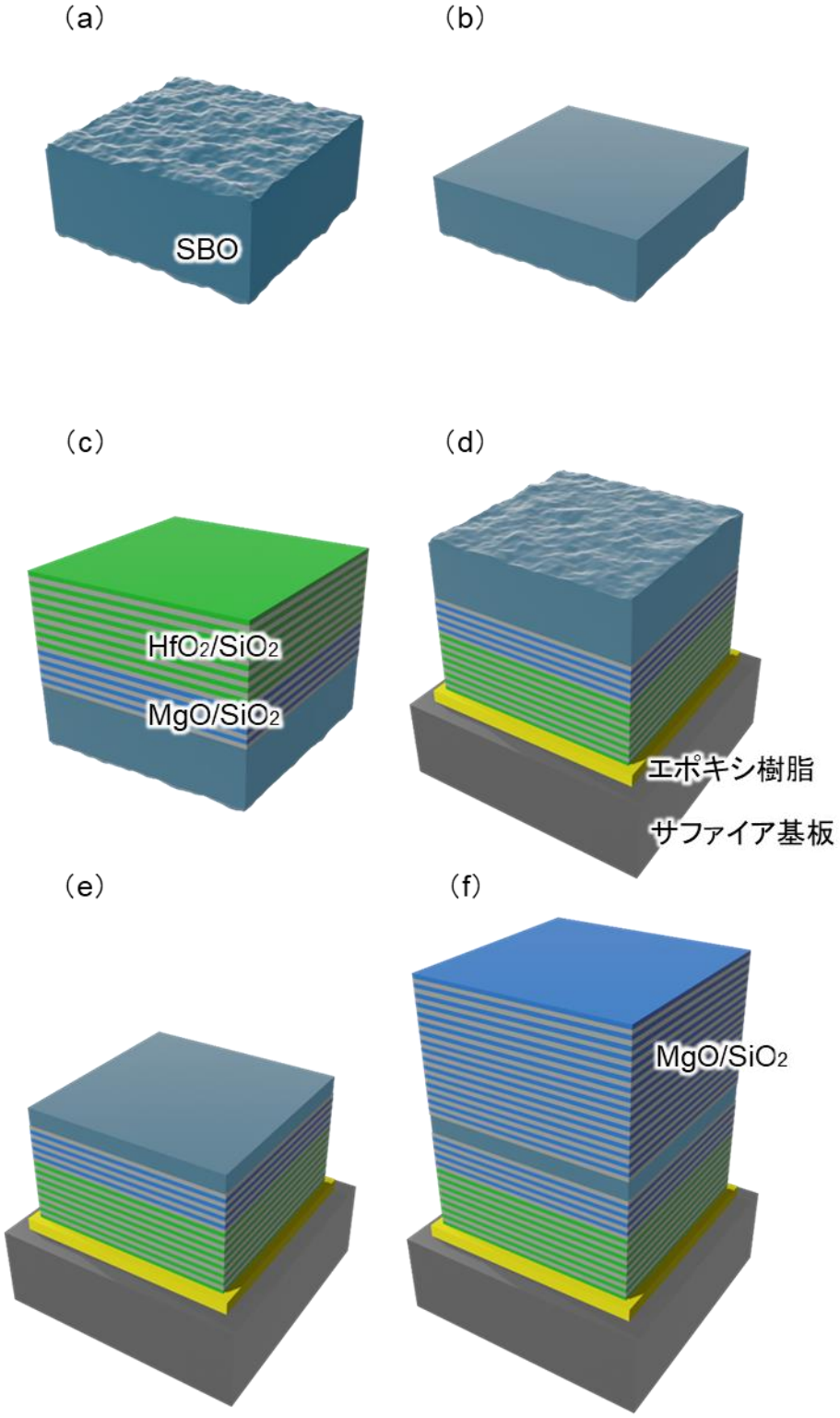


図 6.8 SBO 垂直微小共振器型 SHG デバイスの作製プロセス

6.4.2　SBO 研磨（＋*b* 面）

ダイシング装置を用いて TSSG 法で育成した SBO を 10×15 mm^2 の小片に切り出した。このとき、SBO の *c* 軸がサンプルの長辺と平行になるようにした。次に、サンプルを、トリクロロエタン、アセトンを用いてそれぞれ 15 分間超音波洗浄した後、エタノールおよび超純水でリンスした。本章で作製するデバイスに用いる SBO 結晶は、提供の段階で+*b* 面が研磨済みであった。研磨面の白色干渉顕微鏡像を図 6.9 に示す。105 μm 角の二乗平均平方根（rms）粗さは 0.6 nm と極めて小さな値を示した。

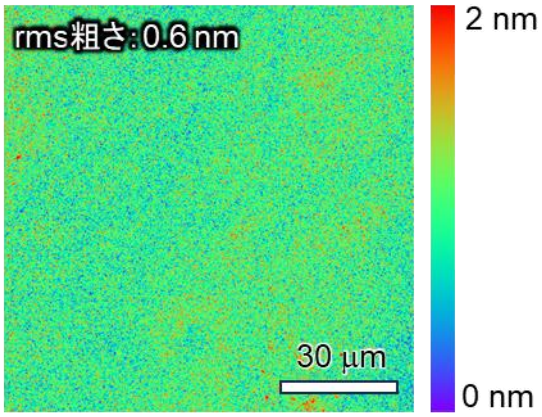


図 6.9　SBO +*b* 面の白色干渉顕微鏡像

6.4.3　位相調整層および下側 DBR

スパッタリング装置（芝浦メカトロニクス:CFS-4EP-LL）を用いて MgO/SiO_2 位相調整層、SH 波反射用下側 DBR および HfO_2/SiO_2 基本波反射用下側 DBR を作製した。スパッタリング条件を表 6.2 に示す。SiO_2 および HfO_2 のスパッタリング条件は表 4.2 に示した通りである。デバイス作製と同時に合成石英基板上に成膜した DBR の透過率スペクトルを図 6.10 に示す。透過率スペクトルは、分光光度計（日本分光: V-650）を用いて測定した。このとき、合成石英基板単体の透過スペクトルで測定値を校正した。赤線が SH 波反射用下側 DBR、青線が基本波反射用下側 DBR の透過率スペクトルである。SH 波反射用下側 DBR の SH 波透過率は 0.073 であった。また、基本波反射用下側 DBR の基本波透過率は 0.001 以下であった。これらから、基本波および SH 波に対して高い反射率を有する下側 DBR の作製に成功したことがわかる。SH 波反射用下側 DBR の SH 波透過率は理論値と比較して、4.5%だけ大きな値を有する。これは、DBR を構成する各層の膜厚の不均一が原因であると考えられる。

表 6.2 MgO のスパッタリング条件

ターゲット	MgO
背圧(Pa)	1.7×10^{-4}
圧力(Pa)	1.4×10^{-1}
RF 電力(W)	350
ガス総流量(sccm)	20
Ar ガス流量(sccm)	18
O_2 ガス流量(sccm)	2
成膜レート(nm/s)	0.018

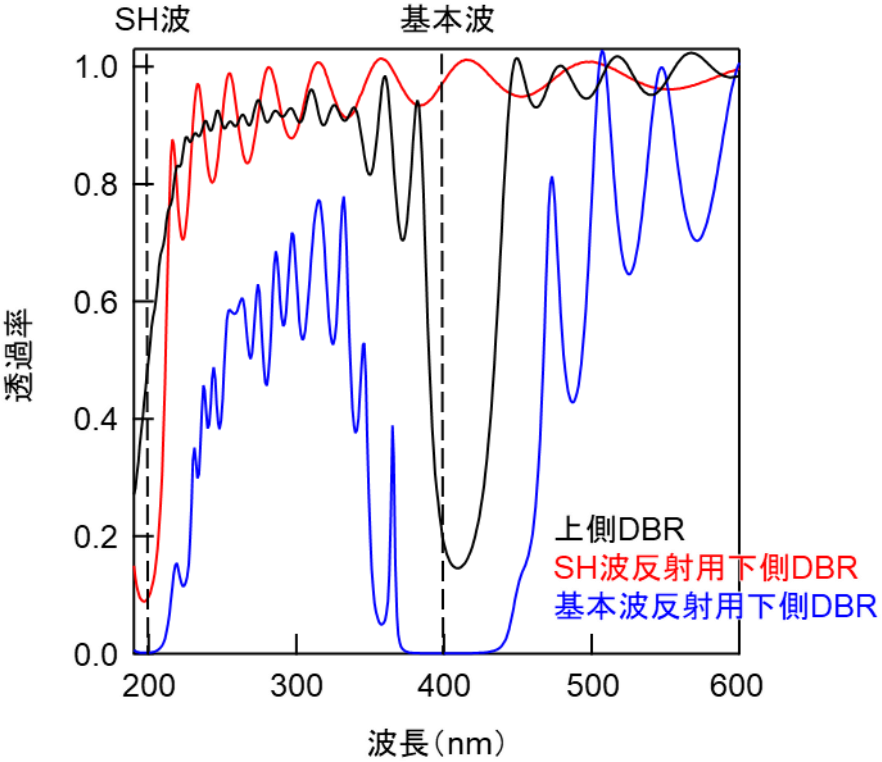


図 6.10 上側 DBR および SH、基本波反射用下側 DBR の透過率スペクトル

6.4.4　SBO 研磨（−*b* 面）

支持基板にサンプルを接着する前に、サンプルの平行度を改善することを目的として 15 μm 径のダイヤモンドスラリーを用いて SBO 結晶を厚さが 0.4 mm 程度となるまで薄膜化した。薄膜化後、デジタルゲージ（DG-751：ONO SOKKI）を用いて面内の 5 か所でサンプル厚さを測定し、そのばらつきが 10 μm 以内に収まっていることを確認した。次に、エポキシ樹脂（EPO-TEK 301：Epoxy Technology）を用いてサンプルを支持基板と接着した。支持基板には厚さが約 430 μm のサファイア基板を用いた。サンプルと支持基板をエポキシ樹脂を介して向かい合わせ、45 分間デシケータ内で真空脱泡を行った。その後、サンプルを 65℃のオーブンの中で一晩加熱静置することにより接着を完了した。接着後の研磨面高さをデジタルゲージによって測定したところ、そのばらつきは 395±5 μm 以内に収まっており、高い平行度でサンプルを接着することに成功した。ここでの研磨面高さとは、支持サファイア基板の表面を基準としたサンプルの高さでありエポキシ接着層の厚さを含むことに注意されたい。

次に、図 6.11（a）に示すように研磨中のサンプル欠損および平行度の悪化を避けるためにサンプルの 4 辺と研磨治具の 4 隅に計 8 枚のダミーのサファイア基板をエポキシ樹脂を介して接着した。サファイア基板の厚さは約 430 μm であった。デジタルゲージを用いて研磨面高さを測定する際、測定箇所を一定にするために赤色の油性マーカを用いてサファイア基板の裏側から測定箇所のマーキングを行った。ここでサンプルとダミー基板の接着を同時に行うと貼り付け精度が著しく損なわれることがあるので注意が必要である。次に、SBO 結晶をその厚さが数μm 程度となるまで薄膜化した。まず、15μm 径のダイヤモンドスラリーを用いて研磨面高さが 140 μm 程度となるまで薄膜化した。次に、3 μm 径のダイヤモンドスラリーを用いて研磨面高さが 20 μm 程度に

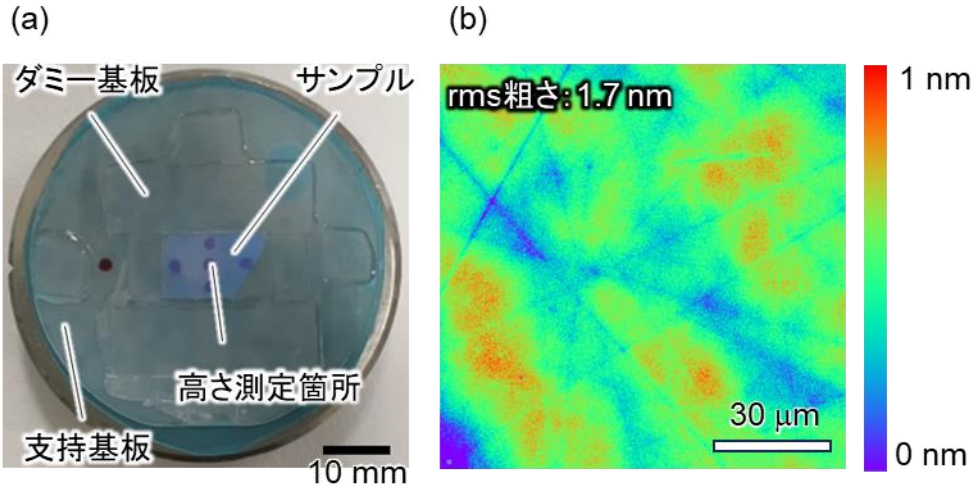


図 6.11　SBO の−*b* 面研磨：
（a）研磨時のサンプル、（b）SBO −*b* 面の白色干渉顕微鏡像

なるまで薄膜化した。エポキシ接着層の厚さが 10 μm 程度であること、下側 DBR の厚さが 3 μm 程度であることを考慮すると、この段階で SBO 結晶の厚さは 7 μm 程度であることが予想できる。最後に、研磨面の平坦性向上のため、0.5 μm 径および 0.1 μm 径のダイヤモンドスラリーを用いて仕上げ研磨を行った。研磨面の白色干渉顕微鏡像を図 6.11（b）に示す。105 μm 角の rms 粗さは 1.7 nm であった。

6.4.5 SH 波反射防止層および上側 DBR

スパッタリング装置を用いて SiO_2 SH 波反射防止層および MgO/SiO_2 上側 DBR の作製を行った。MgO のスパッタリング条件は表 6.2 に示した通りである。また、SiO_2 のスパッタリング条件は表 4.2 に示した通りである。上側 DBR を 9 ペア成膜した段階で、分光光度計（日本分光: V-650）を用いて DBR の透過率スペクトルを測定したところ、反射帯域の中心波長が設計基本波波長である 398 nm から 11 nm 長波長側にシフトしており、基本波の透過率が 0.502 であった。これは設計透過率から大きく離れた値である。そこで、ペア数を 5 追加することで、実測透過率を設計値に近づけることを試みた。デバイス作製と同時に合成石英基板上に成膜した DBR の透過率スペクトルを図 6.10 に黒線で示す。基本波透過率は 0.192 となった。この値は、図 6.3 に示す上側 DBR のペア数が 10 のデバイスが有する透過率とほぼ等しい値であり、高効率な SHG が期待できる。一方で、SH 波透過率は 0.464 であり、設計透過率である 0.911 と比較して小さい値となった。これは、DBR の膜厚不均一および散乱が原因であると考えている。平坦な SBO 表面、基本波および SH 波波長域に反射帯域を有する DBR から構成される SBO 垂直微小共振構造の作製に成功した。

6.5 評価

6.5.1 光学系

SHG 測定を試みた。光学測定のセットアップを図 6.12 に示す。波長可変のピコ秒パルスレーザを用いてデバイスの光学特性を評価した。励起光源には、ピコ秒チタンサファイア再生増幅器（Spectra Physics: Spitfire Pro）と光パラメトリック発振器（OPO）システム（Light Conversion: TOPAS）を用いた。レーザパルスの繰り返し周波数は 1 kHz、パルス幅は 2 ps である。基本波の偏光は、グラントムソンプリズム（Thorlabs：GLB10）と 1/2 波長板（Thorlabs：AHWP05M-600）により制御した。基本波パワーは 1/2 波長板と減光（ND）フィルタで調整した。基本波は、波長が 195 ～215 nm の DUV 光を選択的に反射するダイクロイックミラーを通して、作動距離 19 mm の対物レンズ（Nikon：TU

PLAN EPI 20X）によってデバイスに集光される。スパッタリング装置を用いて作製したダイクロイックミラーの 45°入射時の透過率スペクトルを図 6.13 に示す。ここから、デバイスから発生した SH 波は、ダイクロイックミラーによって斜め 45°方向に反射され、基本波と分離されることがわかる。波長 398 nm の基本波および波長 199 nm の SH 波の透過率は、0.900 と 0.086 であった。ダイクロイックミラーは、合成石英基板上に MgO/SiO_2 多層膜を堆積することで作製した。ダイクロイックミラーで反射した後の SH 波から、SH 波の透過率が 0.180、基本波に対する光学濃度が 4 以上のバンドパスフィルタ（Edmund Optics：67800）によって基本波成分を除去した。基本波成分を除去した後の SH 波を、集光レンズ（シグマ光機：SLSQ-15-20P）を介して光ファイバ（Thorlabs：M114L01）端面に入射した。光ファイバから出射した SH 波を、コリメートレンズ（シグマ光機：SLSQ-25-60P）、集光レンズ（シグマ光機：SLSQ-25-80P）を通して、CCD 分光器（Princeton Instruments：SP2500 with Princeton Instruments：PIXIS）に入射した。ここで、基本波と SH 波のスペクトルは、同じセットアップで観察することができる。

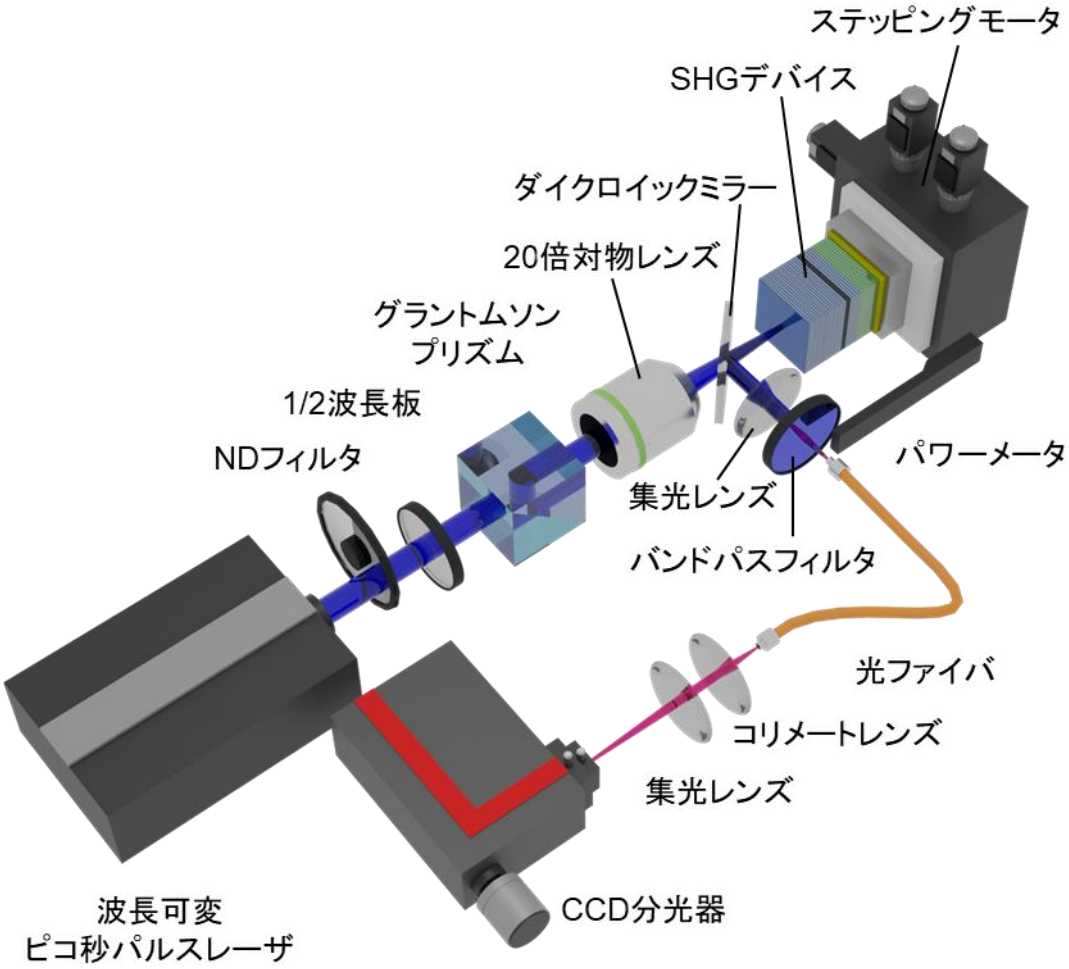


図 6.12 SHG 実証実験のセットアップ

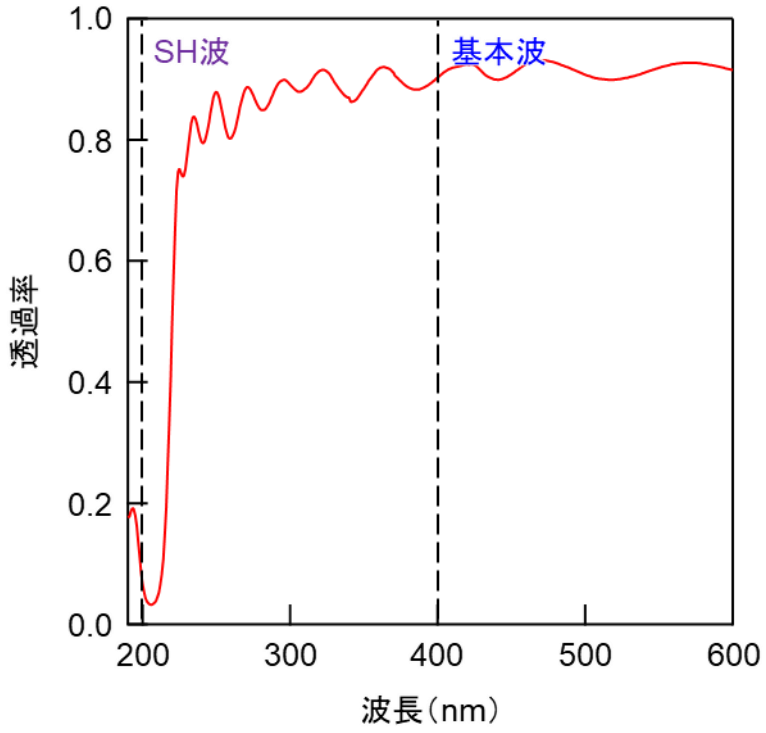


図 6.13 ダイクロイックミラーの透過率スペクトル

6.5.2 SHG 特性

基本波の中心波長を 398.5 nm としたとき、中心波長が 199.3 nm の SH 波が観測された。図 6.14 に基本波および SH 波のスペクトルを青線と赤線で示す。ここで示す基本波スペクトルは、デバイスに入射する前のものである。図 6.14 から、3 つのピークを有する基本波の中心のピークから、SH 波が発生していることがわかる。SH 波のスペクトル FWHM は 0.27 nm と見積もられた。この値は、理論値である 0.17 nm と比較して大きな値である。これは、作製誤差、特に後述する SHG 層が設計値と比べて約 6 倍厚くなってしまったことに起因すると考えられる。

次に、SH 波強度の基本波パワー依存性を測定した。図 6.15 に示すように、SH 波強度が基本波パワーの 2 乗に比例することを確認した。ここから，この現象は 2 次の非線形光学過程であることがわかる。

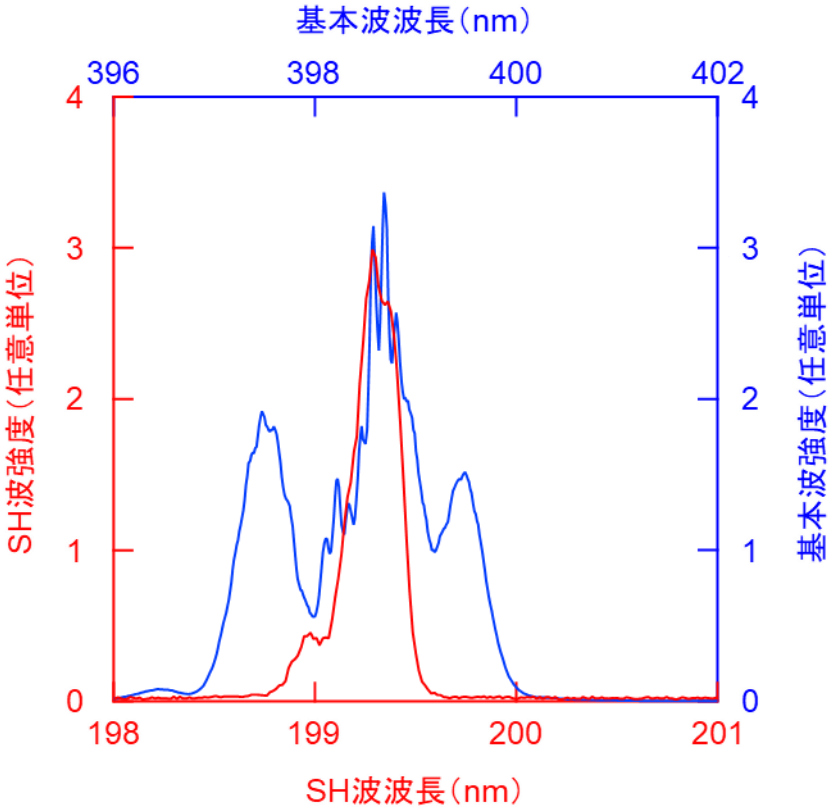


図 6.14　SH 波およびデバイス入射前の基本波スペクトル

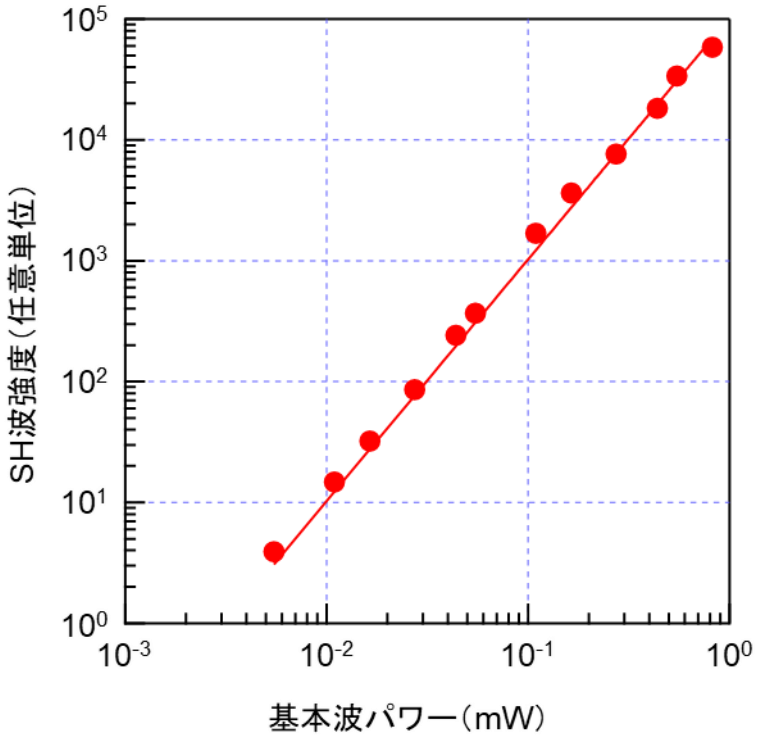


図 6.15　SH 波強度の基本波パワー依存性

次に、SH 波強度の基本波中心波長依存性を調べた。デバイスに入射する基本波の平均パワーを 0.6 mW に固定して、基本波の中心波長を変化させ、SH 波のスペクトルを分光器により観測した。基本波は異常光としている。基本波の中心波長を変化させると、図 6.16 に示すように SH 波の強度は大きく変化した。SH 波強度は，基本波共振波長を中心とした鋭い 2 つのピークを示し、共鳴増強によるη_{SH} の増大が確認された。ピークの数は上下 DBR の反射帯域およびデバイスの共振条件によって決まる。ガウスフィッティングしたスペクトルから、2 つのピークの間隔は 6.8 nm と見積もられた。この値から、SHG 層厚さを概算した結果、約 5.3 μm となった。これは、コヒーレンス長の約 5.75 倍であり、SHG 層厚さがコヒーレンス長の偶数倍に近い値となっていた。このような場合、図 1.4 の黒線から明らかなようにη_{SH}は著しく低下してしまう。ここで、本デバイスは上下非対称な複雑な構造をしており、また作製誤差の影響も重畳して算出した SHG 層厚さは概算値であることに注意されたい。高効率なデバイス動作を考えた場合、SBO 結晶の 1 μm 程度までの薄膜化と膜厚制御は必須であり、今後の課題である。

次に、デバイスを異常光および常光基本波で励起した際に発生する SH 波強度を調べた。図 6.17 に示す通り，本デバイスは異常光基本波による励起で効率良く SH 波を発生することが確認された。

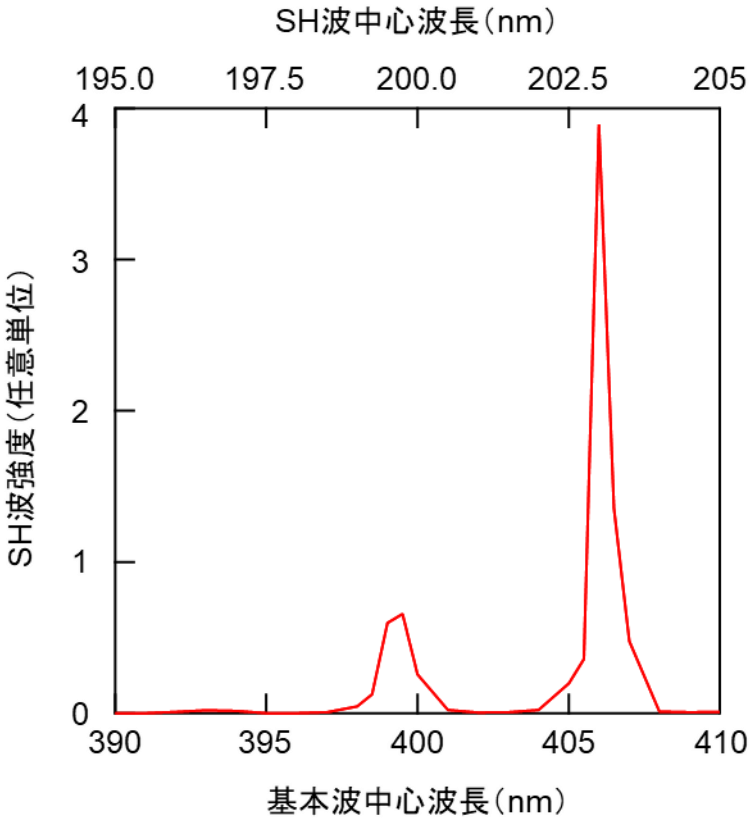


図 6.16 SH 波強度の基本波中心波波長依存性

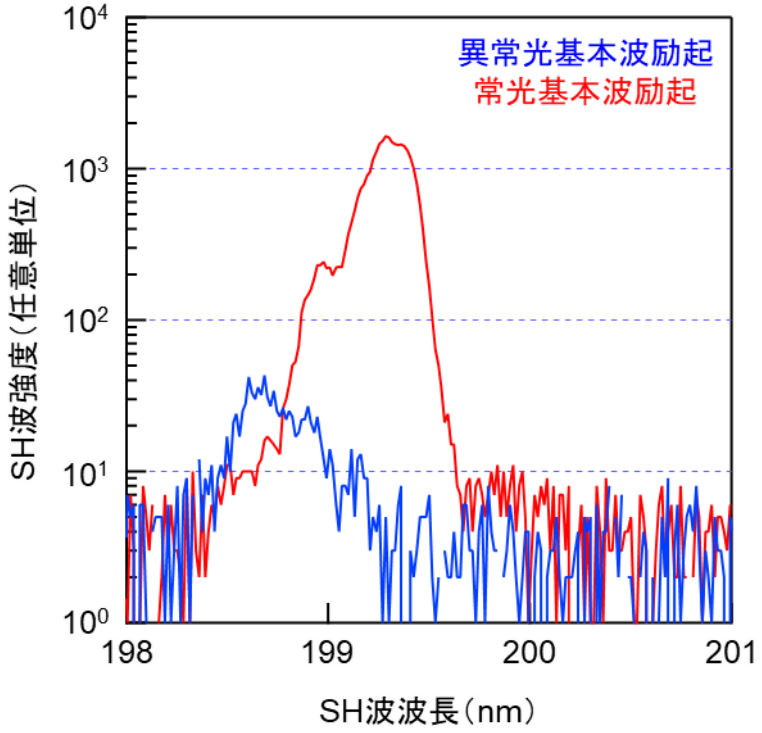


図 6.17　異常光および常光基本波から発生した SH 波スペクトル

次に、ステッピングモータを用いてデバイスの位置を 5 μm 間隔で移動させることで、発生する SH 波強度のデバイス面内の位置依存性マッピングを調べた。50 μm 角のマッピングの測定結果を図 6.18 に示す。ここから、SH 波強度が大きくなる位置が周期的に存在することがわかる。これは、SHG 層の厚さが一定ではなく、基本波の共振条件を満たす膜厚が周期的に現れることに起因する。SHG 層厚さが 5.3 μm であると仮定すると、膜厚が約 114 nm 増減するたびに基本波が共振条件を満足する。基本波のパワー密度を一定に保ちながらスポット径を大きくすることで、ハイパワー化を狙う場合、この膜厚不均一は大きな問題であり、研磨による SBO 結晶厚さの精密な制御は今後の課題となる。

最後に、光パワーメータ（Ophir Optronics：PD300-UV-193）をバンドパスフィルタと光ファイバの間に設置することでη_{SH}の実測を行った。基本波の平均パワーが 421 μW のとき、発生した SH 波の平均パワーは 4.57 nW であった。ここから、実測η_{SH}は、2.6%/W と算出された。ここで、基本波および SH 波の平均パワーは各光学部品の透過率を考慮して校正している。また、η_{SH}の算出に用いた基本波平均パワーは、図 6.14 に示す基本波の 3 つのピークの面積比から中央のピークの平均パワーを概算して使用している。実測η_{SH}は理論η_{SH}である 6.87×10^4%/W と比較して極めて小さな値である。これは、前述した通り SHG 層厚さである約 5.3 μm が、コヒーレンス長の偶数倍である約 5.5 μm に近い値となってしまったことが原因であると考えられる。SHG 層厚さをコヒー

レンス長程度まで薄膜化することができれば、基本波の増強回数の増加も相まって超高効率な波長変換が期待できる。

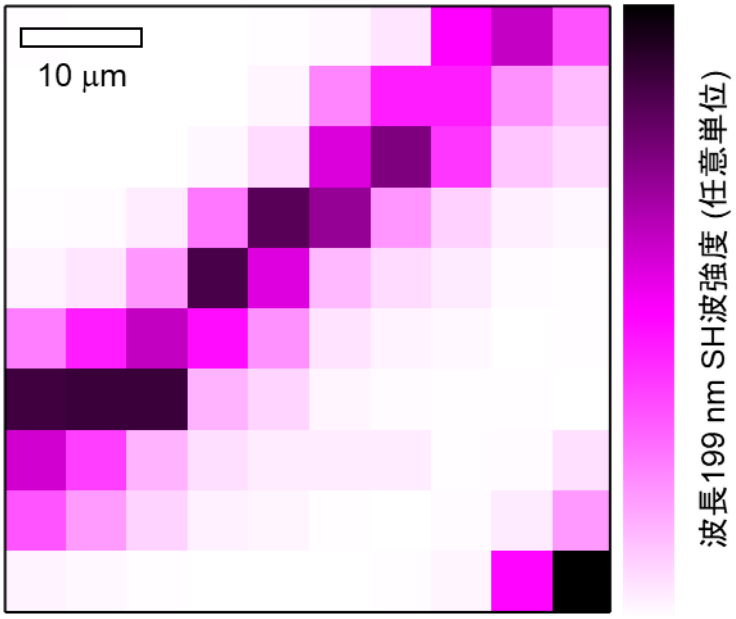


図 6.18 SH 波強度のデバイス面内の位置依存性

6.6 まとめ

本章では、パルス励起用の SBO 垂直微小共振器型 SHG デバイスをパルス励起することで、波長 199 nm の VUV SHG を実証した。高効率なデバイス動作を考えた場合、SBO 結晶のコヒーレンス長程度までの薄膜化と膜厚制御は必須であり、今後の課題である。本章で得られた知見を以下にまとめる。

・パルス励起用の SBO 垂直微小共振器型 SHG デバイスの設計およびη_{SH}の計算を行った。η_{SH}は 6.87×10^4%/W と計算され、超高効率な SHG デバイスが実現可能であることを理論的に明らかにした。

・平坦な SBO 表面、設計値通りの反射帯域を有する DBR から構成される SBO 垂直微小共振型 SHG デバイスの作製に成功した。

・デバイスを中心波長 398 nm のパルスレーザで励起することで、中心波長 199 nm の VUV SHG に成功した。SH 波強度が基本波パワーの 2 乗に比例することを確認した。SH 波強度が基本波共振波長周辺でピークを持つことからη_{SH}の共鳴増強を確認した。

実測η_{SH}は 2.6%/W であった。実測η_{SH}が理論η_{SH}より極めて小さな値を示した原因は、SHG 層厚さがコヒーレンス長の偶数倍近傍になってしまったことが考えられる。SHG 層厚さのコヒーレンス長程度までの薄膜化および精密な膜厚制御を実現すれば、基本波の増強回数の増加も相まって超高効率な波長変換が期待できる。

参考文献

1) T. Suhara and M. Fujimura, “Waveguide Nonlinear-Optic Devices” (Springer, Berlin, 2003).
2) Y. S. Oseledchik, A. L. Prosvirnin, A. I. Pisarevskiy, V. V. Starshenko, V. V. Osadchuk, S. P. Belokrys, N. V. Svitanko, A. S. Korol, S. A. Krikunov, and A. F. Selevich, Opt. Mater. **4**, 6, 669 (1995).
3) Y. Tanaka, K. Shikata, R. Murai, Y. Takahashi, M. Imanishi, T. Sugita, Y. Mori, and M. Yoshimura, Appl. Phys. Express **11**, 125501 (2018).
4) J. Sakuma, Y. Kaneda, N. Oka, T. Ishida, K. Moriizumi, H. Kusunose, and Y. Furukawa, Opt. Lett. **40**, 5590 (2015).
5) H. Kawai, A. Tokuhisa, M. Doi, S. Miwa, H. Matsuura, H. Kitano, and S. Owa, CLEO, CTuT4 (2003).

第 7 章 結論

本論文では、既存の深紫外（DUV）および真空紫外（VUV）レーザ光源が抱える問題を解決する、小型、高効率な DUV および VUV レーザ光源の実現に向けた低複屈折性常誘電体結晶を用いたモノリシック微小共振器型第二高調波発生（SHG）デバイスに関する研究に取り組んだ。本章では、それぞれの章で得られた成果と今後の課題について述べる。本研究の将来展望については付録 A を参照されたい。

第 1 章 序論

まず、レーザの歴史と波長変換に関する基本的な原理をまとめた。次に、既存の DUV および VUV レーザ光源が抱える大型、高価、不安定といった本質的な問題について言及し、それらを解決する可能性のある波長変換を用いた全固体 DUV および VUV レーザ光源の現状を説明した。次に、従来型の波長変換結晶とデバイス構造の組み合わせでは、小型、高効率な DUV および VUV レーザ光源を実現することは困難であることを説明した。そこで、これまで波長変換結晶に必須であると考えられてきた強い複屈折性や強誘電性を持たない低複屈折性常誘電体結晶にまで波長変換結晶の選択肢を拡大した。これらの結晶の中には、DUV および VUV 領域で透明かつ高い光学非線形性と光損傷耐性を有する結晶がいくつか存在する。これらの結晶を波長変換デバイスに応用するために、新たな原理にもとづく新規デバイス構造として本論文の核となるモノリシック微小共振器型 SHG デバイスを提案した。

第 2 章 波長変換結晶およびデバイスの設計

まず、低複屈折性常誘電体結晶である GaN、AlN、SrB_4O_7（SBO）の波長変換結晶としての優れた物性を紹介した。特に、SBO は波長 130 nm の VUV 領域まで透明かつ高い光学非線形性と光損傷耐性を有する優れた結晶である。次に、それらの結晶を波長変換結晶として適応可能なモノリシック微小共振器型 SHG デバイスの構造、動作原理について説明した。長さをコヒーレンス長とした SHG 領域の両側に基本波に対して高い反射率を有する分布ブラッグ反射鏡（DBR）を設け基本波を共振させることで、SHG 領域内で基本波の強度を顕著に増強させる。増強された基本波から効率良く発生した SH 波に適切な反射位相シフトを与えることで高効率な波長変換を行う。連続波（CW）励起における微小共振器型 SHG デバイスの波長変換効率の計算方法およびデバイス構造の最適化手法を確立した。

第 3 章 連続波励起 *c* 面 GaN 青色光発生デバイス

c 面 GaN を用いた微小共振器型 SHG デバイスによる波長 428 nm の青色 SHG 原理実証を行った。

第 2 章で説明した方法でデバイスを設計した結果、小型（微小共振器構造全長：10.6 μm）かつ高効率（規格化波長変換効率$\boldsymbol{\eta_{SH}}$：52％/W、基本波波長許容：0.005 nm）な微小共振器型 SHG デバイスが実現可能であることを理論的に明らかにした。

次に、GaN 微小共振器構造の作製を行った。誘導結合型プラズマ反応性イオンエッチング（ICP-RIE）と、KOH 水溶液を用いた異方性ウェットエッチングを併用する方法で垂直かつ平坦な GaN 側壁を有する微小共振器構造の作製に成功した。次に、Si 基板が基本波および SH 波の一部を遮ってしまうことを防止するために、多段階のドライおよびウェットエッチング工程を経て、微小共振器構造の直下に、Si 台座構造を作製した。

完成したデバイスに中心波長 856 nm のフェムト秒パルスレーザを入射した結果、中心波長 428 nm の SH 波が発生した。SH 波強度が基本波パワーの 2 乗に比例することを確認した。異常光基本波から発生する SH 波が異常光であることを確認した。SH 波強度が基本波共振波長でピークを持つことから、η_{SH}の共鳴増強を確認した。低屈折性常誘電体結晶を用いた微小共振器型 SHG デバイスの動作原理実証に成功した。

SHG 実証実験は基本波の共振波長を速やかに見つけるためにパルス励起で行っており、パルスレーザを用いて発見した基本波共振波長を手掛かりに、励起光源に CW レーザを用いた SHG 実証実験を行うことは今後の課題である。

第 4 章 連続波励起 SrB_4O_7 深紫外光発生デバイス

SBO を用いた垂直微小共振器型 SHG デバイスによる波長 234 nm の DUV SHG 実証を行った。

本章では、新たに垂直共振器構造を提案した。この構造には様々な利点がある。例えば、異常光（電界が SBO の *c* 軸と平行）の基本波をデバイスに入射することで、SBO の最大の非線形光学係数である d_{33} を介した SHG を実現可能である。また、基本波のパワー密度を一定に保った状態でスポット径を大きくすることが可能であり、ハイパワー動作が期待できる。また、入射光の細かな位置調整が不要である点も大きなメリットである。将来的には、垂直共振器型面発光レーザー（VCSEL）やフォトニック結晶レーザ（PCSEL）と集積することで、外部励起光源を必要としない超小型、高効率な DUV 光源の実現の可能性がある。

第 2 章で説明した方法でデバイスを設計した結果、小型（微小共振器構造全長：5.9 μm）かつ高効率（$\boldsymbol{\eta_{SH}}$：2.5％/W、基本波波長許容：0.007 nm）な微小共振器型 SHG デ

バイスが実現可能であることを理論的に明らかにした。

次に、デバイスの作製を行った。研磨によって鏡面を維持しながら薄膜化した SBO の上下をスパッタリングにより作製した DBR で挟み込むことでデバイスを作製した。極めて平坦な SBO 表面と設計値通りの反射帯域を有する DBR から構成されるデバイスの作製に成功した。

完成したデバイスに中心波長 468 nm のピコ秒パルスレーザを入射した結果、中心波長 234 nm の SH 波が発生した。SH 波強度が基本波パワーの 2 乗に比例することを確認した。異常光基本波から発生する SH 波が異常光であることを確認した。SH 波強度が基本波共振波長でピークを持つことから、η_{SH}の共鳴増強を確認した。低複屈折性常誘電体結晶である SBO 用いた微小共振器型 SHG デバイスによる DUV SHG 実証に成功した。

SHG 実証実験は基本波の共振波長を速やかに見つけるためにパルス励起で行っており、パルスレーザを用いて発見した基本波共振波長を手掛かりに、励起光源に CW レーザを用いた SHG 実証実験を行うことは今後の課題である。パルスレーザを用いてデバイスの基本波共振波長（共振ディップ）をモニタリングしつつ、同一の光路から CW レーザを入射することで CW レーザを用いた SHG 実証が可能であると考えている。

第 5 章 パルス励起 *a* 面 GaN 青色光発生デバイス

a 面 GaN を用いた垂直微小共振器型 SHG デバイスによる定量的な SHG 特性の評価を行った。

第 3 章および第 4 章で説明したデバイスは、CW レーザによる励起を前提として設計、作製されているが、実際の SHG 実証実験では基本波共振波長を速やかに見つけるために、励起光源にパルスレーザを使用した。CW 励起を前提としたデバイスは基本波の波長許容幅が狭く、広いスペクトル幅を有するパルスレーザでは効率良くデバイスを励起できない。また、基本波がデバイス内部で高強度な定常状態になる前に、基本波のパルス照射が終わってしまう。

そこで本章では、パルスレーザ励起下におけるデバイスの設計方法およびη_{SH}の計算方法を確立し、実際に *a* 面 GaN 垂直微小共振器型 SHG デバイスを設計した。$\boldsymbol{\eta_{SH}}$は 0.2%/W と計算された。

次に、デバイスの作製を行った。レーザリフトオフ（LLO）技術を駆使して、*a* 面 GaN 薄膜の上下をスパッタリングにより作製した DBR で挟み込むことでデバイスを作製した。DBR の透過率スペクトルの測定およびデバイスの断面 SEM 像から設計値に極めて近いデバイス構造が作製できていることを確認した。

完成したデバイスに中心波長 856 nm のフェムト秒パルスレーザを入射した結果、中

心波長 428 nm の SH 波が発生した。SH 波強度が基本波パワーの 2 乗に比例することを確認した。異常光基本波から発生する SH 波が異常光であることを確認した。SH 波強度が基本波共振波長でピークを持つことから、η_{SH}の共鳴増強を確認した。実測したη_{SH}は 0.15%/W であり、理論η_{SH}である 0.20%/W と高い精度で一致した。また、発生した SH 波はガウシアンビームに近いビーム形状をしており、本デバイスから発生する SH 波のビーム品質が優れることを確認した。この結果は、CW あるいはピコ秒やナノ秒レーザ励起による更なる高効率 SHG 実現の可能性を示唆している。

第 6 章 パルス励起 SrB_4O_7 真空紫外光発生デバイス

SBO を用いた垂直微小共振器型 SHG デバイスによる波長 199 nm の VUV SHG 実証を行った。

第 5 章で説明した方法で、パルス励起用のデバイスを設計した。$\boldsymbol{\eta_{SH}}$は 6.87×10^4%/W と計算され、超高効率な SHG デバイスが実現可能であることを理論的に明らかにした。

次に、デバイスの作製を行った。研磨によって鏡面を維持しながら薄膜化した SBO の上下をスパッタリングにより作製した DBR で挟み込むことでデバイスを作製した。本デバイスには、MgO/SiO_2 ペアでは特に基本波波長において屈折率差が小さく、高反射 DBR を作製するには多くのペア数が必要となることを鑑みて、下側 DBR に、SH 波反射用の MgO/SiO_2 DBR と、基本波反射用の HfO_2/SiO_2 DBR から成る、ハイブリッド構造を採用した。平坦な SBO 表面と設計値通りの反射帯域を有する DBR から構成されるデバイスの作製に成功した。

完成したデバイスに中心波長 398 nm のピコ秒パルスレーザを入射した結果、中心波長 199 nm の SH 波が発生した。SH 波強度が基本波パワーの 2 乗に比例することを確認した。SH 波強度が基本波共振波長でピークを持つことから、η_{SH}の共鳴増強を確認した。実測η_{SH}は 2.6%/W であり、理論η_{SH}である 6.87×10^4%/W と比較して極めて小さな値であった。これは、SHG 層厚さが、コヒーレンス長の偶数倍に近い値となってしまったことが原因であると考えられる。SHG 層厚さをコヒーレンス長程度まで薄膜化することができれば、基本波の増強回数の増加も相まって超高効率波長変換が期待できる。

この波長は広く実用化している波長変換結晶である BaB_2O_4（BBO）の理論最短 SH 波長である 205 nm より短波長であり、SHG と和周波発生（SFG）を組み合わせて構成される複雑なシステム構成の既存の全固体 VUV 光源を置き換える可能性を有している。本デバイスの実用化には SBO 結晶の研磨精度の向上や、DBR の光損傷耐性の改善といった問題の解決が不可欠であり、本研究の後継者に託すこととなる。

本論文では、これまで波長変換結晶に必須であると考えられてきた物性（強い複屈折性、強誘電性）を持たない低複屈折性常誘電体結晶に適応可能な新たな原理にもとづくモノリシック微小共振器型 SHG デバイスを提案することで、青色、DUV、VUV 領域での波長変換の実証に成功した。本研究で得られた成果が、次世代の高度情報化社会実現に向けた重要な役割を担うことを強く期待して本論文の結びとする。

付録 A 将来展望

A.1 はじめに

微小共振器型 SHG デバイスは、これまで波長変換結晶に必須であると考えられてきた強い複屈折性や強誘電性を呈さない任意の結晶に適応可能であるため、波長変換結晶の選択の自由度を大きく拡大した。第 4 章および第 6 章で示した通り、SBO を用いて微小共振器型 SHG デバイスを作製すれば、DUV および VUV 領域での高効率 SHG が達成可能である。本デバイスの将来展望として、その応用を考える。

A.2 応用

A.2.1 エキシマレーザ用の直線型固体オシレータ

本デバイスの応用先として、まず ArF および KrF エキシマレーザ用の固体発振器（オシレータ）を想定している。現在、微細加工や半導体露光等の用途で広く実用化している KrF エキシマレーザは、スペクトルの狭帯域化のためにグレーティングを使用しているが、その損傷が問題となっている。ArF エキシマレーザにおいては、スペクトルの狭帯域化に、図 A.1 に示すようなツインチャンバ方式 [1)]を採用している。これらの方式は装置の大型化や高コスト化の原因となっている。それらの問題を解決するために、図 A.2（a）に示すような第二高調波発生（SHG）と和周波発生（SFG）を組み合わせて構成される複雑なシステム構成の固体オシレータが存在する。この複雑なシステム構成の固体オシレータを、図 A.2（b）に示すような光源と SHG デバイスのみで構成される直線型のシンプルなシステムで置き換えることは、光源の小型化、低コスト化に繋がる。3D-NAND や IoT 市場の拡大により ArF のみならず KrF にも大きな需要があり、エキシマレーザ用の直線型固体オシレータの実現は産業的に大きな意味を持つ。上記の応用に要求される DUV および VUV 光の出力は mW オーダであり、本デバイスを用いて近い将来実現可能であると考えている。

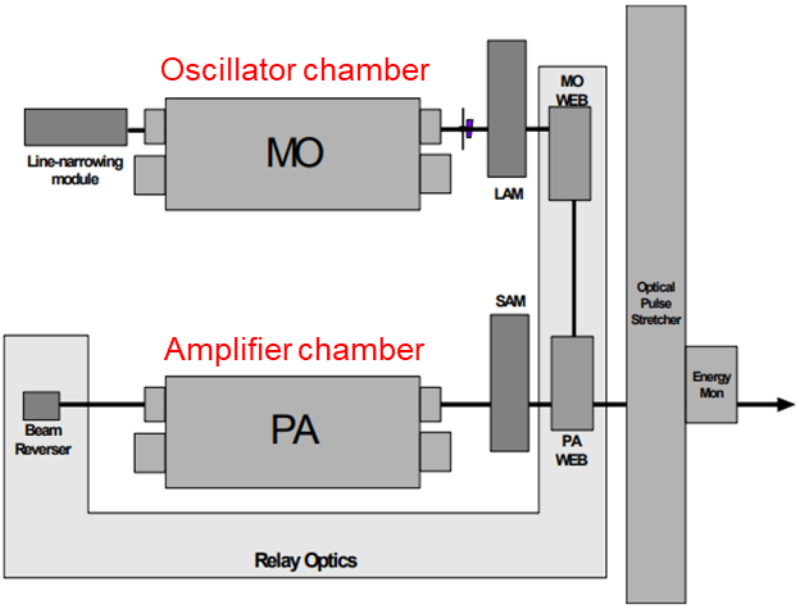


図 A.1 ツインチャンバ方式の ArF エキシマレーザの概略図 [1)]

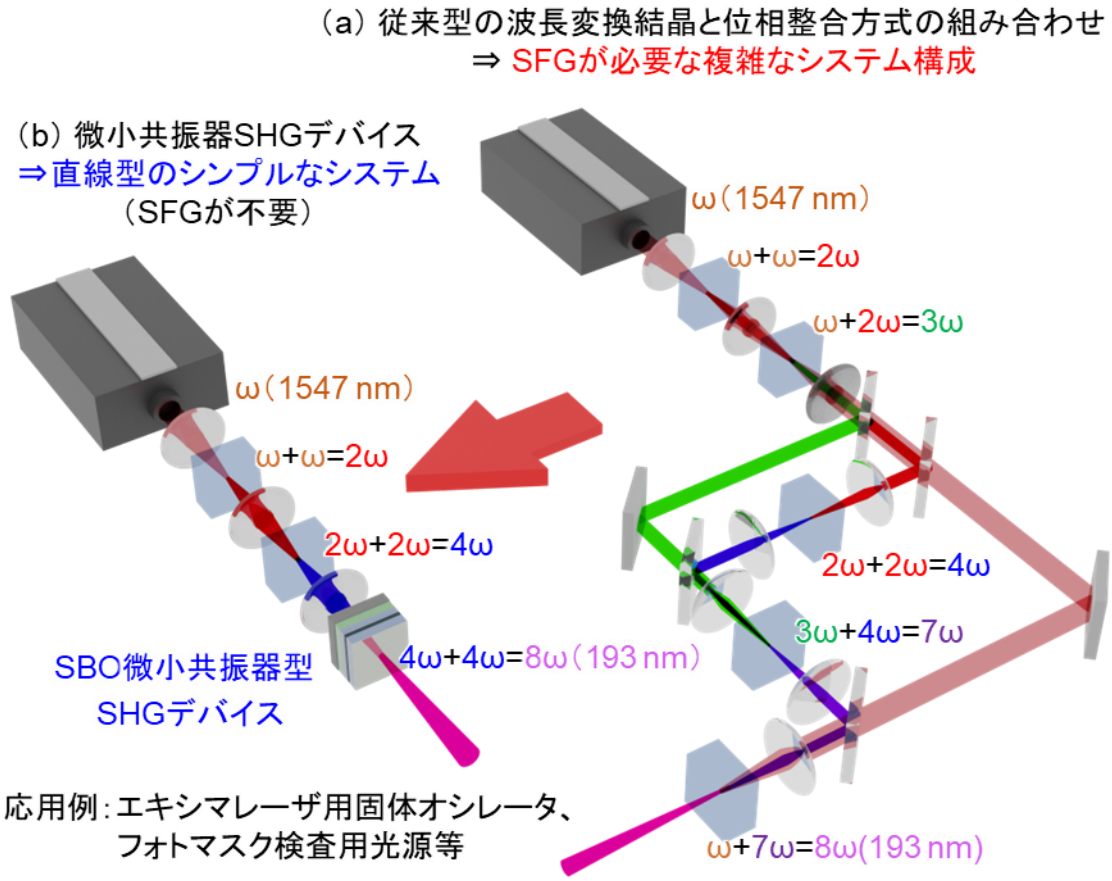


図 A.2 将来展望:(a)従来型固体オシレータ、
(b)SBO 微小共振器型 SHG デバイスを用いた直線型の固体オシレータ

A.2.2 励起光源一体型 DUV および VUV レーザ光源

第 4 章で述べた通り、SBO 微小共振器型 SHG デバイスは、基本波に既に実用化されているハイパワー、高効率な InGaN レーザを使用可能であり、トータルの電力変換効率が既存の光源を大きく上回る可能性を有している。垂直共振器型面発光レーザー（VCSEL）やフォトニック結晶レーザ（PCSEL）と、SBO 微小共振器型 SHG デバイスを集積することで、外部励起光源を必要としない超小型、高効率な DUV および VUV 光源が実現できる可能性がある。デバイス構造の詳細について、ここでは言及しないが、イントラキャビティ型を採用すれば、基本波波長許容幅の制約からも解放された極めて実用的な光源の実現も可能であると考えている。

励起光源一体型 DUV および VUV レーザ光源の応用先として、様々なものが考えられる。例えば、有人空間で使用可能なオンデマンド殺菌、消毒用光源が挙げられる。第 4 章で述べた通り、波長 230nm 近傍の DUV 光は、高い殺菌、消毒効率を有しながら、人間の皮膚最表面を覆う核酸を含まない角質層によって吸収されるため、有人空間での使用が可能である。この波長域において、波長 222 nm のエキシマランプが既に実用化されているが、大型、高コスト、低寿命、動作不安定といった問題を有している。SBO 微小共振器型 SHG デバイスによる励起光源一体型 DUV レーザ光源は、これらの問題を一挙に解決する可能性を有している。超小型の本デバイスは、昨今の新型コロナウイルス感染症（COVID-19）に代表されるような未知のウイルスに対する対抗策となり得る。

また、本デバイスは半導体の少量多品種生産用のマスクレス露光装置やミニマルファブに搭載される露光用光源への応用も期待できる。一般に、これらの装置の露光用光源には LED が採用されており、露光解像度（＝最小線幅）を制限している。これらの LED 光源を SBO 微小共振器型 SHG デバイスが実現する超小型 DUV および VUV レーザ光源に置き換えることができれば、マスクレス露光装置やミニマルファブを活用した超高解像度露光によるパターニングが可能となる。すなわち、上記の応用が実現すれば、次世代の半導体プロセスの研究開発や新たな電子機器の製品化に大きく貢献することが可能である。これらの応用を考えた場合、SH 波のビーム形状は極めて重要である。第 5 章で実証した通り、微小共振器型 SHG デバイスから発生した SH 波はガウシアンビームに近い良好なビーム形状を有することからも、本デバイスがこれらの応用に対する極めて有力な候補となることがわかる。また、アレイ化によるハイパワー動作が可能である点も、上記の応用を考えた際の大きな利点となる。

参考文献

1) V. B. Fleurov, D. J. Colon III, D. J. W. Brown, P. O. Keeffe, H. Besaucele, A.I. Ershov, and F.Trinchouk, Proc. SPIE **5040**, 1694 (2003).

謝辞

本研究を行うに際し、実験環境の提供および国内外問わず数々の学会発表の経験を与えて頂くとともに、懇切丁寧なご指導ご鞭撻を賜り、また公私にわたっても大変お世話になりました大阪大学大学院工学研究科　博士（科学）　片山竜二教授に深く感謝申し上げます。

本研究を行うに際し、研究の進め方や論文執筆等に関して懇切丁寧なご指導ご鞭撻を賜り、また公私にわたっても大変お世話になりました大阪大学大学院工学研究科博士（工学）　谷川智之准教授に深く感謝申し上げます。

本研究を行うに際し、昼夜を問わず様々な議論にお付き合い頂き、また公私にわたっても大変お世話になりました大阪大学大学院工学研究科　博士（工学）　上向井正裕助教に深く感謝申し上げます。

本研究を行うに際し、SBO 結晶の提供および論文執筆等に関して懇切丁寧なご指導ご鞭撻を賜りました大阪大学レーザー科学研究所　博士（工学）　吉村政志教授、大阪大学大学院工学研究科　博士（工学）　森勇介教授に深く感謝申し上げます。

本論文の作成にあたり、ご指導ご鞭撻を賜りました大阪大学大学院工学研究科　博士（工学）　小島一信教授、光井將一招聘教授に深く感謝申し上げます。

本研究を行うに際し、第 4 章および第 6 章の光学実験においてピコ秒レーザを使用させて頂き、また光学実験に関して懇切丁寧なご指導ご鞭撻を賜りました京都大学大学院工学研究科　博士（工学）　石井良太助教、　工学博士　川上養一教授に深く感謝申し上げます。

本研究を行うに際し、第 3 章および第 5 章の光学実験においてフェムト秒レーザを使用させて頂きました大阪大学レーザ科学研究所　工学博士　斗内政吉教授、　博士（工学）　村上博成准教授、　博士（工学）　芹田和則准教授に深く感謝申し上げます。

ICP-RIE 装置およびスパッタ装置を使用させて頂きました大阪大学大学院工学研究科　工学博士　藤原康文教授、　博士（工学）　舘林潤准教授、　博士（工学）　市川修平助教に深く感謝申し上げます。

EB 蒸着装置および ICP-RIE 装置を使用させて頂きました東北大学　工学博士　松岡隆志名誉教授に深く感謝申し上げます。

Si 基板上 GaN を提供して頂きました株式会社東芝研究開発センター　博士（工学）彦坂年輝氏、　博士（工学）　布上真也氏に深く感謝申し上げます。

SEM を使用させて頂きました大阪大学大学院工学研究科　博士（工学）　片山光浩教授、　博士（工学）　田畑博史助教に深く感謝申し上げます。

LLO を実施して頂きました西進商事株式会社　山口顕宏氏に深く感謝申し上げます。

分光エリプソメータおよび FIB 装置を使用させていただきました大阪大学フォトニクスセンターに深く感謝申し上げます。

ICP-RIE 装置を使用させていただきました大阪大学マテリアル先端リサーチインフラ設備供用拠点に深く感謝申し上げます。

特許申請について大変お世話になりましたスタンレー電気株式会社　研究開発統括部　十川博行様、佐藤一樹様、吉池勝大様に深く感謝申し上げます。

エキシマレーザの現状や応用先について有益なご意見を賜りましたギガフォトン株式会社　研究開発本部　研究部　担当部長　博士（工学）　三浦泰祐様に深く感謝申し上げます。

光学系や波長変換について有益なご意見を賜りました株式会社ニコン　光学本部博士（工学）　岡﨑雅英様に深く感謝申し上げます。

ギガフォトン株式会社　研究開発本部　研究部　担当部長　博士（工学）　三浦泰祐様に深く感謝申し上げます。

光学部品の作製や装置のメンテナンス、また公私にわたっても大変お世話になりました大阪大学工学研究科　林由樹雄技術専門職員に深く感謝申し上げます。

本研究を行うに際し、半導体の光物性等に関して有意義な議論をして頂き、また公私共にお世話になりました矢野岳人氏（現　株式会社とめ研究所）に深く感謝申し上げます。

本研究を行うに際し、筆者の所属する研究グループにおいて共に研究を行い、また公私共にお世話になりました永田拓実氏（現　野村證券株式会社）、梅田颯志氏（現日本ガイシ株式会社）、中原智裕氏（現　阪急阪神ホールディングス株式会社）、松本知季氏に深く感謝申し上げます。

本研究を行うに際し、昼夜を問わず有意義な議論をして頂き、また公私共にお世話になりました田辺凌氏（株　式会社野村総合研究所）、野呂諒介氏、横山尚生氏（現旭化成株式会社）、本田啓人氏、村田知駿氏（現　株式会社村田製作所）、安田悠馬氏（現　シャープ株式会社）に深く感謝申し上げます。

研究室内の事務手続きなどで大変お世話になりました阪口勝士事務補佐員に感謝申し上げます。

日ごろから数々のご協力、ご助言を頂きました大阪大学工学研究科片山竜二研究室の皆様ならびに卒業生の皆様に深く感謝いたします。

最後に生活面および精神面で支えてくれた両親南部秀和、雅子並びに爲延麻子に心から感謝し、謝辞の結びとします。

2023 年 6 月

南部　誠明

研究業績

【原著学術論文】

1. T. Nambu, T. Nakahara, Y. Yasuda, Y. Fujiwara, M. Tonouchi, M. Uemukai, T. Tanikawa, and R. Katayama, "Second harmonic generation from *a*-plane GaN vertical monolithic microcavity pumped with femtosecond laser," Appl. Phys. Express, **16**, 072005 (2023).

2. T. Nambu, T. Yano, S. Umeda, N. Yokoyama, H. Honda, Y. Tanaka, Y. Maegaki, Y. Mori, M. Yoshimura, S. Kobayashi, S. Ichikawa, Y. Fujiwara, R. Ishii, Y. Kawakami, M. Uemukai, T. Tanikawa, and R. Katayama, "DUV coherent light emission from ultracompact microcavity wavelength conversion device," Optics Express, **30**, 18628 (2022).

3. T. Nambu, T. Nagata, S. Umeda, K. Shiomi, Y. Fujiwara, T. Hikosaka, A. Mannan, F. R. G. Bagsican, K. Serita, I. Kawayama, M. Tonouchi, M. Uemukai, T. Tanikawa, and R. Katayama, "Monolithic microcavity second harmonic generation device using low birefringence paraelectric material without polarity-inverted structure," Appl. Phys. Express **14**, 061004 (2021).

【解説】

1. 南部 誠明, 上向井 正裕, 谷川 智之, 片山 竜二,「微細加工で超小型波長変換デバイスを実現 ――日常使いできる殺菌消毒用光源へ一歩前進――」, 電子情報通信学会誌, **104**, 1297 (2021).

【国際会議（著者登壇分）】

1. T. Nambu, M. Uemukai, T. Tanikawa, and R. Katayama, "Blue Second Harmonic Generation from GaN Monolithic Microcavity," International Workshop on Nitride Semiconductor (IWN2022), Berlin, Germany, IT49, October 13 (2022) **<Invited>**.

2. T. Nambu, M. Uemukai, T. Tanikawa, and R. Katayama, "234 nm deep ultraviolet second harmonic generation from SrB_4O_7 microcavity," The 12th International Conference on Photonics and Applications (ICPA-12), Con Dao, Vietnam, A-20, September 30 (2022) **<Invited>**.

3. T. Nambu, T. Komatsu, K. Shiomi, Y. Fujiwara, M. Uemukai and R. Katayama, “Fabrication of GaN Monolithic Doubly-Resonant Microcavity SHG Device on Si Trapezoidal Structure,” The International society for optical engineering (SPIE), San Francisco, USA, 10918-15, February 4 (2019) <Oral>.

4. T. Nambu, T. Komatsu, T. Nagata, K. Shiomi, Y. Fujiwara, J. Tajima, T. Hikosaka, N. Nunoue, M. Uemukai and R. Katayama, “Fabrication of GaN Monolithic Doubly-Resonant Microcavity SHG Device on Si Substrate,” International Workshop on Nitride Semiconductor (IWN2018), Kanazawa, Japan, OD7-2, November 13 (2018) <Oral>.

5. T. Nambu, M. Uemukai, R. Fuji, T. Yamada, Y. Fujiwara and R. Katayama, “Design and Fabrication of GaN Monolithic Doubly-Resonant Microcavity SHG Device,” The 19th International Conference on Metal Organic Vapor Phase Epitaxy (ICMOVPE-XIX), Nara, Japan, 7B-1.4, June 7 (2018) <Oral>.

【国際会議（共著分）】

1 M. Uemukai, T. Nambu, T. Nagata, T. Hikosaka, S. Nunoue, K. Shiomi, Y. Fujiwara, K. Ohnishi, T. Tanikawa and R. Katayama, “Demonstration of GaN Monolithic Doubly-Resonant Microcavity SHG Device,” International Conference on Nitiride Semiconductors (ICNS2019), Bellevue, USA, D01.06, July 7 (2019) <Oral>.

2 M. Uemukai, T. Nambu, T. Nagata, T. Hikosaka, S. Nunoue, K. Shiomi, Y. Fujiwara, K. Ohnishi, T. Tanikawa and R. Katayama, “First demonstration of GaN monolithic doubly-resonant microcavity SHG device on Si pedestal structure,” 7th International Conference on Light-Emitting Devices and Their Industrial Applications (LEDIA2019), Kanazawa, Japan, LEDIA-7-01, April 23 (2019) **<Invited>**.

【国内会議（著者登壇分）】

1. 南部 誠明, 中原 智裕, 安田 悠馬, 藤原 康文, 斗内 政吉, 上向井 正裕, 谷川 智之, 片山 竜二,「超短パルスレーザ励起における *a* 面 GaN 垂直微小共振器デバイスからの 428 nm 第二高調波発生」, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 熊本県, 19p-B101-15, 2023 年 9 月 19 日, 口頭発表.

2. 南部 誠明,「微小共振器型波長変換デバイスを用いた真空紫外固体光源の開発」, 日本学術会議総合工学委員会 ICO 分科会主催の公開シンポジウム『光が

もたらす未来社会 ～ICO の新たな発展に向けて～』, 東京都, 2023 年 7 月 10 日, ポスター発表.

3. 南部 誠明, 田中 康教, 森 勇介, 吉村 政志, 市川 修平, 藤原 康文, 石井 良太, 川上 養一, 上向井 正裕, 谷川 智之, 片山 竜二,「SrB_4O_7 微小共振器型深紫外第二高調波発生デバイス」, レーザー学会学術講演会第 43 回年次大会, 愛知県, F02-19p-XII-04, 2023 年 1 月 19 日, 口頭発表.

4. 南部 誠明, 田中 康教, 森 勇介, 吉村 政志, 市川 修平, 藤原 康文, 石井 良太, 川上 養一, 上向井 正裕, 谷川 智之, 片山 竜二,「SrB_4O_7 微小共振器を用いた深紫外第二高調波発生」, レーザー学会第 564 回研究会 高機能固体レーザーとその応用, オンライン, 2022 年 7 月 15 日, 口頭発表.

5. 南部 誠明, 田中 康教, 森 勇介, 吉村 政志, 市川 修平, 藤原 康文, 石井 良太, 川上 養一, 上向井 正裕, 谷川 智之, 片山 竜二,「SrB_4O_7 微小共振器を用いた 234 nm 深紫外第二高調波発生」, 第 69 回応用物理学会春季学術講演会, オンライン, 24p-D215-2, 2022 年 3 月 24 日, 口頭発表.

6. 南部 誠明, 矢野 岳人, 永田 拓実, 田辺 凌, 梅田 颯志, 市川 修平, 藤原 康文, 上向井 正裕, 谷川 智之, 片山 竜二,「AlN 微小二重共振器型面発光 DUV 第二高調波発生デバイスの検討」, 第 68 回応用物理学会春季学術講演会, オンライン, 16p-Z27-10, 2022 年 3 月 16 日, 口頭発表.

7. 南部 誠明, 永田 拓実, 塩見 圭史, 藤原 康文, 大西 一生, 谷川 智之, 松岡 隆志, 上向井 正裕, 片山竜二,「Si 台座構造上 GaN モノリシック微小二重共振器型第二高調波発生デバイスの作製」, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 東京都, 10p-W514-14, 2019 年 3 月 10 日, 口頭発表.

8. 南部 誠明, 小松 天太, 塩見 圭史, 藤原 康文, 上向井 正裕, 片山竜二,「Si 基板上成長 GaN モノリシック微小二重共振器型第二高調波発生デバイスの作製」, 第 37 回電子材料シンポジウム（EMS37）, 滋賀県, Th3-9, 2018 年 10 月 11 日, ポスター発表.
9. 南部 誠明, 上向井 正裕, 藤 諒建, 山田 智也, 藤原 康文, 片山竜二,「GaN モノリシック微小二重共振器型第二高調波発生デバイスの作製」, 第 79 回応用物理学会春季学術講演会, 東京都, 17a-E202-5, 2018 年 3 月 17 日, 口頭発表.

10. 南部 誠明, 上向井 正裕, 藤 諒建, 山田 智也, 藤原 康文, 片山竜二,「GaN モノリシック微小二重共振器型第二高調波発生デバイスの設計」, 第 36 回電子材料シンポジウム(EMS36), 滋賀県, Th2-10, 2017 年 11 月 9 日, ポスター発表.

11. 南部 誠明, 上向井 正裕, 藤 諒建, 山田 智也, 藤原 康文, 片山竜二,「GaN モノリシック微小二重共振器型第二高調波発生デバイスの設計」, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 福岡県, 7p-A301-2, 2017 年 9 月 7 日, 口頭発表.

【国内会議(共著)】

1. 中原 智裕, 南部 誠明, 森 勇介, 吉村 政志, 市川 修平, 藤原 康文, 石井 良太, 川上 養一, 上向井 正裕, 谷川 智之, 片山 竜二,「SrB_4O_7 非線形光学結晶を用いたマイクロ共振器構造による深紫外第二高調波発生」, 第 41 回電子材料シンポジウム(EMS41), 奈良県, Th1-9, 2022 年 10 月 20 日, ポスター発表.

2. 中原 智裕, 南部 誠明, 安田 悠, 市川 修平, 藤原 康文, 上向井 正裕, 谷川 智之, 片山 竜二,「微小共振器構造を用いた面発光型広帯域光子対発生デバイスの設計」, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会, 宮城県, 21p-B201-4, 2022 年 9 月 21 日, 口頭発表.

3. 梅田 颯志, 本田 啓人, 南部 誠明, 市川 修平, 藤原 康文, 正直 花奈子, 三宅 秀人, 上向井 正裕, 谷川 智之, 片山 竜二,「230 nm 遠紫外第二高調波発生に向けた横型擬似位相整合 2 層極性反転 AlN 導波路の作製」, 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, オンライン, 12p-N101-6, 2021 年 9 月 12 日, 口頭発表.

【特許申請】

国内出願

1. 【名称】第二高調波発生素子及び光源装置 【発明者】片山 竜二, 谷川 智之, 上向井 正裕, 森 勇介, 吉村 政志, 南部 誠明, 吉池 勝大, 佐藤 一樹, 十川 博行 【出願人】スタンレー電気株式会社および国立大学法人大阪大学 【出願番号】特願 2023-027730, 【出願日】令和 5 年 2 月 24 日.

【受賞】

1. 南部 誠明,「SrB_4O_7 微小共振器型深紫外第二高調波発生デバイス」, レーザー学会第 43 回年次大会優秀論文発表賞, 2023 年 1 月 19 日.

2. 南部　誠明, 一般社団法人生産技術振興協会 海外論文発表奨励賞, 2022 年 10 月.

3. 南部　誠明,「GaN モノリシック微小二重共振器型第二高調波発生デバイスに関する研究」, 大阪大学工学研究科電気電子情報工学専攻 菅田-Cohen 賞, 2019 年 3 月 25 日.

4. T. Nambu, “Fabrication of GaN Monolithic Doubly-Resonant Microcavity SHG Device on Si Substrate,” IWN 2018 Student Award, November 13, 2018.

【助成金】

1. 南部　誠明, 日本学術振興会特別研究員（DC2）, 2022 年.

2. 南部　誠明, 電気電子情報学術振興財団　国際研究集会（外国）出席旅費助成, 2019 年.