



紫外レーザー用光学素子

植田 憲一

電気通信大学新形レーザー研究センター 〒182 調布市調布ヶ丘 1-5-1

(1988年8月8日受理)

Optical Components for UV Lasers

Ken-ichi UEDA

Institute for Laser Science, University of Electro-Communications,
1-5-1, Chofugaoka, Chofu 182

1. はじめに

近年、エキシマレーザーを始めとする高出力紫外レーザーの開発に伴い、紫外レーザー用光学素子の重要性が高まっている。紫外レーザー用光学素子では、ガラスレーザー、YAG レーザーなど従来の高出力赤外レーザーよりもさらに高度な光学材料の選択、製造技術の確立が必要とされる^{1,2)}。本稿では、KrF レーザー（発振波長 248 nm）を例として、紫外レーザー用光学材料および光学素子と、そのレーザー損傷強度について述べる。

2. 紫外線透過光学材料

レンズ、半透鏡用基板、レーザー用窓材として用いられる透過光学材料では、レーザーが短波長になるにつれ、レーザー光を透過できる材料が限られてくる。通常用いられている光学ガラスは紫外線を透過しないので、光学材料として合成石英ガラスまたは紫外用光学結晶を用いる必要が生じる。代表的な紫外用光学結晶の透過波長域を図1に示した。色中心の形成や多光子吸収などを考慮すると、強力なレーザー光の照射に耐える光学材料を代表するものとして、SiO₂（合成石英）、Al₂O₃（サファイヤ）、CaF₂、MgF₂、LiFなどを挙げることができる。これらの光学材料ではいずれも、248 nmにおける吸収を無視することができる。

LiFは最も短い波長の光まで透過させることができる光学結晶であるが、空気中の水分の影響を受けることや、長時間の紫外線照射で失透するなど、必ずしも使い

やすくはない。MgF₂は安定で取り扱いやすく、1000万回以上のショットでも特性が変化しないなど、最も優れた性能を有している。高価で大きな結晶を造りにくいのが問題である。一方、CaF₂はレンズ材料として色消しレンズなどによく用いられてきたので、比較的大きな光学結晶まで入手することができる。当初、エキシマレーザーの照射で青色の色中心が形成され、不透明になる欠点を指摘されていたが、このような欠点も最近では克服されつつある。従来これらは赤外結晶として研究されることが多かったが、紫外用光学材料としての観点からの材料精製、結晶作成、色中心形成などの研究が進むにつれ、紫外域における特性が急速に改善されつつある。

大口径光学素子や価格を考えると、結晶よりもガラスを使用できれば有利なことが多い。しかし、天然水晶を原材料とする熔融石英では、不純物の影響で赤、緑、紫といった蛍光を発し色中心を容易に形成するので、レーザー用光学材料としては不適當であった。人工ケイ素化合物を用いる合成石英は近年IC製造用として大量に供給されるようになり、価格も安くなってきた。熔融石英の1/100以下の不純物金属しか含まない合成石英は、透過率で結晶に引けを取らないだけでなく、高い光学的均質度 ($<4 \times 10^{-6}$)、大口径光学素子として大きな可能性をもっている。レーザー気体中のフッ素による腐食を、Al₂O₃/AlF₃などのコーティングで防止する技術が完成すれば、さらに応用範囲が広がると期待される。

紫外レーザーは波長が短いために多光子吸収が深刻であると予想されていた。しかし、これまでのレーザー応用では、低い飽和強度がレーザー出力強度を制限してい

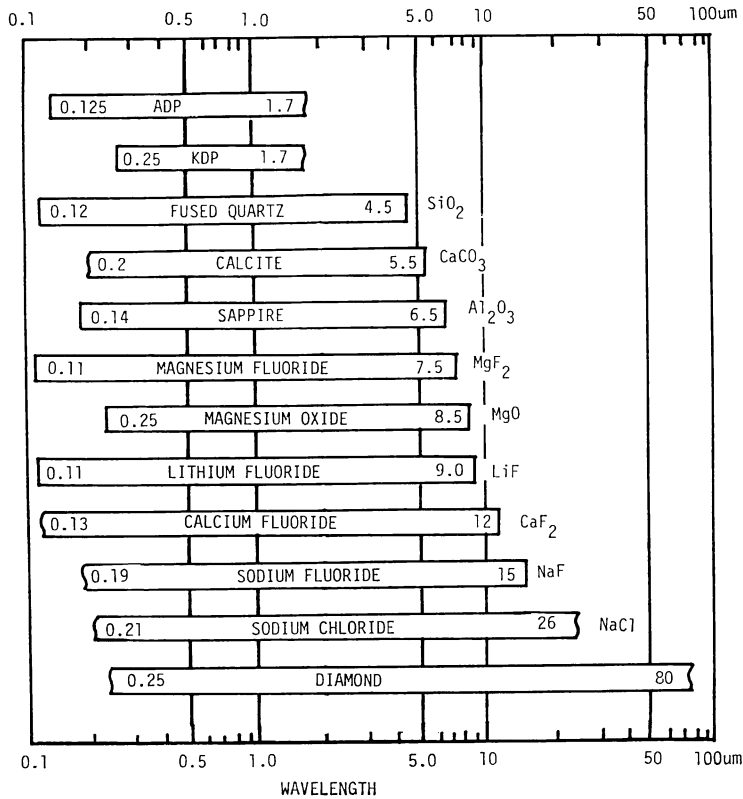


図 1 紫外用光学材料の透過波長

表 1 光学材料のカットオフ波長とバンドギャップ

	カットオフ波長 (nm)	バンドギャップ (eV)	バンド吸収に必要な光子数
SiO ₂	159	7.8	2 光子
Al ₂ O ₃	140	8.7	2 光子
CaF ₂	123	10.1	3 光子
MgF ₂	115	10.8	3 光子
LiF	107	11.6	3 光子

KrF レーザーの光子エネルギーは 5.0 eV (248 nm)

たために、2光子吸収は問題とならなかった。しかし、サブピコ秒超高出力レーザーでは2光子吸収が1光子吸収を上回るようになり^{3,4)}、レーザー強度が10 GWに達すると石英の透過率が50%以下になる。表1に示すように、CaF₂はKrFレーザーの2光子吸収にきわめて近いので、室温近傍で大きな吸収を示す。これを避けるためには、2光子吸収ではバンド間遷移ができないMgF₂やLiFのような光学材料を使用しなければならない。

3. 誘電体多層膜ミラー

近年最も大きな進歩を遂げた紫外レーザー用光学素子

は誘電体多層膜ミラーであろう⁵⁾。本格的に紫外用ミラーの開発を開始する以前のわが国では、わずか1 J/cm²以下でレーザー損傷が発生するなど、レーザー共振器に使用できる紫外用ミラーは開発されていなかった。良い性能をもった誘電体多層膜ミラーが開発されるまでは、紫外用反射ミラーとしてアルミ蒸着膜にMgF₂保護膜をつけたミラーが用いられていた。幅広いスペクトル特性を有する利点の代わりに、最大反射率は80%に制限され、レーザー損傷に弱かった。紫外用高耐力誘電体多層膜ミラーの製造では、He-Neレーザーによる膜厚制御ができない。そのうえ、膜材料の吸収が深刻なので、紫外用ミラーの開発はいろいろな基礎的研究と組み合わせで行われてきた。

3.1 誘電体多層膜ミラーの構成

多層薄膜によって高い反射率を得る原理はよく知られている。屈折率の異なる誘電体薄膜を1/4波長間隔で交互に並べると、各境界面でのFresnel反射係数は交互に正負の値を取る。薄膜の往復光路差が半波長となることを考慮すると、すべての境界面からの反射波の位相が同相になるので、垂直入射した単色光は高い反射率で反

射される。偶数層の多層薄膜を仮定すると、吸収をもたない場合の最高反射率と反射帯域幅は屈折率比 $f = n_H/n_L$ の関数となって

$$R_{\max} = \{(n_s f^{2N} - 1)/(n_s f^{2N} + 1)\}^2 \quad (1)$$

$$\Delta\lambda = \lambda_0(4/\pi) \sin^{-1}\{(1-f)/(1+f)\} \quad (2)$$

で表わされる。ただし、 n_s は基板の屈折率、高低屈折率膜の屈折率は n_H, n_L で、 $2N$ 層とする。これらの式から明らかとなおり、多層膜を構成する誘電体の屈折率比が大きければ大きいほど、少ない層数で高い反射率と広い波長特性を実現することができる。一方、レーザー損傷強度を決定する要素には、吸収係数、機械強度、付着強度、熱歪特性などが複雑に関与するが、膜材料の吸収が少ないことが決定的に重要である。このため、紫外用ミラーの開発は高屈折率で低吸収の膜材料を探るそこから出発した。

3.2 薄膜吸収の測定

薄膜材料、蒸着条件を吟味するためには、膜材料の吸収係数を薄膜状態で測定する必要がある。光学厚さが光の波長程度しかない薄膜について、パルスレーザーによる吸収を正確に測定するためには、光音響効果を利用する方法が最も感度が高い^{6,7)}。実験装置を図2に示したが、放電形 KrF レーザーの出力をレンズで試料上に集光し、発生した超音波信号を PZT 検出器 (piezo-electric transducer) で検出する。

薄膜材料の吸収係数を測定するために、合成石英基板上に単層膜試料 (光学厚さ 1.5 波長) を作成した⁸⁾。入射レーザーを徐々に変化させた場合の光音響信号特性から薄膜の吸収係数を測定する。入射レーザー強度は薄膜偏光子と 1/2 波長板によって連続的に変化させた。図3

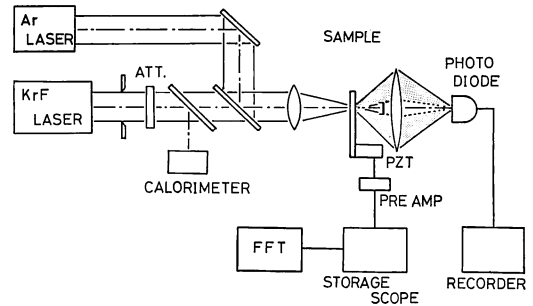


図2 薄膜吸収/レーザー損傷計測の実験配置図

(a)は酸化物材料、(b)はフッ化物材料の結果であり、フッ化物の信号は10倍拡大して示されている。光音響信号は入射レーザー強度に完全に比例し、勾配は吸収係数に比例している。同一入射条件における光音響信号をまとめると、図4のとおりである。図4はフッ化物から酸化物へと分類して並べてあるが、この並び方は同時に屈折率の順におおむね一致している。低屈折率物質はフッ化物、高屈折率は酸化物と分類されることがよくわかる。一見して明らかなように、高屈折率物質である酸化物薄膜の吸収係数はフッ化物に比べて大きく、これは各物質のカットオフ波長にも対応している。最も大きな光音響信号を示している ZrO_2 薄膜について、従来の方法で吸収係数を求めて、吸収係数の絶対値を求める場合の基準とした。結果を米国リバモア研究所の測定結果⁹⁾と比較して表2にまとめた。ただし、吸収係数は複素屈折率の虚数部 (消費係数) で示されている。従来の反射・透過特性から吸収係数を求める方法に比べ、高い精度で微小な吸収係数を求めることができるのが明らかである。高い屈折率を有する酸化物の吸収係数は 10^{-3} の

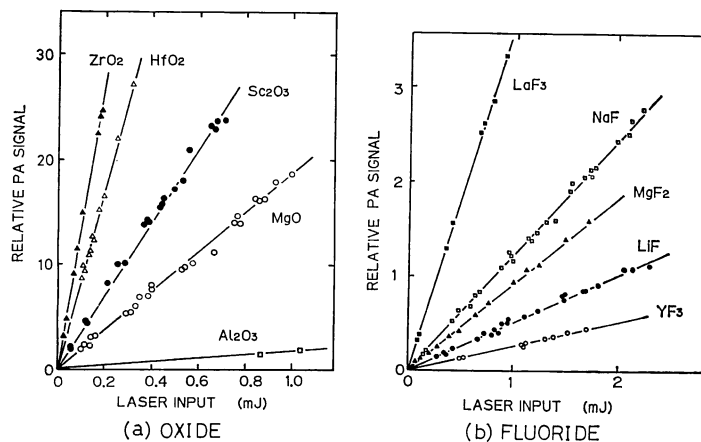


図3 光学薄膜の光音響信号

(a)酸化物薄膜 (高屈折率膜), (b)フッ化物薄膜 (低屈折率膜)

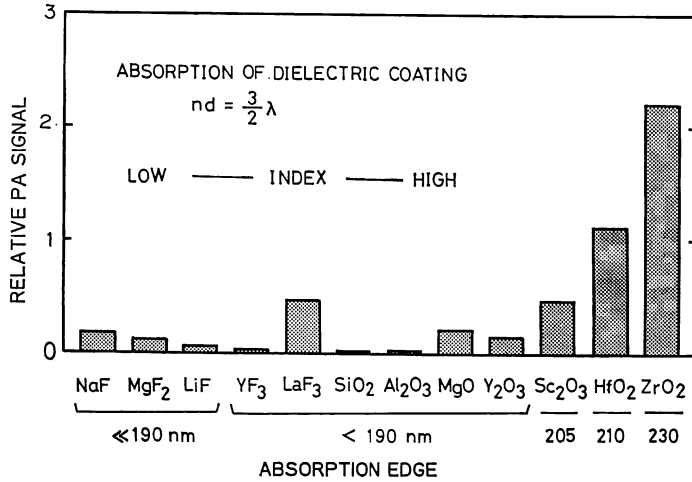


図 4 誘電体薄膜と光音響信号

表 2 248 nm における光学薄膜の物理特性

薄膜材料	屈折率	吸収係数 $k^{a)}$		内部応力 ^{b)} KPSI
		光音響法 ^{d)}	屈折率測定法 ^{d)}	
ZrO ₂	2.25	0.011 ^{c)}	0.006	-39
HfO ₂	2.25	0.0056	0.002	-59
Sc ₂ O ₃	2.11	0.0022	0.002	-23
Y ₂ O ₃	2.10	0.0007	0.002	+11
ThO ₂	1.90		0.005	-72
MgO	1.83	0.0009	0.002	-5
Al ₂ O ₃	1.72	0.0001	<0.001	-86
ThF ₄	1.59		<0.001	-30
LaF ₃	1.59	0.0016	0.001	-91
YF ₃	1.54	0.0001	<0.001	-49
SiO ₂	1.51	<0.0001	0.001	+4
MgF ₂	1.43	0.0004	<0.001	-50
LiF	1.37	0.0002	0.001	-1
NaF	1.35	0.0005	0.009	-8
Na ₃ AlF ₆	1.35		0.007	-4

^{a)} 複素屈折率の虚部で吸収係数 α と、 $\alpha = 4\pi k/\lambda$ の関係にある。

^{b)} +は圧力縮、-は伸張力が働いていることを示す。

^{c)} 屈折率測定から求めた基準値

^{d)} 光音響法は文献 8), 屈折率測定法は文献 9) を参照。

オーダーであり、低い屈折率の物質は 10^{-4} またはそれ以下の低い吸収係数をもっている。ただし、放射性同位元素の Th などを含む材料は国内で使用されていない。

3.3 レーザー損傷強度

このようにして求めた薄膜材料の諸特性を組み合わせ

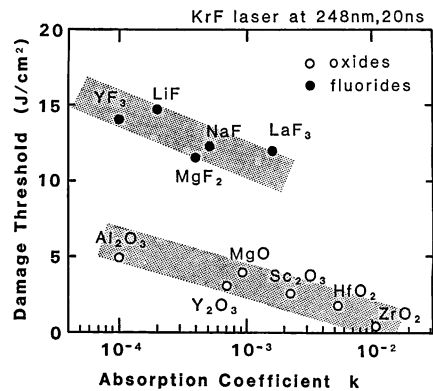


図 5 単層膜のレーザー損傷強度と吸収係数の関係

て、所定の分光特性をもった紫外用ミラーを作成することができる。このとき、高いレーザー損傷強度をもつことが重要である。同様の実験配置で入射レーザー強度を高めればレーザー損傷強度を求めることができる。レーザー損傷強度の決定には、ノマルスキー顕微鏡観察でレーザー損傷を発見する方法が標準的に用いられている。しかし、顕微鏡観察可能なレーザー損傷が発生した場合、それまでとは桁違いに大きな光音響信号を薄膜の破壊に伴って発生する。したがって、光音響法はレーザー損傷強度の決定においても有用である^{8,10)}。単層膜のレーザー損傷強度と吸収係数の関係を求めると、図5に示すような強い相関が認められる。図5は同時に、フッ化物と酸化物のおおのに別個の相関があることも示している。これらは損傷強度と吸収係数、屈折率、機械強度特性などの関係を表わしており、高強度ミラーの開発のためには低吸収で屈折率差の少ない材料を用いる

ことが有効であることを示唆している。

レーザーで損傷した膜表面を顕微鏡で観察すると、吸収係数の高い酸化物薄膜は溶融し、低吸収のフッ化物薄膜では剝離、割れが生じている。測定された吸収係数から、レーザー照射時の薄膜温度の上昇を計算すると、表3のように $k=10^{-2}$ では10000°Cにも達し、高吸収物質では溶融蒸発による損傷が不可避である。 $k=10^{-3}$ 以下の吸収係数をもつ膜では、膜内に生じる熱衝撃は薄膜の座屈応力と同程度となることも、簡単な計算で求められる。この場合、温度上昇自身は膜を破壊するに至らないが、熱衝撃は基板から剝離させるに十分であることがわかる。このように、放電形レーザーのような比較的長いパルス幅(20 ns)では、レーザー光の吸収に起因する熱的破壊がレーザー損傷の主たる原因であると考えられる。

多層膜ミラーの損傷強度の例として、米国ロスアラモス研究所のミラー開発の報告を図6に示す^{11,12)}。最終的には $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ の組合せで 6 J/cm^2 程度の損傷強度を

表3 薄膜の温度上昇と熱応力

吸収係数 k	温度上昇 ΔT (°C)	熱応力 σ (MPa)
10^{-2}	10000	溶融
10^{-3}	1000	0.5
10^{-4}	100	0.05

計算に用いた諸量：波長 248 nm, 膜厚 1.5 波長, 照射強度 $I=4 \text{ J/cm}^2$, 照射面積 $0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2$, 比熱 $c=1 \text{ J/g}^\circ\text{C}$, $\rho=2 \text{ g/cm}^3$, 線膨張係数 $\beta=0.4 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, ヤング率 $E=7.3 \times 10^{10} \text{ Pa}$

実現している。遅れて開始されたわが国の研究は急速な進歩を遂げ、最近では複数のメーカーが $4\sim 6 \text{ J/cm}^2$ の損傷強度をもつ高耐力ミラーを市販するまでになった。また、実験室レベルに限れば、 10 J/cm^2 級の高耐力ミラーもできるようになってきた。実際に、紫外レーザー用ミラーとして市販されているものは、98%以上の反射率をもち、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 系と、 $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 系に大別されている。前者は、屈折率比が小さい組合せなので、損傷強度は高いが、高反射率を得るために60層程度の層数が必要である。このため、微妙な制御が必要で高価になる。その反面、反射帯域幅、許容入射角範囲が狭くなるのが避けられないので、主として大出力レーザーの開発研究などに用いられている。一方、後者の組合せでは損傷強度は半分程度に落ちるものの、高屈折率物質を用いるために、層数が少なく反射帯域幅も広く取ることができる。上手に設計すれば、垂直入射/45°入射の両者に対して高反射率を与えることもできるので、レーザー耐力をきびしく要求しないような用途にはむしろ実用性が高いといえる。

同様の技術を応用して中間反射率を有するミラーや半透鏡、ビームスプリッターなどで良い性能をもったものが作られるようになってきた。高強度のレーザーが多層膜内部に浸透または通過する半透膜では、高反射ミラーの場合に比較してレーザー損傷強度が若干低下するのが普通である。

3.4 反射防止膜と薄膜偏光子

高反射率ミラーと同様の薄膜技術で、反射防止膜や薄膜偏光子などが開発されている。多層構成の紫外用反射

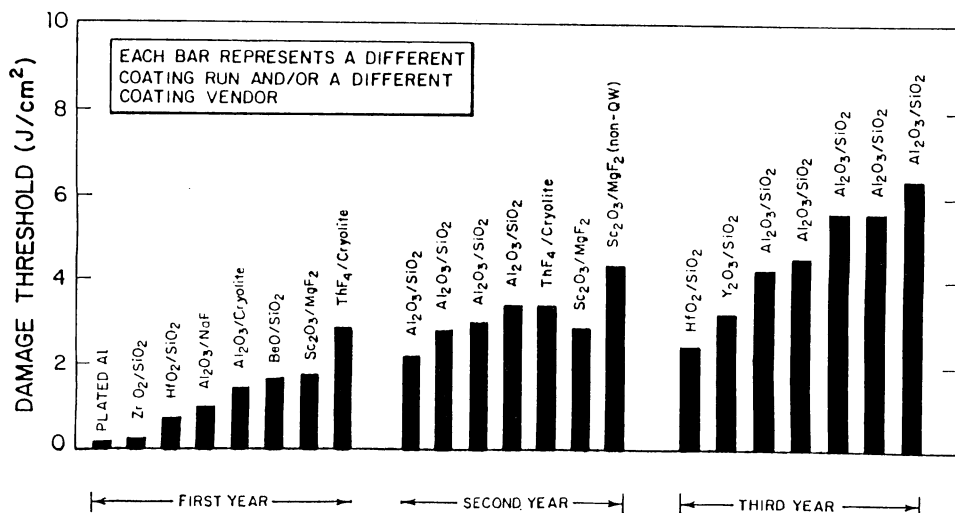


図6 KrF レーザー用誘電体多層膜の損傷強度の向上¹²⁾

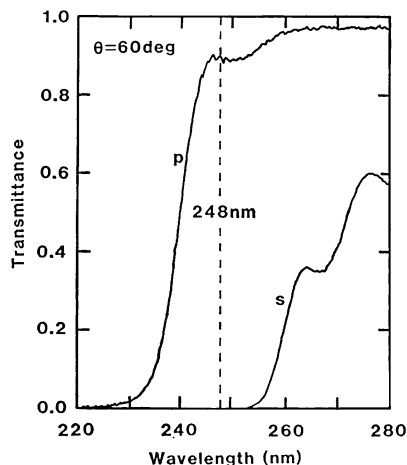


図 7 薄膜偏光子の分光特性
入射角 60° ，消光比 1:200 以上，有効口径
 $15 \times 15 \text{ cm}^2$

表 4 紫外用偏光子の比較

	透過率 (%)	消光比	有効口径 (mm)	損傷強度 (J/cm^2)
薄膜偏光子	>90	1:200	150×150	4
Gran-Taylor プリズム	<40	1:100	5×5	<0.1

防止膜では反射損失は 0.2% 以下に減少している。低吸収の低屈折率膜を組み合わせた新しい試みでは¹³⁾，レーザー損傷強度の大きな改善が達成されつつあり，高反射率ミラーと同等以上の高耐力反射防止膜も実用段階に近づいている。

紫外域では方解石などの結晶の透過率が悪いうえ，大口径の結晶偏光子を望むことはできない。偏光子はファラデーアイソレクタ¹⁴⁾やポッケルス・セルなどの光スイッチの構成要素である。偏光を利用したレーザー応用技術は重要で，レーザー計測，レーザー分光などに不可欠である。紫外域における偏光技術を発展させるために，薄膜偏光子を開発する必要がある。開発された薄膜偏光子の分光透過特性を図 7 に示した。入射角 60° のとき，248 nm のレーザー光に対して，1 パス当たりの消光比は 1:200 以上である。表 4 のように，Glan-Taylor プリズムに比較すれば，透過率，消光比，ビーム口径，レーザー損傷などすべての特性で，薄膜偏光子の特性が優れている¹⁴⁾。1/2 波長板と組み合わせれば，連続可変のアテネータを構成することができる。1/2 波長板は水晶板を利用するので，紫外レーザーに対しても有効である。

4. その他の光学素子

分光または雑音光を排除するための波長分散素子としては，回折格子や干渉フィルターを挙げることができる。紫外可視分光器は広く普及しており，レーザー応用観測に多用されている。ホログラフィック回折格子が普及するようになって，紫外用の回折格子としてはブレイズ波長 200 nm，溝本数 3600 本/mm のものまで入手することができる。紫外用回折格子の蒸着膜はアルミ蒸着に MgF_2 の保護膜を施している。新鮮なアルミ蒸着膜は 80% 以上の反射率を有しているが，空气中に長時間放置すると徐々に反射率が低下する傾向があるので注意しなければならない。

より簡便にレーザー光と雑音光を分離する干渉フィルターもよく用いられる。石英基板上に半透明膜を蒸着し，膜間の干渉を利用して狭帯域の透過特性を与える。現状では紫外用干渉フィルターとしては半透明金属膜を用いた金属干渉フィルターしか市販されていない。紫外域では金属膜の吸収損失が大きいため，最大透過率は 20% 程度，透過半値幅 20 nm 程度である。誘電体多層膜ミラーの開発が順調に進んだので，半透明金属膜を誘電体多層膜に置き換えた誘電体干渉フィルターが今後開発されるだろう。誘電体薄膜干渉フィルターでは，最大透過率 70%，スペクトル幅 3 nm の優れた性能が期待できる。

5. ま と め

紫外レーザーの発展に伴い，重要性が高まっている紫外用光学素子の現状について述べた。紫外透過材料，反射光学系の現状を紹介したが，なかでも近年めざましい進歩をした誘電体多層膜ミラーについて詳述した。最近の 4，5 年間の技術進歩によって，レーザー耐力が 10 倍以上改善されたことは特筆すべき事柄である。

紫外用ミラーのレーザー損傷強度は吸収による熱的破壊であることに言及し，低吸収物質の組み合わせによって性能向上が実現されてきた経過を示した。このような経過から物質の吸収が大きく影響する短波長用光学素子では，誘電体多層膜光学素子の重要性がますます高まることを示している。また，ここで示した吸収は線形吸収であり，今後さらに高出力なレーザーに应用する場合には，多光子吸収など非線形過程が関与してくると予想される。紙幅の都合で，最近大きな注目を浴びている非線形結晶や光スイッチ用結晶，また，紫外透過ファイバーなどについて記述することができなかった。紫外用光学

素子の開発は始まったばかりであるが、多くの成果と面白い結果を生み出しつつある。今後に大きな期待が寄せられるゆえんである。

文 献

- 1) F. Rainer, W.H. Lowdermilk, D. Milam, *et al.*: "Scandium oxide coatings for high power UV laser applications," *Appl. Opt.*, **21** (1982) 3685-3688.
- 2) J.H. Underwood: "Multilayer mirrors for X rays and the extreme UV," *Opt. News*, **12** (1986) 20-25.
- 3) F.P. Schäfer, G. Kühnle, S. Szatmári and M. Steyer: "X-ray generation by subpicosecond UV laser," *Technical Digest of IQEC '88*, Tokyo (1988) paper MM1, p. 2.
- 4) A. J. Taylor, R.B. Gibson, J.P. Roberts and C.R. Tallmann: "Nonlinear absorption in ultraviolet window materials," *Technical Digest of CLEO '88*, Anaheim (1988) paper WD1, p. 176.
- 5) 吉田国雄, 大谷 実: "高出力レーザー用薄膜の最近の進歩", *レーザー研究*, **16** (1988) 3-13.
- 6) A. Rosencwaig and A. Gersho: "Theory [of photoacoustic effect with solid]," *J. Appl. Phys.*, **47** (1976) 64-69.
- 7) A. Hordvik and H. Schlossberg: "Photoacoustic technique for determining optical absorption coefficients in solids," *Appl. Opt.*, **16** (1977) 101-107.
- 8) 植田憲一, 萩原真一, 北谷文人, 宅間 宏: "光音響効果による初期的レーザー損傷の検出", *レーザー研究*, **15** (1987) 22-31.
- 9) F. Rainer, W.H. Lowdermilk, D. Milam, *et al.*: "Materials for optical coatings in the ultraviolet," *Appl. Opt.*, **24** (1985) 496-500.
- 10) A. Rosencwaig and J.B. Willis: "Photoacoustic study of laser damage in thin film," *Appl. Phys. Lett.*, **36** (1980) 667-669.
- 11) J.A. Hanlon and J. McLeod: "The Aurora laser optical system," *Fusion Technol.*, **11** (1987) 634-653.
- 12) D.B. Harris, L.A. Rosocha and D.C. Cartwright: "Los Alamos National Laboratory view of commercial drivers for laser-driven reactors," LA-UR-88-86, *Proceedings of the 3rd Inertial Confinement Fusion Systems and Application Colloquium*, Madison (1987).
- 13) 伊沢孝雄, 石渡幸雄, 橋本 至, ほか: "エキシマレーザーによる光学薄膜の光損傷 (IV)", 春季応用物理学学会予稿集 (1988) 第3分冊, 30p-ZL-8, p. 784.
- 14) 植田憲一: "大口径UVエキシマレーザー用フェラデー回転子の開発", 昭和60年度科学研究費成果報告書 (1987) pp. 15-27.