

# 高出力レーザー用高耐力光学薄膜

本越 伸二\*・三上 勝大\*\*・實野 孝久\*\*\*

## Optical Coatings with High Damage Resistance for High Power Lasers

Shinji MOTOKOSHI\*, Katsuhiko MIKAMI\*\* and Takahisa JITSUNO\*\*\*

Laser-induced damage threshold of optical devices is an important parameter for high power laser systems, as same as transmittance, reflectance, surface flatness, and so on. Laser-induced damages are happened when laser intensity irradiated on devices is over a critical intensity, that is a damage threshold. So, the output energy of laser system is limited by damage threshold of the devices used in the system. In this review, the improvements of damage threshold for optical coatings were presented in recent. And also, the database of damage threshold for optical coatings was introduced.

**Key words:** optical coating, damage threshold, high-power laser, damage mechanism, database

高出力レーザー装置は基礎科学研究だけでなく、加工を中心に多くの産業分野において重要な技術になっている。半導体レーザーの出現、ファイバーによる高エネルギー伝送、レーザー動作の効率化などとあいまって、レーザー装置の出力への要求は年々増加している。レーザー装置には多くの光学素子が使用されている。これら光学素子は、高エネルギーをもつレーザー光に曝されるとしばしば破壊を生じる。この現象を「レーザー損傷」と称し、破壊限界エネルギー密度を「レーザー損傷閾値」と定義している。レーザーの誕生以来、この閾値を向上する研究が、多くの国、研究機関で行われている<sup>1)</sup>。照射レーザーエネルギー密度と、光学薄膜に発生するレーザー損傷の様子を図1にまとめた。図1右より、十分に大きなエネルギー密度で照射された場合には、照射部分の薄膜が剥ぎ取られるような損傷を生じ、一度生じると低いエネルギー密度で照射されても徐々に損傷は拡大する。エネルギー密度の低下に伴い、剥ぎ取られる損傷部の大きさは小さくなり、最終的には10 μm程度のピット状の損傷になる。このような損傷は、照射ビームのエネルギー密度の高い中心部に生じるとは限らない。つまり、膜内、基板表面にランダムに存在する不純物等が原因であることがわかる。この小さな損傷も

生じないエネルギー密度を損傷閾値とする。しかし、損傷閾値よりも低いエネルギー密度でも、長時間曝されると、屈折率や吸収の変化を生じることがある。レーザー装置を稼働する上で、このような変化も好ましくないが、レーザー照射を停止し長時間放置などすると、元の状態に戻ることもある。多くのレーザー損傷の議論は、顕微鏡で確認可能かつ不可逆的な破壊現象を指す。

レーザー損傷閾値の評価方法については、ISO-11254 (現在, 21254 Part-1~4) で標準化されている。1パルスまたは特定のパルス数を光学素子の1か所に照射する。損傷の有無にかかわらず、エネルギー密度を変えて新しい場所に照射することを繰り返し、損傷が発生しないエネルギー密度を求める。1パルスで行う方法を1-on-1、特定パルス数で行う方法をS-on-1 (Sはパルス数) と称している。1-on-1で得られる損傷閾値に比べて、S-on-1による閾値は低い値を示す。これは、繰り返しパルス照射による熱の蓄積<sup>2)</sup>、新しい欠陥の生成<sup>3)</sup>のためと考えられている。また、繰り返しパルス周波数の増加により、同じパルス数でも低い値となる。レーザー損傷閾値は、照射レーザーの波長、パルス幅、偏光、入射角などにより異なるため、評価に使用したレーザーの諸条件を明記する必要がある。ま

\* (財)レーザー技術総合研究所 (〒550-0004 大阪市西区靱本町1-8-4) E-mail: moto@ile.osaka-u.ac.jp

\*\* 大阪大学大学院工学研究科 (〒565-0871 吹田市山田丘2-1)

\*\*\* 大阪大学レーザーエネルギー学研究センター (〒565-0871 吹田市山田丘2-6)

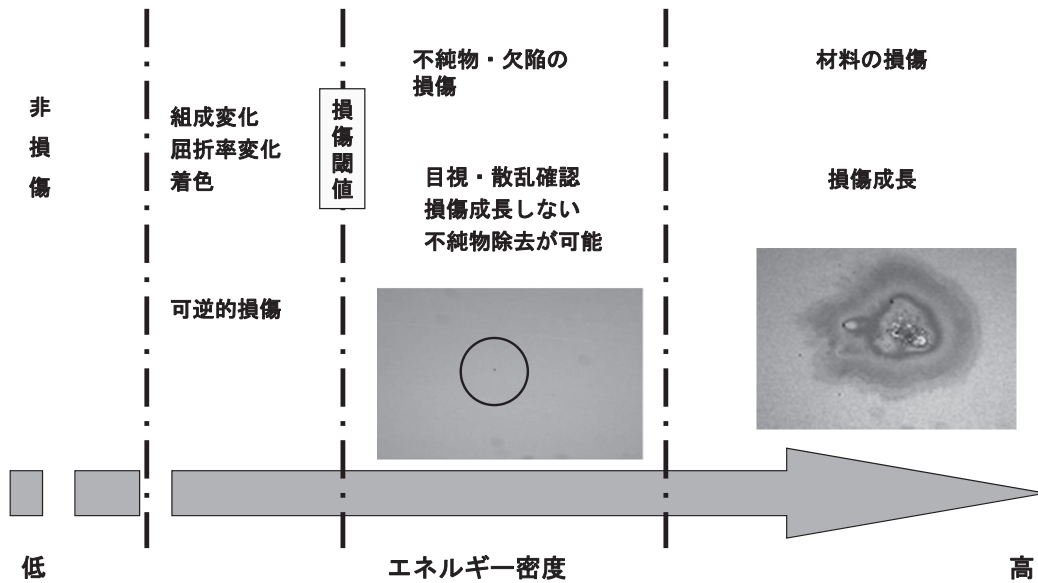


図1 照射エネルギー密度に対する薄膜損傷の様子。

た、前述のように、光学素子表面および内部に存在する不純物がレーザー損傷に大きく影響を及ぼすことから、できるだけ大きな照射ビームサイズで多くの位置を照射し、照射エネルギー密度に対する損傷確率を求めることを推奨している。現実には、損傷確率100%のエネルギー密度領域では発生する損傷のサイズも大きいので、レーザー損傷閾値を決定する小さな損傷が発生するエネルギー密度において、丁寧に評価することが重要である。一方で、核融合用レーザー装置のような大口径光学素子においては、全体が高いレーザー損傷閾値をもっている、1か所の不純物(欠陥)がレーザー装置の出力を制限することになる。そのため、一定面積(例えば1 cm<sup>2</sup>)にレーザー光を掃引し、エネルギー密度とそのときの損傷箇所数を評価する「Raster scan 法」が米国より提唱されている<sup>4)</sup>。大口径光学素子には有効な評価方法であるが、同一範囲を低エネルギー密度から繰り返し照射するため、レーザーによるクリーニング(レーザーコンディショニング)効果<sup>5,6)</sup>が現れ、先の1-on-1法による損傷閾値よりも高い値を示す。これは、低いエネルギー密度のレーザー照射により、損傷の原因となる不純物等が蒸散されることで損傷閾値が向上するものと説明されている。

レーザー損傷閾値はレーザー装置にとって重要なパラメーターであるが、このように評価方法やレーザー条件により値が異なるため、規格化しにくい。そのため、レーザー装置を設計、使用する際の光学素子への指針は、経験に頼らざるを得ないのが現状である。レーザー技術総合研究所では、レーザー損傷閾値に関する国内唯一の第三者評

価機関として、年間約40件、100個あまりの光学素子評価の依頼を受けている。特に近年では、レーザー損傷閾値の標準化を目的に、光学素子メーカーの協力を得て、データベースの構築を進めている。本稿では、高耐力光学薄膜素子開発の現状についてまとめるとともに、先のデータベース化試験結果の一例を紹介する。

## 1. 高耐力光学薄膜の現状

半導体レーザー素子の高出力化に伴った高繰り返し、高平均出力レーザー装置、高輝度ファイバーレーザー装置、フェムト秒パルスをはじめとする高強度レーザー装置など、高耐力光学薄膜素子への要求は、核融合用レーザー装置に代表されるこれまでの高出力レーザー用だけにとどまらない。ここでは、高出力レーザー用、高強度レーザー用光学薄膜素子の高耐力化の現状を紹介したい。

### 1.1 高出力レーザー用光学薄膜

ここでいう「高出力レーザー」は、単一パルスで動作するナノ秒パルス幅、5 J/cm<sup>2</sup>以上の出力エネルギー密度で動作するレーザー装置を指す。このレーザー条件における光学薄膜の課題は、低吸収係数の薄膜の製作と、その薄膜内部の欠陥の抑制と除去である。低屈折率材料については、酸化シリコン(SiO<sub>2</sub>)やフッ化物材料が存在するが、高屈折率材料についてはあまり選択肢がない。そのため、多くの労力は、欠陥の抑制と除去に注がれてきている。Dijonらは、SiO<sub>2</sub>と酸化ハフニウム(HfO<sub>2</sub>)の積層によるミラーを製作する上で、HfO<sub>2</sub>膜単層コートに対して、吸収端に近い351 nm光に対する吸収箇所(欠陥部分)が少

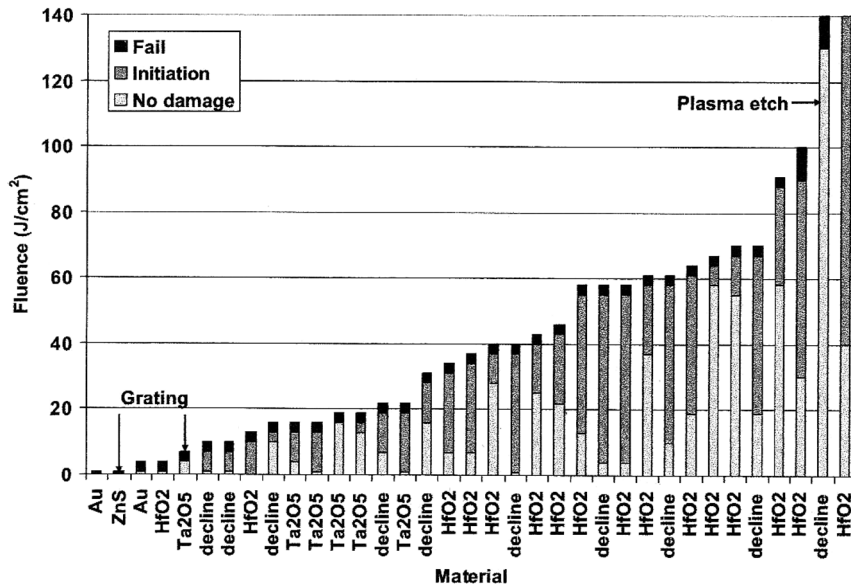


図2 レーザー損傷国際会議の1064 nm用ミラー耐力競争に提供された各ミラーを構成する高屈折率材料とレーザー損傷閾値（パルス幅10 ns, Raster scan法による）<sup>8)</sup>。

なくなるように成膜条件の最適化を行っている<sup>7)</sup>。さらに、ミラー製作後レーザーコンディショニングで残った欠陥を除去することにより、波長1064 nm, パルス幅3 nsに対して123 J/cm<sup>2</sup>の高耐力化を達成している。

2008年のレーザー損傷の国際会議では、“Laser damage competition”と称して、各国のメーカー、研究機関に呼びかけ、1064 nm用ミラーのレーザー損傷閾値の比較が行われた<sup>8)</sup>。ここでは、20の機関、35個のサンプルに対してRaster scan法により評価が行われ、図2にみられるように、半分以上のサンプルが高屈折率材料としてHfO<sub>2</sub>を用い、高い損傷閾値をもつことが報告された。20年前は、酸化チタン(TiO<sub>2</sub>), 酸化タンタル(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)が高屈折率材料として、おもに高出力レーザー装置に使用されていたが、高耐力への要求によりHfO<sub>2</sub>に行き着いた観がある。

近年、イットリビウム(Yb)を添加材料にしたレーザー材料が注目されている。この材料は、ミリ秒オーダーの長い蛍光寿命に加え、広い蛍光帯域幅、高い量子効率など、高出力レーザーに適した特徴を持っている<sup>9)</sup>。唯一の欠点は、室温以上では準三準位系レーザー動作となるため、蛍光帯域の一部と吸収帯域が重なり、高強度で励起しなければならないことである。これを克服するために、液体窒素等を用いた低温冷却による高出力レーザー開発が進められている<sup>10-12)</sup>。これら冷却されたレーザー材料に対しても、反射防止膜等の光学薄膜が要求されるが、低温領域におけるレーザー損傷はほとんど理解されていなかった。われわれのグループでは、石英ガラス材料をはじめ、光学薄膜、金属材料などのレーザー損傷閾値の温度依存性を報告して

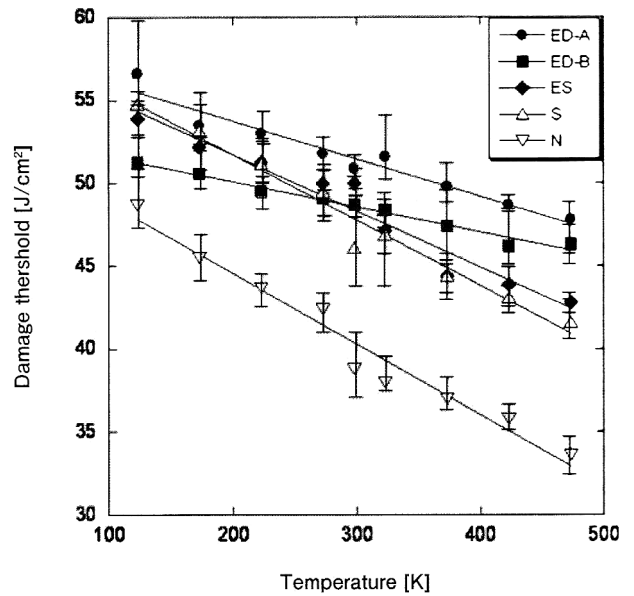


図3 異なった石英ガラス材料における内部レーザー損傷閾値の温度依存性(1064 nm, 4 ns, N-on-1法による)<sup>13)</sup>。

いる<sup>13-15)</sup>。図3には、異なった種類の石英材料の内部損傷閾値の温度依存性を示している。材料の種類にかかわらず、低温になるに従いレーザー損傷閾値は直線的に向上する。しかもその傾きは、材料に含有する不純物量に依存することを明らかにした。この温度依存性は、石英ガラス表面、また光学薄膜においても同じであり、現在、その機構を明らかにしようとしている。これは、高出力レーザー用光学薄膜素子では、その保持温度も高耐力化へのひとつのアプローチであることを示唆している。

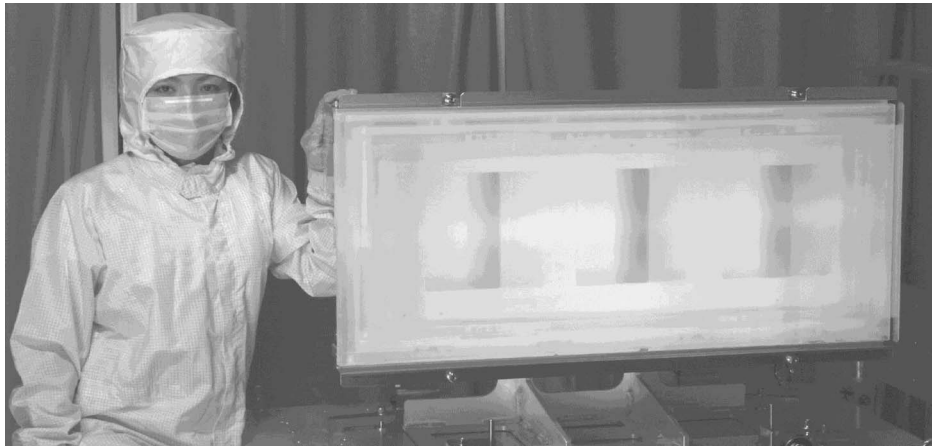


図4 パルス圧縮用大口徑誘電体多層膜回折格子.

## 1.2 高強度レーザー用光学薄膜

分散素子を用いてレーザーのスペクトル幅に対して伸延したパルス幅を増幅し、その後逆分散素子を用いてパルスを圧縮する手法、「チャープパルス増幅法」が報告された<sup>16)</sup> ことにより、超短パルス、高強度レーザー装置の開発が急激に進んだ。ここでいう「高強度レーザー」は、ピコ秒以下のパルス幅に対して、 $1 \text{ J/cm}^2$  以上のエネルギー密度で動作するレーザー装置を指す。1994年にDuらによって、レーザー損傷閾値はパルス幅の1/2乗に比例するというこれまでのパルス幅依存性が、 $10 \text{ ps}$  以下のパルス幅では適応されないことが示された<sup>17)</sup>。その後、さまざまな材料、光学薄膜について評価が行われ、多少の差はあるが同じ傾向であることが示されている。しかし、ロングパルスの高出力レーザー用光学薄膜において高耐力化に必要とされる多層膜内の定在波電界強度<sup>18,19)</sup> や、基板表面の粗さ<sup>20-22)</sup>、薄膜内部の欠陥<sup>23,24)</sup>などは、高強度レーザー用としても有効であるかは明らかにされていない。これらについては、現在、科学技術振興機構の戦略的創造研究推進事業(CREST)の一端で研究が進められているため、別の機会に譲る。

レーザー核融合では、高強度レーザー装置の開発もまた重要な課題である。大阪大学レーザーエネルギー学研究センターでは、高速点火核融合の追加熱レーザー装置として、出力  $10 \text{ kJ}$ 、パルス幅  $10 \text{ ps}$  (ピーク出力  $1 \text{ PW}$ ) のLFEXレーザー装置が稼働している。この装置の最終出力は、パルス圧縮に使用される回折格子のレーザー損傷閾値で制限される。一般に、パルス圧縮には金コートの回折格子が用いられている。しかし、LFEXレーザー装置の回折格子に入射されるレーザー光のエネルギー密度は  $1.5 \text{ J/cm}^2$  を超え、平面金コートミラーのレーザー損傷閾値よりも大きい(金ミラーの損傷閾値は  $0.6 \text{ J/cm}^2$ )<sup>25)</sup>。そのた

め、国内、米国メーカーと協力し、新たに大口徑誘電体多層膜回折格子の開発に取り組んだ<sup>26)</sup>。図4に製作した回折格子 ( $400 \times 900 \text{ mm}^2$ ) の写真を示す。この回折格子は、 $\text{SiO}_2$  と  $\text{HfO}_2$  の多層膜ミラーをベースに、最表面  $\text{SiO}_2$  層のみ  $1740 \text{ 本/mm}$  の格子構造をもつ。同条件で製作されたテスト回折格子のレーザー損傷閾値は、 $4 \text{ J/cm}^2$  ( $1058 \text{ nm}$ ,  $2.2 \text{ ps}$ ) を得ている。

高出力、高強度レーザー装置の開発は世界でも行われている。フランスでは、金コートをベースに誘電体多層膜を積層した回折格子が提案されている<sup>27,28)</sup>。基板にパイレックスを用い、クロム(Cr)と金をコート(Crはガラスと金の付着力を上げるために蒸着)した上に、 $\text{HfO}_2$  と  $\text{SiO}_2$  の多層膜ミラーを製作し、最終的に格子構造を形成する。回折効率  $95\%$  を得るためには誘電体多層膜だけでは  $18$  層が必要であったが、金コートと合わせるにより半分の  $9$  層で達成する。格子構造を形成する前の S-on-1 ( $S = 100 \text{ pulses}$ ) レーザー損傷閾値は、金コートの有無にかかわらず約  $4.5 \text{ J/cm}^2$  ( $1053 \text{ nm}$ ,  $500 \text{ fs}$ )、金+誘電体多層膜の回折格子は  $3.2 \text{ J/cm}^2$  であることが報告された。

今後、高強度レーザー装置の開発はより短パルス、高強度へと進むと予想される。 $100 \text{ fs}$  以下のパルス幅になると、誘電体多層膜内の分散遅延がパルス圧縮時に無視できなくなる。そのため、低分散ミラーやチャープミラー<sup>29,30)</sup> のように、広帯域に多層膜内の位相を制御するとともに、高耐力を合わせもつ光学薄膜素子の開発が要求される。

## 2. レーザー損傷閾値データベースの構築

これまで紹介してきた高耐力光学薄膜は、論文、会議などで報告されている最先端の光学薄膜である。しかし、多くのユーザーが求めている情報は、入手可能な光学薄膜素子の現状であり、またメーカーが希望するのは、自社の製

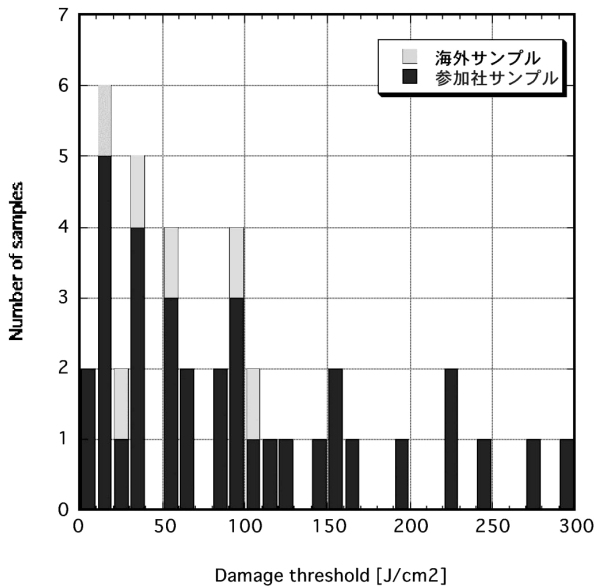


図5 1064 nm用45°ミラーのデータベース化試験結果 (パルス幅 10 ns, 1-on-1 法による)<sup>31)</sup>。

品と比較可能な情報である。われわれは、国内コーティングメーカーに協力を得て、さまざまな光学薄膜素子に対するレーザー損傷閾値のデータベース化を進めている<sup>31,32)</sup>。平成20年から開始し、今年度は1064 nm/532 nm用ダイクロイックミラーの試験が行われる。ここでは誌面の都合上一例だけ紹介するが、レーザー技術総合研究所のホームページ上にこれまでの試験結果が公開されている。

図5には、第1回データベース化試験、波長1064 nm用45°ミラーの損傷閾値と試験サンプル数分布を示している。参加国内メーカー13社、35個のサンプルに対して、1-on-1法で評価を行った。また、比較のために、入手可能な海外6社のサンプルについても同時に行った。各メーカーには、波長、入射角度、反射率 (P 偏光 99.5%) 等基本的な仕様のみ共通として、設計、成膜方法、条件など、自由に検討していただいた。図5にみられるように、パルス幅10 nsに対して、低いサンプルは5 J/cm<sup>2</sup>、高いサンプルは約300 J/cm<sup>2</sup>と、60倍近い差があることがわかった。また、この高い損傷閾値は、石英ガラス内部の値と同程度である。多くのサンプルは10~40 J/cm<sup>2</sup>の範囲にあり、この値がレーザー装置を設計、使用する上での目安になる。さらに、海外の製品に比べて、高耐力技術をもつ国内コーティングメーカーが多数あることがわかった。提供されたサンプルの損傷閾値は各メーカーには伝えているので、自社コーティング技術の現状を確認し、今後の高耐力化への目標になることを期待したい。

レーザー光源は、さまざまな産業分野を支える重要な

ツールになってきた。そのレーザー装置を支える基盤技術が、光学薄膜、光学素子である。その一方で、レーザー出力をはじめ性能を制限する一因にもなっている。つまり、光学薄膜の性能のブレークスルーは、多くの分野の発展に繋がるといえる。

高出力レーザー用、高強度レーザー用光学薄膜の現状について紹介した。ほかにも、ファイバーレーザー、高平均出力レーザー、紫外域や中赤外域レーザーなど、著しい進歩がみられるが、それらに対応した光学薄膜の性能に関する情報はほとんど顕われてこない。光学薄膜への新しい要求に応えるためには、新しい評価技術を確立することもまた重要な課題である。

## 文 献

- 1) M. J. Soileau: "40 year retrospective of fundamental mechanisms," Proc. SPIE, **7132** (2008) 713201.
- 2) S. Motokoshi, H. Yoshida, K. Yoshida, T. Yamanaka and S. Nakai: "Effect of overcoat layer on highly reflective coating for high-average-power lasers," Jpn. J. Appl. Phys., **33** (1994) L1530-L1533.
- 3) M. Mero, L. A. Emmert and W. Rudolph: "The role of native and photoinduced defects in eh multi-pulse subpicosecond damage behavior on oxide films," Proc. SPIE, **7132** (2008) 713209.
- 4) L. Sheehan, S. Schwartz, C. Battersby, R. Dickson, R. Jennings, J. Kimmons, M. Kozlowski S. Maricle, R. Mouser, M. Runkel and C. Weinzapfel: "Automated damage test facilities for materials development and production optic quality assurance at Lawrence Livermore National Laboratory," Proc. SPIE, **3578** (1998) 302-313.
- 5) M. E. Frink, J. W. Arenberg, D. W. Mordaunt, S. C. Seitel, M. T. Babb and E. A. Teppo: "Temporary laser damage threshold enhancement by laser conditioning of antireflection-coated glass," Appl. Phys. Lett., **51** (1987) 415-417.
- 6) C. R. Wolfe, M. R. Kozlowski, J. H. Campbell, F. Rainer, A. J. Morgun and R. P. Gonzales: "Laser conditioning of optical thin films," Proc. SPIE, **1438** (1989) 360-375.
- 7) J. Dijon, B. Rafin, C. Pelle, J. Hue, G. Ravel and B. Andre: "One hundred joule per square centimeter 1.06 μm mirrors," Proc. SPIE, **3902** (1999) 158-168.
- 8) C. J. Stolz: "BDS thin film damage competition," Proc. SPIE, **7132** (2008) 71320C.
- 9) A. Giesen, H. Hugel, A. Voss, K. Wittung, U. Brauch and H. Opower: "Scalable concept for diode-pumped high power solid-state lasers," Appl. Phys. B, **58** (1994) 365-372.
- 10) J. Kawanaka, S. Tokita, H. Nishioka, M. Fujita, K. Yamakawa, K. Ueda and Y. Izawa: "Dramatically improved laser characteristics of diode-pumped Yb-doped materials at low temperature," Laser Phys., **15** (2005) 1306-1312.
- 11) H. Furuse, J. Kawanaka, K. Takeshita, N. Miyanaga, T. Saiki, K. Imasaki, M. Fujita and S. Ishii: "Total-reflection active-mirror laser with cryogenic Yb:YAG ceramics," Opt. Lett., **34** (2009) 3439-3441.
- 12) M. Siebold, M. Hornung, R. Boedefeld, S. podleska, S. Klingebiel, C. Wandt, F. Krausz, S. Karsch, R. Uecher, A. Jochmann, J. Hein and M. C. Kaluza: "Terawatt diode-pumped Yb:CaF<sub>2</sub> laser," Opt. Lett., **33** (2008) 2770-2772.
- 13) 三上勝大, 本越伸二, 藤田雅之, 實野孝久, 河中華二, 安原亮: "石英バルク材料のレーザー内部損傷しきい値", レー

- ザー研究, **38** (2010) 458-461.
- 14) 三上勝大, 本越伸二, 藤田雅之, 實野孝久, 高井正憲, 宰原健二, 堀越秀春: “紫外レーザー照射に対する石英材料内部損傷しきい値の温度依存性”, レーザー研究, **38** (2010) 620-623.
  - 15) K. Mikami, S. Motokoshi, M. Fujita, T. Jitsuno and K. A. Tanaka: “Laser-induced damage thresholds of optical coatings at different temperature,” Proc. SPIE, **8190** (2011) 81900A.
  - 16) D. Strichland and G. Mourou: “Compression of amplified chirped optical pulses,” Opt. Commun., **56** (1985) 219-221.
  - 17) D. Du, X. Liu, G. Korn, J. Squier and G. Mourou: “Laser-induced breakdown by impact ionization in SiO<sub>2</sub> with pulse widths from 7 ns to 150 fs,” Appl. Phys. Lett., **64** (1994) 3071-3073.
  - 18) J. H. Apfel: “Optical coating design with reduce electric field intensity,” Appl. Opt., **16** (1977) 1880-1885.
  - 19) O. Arnon and P. Baumeister: “Electric field distribution and the reduction of laser damage in multilayers,” Appl. Opt., **19** (1980) 1853-1855.
  - 20) N. Bloembergen: “Role of cracks, pores, and absorbing inclusions on laser induced damage threshold at surfaces of transparent dielectrics,” Appl. Opt., **12** (1973) 661-664.
  - 21) W. Lowdermilk: “Laser-induced surface and coating damage,” IEEE J. Quantum Electron., **17** (1981) 1888-1903.
  - 22) J. H. Apfel, E. A. Enemark, D. Milam, W. L. Smith and M. J. Weber: “The effects of barrier layers and surface smoothness on 150-ps, 1.064- $\mu$ m laser damage of AR coatings on glass,” Nat. Bur. Stand. (US) Spec. Publ., **509** (1977) 255-259.
  - 23) L. G. DeShazer, B. E. Newnam and K. M. Leung: “Role of coating defects in laser-induced damage to dielectric thin films,” Appl. Phys. Lett., **23** (1973) 607-609.
  - 24) M. R. Kozlowski and R. Chow: “The role of defects in laser damage of multilayer coatings,” Proc. SPIE, **2114** (1993) 640-649.
  - 25) B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman, A. M. Rubenchik, B. W. Shore and M. D. Perry: “Optical ablation by high-power short-pulse lasers,” J. Opt. Soc. Am. B, **13** (1996) 459-468.
  - 26) D. J. Smith, M. McCullough, C. Smith, T. Mikami and T. Jitsuno: “Low stress ion-assisted coatings on fused silica substrates for large aperture laser pulse compression gratings,” Proc. SPIE, **7132** (2008) 1320E.
  - 27) J. Neauport, S. Palmier, N. Bond, E. Lavastre, N. Baclet and G. Dupuy: “Mixed metal dielectric gratings for pulse compression applications,” Proc. SPIE, **7504** (2009) 75040R.
  - 28) J. Néauport, N. Bonod, S. Hocquet, S. Palmier, E. Lavastre, N. Baclet and G. Dupuy: “Mixed metal dielectric pulse compression gratings,” Proc. SPIE, **7842** (2010) 784209.
  - 29) R. Szipocs, K. Ferenc, C. Spielmann and F. Krausz: “Chirped multilayer coatings for broadband dispersion control in femto-second lasers,” Opt. Lett., **19** (1994) 201-203.
  - 30) F. X. Kartner, U. Morgner, R. Ell and T. Schibli: “Ultrabroadband double-chirped mirror pairs for generation of octave spectra,” J. Opt. Soc. Am. B, **18** (2001) 882-885.
  - 31) S. Motokoshi, K. Mikami and K. Kato: “Database on laser-induced damage thresholds for AR and HR coatings in Japan,” Proc. SPIE, **7842** (2010) 78420F.
  - 32) S. Motokoshi, K. Kato, T. Somekawa, K. Mikami, E. Sato and T. Jitsuno: “Database on damage thresholds of picoseconds pulse for HR coatings,” Proc. SPIE, **8190** (2011) 81900I.

(2012年8月10日受理)