

非線形光学結晶 CsLiB₆O₁₀ を用いた深紫外 コヒーレント光の発生

吉村 政志^{*,**}・森 勇介^{*,**}・佐々木孝友^{*,**}

Coherent Deep-Ultraviolet Light Generation by Using a Nonlinear Optical Crystal CsLiB₆O₁₀

Masashi YOSHIMURA^{*,**}, Yusuke MORI^{*,**} and Takatomo SASAKI^{*,**}

The authors developed a cesium lithium borate CsLiB₆O₁₀ (CLBO), which is a novel nonlinear optical crystal suitable for deep ultraviolet (DUV) light generation. The optical properties and coherent DUV light generations are reviewed in this paper. The highest DUV power at 266 nm and 213 nm were demonstrated by using our CLBO crystals. CW 244-nm generation from an optically pumped semiconductor laser and various reports on DUV generations below 200 nm are also introduced briefly.

Key words: nonlinear optical crystal, frequency conversion, borate, CsLiB₆O₁₀, deep-ultraviolet light generation

現在、紫外レーザー光は産業・医療のさまざまな分野で導入が進められている。近赤外域の固体レーザー光を複数の非線形光学結晶により波長変換し、紫外コヒーレント光を得る全固体光源が注目されている。小型でメンテナンスフリー、長寿命化が実現できるだけでなく、パルスの高繰り返し動作が可能、ビーム品質がよいといった利点も備えている。代表的なものとして、波長 1064 nm で発振する Nd:YAG レーザーの第三 (355 nm)、第四 (266 nm)、第五高調波 (213 nm) などが挙げられる。また、ArF エキシマーレーザーの発振波長を得るために、全固体 193 nm 光源の研究開発も行われている。

これらの系において、非線形光学結晶は光源の出力・波長を決定する重要な素子である。特に、紫外光を発生させる結晶はレーザー損傷が生じやすく、システム全体の寿命を左右する場合がある。そのため、既存のエキシマーレーザーより短寿命で、メンテナンスも面倒になりうる可能性がある。結晶材料としては、深紫外領域で十分な透明性を有し、非線形光学定数、複屈折が大きいホウ酸系結晶が適しており、ここでは著者らが開発した 266 nm 以下の深紫

外光発生に適した CsLiB₆O₁₀ (CLBO)¹⁾ について、基礎特性とこれまでの紫外光源の研究開発例を紹介する。新しい試みとして、Ar⁺ レーザーの第二高調波と同一波長の連続波 244 nm 光発生も行ったので報告する。

1. CLBO 結晶

CsLiB₆O₁₀ (CLBO) は大阪大学で開発した非線形光学結晶である¹⁾。正方晶 (空間群: $I\bar{4}2d$) に属する一軸性結晶で、格子定数は $a=10.494(1) \text{ \AA}$, $c=8.939(2) \text{ \AA}$, 密度は 2.461 g/cm^3 である。透過域は $180 \text{ nm} \sim 2.75 \text{ \mu m}$, 常屈折率 n_o が異常屈折率 n_e よりも大きい負の一軸性であり、屈折率分散式は次の式で表される²⁾。

$$n_o^2 = 2.2104 + \frac{0.01018}{\lambda^2 - 0.01424} - 0.01258 \lambda^2$$

$$n_e^2 = 2.0588 + \frac{0.00838}{\lambda^2 - 0.01363} - 0.00607 \lambda^2$$

$$(0.1914 < \lambda < 2.09 \text{ \mu m})$$

複屈折 $|n_o - n_e|$ が比較的大きいことから、紫外領域の短波長光を角度位相整合によって発生できる。この式から、

* 大阪大学工学研究科電気電子情報工学専攻 (〒565-0871 吹田市山田丘 2-1) E-mail: yoshi@eei.eng.osaka-u.ac.jp

** 独立行政法人科学技術振興機構, CREST

表1 1064 nm 光の第四, 第五高調波発生特性.

波長 (nm)	結晶	位相整合角 (deg)	実効非線形光学定数 (pm/V)	角度許容幅 (mrad cm)	波長許容幅 (nm cm)	温度許容幅 (°C cm)	ウォーク・オフ角 (deg)
532+532 → 266	CLBO	62	0.85	0.49	0.13	8.3	1.83
	BBO	48	1.32	0.17	0.07	4.5	4.80
1064+266 → 213	CLBO	67	0.88	0.42	0.16	4.6	1.69
	BBO	51	1.26	0.11	0.08	3.1	5.34

第二高調波発生 (SHG: second-harmonic generation) によって得られる短波長側限界波長がタイプ1で237 nm, タイプ2で318 nm と計算できる. また, 和周波混合 (SFG: sum-frequency generation) により SHG よりも短い波長の紫外光発生が可能となり, 真空紫外光 185 nm を発生した報告例もある³⁾.

波長変換効率に影響を与える実効非線形光学定数 d_{eff} は, 球座標系の偏角 θ , ϕ で結晶方位を定めると, タイプ1 (*ooe*), 2 (*oeo*, *oee*) の場合でそれぞれ

$$d_{\text{eff}}(\text{ooe}) = d_{36} \sin \theta \sin 2\phi$$

$$d_{\text{eff}}(\text{oeo}) = d_{\text{eff}}(\text{oee}) = d_{36} \sin 2\theta \cos 2\phi$$

となる. ここで, $d_{36}(1064 \text{ nm}) = 0.74 \text{ pm/V}$ である⁴⁾. ϕ 成分は最大値になるように選択できるので, 各波長変換は位相整合条件から定まる θ 成分に依存することがわかる. 位相整合波長が短くなるほど角度 θ が 90° に近づくため, CLBO はタイプ1の短波長紫外光発生にすぐれているといえる. 一方, 結晶は潮解性を有しており, 結晶表面に水和物が生成するとクラックを引き起こすため, 防湿セル内, もしくは 150°C 程度の温度に加熱して使用する必要がある. これら CLBO の基本特性については, 文献5, 6の解説で詳しく述べている.

CLBO 結晶はモル比が $\text{Cs}_2\text{O} : \text{Li}_2\text{O} : \text{B}_2\text{O}_3 = 1 : 1 : 6$ の化学量論比組成のときに 848°C で一致熔融する. 結晶育成は, 成分が部分的に異なるセルフフラックス組成を用いて, 溶液成長により行う. 著者らは, 溶液粘性を下げるために B_2O_3 成分を減少させた $\text{Cs}_2\text{O} : \text{Li}_2\text{O} : \text{B}_2\text{O}_3 = 1 : 1 : 5.5$ 溶液を素原料 Cs_2CO_3 , Li_2CO_3 , B_2O_3 から準備し, 結晶を引き上げない TSSG 法により大型結晶を成長させてきた^{1,7)}. この組成での育成温度は 845°C である. a 軸方向の種子結晶を液面に浸し, $0.1^\circ\text{C}/\text{day}$ 程度の温度降下速度で2~3週間の育成を行う. 結晶は15 rpm で回転(3分で回転方向を反転)させて溶液を攪拌した. 経験的に, 成長速度を約 $2 \text{ mm}/\text{day}$ 以下(水平方向の a 軸の片側)に保つと, インクルージョン(包有物ともよばれる. 溶液などを取り込んだ結晶欠陥)を含まない良質な結晶が得られることがわかっている. この方法で得られた結晶は, 実際に

多くのレーザー装置で使用されている.

2. 深紫外光発生

2.1 266 nm 光発生

266 nm 光は, Nd:YAG レーザー光から SHG を2段階行うことで得られる波長である. 基本波からは四倍高調波に相当するため, 慣習的に第四高調波発生 (4HG: fourth-harmonic generation) とよばれている. 第1段に比べて2段目の266 nm 光への波長変換を行える候補結晶は限られており, CLBO, KH_2PO_4 (KDP), $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (BBO), $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (LB4), $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (KAB) などが挙げられる. このうち, d_{eff} が 0.5 pm/V 以上の高い値を有しているのは, BBO と CLBO である. また, これらの中で KDP 以外の結晶は, 室温において266 nm 光と Nd:YAG レーザーの残留基本波との SFG によって, 213 nm を発生させることもできる (5HG: fifth-harmonic generation). これら266 nm, 213 nm 光の発生特性がすぐれている CLBO と BBO の特性を表1に示す.

CLBO の紫外域の吸収端は BBO の190 nm に比べて短いため, 高出力紫外光を発生させたときに生じる光損傷の閾値が高く, 自己加熱の程度も小さくなる. また, BBO に比べて複屈折が小さいため, 位相整合の角度許容幅が大きくなり, ウォーク・オフ角が小さくなるといった利点をもつ. さらに, 温度許容幅も広いことから, 自己加熱による位相不整合が生じにくくなり, d_{eff} の値が BBO よりも小さいにもかかわらず, 高出力な紫外光発生が可能となる. この波長域の紫外光に関しては, 現在最も高出力光が発生できる結晶として注目されている. CLBO は他の非線形光学材料と比較してすぐれたレーザー損傷耐性を有しているが, 産業界からの高出力化の要求により, さらに高い損傷閾値をもち, 長期的な耐久性を備えた高品質結晶が求められるようになってきている.

このような背景の中, 1997年度から2001年度まで経済産業省主導で実施された「フォトン計測・加工技術」プロジェクトに参画し, 三菱電機(株)と(株)光学技研との共同研究により結晶の高品質化と高出力光源の開発を行った.

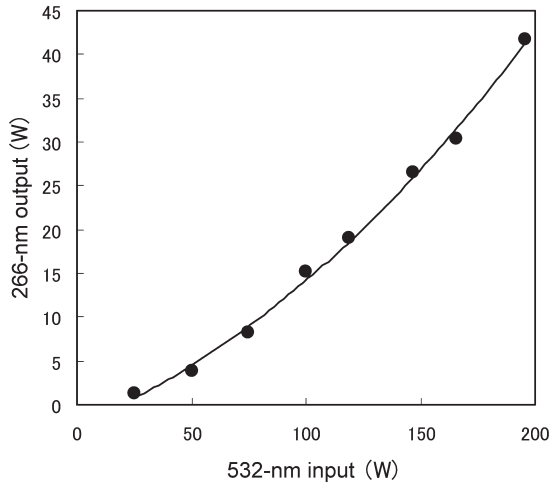


図1 CLBO 結晶を用いた高出力 266 nm 光発生.

このプロジェクトにおいて、著者らは白金プロペラと増埇回転を組み合わせた溶液攪拌機構を開発した⁸⁾。その結果、良質な結晶を得るために必要な成長界面への流れの強化と、溶液の均質性の向上につながった。育成した結晶については、レーザー損傷耐性によって品質を評価した。c 軸板 ((001) 面: 55 mm×22 mm, 厚さ: 12 mm) を切り出し、両面に光学研磨を施し評価用試料とした。単一縦モードの 266 nm 紫外光パルスを、1 ショットごとに場所をずらしながら入射し、同軸入射している He-Ne レーザーにより損傷の有無を確認した。損傷耐性は、熔融石英 (信越石英 (株) 製 OX, 損傷閾値⁹⁾ 10.4 GW/cm² (266 nm, 0.75 ns)) との比較により行った。過去に著者らが溶液を攪拌しない従来法で育成した CLBO 結晶では、レーザー損傷耐力はこの石英とほぼ同程度であった。一方、結晶育成中に溶液攪拌を行った場合、CLBO 結晶のレーザー損傷閾値は個体差や同一結晶内でも不均一領域があるものの、通常の溶液攪拌を行わない方法よりも最大で 1.7 倍程度に向上していることがわかった。

次に、この結晶から (θ, ϕ) = (61.9°, 45°) の 266 nm 光発生の位相整合方位に、長さ 15 mm, 断面 6 mm×6 mm の素子を切り出し、高出力紫外光発生を試みた。素子を 2 つ用いることで、196 W の高繰り返し 532 nm グリーンレーザー光 (7 kHz, 80 ns) から、図 1 に示す 42 W という世界最高出力の 266 nm 光発生に成功した^{10,11)}。また、出力 20 W での検討となっているが、100 時間の連続動作の確認¹²⁾、結晶内の熱分布解析と変換効率の検証も行っている¹³⁾。

2.2 213 nm 光発生

2003 年度から開始した NEDO 基盤技術研究促進事業

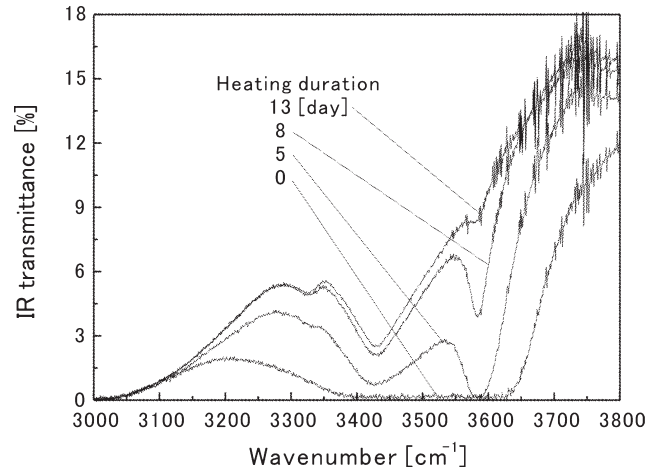


図2 CLBO 素子 (10 mm 長) の赤外透過スペクトルの 150°C 連続加熱時間による変化.

「高出力全固体 UV レーザ」の枠組みの中で三菱電機 (株) と共同研究を実施し、さらなる結晶の高品質化に取り組んだ。CLBO は潮解性を有していることから、原料・結晶ともに湿度の低い環境で扱う必要がある。著者らは原料の潮解性を逆に利用して、素原料を水溶させて合成する技術 (水溶混合) を確立し¹⁴⁾、さらに溶液攪拌と組み合わせることでさらに結晶性が向上することを見いだした¹⁵⁾。特に、この方式を導入することで結晶内のレーザー損傷耐性のばらつきが小さくなり、高均質性の結晶が得られるようになった。現在最も良質な結晶は、石英の 2.7 倍程度の損傷閾値を有している。

一方、著者らは、CLBO 結晶内部に含まれる水不純物^{16,17)}に着目し、紫外光発生を行う際の影響について詳しく調査した。その結果、CLBO を長期間加熱することで内部の水不純物が低減し、それに伴って CLBO 結晶中での紫外光に対するレーザー損傷耐性が向上することを見いだした^{18,19)}。図 2 は素子長 10 mm の 4HG 位相整合方向に切り出した CLBO 結晶の赤外透過スペクトル (ランダム偏光) と、温度 150°C での連続加熱による変化を示したものである。CLBO は OH 基の伸縮振動モードの吸収をそれぞれ、対称振動 3413 cm⁻¹、非対称振動 3581 cm⁻¹ にもつ^{16,17)}。素子長が長いと、3400~3600 cm⁻¹ の領域は吸収の影響を受けて赤外光が全く透過しないが、150°C で加熱を続けると、内部の水不純物が低減し、非対称振動の吸収がほぼ消失することがわかる。Nd:YVO₄ レーザー (31.25 kHz, 10 ns) から波長変換した 266 nm 光を用いて、連続照射に対するレーザー損傷耐性 (損傷に必要なレーザーパワー) を調べたところ、図 3 に示すように脱水処理時間に対応して向上することが明らかになった。大気中

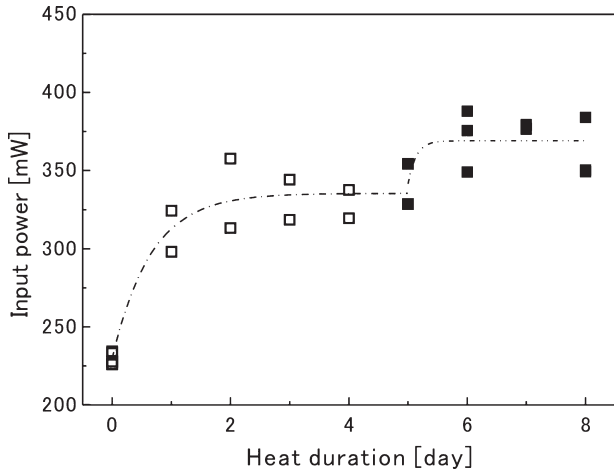


図3 CLBO素子のバルク損傷発生に必要な266 nm入射パワーの150°C連続加熱時の時間変化。□は大気雰囲気中で加熱，■は引き続きArガスフロー下で加熱したときの測定値を表す。

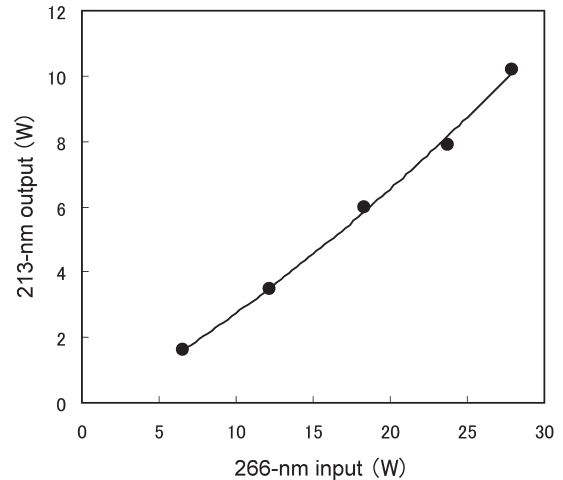


図4 CLBO結晶を用いた高出力213 nm光発生。

での集光径の測定から、閾値は570 MW/cm²程度と見積もられる。比較用に測定した石英OXの損傷は240 MW/cm²程度であった。水不純物と紫外光との直接の因果関係はわかっていないが、不純物を低減することで非線形吸収の効果が抑制されることは確認できている。

また、このプロジェクトにおいては、高出力213 nm紫外光発生が目標となっている。そこで2006年度には、高ビーム品質の平均最高出力300 WのNd:YAGレーザー(10 kHz, $M^2=1.2$)を基本波として用い、LiB₃O₅(LBO)でSHG, CLBOで4HGを行った後に、もうひとつのCLBOで基本波と266 nm光のSFGにより5HGを行った。水不純物の低減処理を行ったCLBOを用いることで、27.9 Wの266 nm光を発生し、図4に示すように10.2 Wの高出力213 nm光を発生させることができた^{20,21}。参考までに、脱水処理を施さないCLBOを用いた場合は、4HG, 5HG出力飽和によって最終的な出力は5.6 Wとな

っていた。213 nm光の10.2 Wの出力値は、著者らの知る限り現在世界最高の出力である。

2.3 244 nm 光発生

気体媒質を使ったAr⁺レーザーが世界的に普及しており、その連続波の488 nm発振光を深紫外光に波長変換させたAr⁺-SHGレーザー光源(244 nm)が市場に出はじめています。半導体の基板・マスク上の微小欠陥検査や、蛍光顕微鏡などの応用、光通信コンポーネントであるファイバブラッググレーティング(FBG)の作製に利用されている。アリゾナ大学と筆者ら大阪大学の研究グループは、発振波長の設計自由度を有し、高出力化に適した新しい光励起方式InGaAs系垂直外部共振器面発光半導体レーザー(VECSEL: vertical external cavity surface emitting laser,あるいは光励起半導体レーザーとしてOPSL: optically pumped semiconductor laserともよばれる)に着目し、波長変換によって244 nm光を得るプロジェクトを実施した²²。

MQW(多重量子井戸)とDBR(反射鏡)とをエピタキ

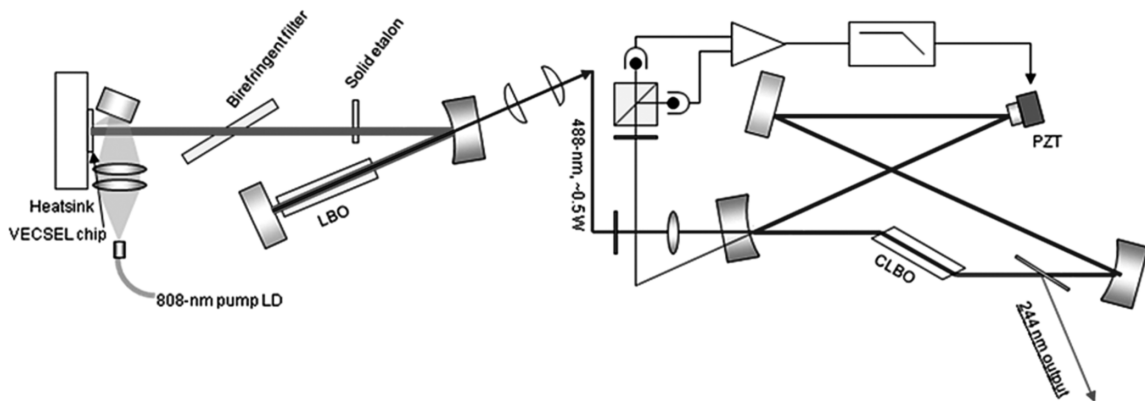


図5 OPSLを用いた全固体連続波244 nm紫外光源の構成。

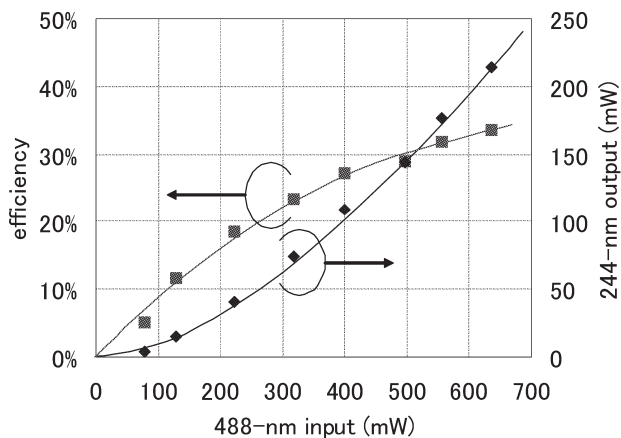


図6 488 nm 青色光入力に対する 244 nm 紫外光出力特性.

シャル成長させた InGaAS 系 VECSEL チップを設計し、図 5 左側に示す VECSEL 用共振器 (内部共振器型 SHG に対応) を構築して、内部に発振波長調整用の複屈折フィルター、縦モード単一化のためのエタロン、SHG 用の LBO 結晶を挿入した。808 nm の半導体レーザーで VECSEL チップを光励起し、976 nm 光を発振させ、出力ミラーから 488 nm の青色光 (単一周波数最大出力は 1 W) を得た。次に、635 mW の青色光を励起光に用い、15 mm 長の CLBO を挿入した外部共振器型 SHG によって 244 nm 光を発生させた (図 5 右側)。共振器長はピエゾアクチュエーターにより制御し、共振器を入力波長に同期させ、共振状態を保った。図 6 は共振器への入力に対する 244 nm 光の変換効率、出力を示したものである。最大出力 215 mW の連続紫外光の発生に成功し、変換効率は 33% と高い値が得られた。入力の 488 nm 光の高出力化を図ることで深紫外光の更なる高出力化の可能性がうかがえる。100 mW 出力での 3 時間以上の連続運転における安定性も確認した。VECSEL は発振波長を選択できるので、内部共振器 SHG によって可視域の連続波が自由に出来るという特徴がある。さらに、ここで述べた外部共振器を使うと紫外光の波長選択もできるため、将来有望な光源と考えられる。

2.4 193 nm, 199 nm 光発生

200 nm 以下の深紫外領域では、ArF エキシマーレーザー (波長 193 nm) を中心に半導体露光装置が設計されており、医療・バイオ分野での応用も近年急速に拡大している。全固体光源の製品開発の成否は、どのような基本波光源と波長変換の組み合わせによって 193 nm の SFG を実現するかにかかっている。一般に、BBO を最終段に用いて Ti:sapphire レーザーの 772 nm 光の 4HG ($\omega+3\omega=4\omega$) で 193 nm 光発生を行う方式が知られているが、Ti:sap-

phire を発振させるためのグリーン励起光源から考えると、決して効率のよい方法とはいえない。また、BBO の光損傷が原因となり、高出力化が大幅に制限されている。一方、CLBO は BBO よりも複屈折が小さいため Ti:sapphire の 4HG は位相整合しないが、赤外光の波長をうまく選ぶことで、SFG により 200 nm 以下の紫外光をすぐれた変換効率、出力で発生させることができる。以下にいくつかの報告例を紹介する。

ウシオ電機(株)の研究グループと著者らは、Nd:YAG または Nd:YLF を基本波光源として、CLBO を最終段に用いる 193 nm 光源の開発に取り組んでいた²³⁾。この方式では、途中過程に 2 μ m を発振する OPO を含めるか、2 台のレーザー構成を採用するかが避けられず、レーザーの構成が複雑になっていた。2 台のレーザー構成では、波長 196 nm において平均出力 1.5 W の高出力紫外光を得ている。千歳科学技術大学の加藤教授らは著者らとの共同研究により、Nd:YAG レーザーの基本波光源から 848 nm の OPO とその内部共振器型 SHG (424 nm) を経由し、CLBO によって発生させた 236 nm 紫外光と 1064 nm との SFG を KAB 結晶中で行う 193 nm 光源を提案している^{24,25)}。18 W の Nd:YAG レーザーから 220 mW, 10 kHz 動作の 193 nm 光が得られ、長期間安定に動作するとの報告もなされている。

(株)ニコンでは、単純な高調波発生のみ組み合わせで 193 nm 光に至る手段として、波長 1547 nm を基本波に採用した²⁶⁾。この波長は光通信の分野で使われているため、良質なビーム品質の LD と、Er 添加ファイバー増幅器によって、基本波光源自体の高出力化が可能となる。193 nm は基本波波長から考えると第八高調波に相当し、5 段階の波長変換によって得られる (図 7)。最終段に CLBO を用いることで、1547 nm の増幅器出力から 193 nm に至るまでの変換効率が 7% という高い値になることが明らかになった。これは、ビーム品質のよい基本波光源が利用できたこと、非臨界位相整合 (NCPM) 条件の LBO が 2 箇所でも利用できたこと、波長変換で残った残留光がうまく再利用される構成となっていることなどが、最終的に高効率化につながっている。基本波の繰り返し周波数を 200 kHz に変更することで、紫外光の平均出力を 140 mW に高めることに成功している²⁷⁾。このときの基本波から 193 nm 光までの変換効率は 4.5% である。実験室レベルで出力 500 mW を達成しているほか、光学系を小型化した 10 mW クラスのレーザーの製品化に成功している。

また、サイバーレーザー(株)では NEDO の MIRAI プロジェクトの支援を受けて、1064 nm と 244 nm (Ar⁺-SHG

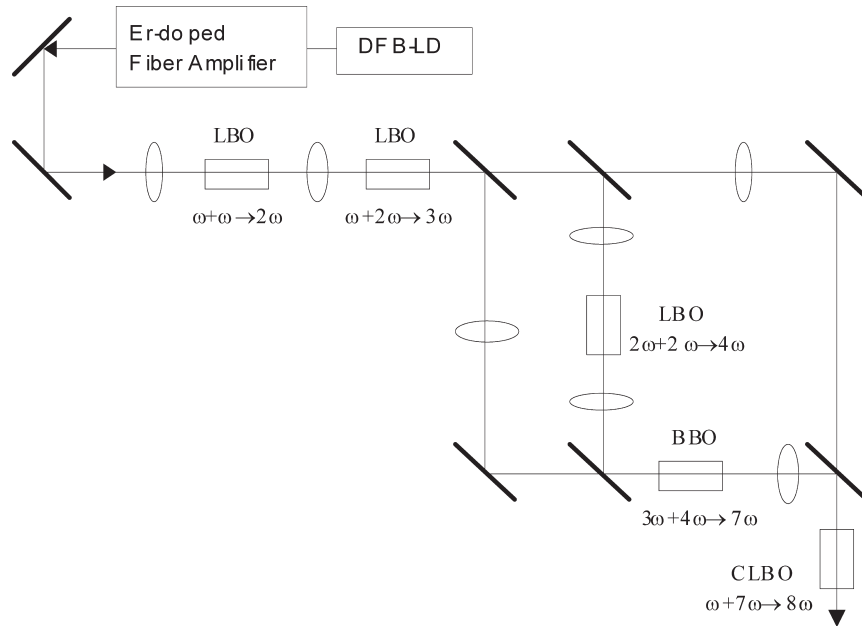


図7 波長 1547 nm 光 (ω) を基本波に用いた全固体 193 nm 光源 (8ω) の構成。

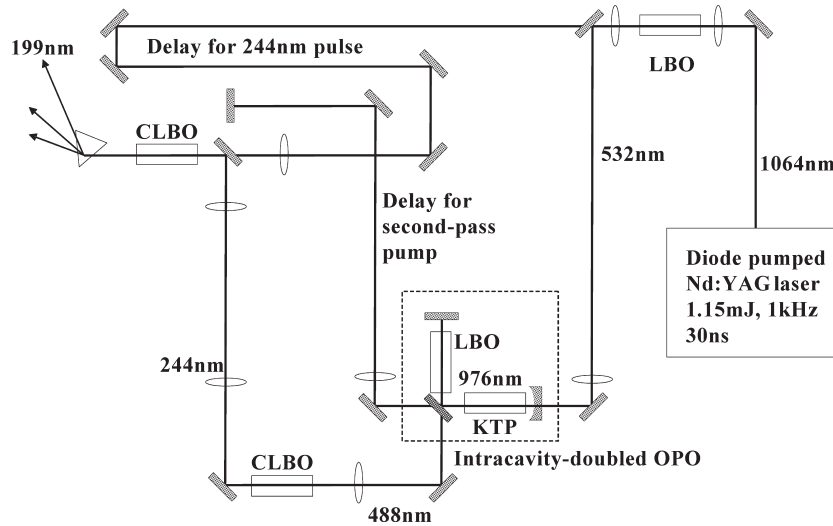


図8 OPO を用いたパルス 199 nm 紫外光源の構成。

レーザー) の SFG を外部共振器内の CLBO 素子で行い、出力 140 mW の連続波 199 nm 光発生に成功している²⁸⁾。現在、45 nm ノードの半導体開発用のマスク検査装置の光源として検討されている。著者らは、半導体レーザー励起 Q スイッチ Nd:YAG レーザーとその波長変換によりパルスタイプの 199 nm 深紫外光発生を試みた (図 8)²⁹⁾。基本波光源 (1.15 mJ/pulse, 1 kHz, 30 ns) を用い、NCPM-LBO (タイプ 1) により SHG (532 nm) を行った。これを励起光とする内部共振器 SHG 型 OPO を構成し、xy 面 KTiOPO_4 (KTP) によりシグナル光 976 nm を発生、

LBO によりその SHG (488 nm) を行った。488 nm 光は共振器外部の CLBO (タイプ 1) に集光入射して SHG により 244 nm を発生、次に残留基本波と 244 nm 光の SFG によって CLBO (タイプ 1) 中で 199 nm 光を発生させた。図 9 は OPO のポンプ光パルスエネルギーに対する各波長のパルスエネルギーを表しており、最大入力 $520 \mu\text{J}$ に対して $12 \mu\text{J}$ の 199 nm 光を得た。1064 nm から 199 nm までの変換効率は 1.1% となっており、今後は光源全体の高出力化を進める予定でいる。

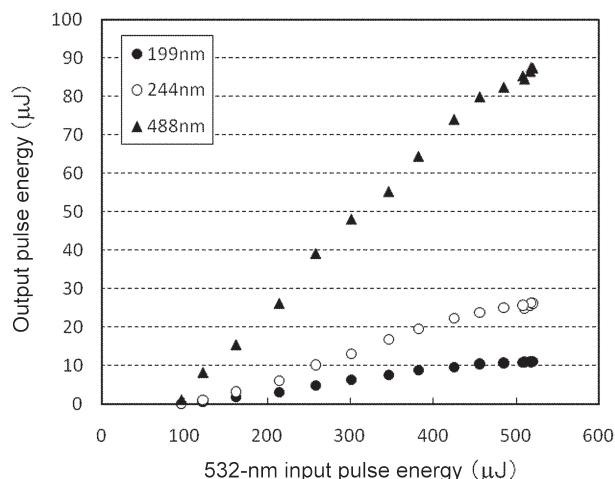


図9 OPO への入力パルスエネルギーと出力パルスエネルギーの関係。

CLBO を用いた深紫外光発生について、基礎的な特性から最近の波長変換の例までをまとめた。CLBO は最初の合成からもうすぐ 15 年が経とうとしている。製品化に至って装置に組み込まれている結晶ではあるが、一方で産業界の開発現場において、短波長化、高出力化が求められることから、材料開発の点で解決すべき課題があるのも事実である。材料開発と光源開発が両輪となって、波長変換方式の紫外レーザーの性能向上が進むことを期待したい。

最後に、本解説記事の研究は旧佐々木研究室の多くの卒業生、共同研究先の企業、大学、NEDO などの公的研究支援を受けて実現したものであり、関係各位に感謝したい。

文 献

- 1) Y. Mori, I. Kuroda, S. Nakajima, T. Sasaki and S. Nakai: "New nonlinear optical crystal: Cesium lithium borate," *Appl. Phys. Lett.*, **67** (1995) 1818-1820.
- 2) N. Umemura, K. Yoshida, T. Kamimura, Y. Mori, T. Sasaki and K. Kato: "New data on the phase-matching properties of CsLiB₆O₁₀," *OSA TOPS Vol. 26, Advanced Solid-State Lasers*, **26** (1999) 715-719.
- 3) N. Umemura and K. Kato: "Ultraviolet generation tunable to 0.185 μm in CsLiB₆O₁₀," *Appl. Opt.*, **36** (1997) 6794-6796.
- 4) I. Shoji, H. Nakamura, R. Ito, T. Kondo, M. Yoshimura, Y. Mori and T. Sasaki: "Absolute measurement of second-order nonlinear optical coefficients of CsLiB₆O₁₀ for visible-to-ultraviolet second-harmonic wavelengths," *J. Opt. Soc. Am. B*, **18** (2001) 302-307.
- 5) 森 勇介, 佐々木孝友: "紫外光発生用の新しい非線形光学結晶 CsLiB₆O₁₀," *応用物理*, **66** (1997) 965-969.
- 6) 吉村政志, 森 勇介, 佐々木孝友: "非線形光学結晶 CLBO の開発と全固体紫外レーザー応用," *オプトロニクス*, No. 4 (2007) 208-213.
- 7) Y. Mori, I. Kuroda, S. Nakajima, T. Sasaki and S. Nakai: "Growth of a nonlinear optical crystal: Cesium lithium borate," *J. Cryst. Growth*, **156** (1995) 307-309.
- 8) 小野利一, 神村共住, 福本 悟, 西岡志行, 吉村政志, 森 勇介, 佐々木孝友: "高出力紫外レーザー光発生用結晶 CsLiB₆O₁₀ (CLBO) の高品質化技術," *レーザー研究*, **30** (2002) 538-541.
- 9) N. Kuzuu, K. Yoshida, H. Yoshida, T. Kamimura and N. Kamisugi: "Laser-induced bulk damage in various types of vitreous silica at 1064, 532, 355, and 266 nm: Evidence of different damage mechanisms between 266-nm and longer wavelengths," *Appl. Opt.*, **38** (1999) 2510-2515.
- 10) M. Nishioka, S. Fukumoto, F. Kawamura, M. Yoshimura, Y. Mori and T. Sasaki: "Improvement of laser-induced damage tolerance in CsLiB₆O₁₀ for high-power UV laser source," *Tech. Digest of CLEO, CTuF2* (2003).
- 11) 小島哲夫, 桂 智毅, 西前順一, 黒澤満樹: "ボレート系非線形光学結晶を用いた高出力紫外レーザー発生," *オプトロニクス*, **26**, No. 305 (2007) 147-152.
- 12) T. Kojima, S. Konno, S. Fujikawa, K. Yasui, T. Kamimura, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, M. Tanaka and Y. Okada: "100-hour continuous operation of a 20-W frequency-converted 266-nm UV laser," *Tech. Digest of CLEO, CMS2* (2002).
- 13) 小島哲夫, 今野 進, 藤川周一, 安井公治: "Nd:YAG レーザーの高出力第 4 高調波発生," *電気学会論文誌*, **120-C** (2000) 931-937.
- 14) M. Nishioka, F. Kawamura, M. Yoshimura, Y. Mori and T. Sasaki: "Growth of high-quality CsLiB₆O₁₀ crystals from materials mixed in aqueous solution," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43** (2004) 1073-1075.
- 15) M. Nishioka, A. Kanoh, M. Yoshimura, Y. Mori and T. Sasaki: "Growth of CsLiB₆O₁₀ crystals with high laser-damage tolerance," *J. Cryst. Growth*, **279** (2005) 76-81.
- 16) Y. Morimoto, S. Miyazawa and Y. Kagebayashi: "Water-associated surface degradation of CsLiB₆O₁₀ crystal during harmonic generation in the ultraviolet region," *J. Mater. Res.*, **16** (2001) 2082-2090.
- 17) L. Kovács, K. Lengyel, Á. Péter, K. Polgár and A. Beran: "IR absorption spectroscopy of water in CsLiB₆O₁₀ crystals," *Opt. Mater.*, **24** (2003) 457-463.
- 18) M. Nishioka, A. Kanoh, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, T. Katsura, T. Kojima and J. Nishimae: "Improvement in UV optical properties of CsLiB₆O₁₀ by reducing water molecules in the crystal," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44** (2005) L699-L700.
- 19) T. Kawamura, M. Yoshimura, Y. Honda, M. Nishioka, Y. Shimizu, Y. Kitaoka, Y. Mori and T. Sasaki: "Effect of water impurity in CsLiB₆O₁₀ crystals on bulk laser-induced damage threshold and transmittance in the ultraviolet region," *Appl. Opt.*, **48** (2009) 1658-1662.
- 20) 桂 智毅, 小島哲夫, 西前順一, 黒澤満樹, 吉村政志, 本田祥之, 森 勇介, 佐々木孝友: "高出力全固体 Nd:YAG レーザーの 5 倍波発生," 第 54 回応用物理学関係連合講演会, 27p-J-11 (2007).
- 21) T. Katsura, T. Kojima, M. Kurosawa, J. Nishimae, M. Seguchi, K. Yasui, M. Yoshimura, Y. Honda, T. Eiro, Y. Mori and T. Sasaki: "High-power, high-repetition UV beam generation with an all-solid-state laser," *Tech. Digest of CLEO Europe, CA5.3* (2007).
- 22) Y. Kaneda, J. M. Yarborough, L. Li, N. Peyghambarian, L. Fan, C. Hassenius, M. Fallahi, J. Harder, J. V. Moloney, Y. Honda, M. Nishioka, Y. Shimizu, K. Miyazono, H. Shimatani, M. Yoshimura, Y. Mori, Y. Kitaoka and T. Sasaki: "Continuous-wave all-solid-state 244 nm deep-ultraviolet laser source by fourth-harmonic generation of

- an optically pumped semiconductor laser using CsLiB₆O₁₀ in an external resonator,” *Opt. Lett.*, **33** (2008) 1705-1707.
- 23) 佐久間純, Andrew Finch, 出来恭一, 北柝直樹, 大迫 康, 堀口昌宏, 横田利夫, 森 勇介, 佐々木孝友: “全固体高出力深紫外コヒーレント光源”, *電気学会論文誌*, **120-C** (2000) 922-930.
- 24) K. Kato, E. Takaoka, N. Umemura, Z. G. Hu, M. Yoshimura, Y. Mori and T. Sasaki: “200 mW average power UV generation at 0.193 μm in K₂Al₂B₂O₇,” *Tech. Digest of CLEO*, CWA25 (2002).
- 25) N. Umemura, M. Ando, K. Suzuki, E. Takaoka, K. Kato, Z. G. Hu, M. Yoshimura, Y. Mori and T. Sasaki: “200-mW-average power ultraviolet generation at 0.193 μm in K₂Al₂B₂O₇,” *Appl. Opt.*, **42** (2003) 2716-2719.
- 26) T. Ohtsuki, H. Kitano, H. Kawai and S. Owa: “Efficient 193 nm generation by eighth harmonics of Er³⁺-doped fiber amplifier,” *Tech. Digest of CLEO*, CPD9 (2000).
- 27) H. Kawai, A. Tokuhisa, M. Doi, S. Miwa, H. Matsuura, H. Kitano and S. Owa: “UV light source using fiber amplifier and nonlinear wavelength conversion,” *Tech. Digest of CLEO*, CTuT4 (2003).
- 28) J. Sakuma, Y. Asakawa, T. Sumiyoshi and H. Sekita: “High-power CW deep-UV coherent light sources around 200 nm based on external resonant sum-frequency mixing,” *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, **10** (2004) 1244-1251.
- 29) Y. Kaneda, N. Peyghambarian, K. Miyazono, H. Shimatani, Y. Honda, M. Yoshimura, Y. Mori, Y. Kitaoka and T. Sasaki: “All-solid-state sub-200-nm pulsed deep ultraviolet source,” *Tech. Digest of CLEO*, CThW4 (2008).

(2009年5月29日受理)