

■9 群 (電子材料・デバイス) - 5 編 (光デバイス)

4 章 半導体以外のレーザー

【本章の構成】

本章では以下について解説する.

- 4-1 気体レーザー
- 4-2 固体レーザー
- 4-3 ファイバレーザー
- 4-4 色素レーザー

■9 群-5 編-4 章

4-1 気体レーザー

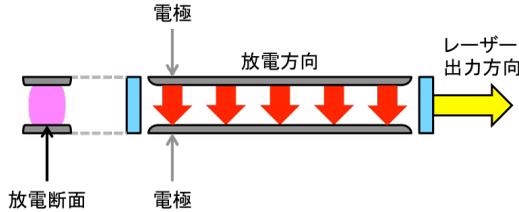
(執筆者：宇野和行) [2019年1月 受領]

気体レーザーは、レーザー媒質として気体を用いたものの総称である。固体レーザーでは達成できない波長域におけるレーザー発振や固体レーザーの波長変換に対して相対的に簡単な装置で高出力エネルギー発振または平均出力発振が可能であるため、今後も重要なレーザーである。

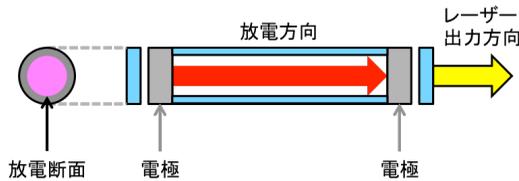
これまで発振が報告されている気体レーザーは極めて多く、気体レーザーの発振波長は遠赤外域から真空紫外域まで及んでいる。表 4・1 は、代表的な気体レーザーとその波長である。気体媒質は、一般的に、放電により励起される。励起放電は、放電の種類と放電管の構造により、分類される。放電の種類には、DC 放電と RF 放電、パルス放電がある。放電管の構造には、図 4・1 に示すように、短い放電長（数 mm～数 cm）と大きな放電断面積（数十 cm²～数百 cm²）を有し放電電流とレーザー光軸の方向が直交する横方向放電励起方式と、長い放電長（数 cm～1 m）と小さな放電断面積（数 mm²～数 cm²）を有し放電電流とレーザー光軸の方向が同じ軸方向放電励起方式がある。気体レーザーでは、放電の制御が非常に重要である。気体レーザーでは、他の固体レーザーや液体レーザーなどとは異なり、レーザー媒質となる物質の密度が低い。しかし、レーザー媒質によっては高効率で発振するものもあり、放電体積や封入ガス圧の設計により、高出力エネルギー発振または高平均出力発振が可能である。気体レーザーの例として、エキシマレーザーと CO₂ レーザーについて紹介する。

表 4・1 気体レーザーの例

レーザー	波長	レーザー	波長
CO ₂ レーザー	9.2-11.4 μm	He-Cdレーザー	325, 354, 442 nm
COLレーザー	2.5-4.2, 4.7-8.2 μm	N ₂ レーザー	337 nm
Xeレーザー	1.7-3.5 μm	XeClレーザー	308 nm
HFレーザー	2.6-3.0 μm	KrFレーザー	248 nm
Arレーザー	1.3-2.4 μm	ArFレーザー	193 nm
He-Neレーザー	543, 633, 1153 nm	Xe ₂ *レーザー	172 nm
Kr*レーザー	335-360, 406-416, 647 nm	F ₂ レーザー	157 nm
銅蒸気レーザー	510, 578 nm	Kr ₂ *レーザー	147 nm
Ar*レーザー	333-364, 488-515 nm	Ar ₂ *レーザー	126 nm



(a) 横方向放電励起方式



(b) 軸方向放電励起方式

図 4・1 放電励起方式

4-1-1 エキシマレーザー

エキシマ (excimer) とは、励起二量体 (excited dimer) であり、 Ar_2^* や Kr_2^* 、 Xe_2^* のような定常状態では結合しない 2 つの同じ原子による励起分子を意味する。ArF や KrF、XeF、XeCl のような異なる 2 つの原子による励起分子は、エキシプレックス (exciplex: excited complex) であるが、今日では、このような励起分子もエキシマと呼ばれている。ここでは、ArF や KrF のようなエキシマレーザー (希ガスハライドレーザーとも呼ばれる) について紹介する。エキシマレーザーは紫外域で発振するナノ秒のパルスレーザーであり、発振効率が高く 5% 程度の値が報告されている。エキシマレーザーでは、希ガスと F_2 、He または Ne の混合ガスが用いられる。エキシマレーザーのほとんどでは、高ガス圧の高速パルス放電と横方向放電励起方式が用いられている。均一な高速大電流放電のために、スパークギャップやサイラトロン、磁気スイッチ、半導体固体スイッチの大電流スイッチを用いた励起回路と紫外線や X 線による予備電離装置、高速ガスフローファンが必要となる。エキシマレーザーでは、放電管内の不純物または放電管内に侵入する不純物により、時間とともに放電条件が変化するため、ガス交換が必要である。小型装置 (装置重量 100 kg 以下) ではエネルギー 10 mJ、パルス幅 8 ns、繰り返し周波数 1 kHz、大型装置 (装置重量 300 kg 以下) ではエネルギー 6 mJ、パルス幅 4 ns、繰り返し周波数 2 kHz やエネルギー 1 J、パルス幅 32 ns、繰り返し周波数 150 Hz、超大型装置 (装置重量 1000 kg 以上) ではエネルギー 100 mJ、パルス幅 40 ns、繰り返し周波数 6 kHz やエネルギー 1 J、パルス幅 15 ns、繰り返し周波数 600 Hz のエキシマレーザーが販売されている。エキシマレーザーは、現在、半導体リソグラフィや FPD (フラットパネルディスプレイ) のアニール、様々な材料 (樹脂や半導体、ガラスなど) への微細加工や表面改質などの産業応用や LASIK (角

膜屈折矯正手術) や血管形成術などの医療応用に使用されている。

4-1-2 CO₂ レーザー

CO₂ レーザーは波長 9.2 μm から 11.4 μm において多数発振線を有し、主な発振波長が 9.6 μm と 10.6 μm である。CO₂ レーザーでは、CO₂ ガスのみでもレーザー発振可能であるが、一般的に、CO₂ と N₂ と He の混合ガスが使用される。N₂ の役割は、CO₂ のレーザー上準位へのエネルギー移譲であり、発振効率の向上を促す。He の役割は、CO₂ の下準位の緩和と放電の均一化・安定化である。CO₂ レーザーも発振効率が高く、10%以上の発振が可能である。CO₂ レーザーは、放電管の構造と放電の種類、発振の方法により、CW (連続波) や長パルス (パルス幅数十 μs から数 ms)、テール付き短パルス (尖頭パルス幅数百 ns とパルステール長数 μs から数十 μs)、テールフリー短パルス (数十 ns から数百 ns) を生成する。CO₂ レーザーは様々なレーザーパルス波形を生成するため、CO₂ レーザーの産業・医療応用では適切なレーザーパルス波形の使用が重要である。

CW-CO₂ レーザーでは、軸方向放電励起方式と DC 放電、CW 発振もしくは横方向放電励起方式 (スラブ型) と RF 放電、CW 発振の組合せを用いた方式が一般的である。また、高出力化を目的とした媒質ガスの冷却のために、放電の方向に対する媒質ガスの循環方向や流量により、3 軸直交型や低速軸流型、高速軸流型などが開発されている。しかし、現在では、高出力レーザーの産業応用はファイバレーザーの利用が拡大しているため、CW-CO₂ レーザーの主流はガス封じ切り方式の小型の装置に移行している。ガス封じ切り方式として、小型装置 (装置重量 15 kg 以下) では平均出力 100 W、中型装置 (装置重量 50 kg 以下) では平均出力 250 W、大型装置 (装置重量 200 kg 以下) では平均出力 1 kW の CW-CO₂ レーザーが販売されている。CW-CO₂ レーザーは、現在、様々な材料 (金属、樹脂、半導体、木、紙、皮、布など) への加工 (切断、穴あけ、マーキング) や溶接、表面焼入れなどの産業応用、歯科や外科、内科、皮膚科、耳鼻科における軟組織の切開や止血などの医療応用に使用されている。

TEA-CO₂ レーザーは、大気圧横方向放電励起 (Transversely Excited Atmospheric) CO₂ レーザーを示し、横方向放電励起方式とパルス放電、パルス発振を組み合わせた CO₂ レーザーである。TEA-CO₂ レーザーでは、ガスフローもしくはガス交換が必要である。TEA-CO₂ レーザーでは、高速のパルス放電を用いるため、テール付き短パルスが生成される。小型装置 (装置重量 50 kg 以下) ではエネルギー 150 mJ、パルス幅 50 ns、繰り返し周波数 100 Hz、大型装置 (装置重量 600 kg 以下) ではエネルギー 250 mJ、パルス幅 100 ns、繰り返し周波数 50 Hz やエネルギー 75 J、パルス幅 100 ns、繰り返し周波数 100 Hz、超大型装置 (装置重量 2000 kg 以下) ではエネルギー 450 mJ、パルス幅 100 ns、繰り返し周波数 200 Hz やエネルギー 75 J、パルス幅 100 ns、繰り返し周波数 1 kHz の TEA-CO₂ レーザーが販売されている。TEA-CO₂ レーザーは、様々な材料 (金属、樹脂、ガラス、半導体、木、紙、皮、布など) への加工 (切断、穴あけ、マーキング) や金属のクリーニング、ペイント除去などの産業応用に使用されている。

Q スイッチ CO₂ レーザーは、CW-CO₂ レーザーの放電管に機械的 Q スイッチもしくは電気光学 Q スイッチを有する共振器を組み合わせた方式である。Q スイッチ CO₂ レーザーでは、テールフリー短パルスが生成される。エネルギー 100 μJ、パルス幅 150 ns、繰り返し周波数 100 kHz の Q スイッチ CO₂ レーザーが販売されている。しかし、最近では、Q スイッチ CO₂ レーザーを製造・販売している企業がほとんどない状態である。

最近、軸方向放電励起方式とパルス放電、パルス発振を組み合わせた軸方向放電励起 CO₂ レーザーでは、1 台の小型で単純な装置において、励起回路や媒質ガスの調整を用いた放電の制御により、テールフリー短パルスとテール付き短パルス、長パルスの生成が報告されている。さらに、テールフリー短パルスではパルス幅 100 ns から 400 ns までの制御、テール付き短パルスでは尖頭パルス幅の制御に加えテールのエネルギーの制御、長パルスではパルス幅 10 μs から 100 μs までの制御が報告されている。

■9 群-5 編-4 章

4-2 固体レーザー

(執筆著者：三沢和彦) [2019年1月 受領]

「固体レーザー」と言えば、利得媒質が固体であるもの、というのが広義の意味であろうが、本項では、半導体レーザーとファイバレーザーを除いた狭義の固体レーザーについて重点的に述べる。1960年に実現した初めてのレーザーが固体ルビーを利得媒質としたルビーレーザーであることから、固体レーザーは歴史的にも極めて重要な役割を果たしている。

一般にレーザーを考えるうえで、利得媒質として何を使い、どのように反転分布を生成するかが問題となる。固体レーザーの利得媒質としては、発光体となる原子種、及び、その原子をイオンとして分散させる母材の組合せにより様々な種類のレーザーが登場してきた。また、半導体レーザーを除く固体レーザーでは、光励起が唯一の選択肢と言ってよい。その励起源としては、これまでパルス点灯のフラッシュランプや連続点灯のアーク放電ランプが一般的に使用されてきたが、近年では、高出力化を果たした半導体レーザーに励起光源が独占されている。なお、世界初のレーザーであるルビーレーザーは、発光種がクロム Cr^{3+} 、母材がサファイア Al_2O_3 、励起源はフラッシュランプであった。

本項では、発光種を中心に整理してみよう。(狭義の)固体レーザーでは、歴史的に見ても、希土類イオンか遷移金属イオンのどちらかである。希土類イオンについて、まず言及すべきは、ネオジム Nd^{3+} である。 Nd^{3+} は 1961年に最初に連続波発振固体レーザーが実現された発光種であり、1964年に母材をガーネット ($\text{YAG: Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) とした Nd: YAG の $1.06 \mu\text{m}$ 出力が報告されて以来、現在に至るまで標準的な固体レーザーとして君臨してきた。 Nd の狭い発光線幅内に高い利得が集中し、4準位系レーザーであることから、結果として低い発振閾値が得られる。更に、母材 YAG の硬くて光学特性に優れ、熱伝導率も比較的良いという性質が、レーザー利得媒質としての条件を広く満たしていたのが、永年固体レーザーの中心的役割を果たしてきた理由である。このほか、フッ化物 (YLF: YLiF_4) を母材とした Nd: YLF は 150 nm まで透過率が高いため、紫外域まで発光が及ぶフラッシュランプ励起には有利である。一方、バナデート (YVO_4) を母材とした Nd: YVO は吸収帯が 809 nm 付近の赤外域に強いためにランプ励起には不利であったが、 809 nm を直接励起できる高出力半導体レーザーによる励起には有利となる。このように、発光種と母材の組合せによって使い方も異なってくるのが、固体レーザーの特徴と言えよう。

他の希土類イオンとしては、エルビウム Er^{3+} 、イッテルビウム Yb^{3+} 、ツリウム Tm^{3+} などが利用されている。 Er^{3+} はシリカガラスを母材として、特に Er 添加シリカファイバレーザーが広く普及した。発振波長は主に $1.55 \mu\text{m}$ であり、光通信用途で広く実用化されている。また、 Yb^{3+} もシリカガラスを母材とした Yb 添加ファイバレーザーが近年特に注目されている。発振波長は 1.03 あるいは $1.07 \mu\text{m}$ である。 Yb^{3+} の吸収線が 942 nm にあるために、励起源がランプ光源では効率よく励起できないために利用されることはなかったが、 942 nm を直接励起できる高出力半導体レーザーの登場に伴い、飛躍的に普及した。現在では、連続波発振で 100 kW 級の超高出力 Yb 添加ファイバレーザーが製品化されており、レーザー加工機に搭載されている。これらの希土類添加ファイバレーザーに関する詳細については、別項での解説に譲りたい。ごく最近では、 Tm^{3+} を用いた $2 \mu\text{m}$ 帯レーザー (主に Tm: YAG) の開発が進んできた。この波長

帯は、より短波長のレーザーに比べて水に対する吸収が高く、生体組織の熱蒸散や熱凝固特性に優れることから、外科手術用などで利用され始めている。

遷移金属イオンについては、クロム Cr^{3+} あるいはチタン Ti^{3+} が実用化されている。母材としては、サファイア (Al_2O_3) が代表的である。 Al_2O_3 は優れた光学特性と高い熱伝導率で理想的な母材である(注: なお、希土類元素は Al_2O_3 の Al よりもイオン半径が大きいため置き換えるのが難しく、 Al_2O_3 を母材として使用できないことに留意されたい)。Cr: Al_2O_3 はルビーそのものであり、Ti: Al_2O_3 は特に超短レーザーパルス光源として、飛躍的に発展したチタンサファイアレーザーである。

本項では、最後に Ti: Al_2O_3 レーザーについて述べておこう。Ti: Al_2O_3 は結晶格子の振動遷移を伴う利得媒質であり、希土類イオンの利得媒質が比較的狭い発光線幅を持つのに対して、発光波長帯が 670~1070 nm (文献によっては 660~1180 nm) と極めて広いのが特長である。また、吸収帯は 500 nm 付近を中心としているため、古くは Ar イオンレーザー (514 nm)、最近では Nd 添加固体レーザーの第 2 高調波 (532 nm) が励起源となっている。Ti: Al_2O_3 レーザーは 1982 年にまず波長可変レーザーとして報告された。その後、広い波長帯域を一つの共振器内で同時に発振させ、複数の縦モードを同期させるモード同期によって、超短レーザーパルス光源として利用された。特に、1990 年にカーレンズモード同期という利得媒質自体がモード同期機構を備える動作形式が発見されて、共振器から直接フェムト秒領域の時間幅のパルスが得られてから、主に理科学分野で爆発的に普及した。また、2018 年度にノーベル物理学賞を授与された「チャープパルス増幅法」は、超短レーザー光パルスの時間幅を数桁引き伸ばすことにより、固体利得媒質(及び光学素子)を損傷させずに非常に高い出力まで増幅する方法である。このチャープパルス増幅法は、Ti: Al_2O_3 を利得媒質に用いたレーザー増幅器が 1990 年に開発されてから飛躍的な進展を見た。現在に至るまで、基礎科学と工学技術の両方において大きく貢献している。

■9 群-5 編-4 章

4-3 ファイバレーザー

(執筆者：西澤典彦) [2019年1月 受領]

ファイバレーザーは、光ファイバで構成されるレーザーのことを表している。特に狭義には光ファイバ増幅器を光増幅媒質に用いたレーザーのことを示す。

光ファイバは、特に近赤外域では光損失が無視できるほど小さい。そのため、ファイバレーザーは、光ファイバを接続して共振器を構成するだけで、レーザー発振を容易に得ることができる。また、レーザーがほぼすべて光ファイバで構成されているため、空間光学系がなく、ずれる要素がない。更に、光学系の曇りもなく、メンテナンスフリーで耐環境安定性に優れている。出力光も光ファイバの真円のコアから安定に出力されるため、出力ビームも高い空間安定性を示す。このように、ファイバレーザーは、光ファイバの優れた特性によって、多くの利点を有している。

光ファイバ増幅器は、通常の熔融石英の光ファイバに、希土類を添加して増幅機能を持たせる。添加する希土類には、主に、光通信帯でもある波長 1.55 μm 帯に利得を示す Er、波長 1.04 μm 帯で高い量子効率と高出力を示す Yb、波長 1.8~2.0 μm 帯に広い利得帯域を有する Tm などがある (図 3・1)。Er/Yb など、複数の希土類を添加して利得を向上させたファイバもある。数百 mW までのパワーは、通常の単一モードファイバに希土類を添加したファイバが用いられている。数 W になるなど、信号光が導波するコアの周りに、励起光が導波する層を付加したダブルクラッドファイバ (DCF) が用いられる (図 3・2)。DCF では、励起光は横モードがマルチモードで良く、安価で高出力な LD を用いることができる。

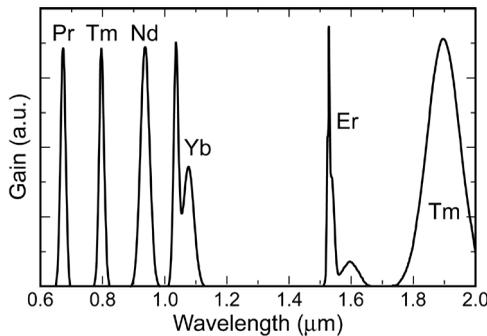


図 3・1 希土類添加ファイバの利得スペクトル

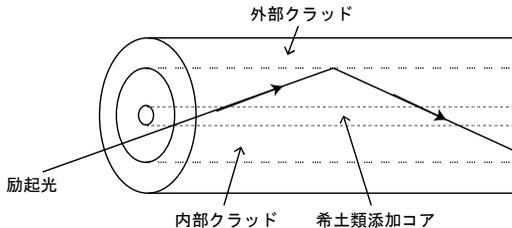


図 3・2 ダブルクラッドファイバの構成

Er や Yb 添加ファイバレーザーでは、波長 0.98 μm 、及び波長 1.48 μm 帯の半導体レーザーが主に励起に用いられる。励起 LD も光ファイバを介してインラインで接続できる。

光ファイバ増幅器では、励起光と信号光を同一の光ファイバに導波させるため、高い励起効率が得られる。また、光ファイバ増幅器はその長さのため表面積が大きく、放熱効率が高いため、一般的には冷却装置が不要で、空冷で済む。また、ファイバ系はまとめることが可能で、コンパクトな光源となる。

ファイバレーザーの共振器は主に往復型のファブリペロ共振器とリング型共振器がある。CW レーザーでは主にファブリペロ型共振器の構成が用いられる。現在、最も高出力が得られるレーザーであり、優れた安定性からもレーザー加工用光源の主流になってきている。

共振器中に半導体やナノカーボンデバイスなどの可飽和吸収体を用いたり、光ファイバにおける非線形効果を用いることで、受動モード同期を掛け、超短パルス光の発振を得ることができる。コンパクトな超短パルスレーザーが製品化され、また受動モード同期ファイバレーザーが光周波数コム の 主要な光源としても活用されている。

■9 群-5 編-4 章

4-4 色素レーザー

(執筆者：興 雄司) [2009年2月 受領]

有機色素材料を利用した色素レーザーは 40 年以上にわたり波長可変なレーザー媒質（光増幅利得を持つ）として使われてきている材料であり，外部から光を吸収させて「励起」することでレーザー媒質として機能する．レーザー媒質としての特徴は，①分子設計により利得領域がある程度設計できること，②多数の吸収・振動準位によりバンド化した電子準位を持つこと（図 4・1）の 2 つである．②により，有機色素はバンド化した S_0 - S_1 電子準位間で 4 準位系を構成でき，ある程度広い波長域（10～50 nm 程度）で利得を持つ．これらの特徴から，蛍光を発する有機色素はかなりの種類がレーザー特性を有し，それ故に，複数の色素の組合せで非常に広い波長を連続的にカバーすることが可能となる．

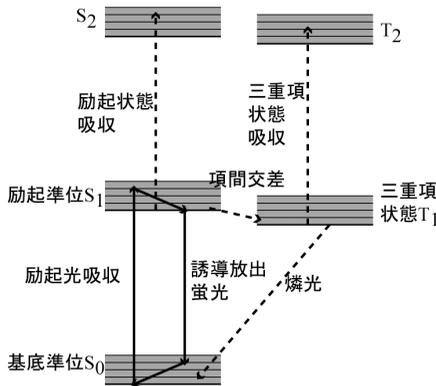


図 4・1 有機色素のエネルギー準位系

レーザー色素として Sigma Aldrich 社，Exciton 社，林原生化学研究所などから市販されているものは純度 95～99% の芳香族系を中心とした色素で，coumarin, pyromethene, styryl, oxzine などの共通骨格を持つ化合物や xanthene-安息香酸塩 (Rhodamine 色素)，carbocyanine ヨウ素塩，更に構造と無関係の LDS, LD, IR, Exalite の名称を冠するものもある．いずれも π 電子共役系が重要な役割を果たしている．

近年は，有機 EL などでの利用を目的に開発された青・緑で発光する蛍光分子からも 100 % 蒸着膜やアクリルなどプラスチックなどに導入した固体でのレーザー発振が確認されている．その一例を図 4・2 に示す．(a) 2,7-bis-biphenyl-4-yl-dihexylfluorene はフルオレン骨格を持つ青紫発光分子で，400 nm 付近で発振が確認された¹⁾．(b) は 1-cyano-trans-1,2-bis-(4'-methylbiphenyl) ethylene で J-会合体を形成することで蛍光強度が増強する分子として報告されている²⁾ が，励起光波長 355 nm に対して 430～490 nm と広い同調域を示した³⁾．(c) 4,7-Bis(4-biphenyl)-2,1,3-Benzothiadiazole はベンゾチアジアゾール誘導体⁴⁾ であるが，溶液中でレーザー発振しないものの，固体中に高濃度で封入した場合に 480～512 nm でレーザー発振が確認されている．

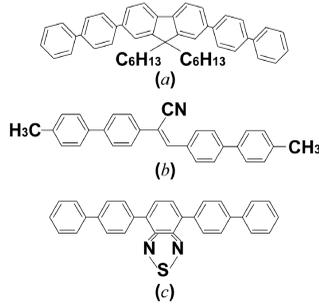


図 4・2 レーザー特性が確認された新色素

図 4・3 には可視域をカバーする固体色素レーザーの例を示す⁴⁾。マトリクスにはポリメタクリル酸メチルを利用した固体の色素レーザーであり、波長 355 nm 及び 532 nm の受動 Q スイッチ Nd:YAG レーザーを励起源として、波長 400 nm から 1100 nm をカバーしている。

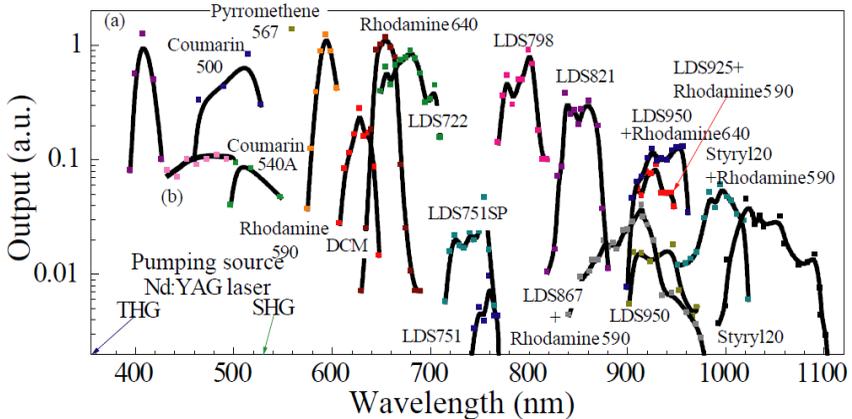


図 4・3 色素を組み合わせた可視～近赤外を出力する色素レーザー

■参考文献

- 1) Y. Oki, H. Sato, A. Abe, H. Watanabe, M. Era, and M. Maeda : “Development of Distributed-feedback tunable blue-violet waveguide plastics laser based on fluorene compound,” JJAP, 44, pp.1759-1763, 2005.
- 2) B.-K. An, S.-K. Kwon, S.-D. Jung, and S.Y. Park : “Enhanced Emission and Its Switching in Fluorescent Organic Nanoparticles,” J. Am. Chem. Soc. vol.124, 14410, 2002.
- 3) Y. Oki, D. Nagano, B.-K. An, S.Y. Park, and M. Maeda : “Distributed Feedback Waveguide Laser of Organic Nano Compound Material,” Korea-Japan Joint Forum 2005 Organic Materials for Electronics and Photonics, IP-79, 2005.
- 4) X. Zhang, R. Yamaguchi, K. Moriyama, M. Kadowaki, T. Kobayashi, T. Ishi-i, T. Thiemann and S. Mataka : “Highly dichroic benzo-2,1,3-thiadiazole dyes containing five linearly π -conjugated aromatic residues, with fluorescent emission ranging from green to red, in a liquid crystal guest-host system,” J. Mat. Chem., vol.16, pp.736-740, 2006.