

# 最近の技術から

## 有機非線形光学結晶の育成および加工

佐々木孝友\*・難波 義治\*\*

\* 大阪大学工学部電気工学科 〒565 吹田市山田丘 2-1

\*\* 中部大学工学部機械工学科 〒487 春日井市松本町 1200

### 1. ま え が き

有機非線形光学材料は無機材料に比べ、大きい非線形光学定数を持つものが合成できるため、大変興味深い。しかしながらデバイス応用を考えた時、その結晶化技術、加工技術については問題点も多い。ここではこれら現段階での技術・手法について解説する。

### 2. 結 晶 化 技 術

二倍高調波発生用デバイスから分類すると、結晶化技術は、①ファイバー、②平面導波路、③バルク製作、に分けられる。また結晶育成方法から分類すると、①熔融法と、②溶液法に分けられる。

材料が融点で分解しない場合は熔融(メルト)法が使える。これには、チェラルスキー(CZ)法、ブリッジマン法、ゾーンメルト法等がある。育成速度が早いいため、大量生産という点から熔融法は溶液法より優れる。しかし有機材料の場合は無機に比べ分子量が大きいため脈理や光学的歪が入りやすいので注意を要する。チェレンコフ式二倍高調波発生用ファイバー<sup>1)</sup>や平面導波路<sup>2,3)</sup>は主にブリッジマン法で作られている。CZ法ではMNA結晶育成の報告がある<sup>4)</sup>。

溶液法は、①原料が融点で分解する時には有効、②溶液が結晶中に取り込まれる問題がある、③育成速度は1mm/day以下で遅いが、④光学的特性が良好なものが得やすい、等の特徴がある<sup>5)</sup>。しかし望みのバルク結晶がうまく育成できるかどうかは実際にやってみないとわからない場合が多い。カルコンなどは比較的良く育成できる結晶の例である<sup>6)</sup>。うまく結晶化できない場合には、現状では溶媒、育成温度、圧力等の育成環境条件を種々変化させてみるしかない。

いずれの場合も材料の純度が悪いとレーザー特性を悪くするのみならず、結晶化にも悪影響を及ぼすことがあるので、できる限り高純度(99.9%以上)のものを用いることが望ましい。

### 3. 有機非線形材料の加工

有機非線形光学材料の問題点は軟らかさ、融点の低さ、と脆さである。表1に各種結晶のビッカース硬度と融点を示す<sup>7)</sup>。無機のKTPやKDPに比べ、有機塩(LAP, THANP, THAMS)の場合で約50の硬さを持つが、van der Waals結合をしているカルコン結晶では16~20程度と大変小さい。他の有機低分子結晶もほぼ似たような値を持つ。融点も無機材料に比べると低い。このため表面研磨や無反射(AR)コーティングを行う上で大きな問題となる。

#### 3.1 結晶表面研磨

有機低分子結晶は軟らかく、脆い上にへき開性を持つことが多いが、湿式ストリングソーで比較的うまく切断できる。

表1 非線形光学材料のビッカース硬度と融点

Material Chemical formula	Bonding	Hardness (Vickers)	Melting point (°C)
KTP (Potassium Titanyl Phosphate) KTiOPO <sub>4</sub>	ion	566	1180
KDP (Potassium Dihydrogen Phosphate) KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	ion	135	150
LAP (L-Arginine Phosphate) {(H <sub>2</sub> N) <sup>+</sup> •CNH <sup>-</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH(NH) <sup>+</sup> COO <sup>-</sup> •H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> •H <sub>2</sub> O}	ion	56	140
THAMP (Tris(Hydroxymethyl)Amino-Methane-Phosphate) {[NH <sub>2</sub> C(CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> •H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> }	ion	58	169
THAMS (Tris(Hydroxymethyl)Amino-Methane-Sulphate) {[NH <sub>2</sub> C(CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> •H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> }	ion	54	167
Thienylchalcone H <sub>3</sub> C•C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> •C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> •O•C <sub>4</sub> SH <sub>3</sub>	van der Waals	12	118
Urea (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> •O	hydrogen	9	135

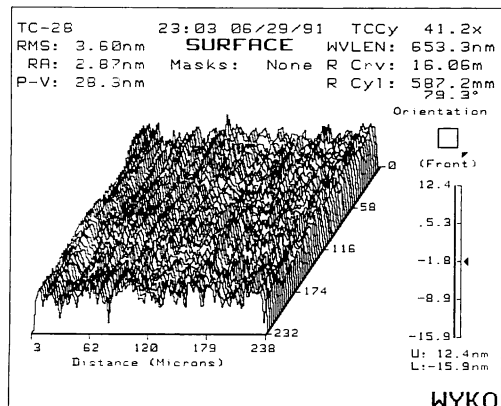


図1 カルコン研削面の3次元トポグラフ

結晶の研磨は通常の研磨剤を用いた場合、ある程度のレーザーデバイスとして使用可能な光学的研磨が可能である。この方法で研磨した場合、発生する熱により結晶表面が影響を受け部分的に昇華現象を起こすことがある。具体的には研磨後数時間ないし数日経過すると表面の反射率が徐々に落ち、顕微鏡等で観察すると数 $\mu\text{m}$ 規模での部分剝離が生じる現象が見られる。通常ピッカース硬度が10~20程度の有機材料で起こりやすい。このような場合は研磨後直ちになんらかの表面処理を行う必要がある。また砥粒が材料表面に埋め込まれ、洗浄程度では取れない、という問題もある。

このような通常の研磨方式に対して超精密切削装置による表面仕上げは、砥粒を用いず、また機械の精度に基づく加工法であるから大量生産に適し、将来有望な方法といえる。無機のKDPや有機塩のLAPに対しては超精密ダイヤモンド旋盤を用いた表面仕上げが報告されているが、ピッカース硬度が10~20の有機材料に対する報告はない。最近、難波らは立軸回転テーブル型超精密平面研削盤を用い有機非線形光学結晶の研削に成功している<sup>8)</sup>。チエニカルコン単結晶に対して表面粗さがPV値 (peak-valley 値) で28 nmまでの比較的光学面に近い滑らかな面を得ている。図1に研削した面をWYKO社の非接触超精密表面形状測定装置 TOPO-3Dで測定した3次元トポグラフを示す。同じ装置を用いて無機のKTP結晶を研削した場合にはPV値5 nm以下を得ている。

### 3.2 結晶表面処理

有機材料にARコートを行う場合は融点 (または分解点) が低いため、加熱はほとんど無理で、特にピッカース硬度が低い場合は真空にただけで表面から昇華が起り、表面状態が劣化する場合がある。昇華が生じない場

合には室温で有機または無機材料をARコートすればよいが、昇華が生じる場合には溶液コート法かサンドイッチ法を用いる。

溶液コート法にはシリカゲルコートやテフロン溶液コートが報告されている<sup>9)</sup>。簡単にコートできるが、機械的強度は強くない。サンドイッチ法は片面をARコートした窓板で有機材料を挟み、接着剤で硬化させる方法である<sup>6)</sup>。有機材料、ガラス、接着剤の屈折率をできるだけ整合させなければならず手間がかかるが、熱伝導度の大きいサファイア板で挟んだ時には、有機デバイス中で発生する熱の問題を改善できるという長所もある。

## 4. む す び

以上有機非線形光学結晶の育成、加工の現状について述べた。有機結晶の実用化における問題点は軟らかさ、脆さ、熱伝導の悪さにあるが、これはひとえに結晶がvan der Waals結合をしていることによる。しかしこのような材料でもある程度の加工ができる訳である。おそらくピッカース硬度が30以上のものなら十分に使用に耐えられると思われる。新材料の出現が期待される。

有機カルコン結晶を供給いただいた日本油脂(株)筑波研究所の後藤義隆氏に、また有機結晶研磨に関して多大なご協力をいただいたキャノン(株)生産技術研究所の香取良政氏、(有)岡本光学加工所の岡本吉章氏に謝意を表します。

## 文 献

- 1) A. Harada, Y. Okazaki, K. Kamiyama and S. Ume-gaki: "Generation of continuous wave blue coherent light from a semiconductor laser using nonlinear optical fiber with organic core crystal," Tech. Dig., CLEO '90, **CFE3** (1990).
- 2) H. Itoh, K. Hotta, H. Takara and K. Sasaki: "The growth of 2-methyl-4-nitroaniline single crystalline thin films for phase-matched frequency-doubling," Opt. Commun., **59** (1986) 299-303.
- 3) 後藤哲哉: "有機単結晶成長と非線形光学素子", 日本結晶成長学会誌, **17** (1990) 239-245.
- 4) 福田承生, 佐野辰巳: "非線形光学有機結晶の融液成長", 日本結晶成長学会誌, **16** (1989) 26-33.
- 5) 佐々木孝友: "溶液からの単結晶育成", 化学工業, **55** (1991) 265-266.
- 6) T. Sasaki: "Intracavity second harmonic generation by organic and inorganic nonlinear optical materials," Preprints for 5th Toyota Conf. Oct. (1991) (8)1-16.
- 7) 佐々木孝友: "有機低分子材料", オプトロニクス, No. 3 (1990) 119-127.
- 8) 難波義治, 佐伯守彦, 佐々木孝友, 後藤義隆: "有機非線形光学結晶の精密研削", 1991年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集 (1991) 67-68.
- 9) I. M. Thomas and J. H. Campbell: "A novel perfluorinated AR and protective coating for KDP and other optical materials," Boulder Damage Symposium, Oct. 24-26 (1990).

(1992年1月6日受理)