

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
2001. 6. 6
変更する。

[技術情報室]

短波長レーザー用光学薄膜の評価

1994年9月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

こ
製、
して

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

本

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2001

短波長レーザー用光学薄膜の評価

報告者 核燃料技術開発部 先端技術開発室 北谷文人

責任者 核燃料技術開発部 先端技術開発室 高橋武士



要旨

紫外光用のミラー材として一般に用いられる酸化物、フッ化物膜材について249nmのレーザーを用いて吸収および破壊強度の測定を行った。この結果から、紫外用の膜材としては、酸化物に代表される高屈折率膜が損傷およびロスのネックになっていることがわかった。よって、高性能な短波長光学素子を製作する際には、フッ化物、フッ化物の組み合わせによる製膜や酸化物以外の膜の低吸収、高破壊強度を持つ高屈折率膜の製作が必要である。また、多重照射の試験結果から製膜の後、低エネルギーレーザーの照射によって膜性能を向上できることが、わかった。

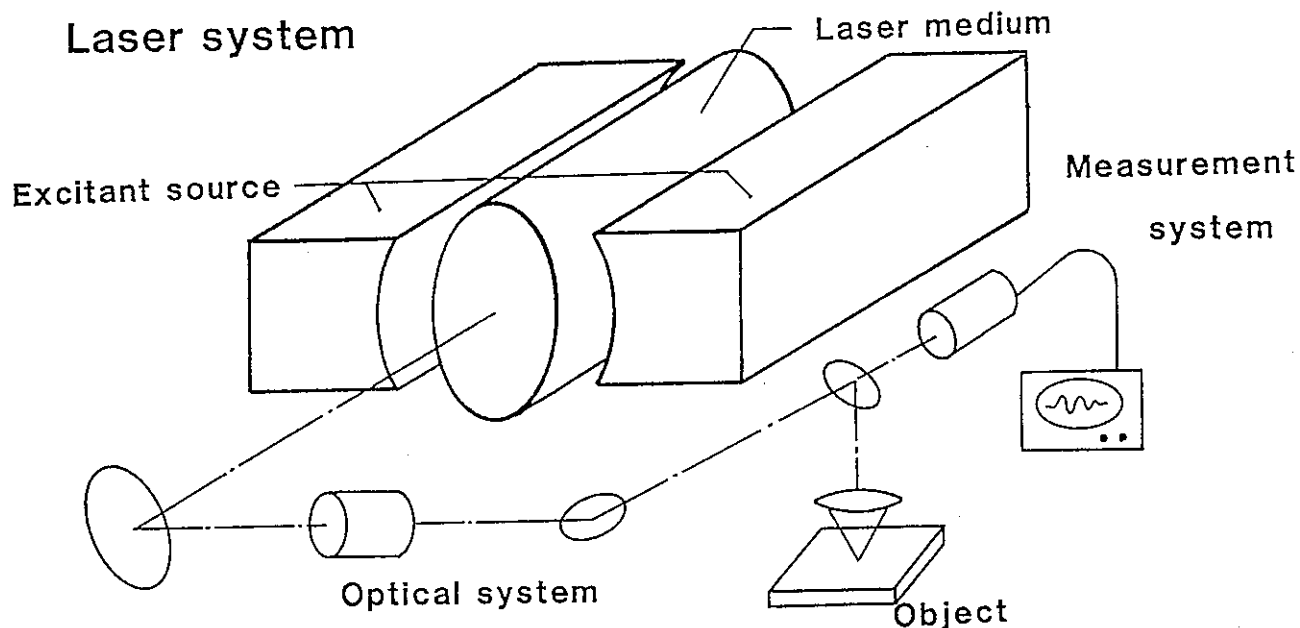
目 次

| | |
|-------------------------------|----|
| I. 序 | 1 |
| II. 光学薄膜の吸収及び損傷強度 | 3 |
| 1. はじめに | 3 |
| 2. 吸収測定 | 3 |
| (1) 測定方法及び装置 | 3 |
| (2) 実験結果 | 6 |
| a. 測定試料の諸性質 | 6 |
| b. PASの入射エネルギー依存性の有無 | 8 |
| c. 吸収測定 | 9 |
| 3. 損傷強度の測定 | 14 |
| (1) 測定方法及び装置 | 14 |
| (2) 測定結果 | 16 |
| a. 前駆的損傷の検出 | 16 |
| b. 吸収係数と損傷強度の関係 | 19 |
| (3) 多重照射による吸収および損傷強度の変化 | 20 |
| a. 吸収の変化 | 20 |
| b. Shot数依存性 | 20 |
| c. 入射エネルギー依存性 | 20 |
| d. 多重照射による損傷強度の変化 | 20 |
| 4. まとめ | 29 |
| (1) PASによる吸収測定 | 29 |
| (2) PASによる損傷強度の測定 | 29 |
| (3) 多重照射による影響 | 29 |
| a. 吸収減少の機構の解析 | 29 |
| III. 損傷機構の考察 | 32 |
| 1. はじめに | 32 |
| 2. 温度上昇と熱応力 | 32 |
| (1) 温度上昇の考察 | 32 |
| (2) 熱応力の考察 | 34 |
| a. 膜内に生じる圧縮応力 | 34 |
| b. 座屈に関する考察 | 35 |
| IV. まとめ | 36 |

第I章 序

レーザーシステムを構成する要素は、大別して3つに分けられるであろう。(Fig 1-1)

Fig 1-1



1つは、レーザー媒質、これは、レーザー作用をする物質でありレーザーシステムの光源となる。これには、固体、液体、気体の様々な物質があり、レーザーの発振波長はこれらの物質に固有のものとなる。(Table 1-1)

次は、レーザー媒質を励起する励起源である。これは、媒質にエネルギーを供給するものでレーザー媒質の種類によって光励起、放電励起、電子ビーム励起などの方法がある。(Table 1-1) この励起源の効率は、レーザーシステム全体の効率を支配する重要なものとなる。

最後は、光学系である。これらは、レーザーシステムを構成する様々な光学素子からなる。この光学系の主なものとしては共振器を始めとする反射鏡である。

光学系は、レーザーシステムを考える上でその他の要素と同様かそれ以上の重要なものとなる。特に大口径、大出力のレーザーシステムでは、光学系の性能がシステム全体の性能、コストを決定する。

そこで、光学系の性能向上のために、種々のミラー材の損傷強度の鋭敏な測定を行うことは非常に重要である。そのために、ミラー材にレーザーを照射した際に発生する超音波信号を検出する、光音響法を用いた吸収及び損傷強度の測定をおこなった。

(Table I-1) レーザー媒質の種類と励起方法

| レーザー媒質 | 発振波長 | 励起方法 |
|-----------------------------|-----------------------------|------------------|
| He-Ne | 632.8 nm, 3.39 μ m | 放電励起 |
| Arイオン | 514.5 nm, 488.0 nmなど | 放電励起 |
| CO ₂ | 10.6 μ m, 9.6 μ mなど | 放電励起など |
| N ₂ | 337 nmなど | 放電励起 |
| HF | 2.7 μ mなど | 化学励起 |
| KrF | 249 nm | 放電励起, 電子ビーム励起 |
| Cuイオン | 248.6-2000.4 nm | 放電励起 |
| HCOOH | 513.0 μ m | 光励起 (IRレーザー) |
| ルビー | 694.3 nm, 692.9 nm | 光励起 (フラッシュランプなど) |
| YAG | 1.06 μ m, 1.32 μ m | 光励起 (フラッシュランプなど) |
| Nd ³⁺ ガラス | 1.06 μ m | 光励起 (フラッシュランプなど) |
| Rhodamin 6G (有機色素) | 308-1285 nm | 光励起 (フラッシュランプなど) |
| Eu-bezoylaceton (有機キレート) | 611 nm, 613 nm | 光励起 (フラッシュランプなど) |

第II章 光学薄膜の吸収及び損傷強度

1. はじめに

第I章で述べたようにレーザーシステム中でミラーを始めとする光学系のはたす役割は大きい。特に、ICFなどの大出力のレーザーシステムにおいて、そのコスト最小にするためには、光学系での損失を減らし各々の素子において出来る限り高いエネルギー密度を持つようにする必要があるのである。このために、光学素子の損傷強度が問題となる。

ここでは、光学素子の損傷強度を決めるものとして誘電体蒸着膜を考える。これは、基板上に誘電体を多層に蒸着した誘電体多層膜鏡は金属蒸着鏡に較べ損傷強度も高いため種々の部分透過鏡及び高反射率鏡において一般的に用いられる。また、紫外域では、単体で高い反射率を示す物質が無いために、誘電体多層膜鏡は、この波長領域で特に重要となる。また反射鏡以外にも素子上での反射による損失を抑えるために、反射防止(AR)膜をコートする場合が多くありこれにも誘電体薄膜が用いられる。このため、誘電体薄膜の損傷強度は光学系全体の損傷強度を左右するものとなる。

よって、高耐力の光学素子の開発のためには、誘電体薄膜の光損傷の鋭敏な測定及びその機構の考察が、重要となってくる。光損傷は、光子の吸収により十分なエネルギーが物質中に注入されることにより分子構造の破壊、機械的な構造破壊、または、機械的な劣化を伴わない光学的性質(屈折率など)の変化を生じることであるから、光学薄膜の吸収を測定することは、光学素子の光耐性を向上させるために、重要な事となる。

ここでは、種々の誘電体薄膜について紫外光(249nm)での、吸収及び損傷強度の測定を光音響法を用いて行った結果について述べる。

2. 吸収測定

(1) 測定方法及び装置

吸収の測定は、光音響法を用いる。これは、試料にレーザー光などの短いパルスを照射することにより試料が急激に加熱され膨張するために生じる超音波信号(光音響信号, Photo Acoustic Signal, PAS)を用いる測定で、PASの強度は、試料の光吸収量に比例するので、入射レーザー光強度を変化させ、PAS強度を測定すれば試料の吸収係数を測定できる。

$$I_{pas} \propto I_{abs} = I_{in} \{1 - \exp(-\alpha l)\} \quad \text{-----} \quad \textcircled{1}$$

I_{pas} : PAS 信号強度 I_{abs} : 試料に吸収されたエネルギー
 I_{in} : 入射光強度 α : 吸収係数 l : 膜厚

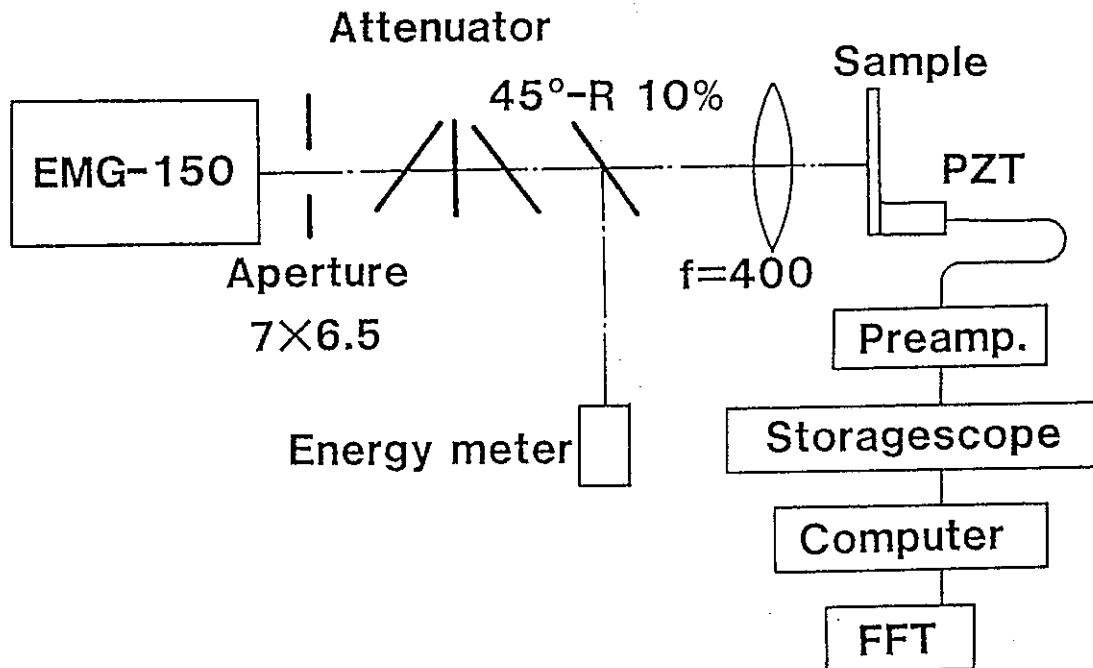
①式よりPAS強度の測定により吸収係数の相対的な値が求められる。

また、試料中で発生する超音波信号は、試料と周囲の空気との音響インピーダンスが著しく異なるため周囲に散逸すること無く試料中を伝播して検出器に到達するために非常に高感度の吸収測定が可能である。この例として、1979年に、C. K. N. Patel, A. C. Tam が、PASを用いて液体薄膜の吸収を測定している。(ref. 1)

次に、測定装置を示す。(Fig II-1)

Fig II-1

Setup



照射用のレーザーとして放電型KrFレーザー（発振波長249nm）を用いて、その出力を7×6.5（mm）の矩形に切り出しレンズ（f=400mm）を用いて試料上に集光する。KrFレーザーの発振パルス幅は20nsで照射エネルギーはλ/4板及び偏光子を用いた減衰器を通じ連続的に変化させ1shot毎にエネルギーメーターでモニターする。

試料は、30×60×2（mm）の矩形の合成石英の基板の1部に誘電体多層膜を3/2λの厚さに蒸着したものをを用いた。

超音波信号の検出は、PZT（Piezi-Electric Transducre）を用いて行い。PZTは、試料上に直接ワックスにより密着させた。

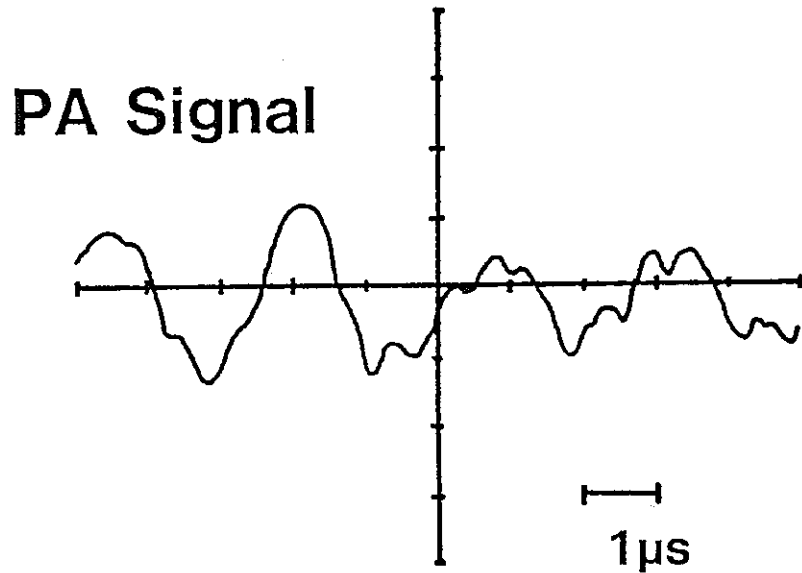
PZTにより検出した信号は、前置増幅器で増幅した後ストレージスコープを通して計算機に取り込み高速フーリエ変換（FFT）処理を行う。

次に、典型的なPAS波形を示す。(FigII-2)

これをフーリエ変換し周波数分解したものを次にしめす。(FigII-3)

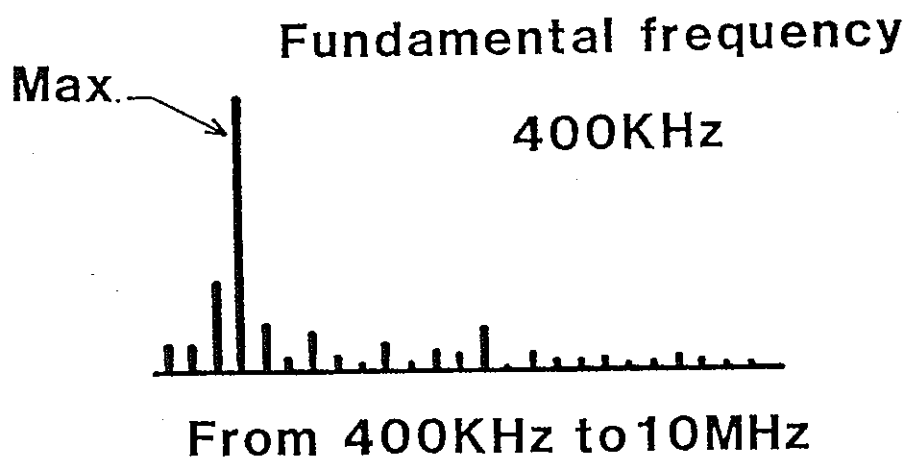
これから解るようにPASは比較的少数の成分より構成されている。吸収の測定は、入射レーザーエネルギーに対するPAS強度の変化を用いて行うが、このとき用いるPAS強度は、PASをFFTにより周波数分解した際の最大の強度を持つ成分を用いた。(ex FigII-3中の矢印の成分)
このことにより、PASの成分間での干渉による見掛け上の信号の変化や散乱光によるノイズを除去することが出来るためPASのS/N比は大きく改善される。

FigII-2



FigII-3

FFT Output



(2)実験結果

a. 測定試料の諸性質

実験に用いた試料の性質等を次に示す。(ref. 2)

7. 酸化物

| 材料名 | 膜構造 | 透過波長域 (μm) | 屈折率 | 化学的機械的性質 |
|-------------------------|---|-------------------------|-------------|------------------|
| SiO_2 | Amorphous | 0.2 ~ 9 | 1.45 ~ 1.46 | Hard & Resistant |
| Al_2O_3 | Amorphous | 0.2 ~ 7 | 1.54 | Hard & Resistant |
| MgO | Crystalline | 0.2 ~ 8 | 1.7 | Hard & Resistant |
| Y_2O_3 | Amorphous at high T_s Crystalline | 0.3 ~ 12 | 1.87 ~ 1.9 | Hard |
| Sc_2O_3 | Amorphous at high T_s Crystalline | 0.35 ~ 13 | 1.86 ~ 1.90 | Fairly & Hard |
| ZrO_2 | ————— | 0.34 ~ 12 | 1.97 ~ 2.05 | Hard & Resistant |
| HfO_2 | ————— | 0.22 ~ 12 | 2.15 | Fairly & Hard |

T_s : 蒸着基板温度

透過波長域は α (吸収係数) $< 10^3 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ で定義

4. フッ化物

| 材料名 | 膜構造 | 透過波長域 (μm) | 屈折率 | 化学的機械的性質 |
|---------------------------|-------------|-------------------------|-------------|--|
| NaF | Crystalline | 0.2 ~ | 1.29 ~ 1.35 | Soft & Soluble in H_2O |
| LiF | Crystalline | 0.11 ~ 7 | 1.3 | Soft & Hygroscopic |
| Na_3AlF_6 | Crystalline | 0.2 ~ 14 | 1.32 ~ 1.35 | Fairly hard |
| MgF_2 | Crystalline | 0.11 ~ 4 | 1.32 ~ 1.39 | Hard at high T_s |
| LaF_3 | Crystalline | 0.25 ~ 2 | 1.55 | Fairly hard |
| YF_3 | ————— | 0.2 ~ | 1.54 | Soluble in H_2O |

T_s : 蒸着基板温度

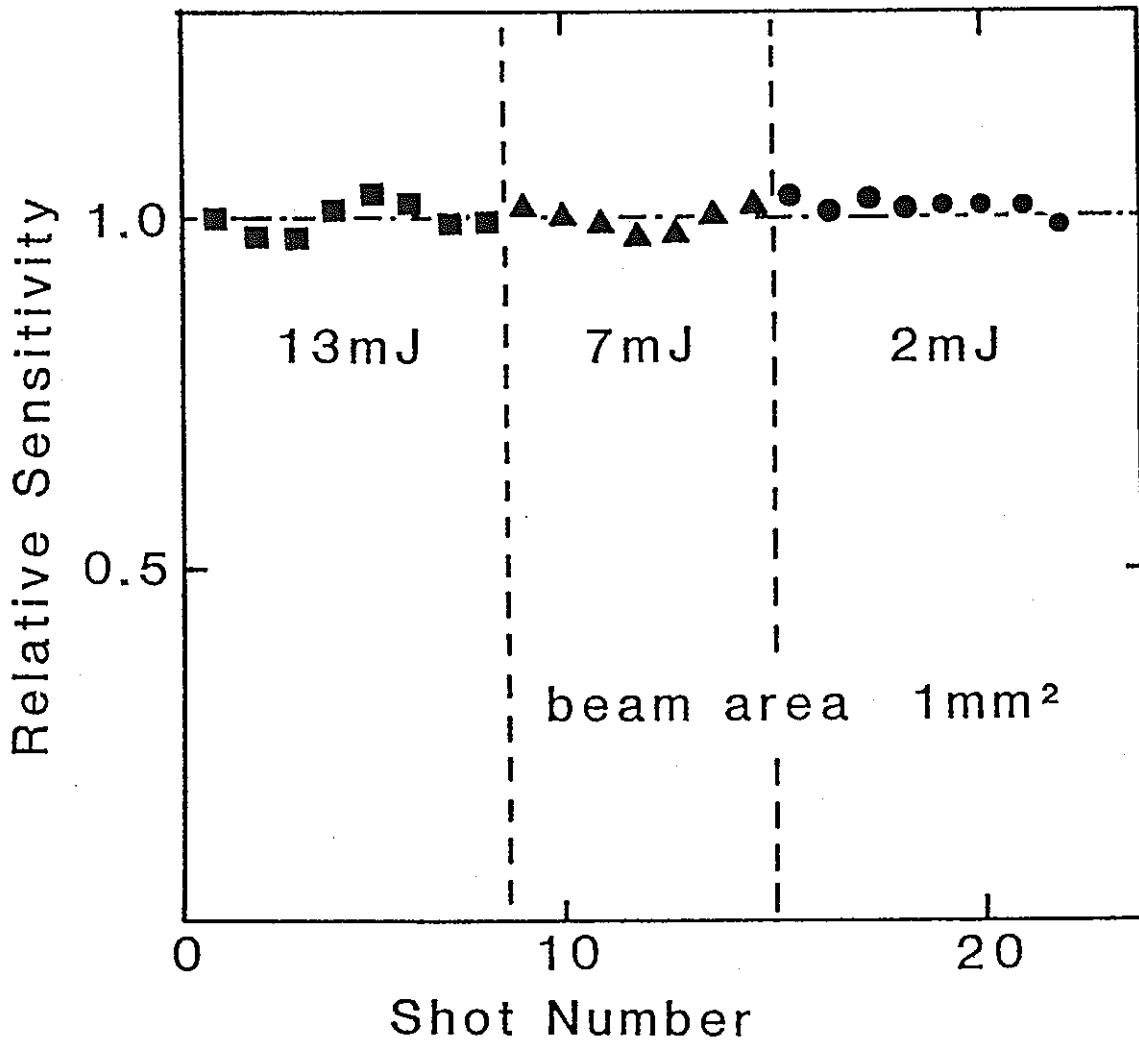
透過波長域は α (吸収係数) $< 10^3$ (cm^{-1}) で定義

b. P A Sの入射エネルギー依存性の有無

まず、P A Sが入射エネルギー強度に依存していないことを確かめるための測定を行った。試料としてA 1板を用いてその表面にレーザーを照射する。このとき発生するP A S強度を入射エネルギーで規格化したものをshot数ごとにプロットしたものを次に示す。(Fig II-4) これより解るように入射エネルギーを変化させても Relative Sensitivity は一定でありこのことよりP A S強度は、入射エネルギーに依存しないことが解る。

Fig II-4

PA Signal vs Input Laser Energy



c. 吸収測定

②-bよりPASは入射エネルギーに依存しないことが解ったので実際の試料の吸収測定を行った。測定に用いた試料は②-a-7.1に示したうち酸化物6種、フッ化物5種の計11種である。次に、酸化物及びフッ化物についての入射エネルギーとPAS強度の関係を示す。

(Fig II-5, 6)

これらFig II-5, 6より解るようにPAS強度と入射エネルギーは、非常によい直線性を示す。そして、これらの直線の傾き γ は、①式より

$$\gamma = I_{pas} / I_{abs} = K \cdot I_{in} \{1 - \exp(-\alpha l)\} \quad \text{-----} \quad \text{②}$$

ただし K: 比例定数

となり、これより解るように γ は、それぞれの物質の光の吸収量に対応している。

これより、酸化物では、

$Al_2O_3 < MgO < Sc_2O_3 < HfO_2 < ZrO_2$ の順に吸収が大きくなって行くことが解る。

これは、 ZrO_2 , HfO_2 , Sc_2O_3 の吸収エッジ波長はそれぞれ230 (nm),

210 (nm), 205 (nm) であるから249 (nm) ではある程度の吸収を持つことは当然と考えられる。

次に、フッ化物では、

$YF_3 < LiF < MgF_2 < NaF < LaF_3$ の順で吸収が大きくなっている。

また、Fig II-6では縦軸のスケールはFig II-5に較べ10倍で表されておりフッ化物の吸収は、酸化物の吸収に較べ1桁以上小さいことが解る。

以上の結果をFig II-7に示す。

この図は、縦軸に相対的なPAS強度とり、これを物質の屈折率の高い順に右から並べたものである。相対的なPAS強度は相対的な吸収を表しているので、これより、フッ化物のような低屈折率の膜より高屈折率の酸化物膜の吸収が大きいことが解る。

次に、吸収係数の絶対値を算出する。これは、今回測定した試料の中で最も吸収の大きかった ZrO_2 について従来の分光的手法により吸収係数の絶対値を測定しこれによって②式のKを決定しそれを用いて、その他の物質についても吸収係数の絶対値を与える。

②式より

$$K = \gamma / \{1 - \exp(-\alpha l)\} \quad \text{-----} \quad \text{③}$$

これに分光的手法で測定した ZrO_2 の α を代入しFig II-5より ZrO_2 試料についての γ を算出し代入しKを求める。

これを用いて算出した吸収係数をTable II-1に示す。

Fig II-5

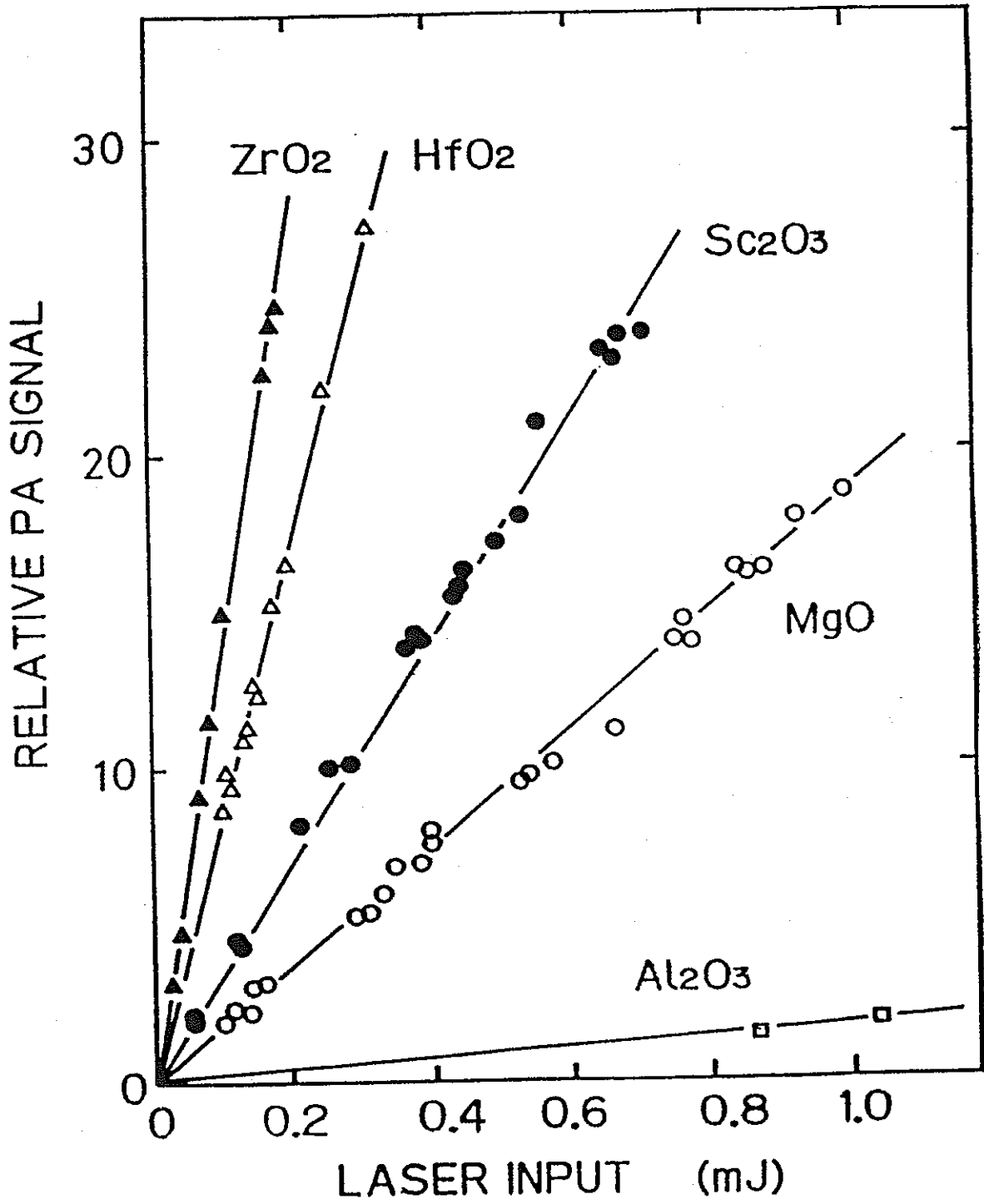


Fig II- 6

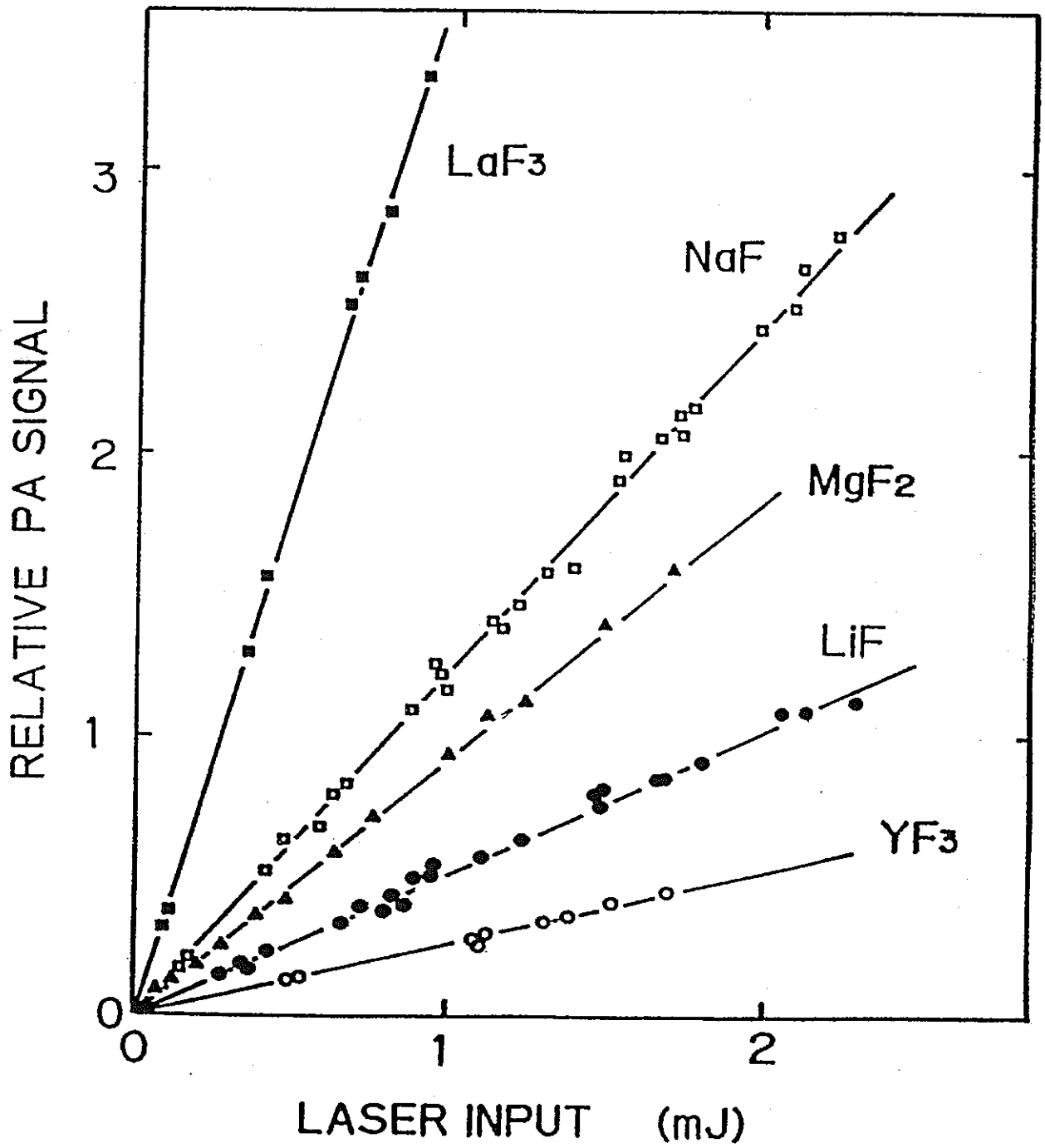
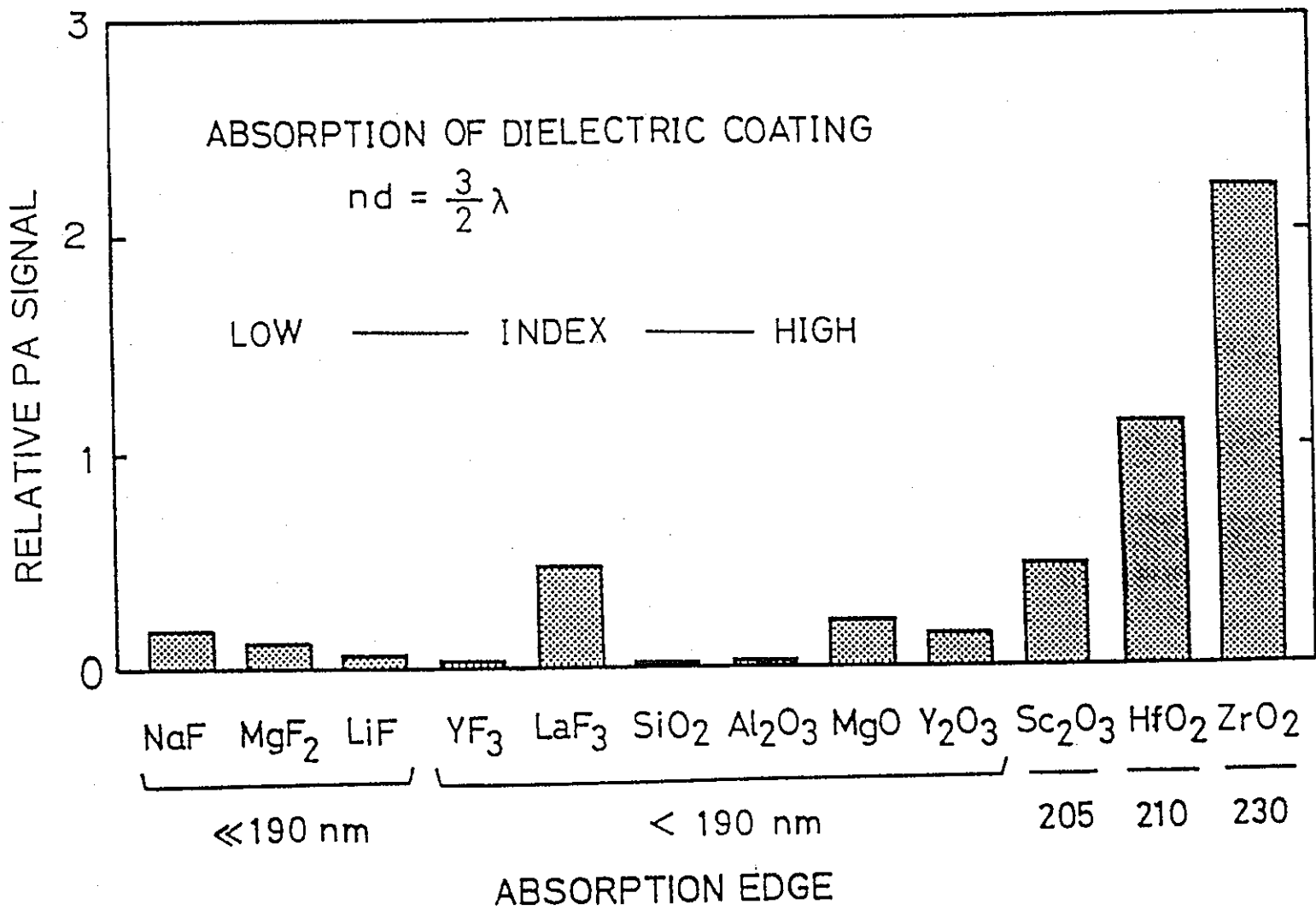


Fig II-7



(Table II-1) 光学薄膜の吸収係数

| 物質名 | 屈折率 | 吸収係数 | |
|--------------------------------|------|-----------|------------|
| | | PASを用いた測定 | 分光的手法による測定 |
| ZrO ₂ | 2.25 | | 0.011 |
| HfO ₂ | 2.25 | 0.0056 | 0.006 |
| Sc ₂ O ₃ | 2.11 | 0.0022 | 0.002 |
| Y ₂ O ₃ | 2.10 | 0.0007 | 0.002 |
| MgO | 1.83 | 0.0009 | 0.002 |
| Al ₂ O ₃ | 1.72 | 0.0001 | <0.001 |
| SiO ₂ | 1.44 | <0.0001 | <0.001 |
| LaF ₃ | 1.59 | 0.0016 | 0.001 |
| YF ₃ | 1.54 | 0.0001 | 0.001 |
| LiF | 1.37 | 0.0002 | 0.001 |
| MgF ₂ | 1.43 | 0.0004 | <0.001 |
| NaF | 1.35 | 0.0005 | 0.009 |

ここで示した吸収係数は屈折率の虚部の値 extinction coefficient (消衰定数) でふつう k であらわす。一般にいう吸収係数 (Absorption coefficient) α との関係は、

$$\alpha = 4\pi k / \lambda \quad \text{-----} \quad \textcircled{4} \quad \text{ただし } \lambda : \text{入射光の波長}$$

で与えられる。また、分光的手法で得られた k の値は ref. 3 による。これより解るように PAS を用いた測定は従来の分光的手法で測定するよりも非常に精度良く吸収係数が測定されることが解る。

3. 損傷強度の測定

1) 測定方法及び装置

測定装置は吸収測定と同様である。ただし、損傷強度を正確に測定するためには、照射レーザーの試料上での強度分布を知る必要があるので、その測定を行なった。

実験の Set-up を Fig II-8 に示す。これは、レーザー光を IMP (イノシン酸単リン酸) を用いたフィルターで十分に減衰させ、前面のフィルターを取り除いた CCD カメラの受光面に直接照射しこれから得られる信号を計算機に取り込み画像処理を行なう。

次に、これによって得られたビームパターンを Fig II-9 に示す。このビームパターンにより試料上の照射エネルギー密度を算出する。

Fig II-8

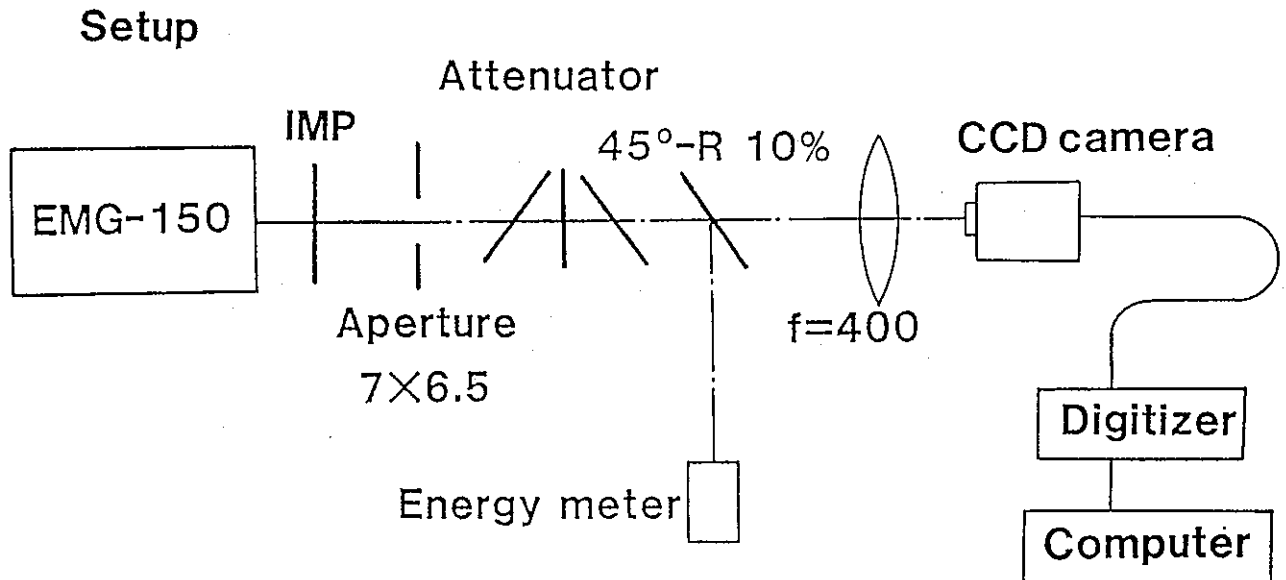
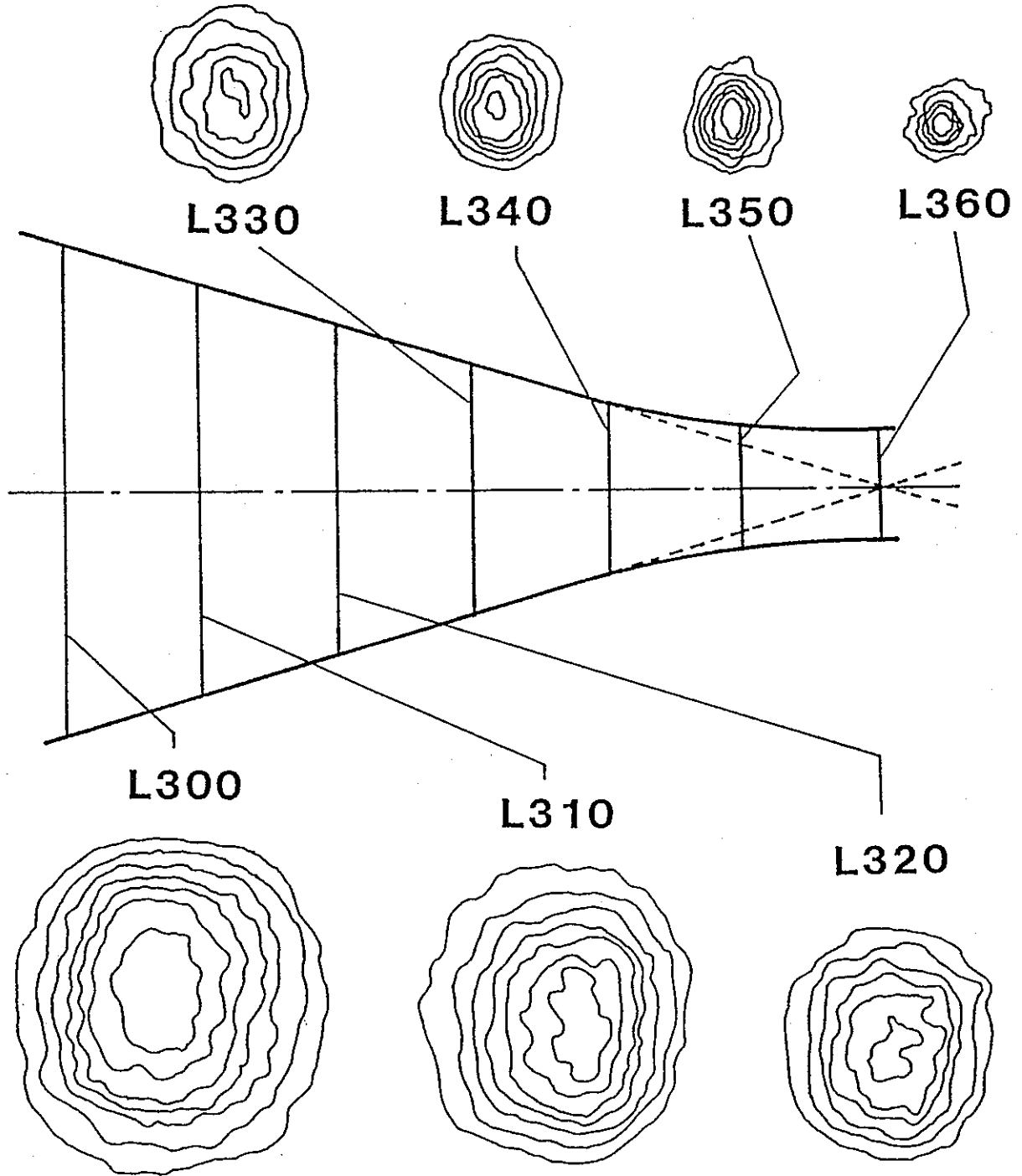


Fig II-9

Beam Profile of EMG150



2)測定結果

a. 前駆的損傷の検出

損傷強度測定は、試料上の照射エネルギーを低エネルギーより増加させていきPASの変化を測定することのより行なう。

このときのPAS強度は、吸収測定の際と同様PASをFFTにより周波数分解したものの最大の成分に着目して測定を行なう。

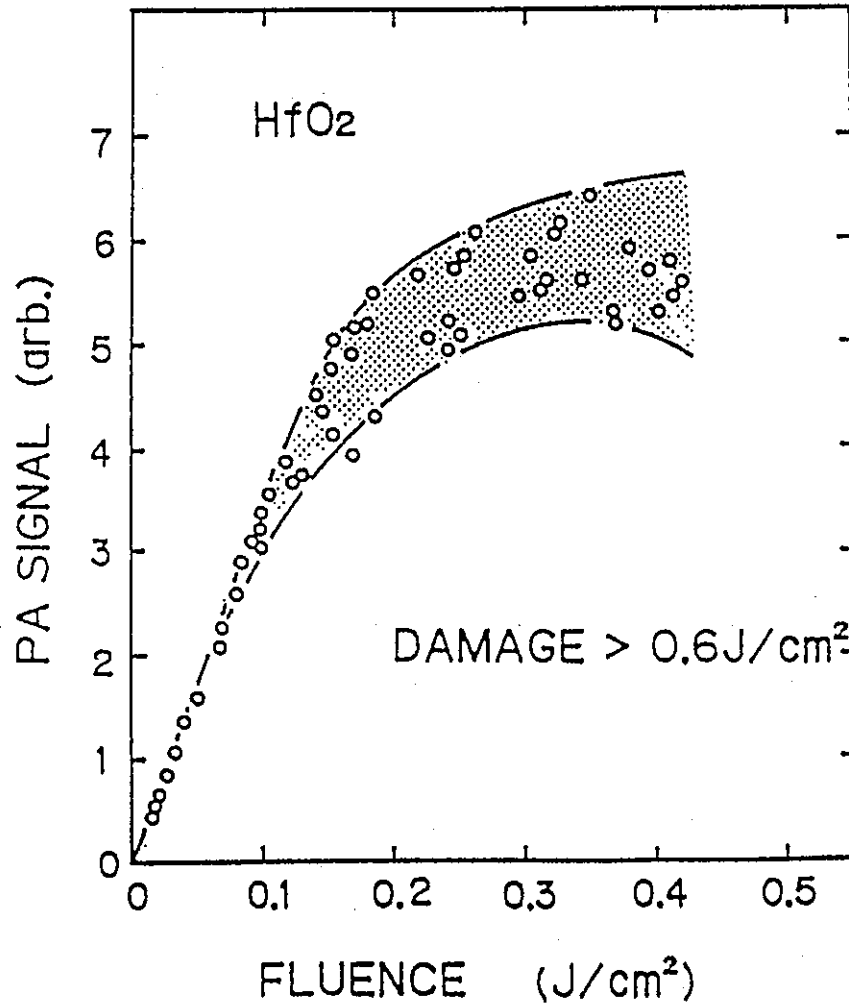
次に、測定結果の例を示す。(FigII-10)

FigII-10より解るように入射エネルギーに対して始めPASは、線形に増加して行くが、エネルギー密度がある値以上になるとPAS強度は線形の領域からはずれはじめ、値がばらつきだす、さらに入射エネルギー密度を増加させると一度に今までの数十倍の強度のPASを生じる。このようなPASの観測とあわせてノマルスキー式差分干渉顕微鏡を用いた観測を行なうとPASが線形からはずれはじめ値がばらつく領域ではなんの変化も認められずPASが一度に数十倍の強度で生じるときに初めて、顕微鏡ではつきりと認められる損傷が生じている。その顕微鏡写真をFigII-11, FigII-12に示す。

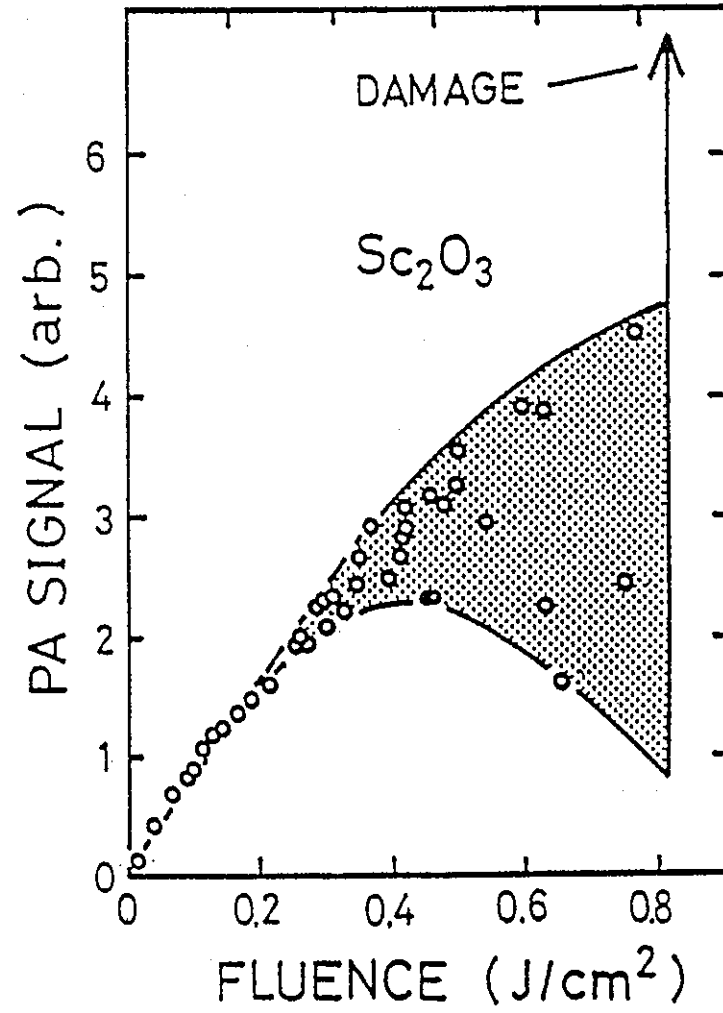
FigII-11, 12より解るように損傷のパターンは2通りあり、ZrO₂を初めとする高吸収の膜材では膜が熔けたような焼き付き形のパターンを示し、フッ化物のような低吸収の膜材では割れたような剥離形のパターンを示す。

以上が顕微鏡観測可能な損傷についての特徴である。次に、PASが線形からはずれる始める点について考えると、ここでは顕微鏡観測可能な損傷は認められないしかし膜の吸収は、線形からはずれてきている。これより、この領域では、膜内の構造のなんらかの変化が生じ非線形な吸収が起こっていると考えられる。以上の事から、PASにより顕微鏡観測不可能な膜の前駆的損傷を吸収量の変化として検出していると考えられる。そしてこの前駆的な損傷と考えられる損傷強度は、従来の損傷強度の1/2以下となる。

Fig II-10



(a)



(b)

Fig II - 1 1

HfO₂ × 500

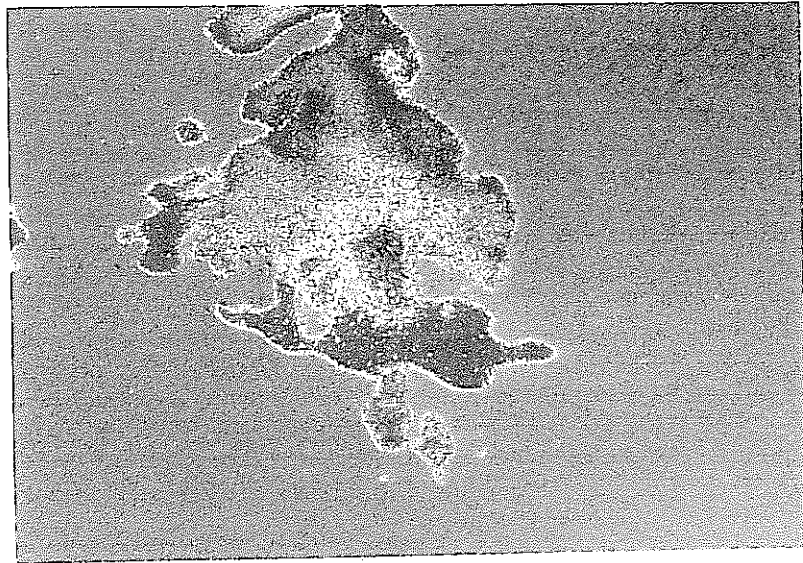


Fig II - 1 2

LiF × 1000

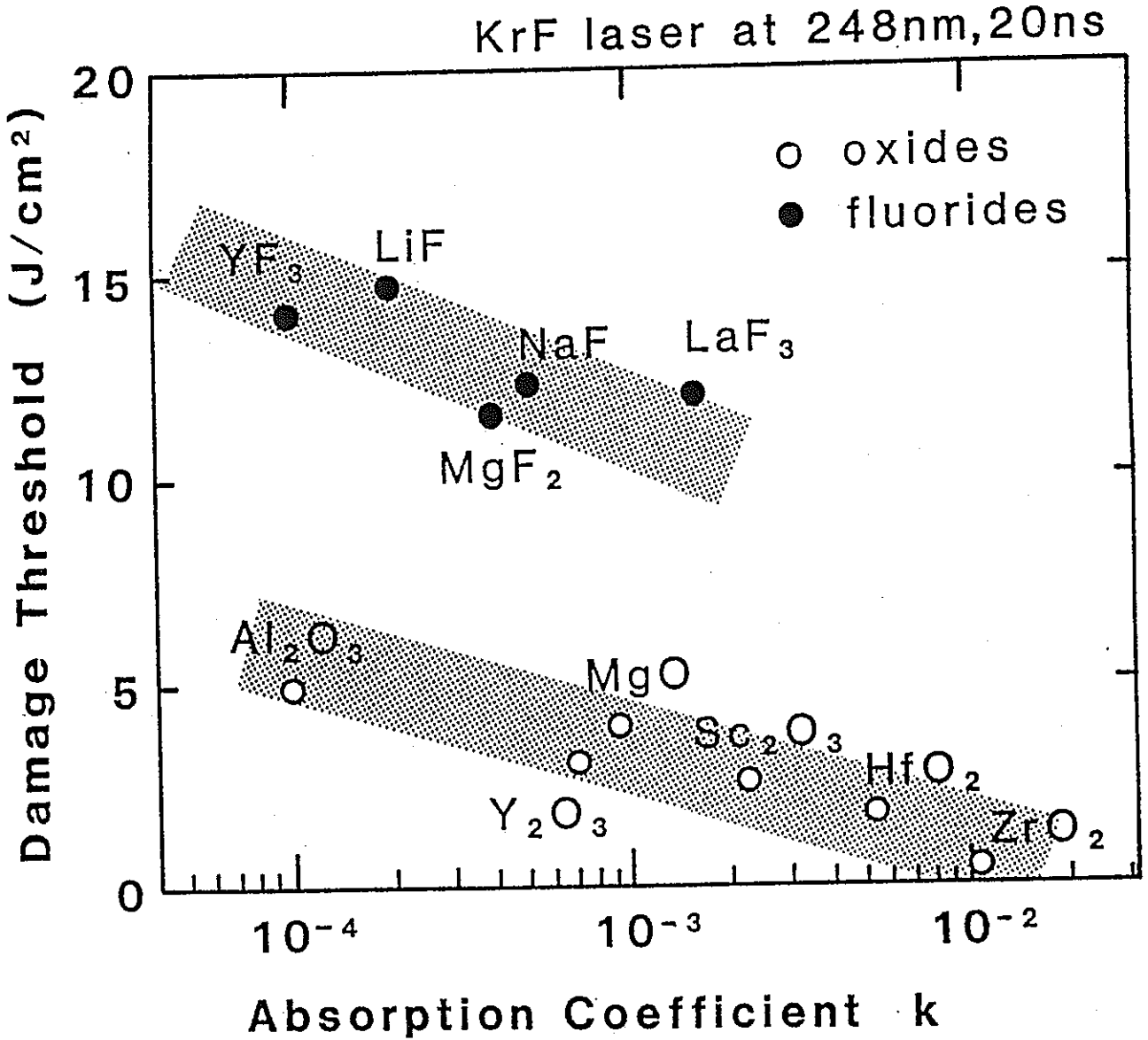


b. 吸収係数と損傷強度の関係

膜の光損傷は照射レーザーのエネルギーを膜が吸収することにより引き起こされるから、吸収係数と損傷強度の間にはなんらかの相関があると考えられる。

そこで、損傷強度をII-2で測定された吸収係数に対してプロットしたものをFigII-13に示す。ただし、このとき用いた損傷強度は、従来の顕微鏡観測可能な程度の損傷である。

FigII-13



これより解るように吸収係数と損傷強度は非常に良い相関を示し、酸化物とフッ化物では、同程度の吸収係数を持つ物質でも損傷強度は、酸化物はフッ化物の1/3程度となる事が解る。これは、酸化物とフッ化物では破壊の機構が異なっているためと考えられる。

(3)多重照射による吸収及び損傷強度の変化

a. 吸収の変化

PASを用いた吸収および損傷強度測定は、従来の顕微鏡観測などと異なり低エネルギーからの連続的な測定である。また、多重照射による影響の測定も容易に行える。

この特徴を活かして、前駆的な損傷が生じる程度までのエネルギーを照射した後、再度、吸収及び損傷強度の測定を行なった結果を次に示す。(Fig II-14, 15, 16)

この図より解ることは、前駆的損傷が生じる程度のエネルギーを照射した後再び低エネルギーからの測定を行なうとグラフの傾きが減少している事より吸収が減少していること及び前駆的な損傷が起こった後でも低エネルギー部では吸収は線形である事である。

b. shot数依存性

試料にレーザーを多重に照射することにより膜の吸収係数が変化することが解ったのでそのshot数依存性を測定した。(Fig II-17, 18)

これより、 10^2 程度のshot数でPASは1shot目の約 $1/2$ となることが解る。フッ化物では、LiF, LaF_3 で 5×10^2 shotを越える頃から逆にPAS強度は増加を始める。これは、膜内の不純物によるカラーセンターの形成による吸収の増加のためと考えられる。この理由として、 LaF_3 は、吸収測定の際も異常に大きい吸収を示した事から不純物の濃度が多い材料と考えられ、また、LiFは、カラーセンターを形成しやすい材料として知られているとすることが挙げられる。

次に、基板の吸収の変化を測定したものがFig II-19である。この場合でも 10^2 shot程度で吸収が増え始める。これも基板中にカラーセンターが形成されるためと考えられるが、これは、このあたりのshot数から基板に赤い蛍光が観測されることから推測される。

c. 入射エネルギー依存性

多重照射による吸収の減少について入射エネルギー依存性を測定した。この結果を次に示す。(Fig II-20, 21)

これらの図より解るように吸収率の減少にはエネルギー依存性がある。

d. 多重照射による損傷強度の変化

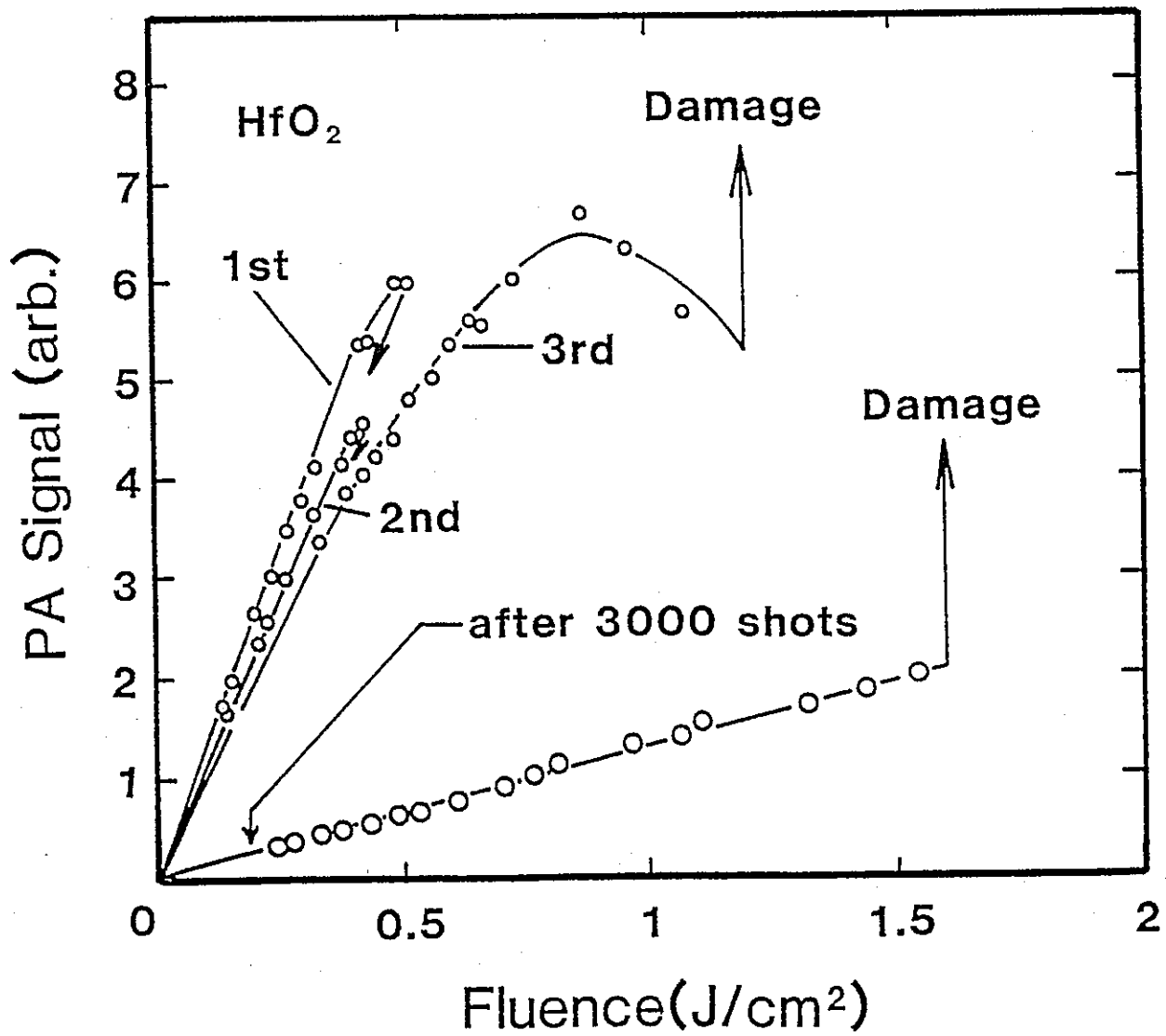
これまでの実験により試料にレーザーを多重照射することにより吸収係数が減少することが解った。2-②-bより吸収係数と損傷強度は強い相関を持っていることが確かめられているので多重照射による損傷強度の変化を測定した。

これをFig II-14, 15, 16中に示してある。

HfO₂では、3000shotのちNa₂AlF₆, 多層膜では、5000shotのちに損傷強度の測定を行なった。このときの照射エネルギーは前駆的な損傷も生じないような低エネルギーである。この様なエネルギーでも吸収は減少し損傷強度は20%程度上昇している。

Influence of Laser Irradiation on Absorption and Damage Threshold

FigII-14



Influence of Laser Irradiation on Absorption and Damage Threshold

Fig II-15

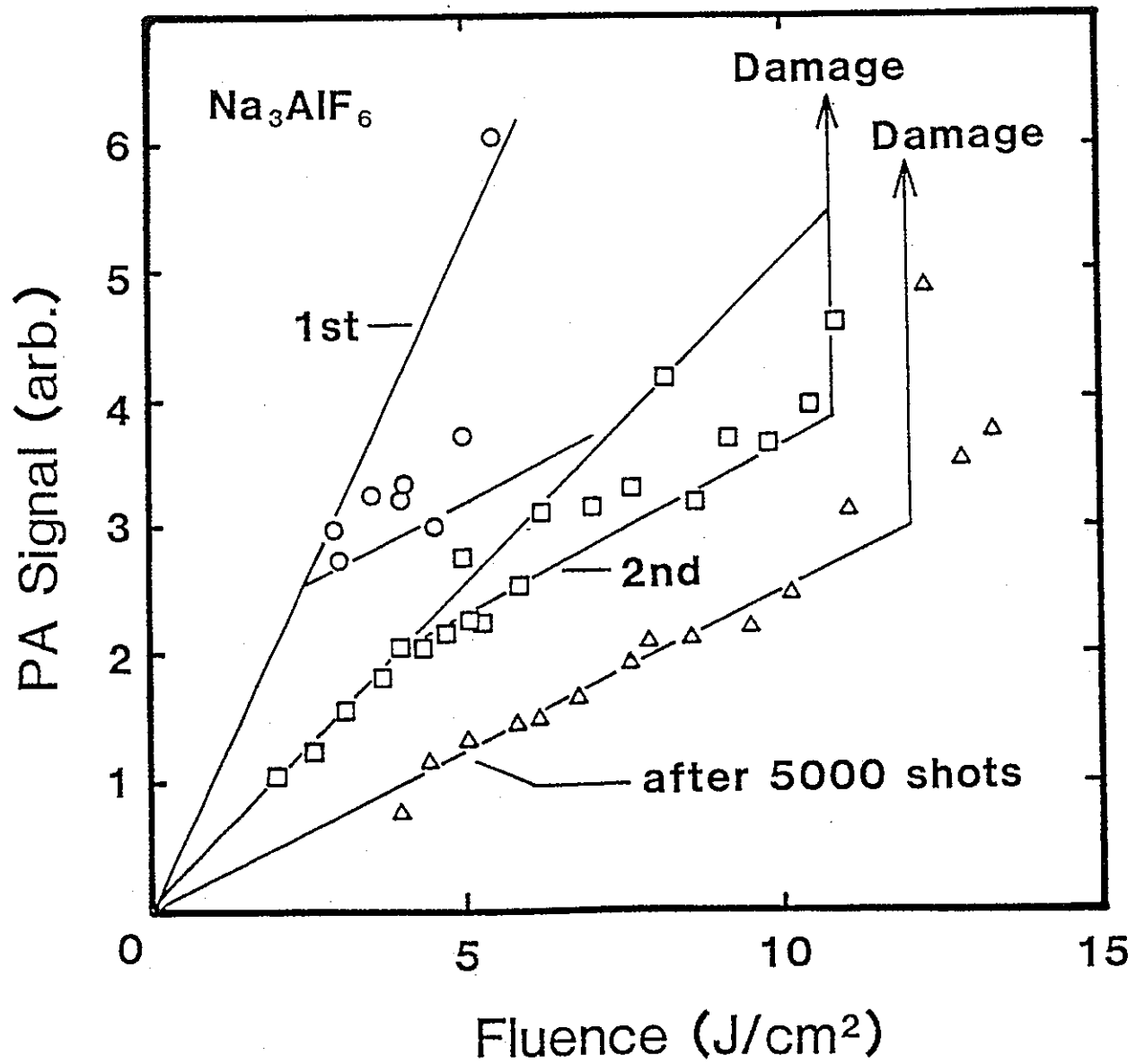
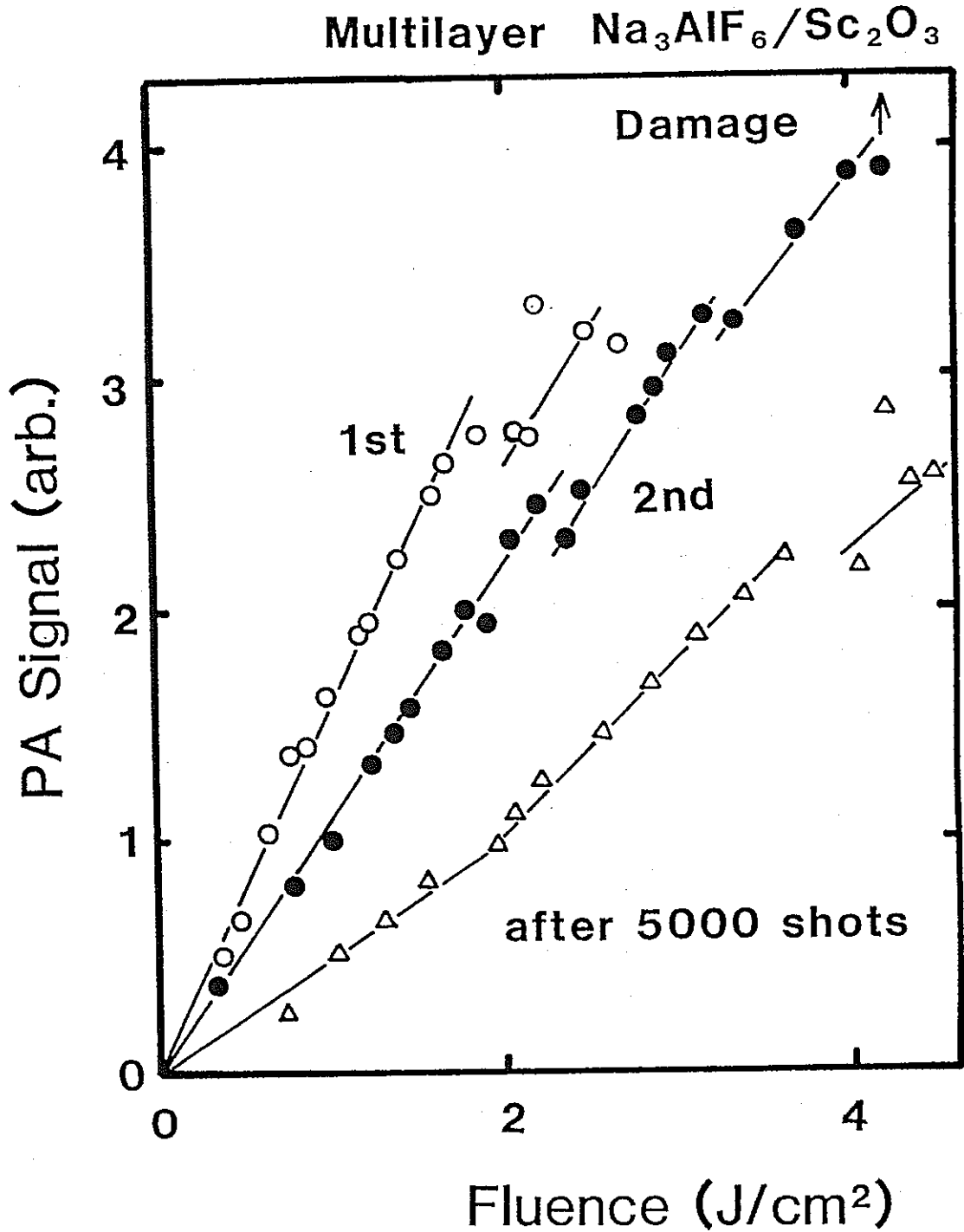


Fig II-16

Influence of Laser Irradiation on Absorption and Damage Threshold



FigII-17

Decrease of PA Signal in Multiple Shot Test

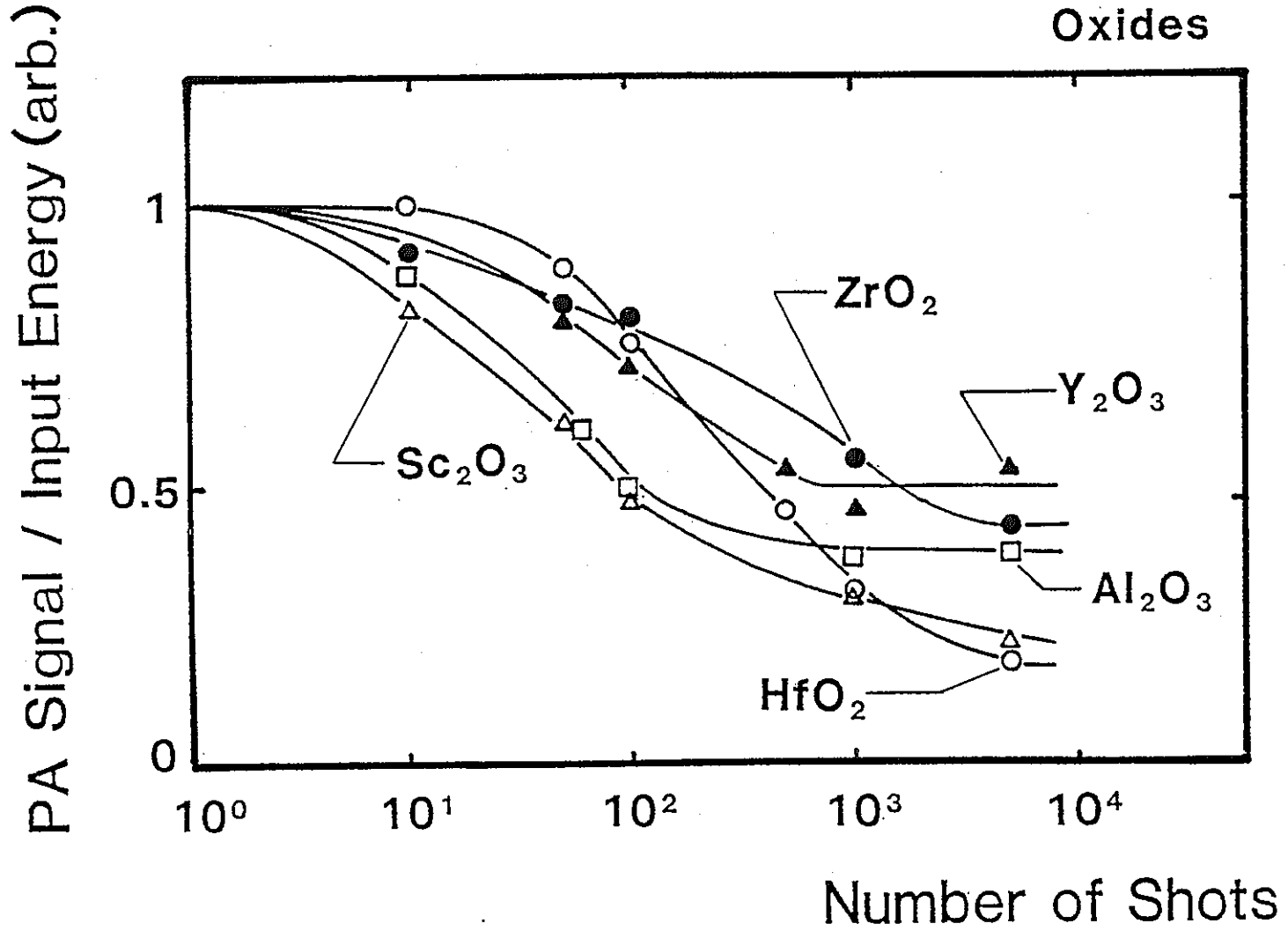
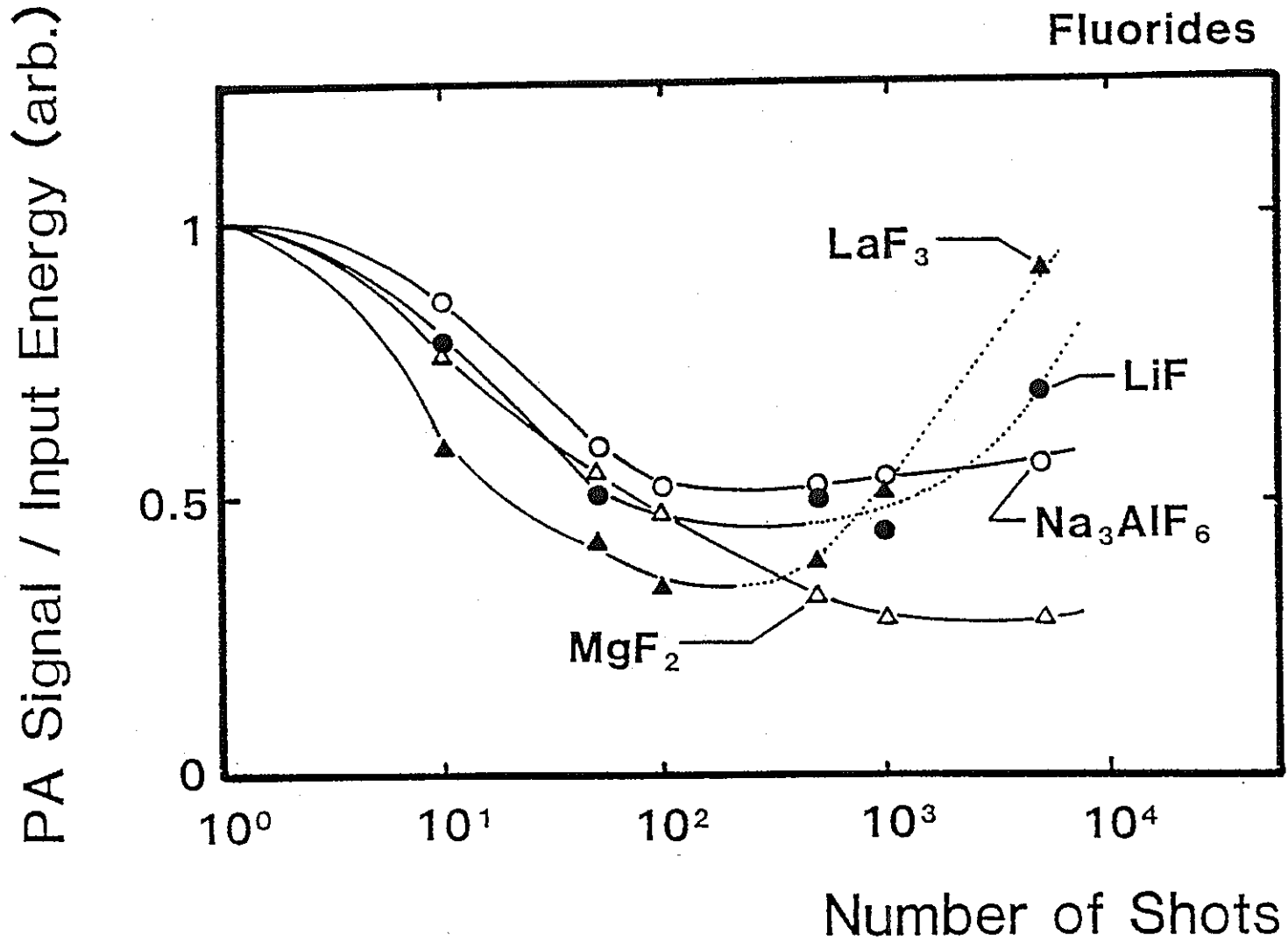


Fig II-18

Decrease of PA Signal in Multiple Shot Test



FigII-19

Absorption of SiO₂ Substrate

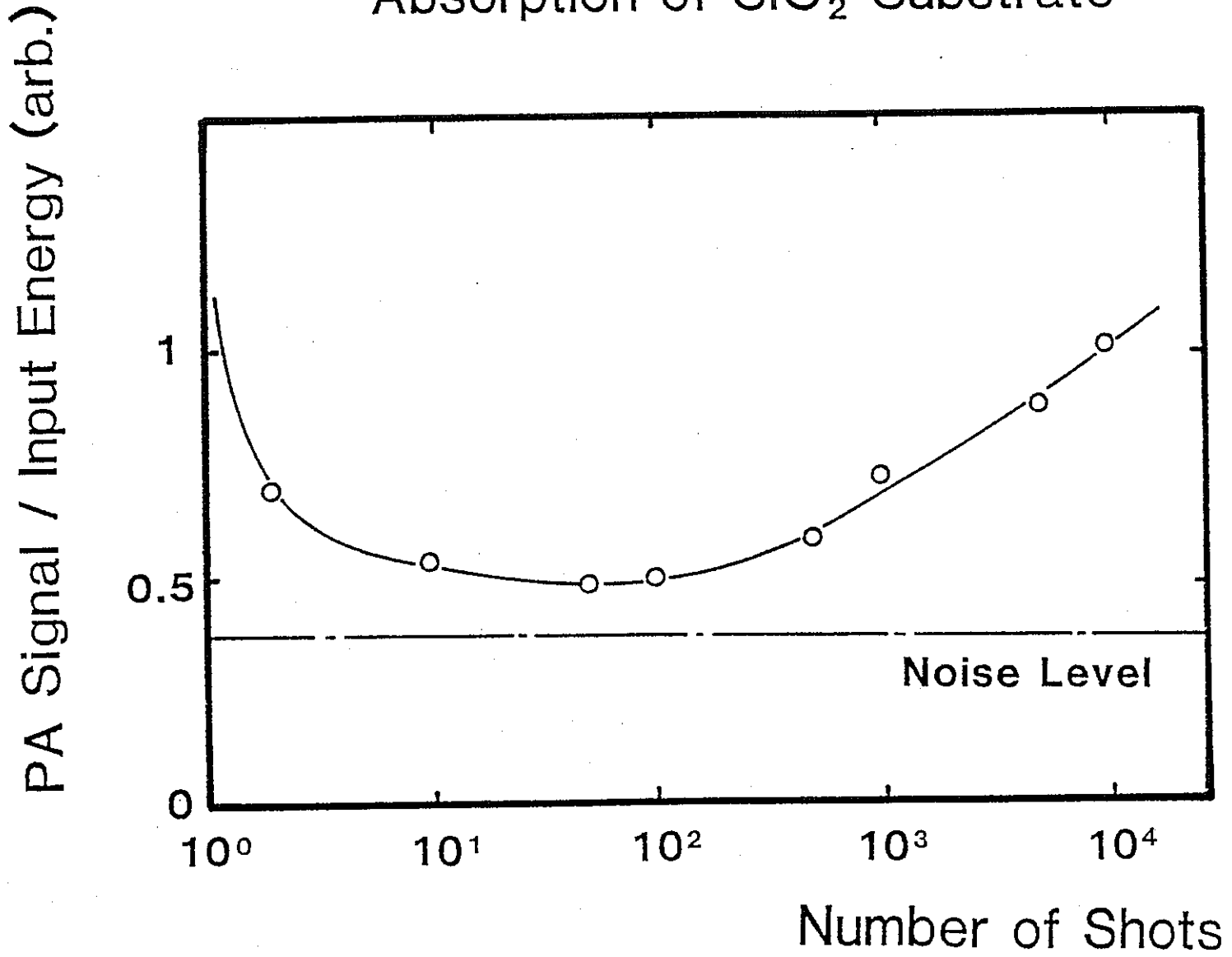


Fig II-20

Energy Dependence of PA Signal in Multiple Shot

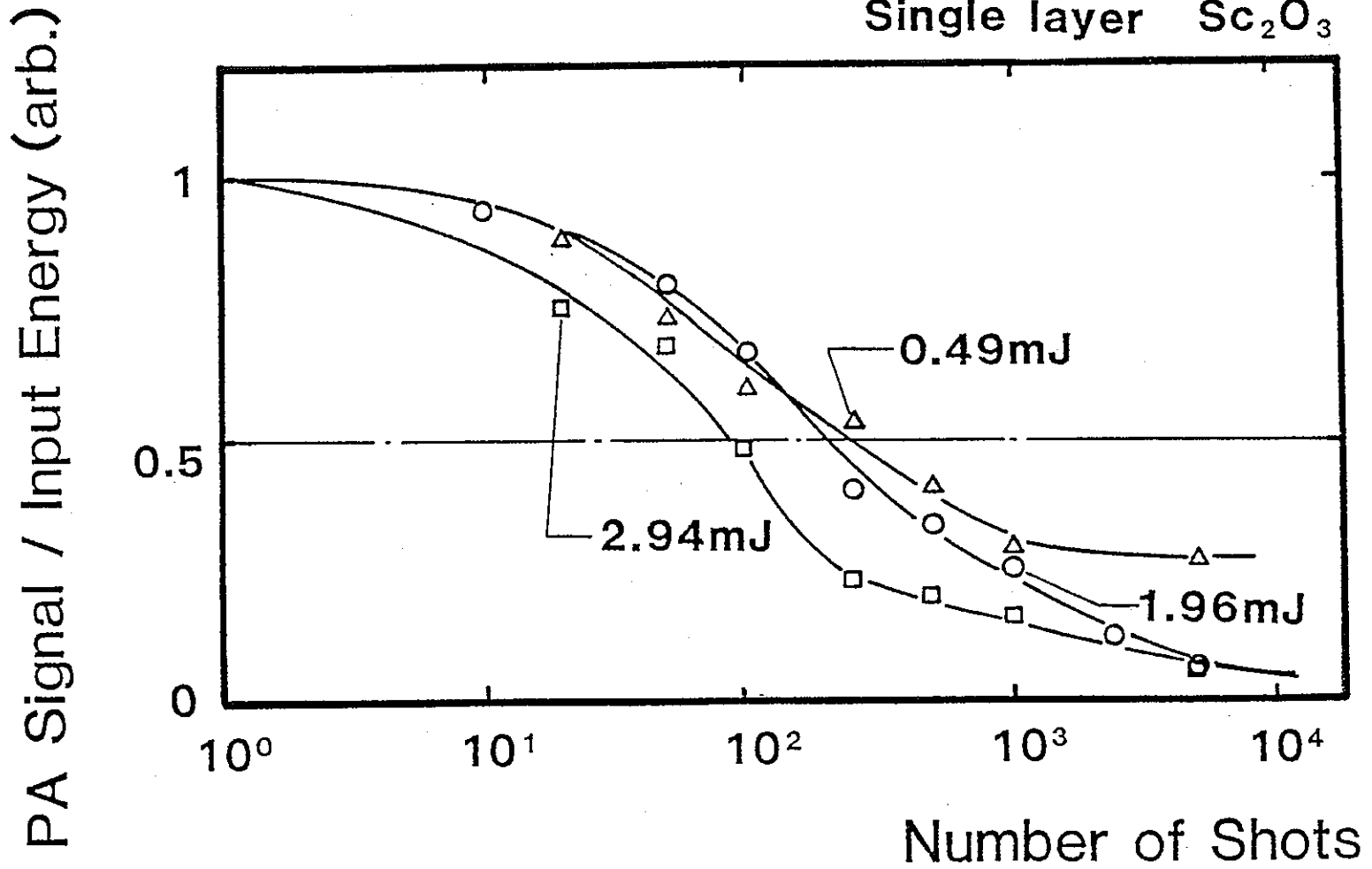
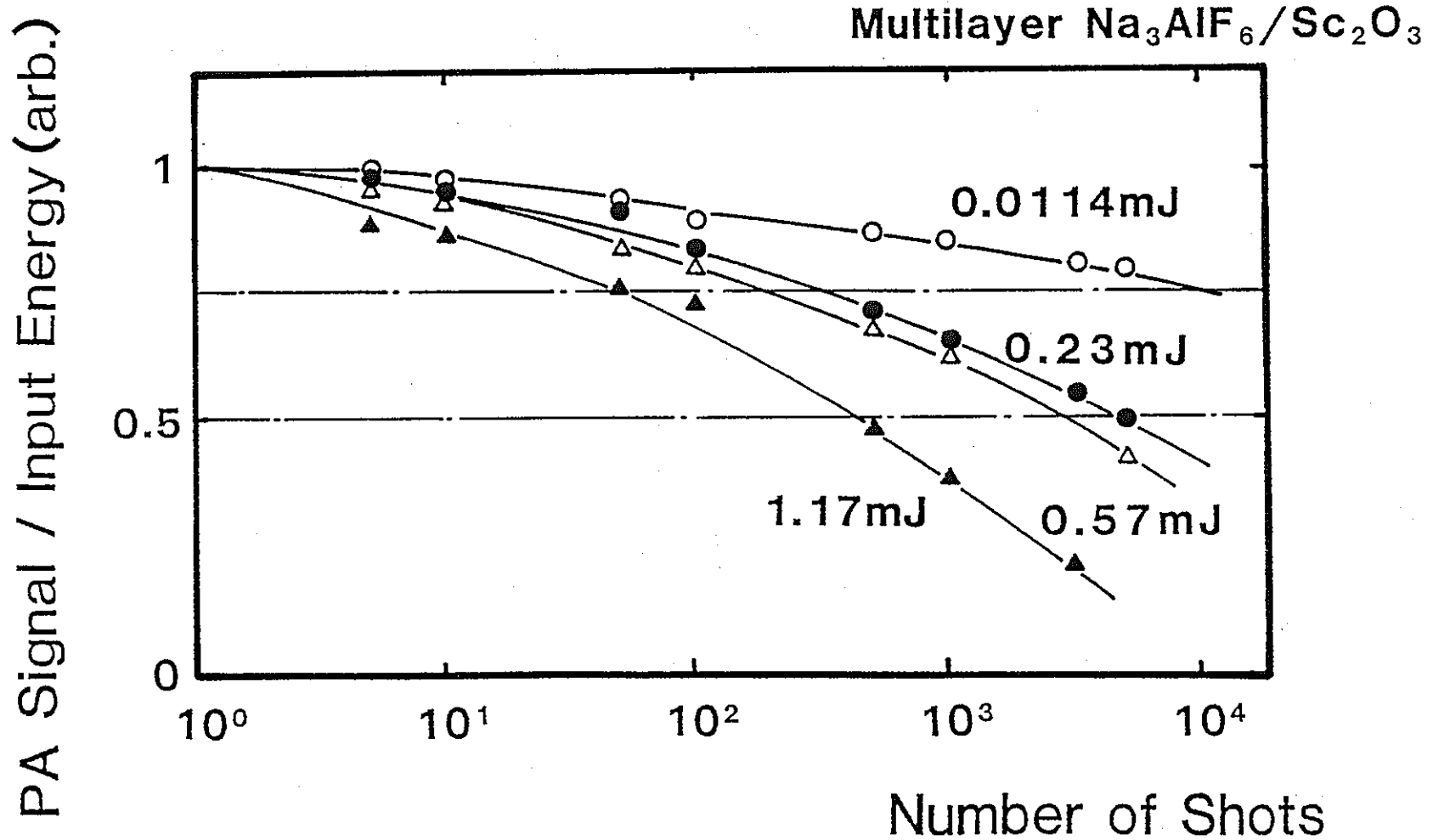


Fig II- 2 1

Energy Dependence of PA Signal in Multiple Shot



4. まとめ

(1) P A Sによる吸収測定

P A Sを用いた吸収係数の測定は非常に鋭敏であり10数mJの入射エネルギーで 10^{-4} のオーダーで消衰常数を測定することが可能であり従来の分光的手法に比べ非常に精度がよい。しかし、絶対値を求めるためには参照値が必要であるため算出した絶対値の精度は、参照値の精度に左右される。

(2) P A Sによる損傷強度の測定

P A Sによる損傷強度の測定は、膜中に溶融、剝離などが生じるとそれは運動量の変化を生じるために吸収が引き起こすP A S強度より十分に大きな強度の超音波信号を発生し、この信号は、固体中を効率よく伝播するためレーザー照射部中のどこに損傷が起こっても容易に検出することが可能である。これは、損傷検出法としてシステムに組み込むことを容易にする。また、P A Sによる損傷強度の測定は従来の顕微鏡観測では検出不可能な前駆的損傷を検出することが可能である。これは、膜内の光学的条件の微少な変化を吸収の変化として検出する。この微少な吸収の変化が本格的な損傷（溶融、剝離など）の種になると考えられるから、この様な変化の検出は重要となる。以上のように、P A Sによる損傷強度の測定は従来の顕微鏡観測などに比べて非常に簡便で高感度である。

(3) 多重照射による影響

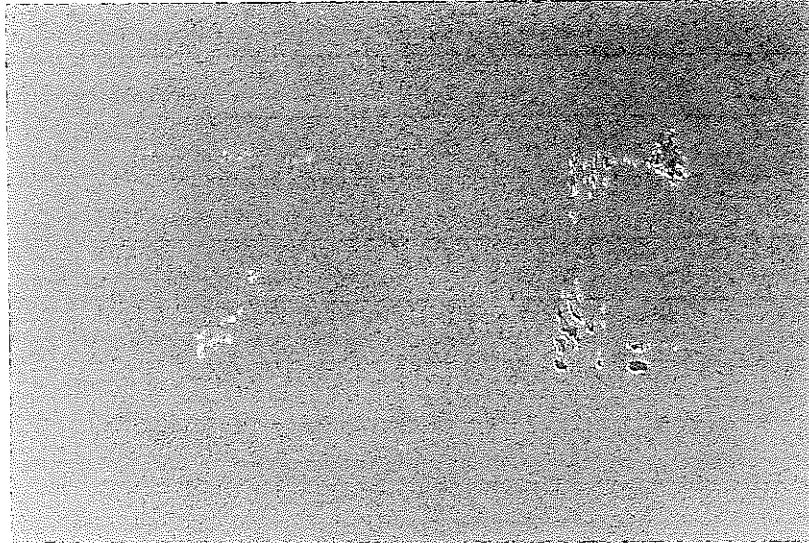
a. 吸収減少の機構の解析

多重照射により膜の吸収及び損傷強度が変化する理由として膜の構造の変化が考えられ、これは、レーザーにより膜内にエネルギーが注入されることにより膜内の欠陥及び不純物のドリフトが生じこれにより膜質の改善が行なわれていると考えられる。

Fig II-22は、Single Shot による損傷とMultiple Shot 後の損傷の顕微鏡写真である。これによると、Multiple Shot 後のダメージではビームのパターンがうつすらと見えている。これは、膜になんらかの構造の変化が生じていることを示している。また、このパターンは時間の経過とともに消滅し加熱によりその変化は促進される。これより、膜の構造変化は恒久的なものではなく欠陥などの再拡散により、もとの状態に戻ると考えられる。以上のことより、P A S強度は、欠陥または再結晶していない部分の数Nに比例するとして多重照射による変化に金属の等温焼き鈍しの理論を適応してみる。

Fig II - 2 2

HfO₂ × 50



Multiple Shot(after 1000)

Single Shot

PAS強度は欠陥の数Nに比例する。

$$PAS \propto N = N_0 (1 - X)$$

PAS : PAS強度

N_0 : 照射前の欠陥数

X : 再結晶率 (欠陥の消滅率)

よってPASの減少率Kは

$$K = PAS / PAS_0 = 1 - X$$

PAS_0 : 1 shot目のPAS強度

ここで2次元の材料を考えてJonson-Mehlの理論を用いて

$$-\ln(1 - X) = -\ln K = f G^2 \delta \int_0^t (t - \tau) N d\tau$$

f : 形状係数 τ : 潜伏期 N : 結晶核生成頻度 δ : 膜厚 G : 結晶成長速度

ここで、 $\tau \approx 0$ $G = \text{const}$ $N = a \exp(bt)$ とする。

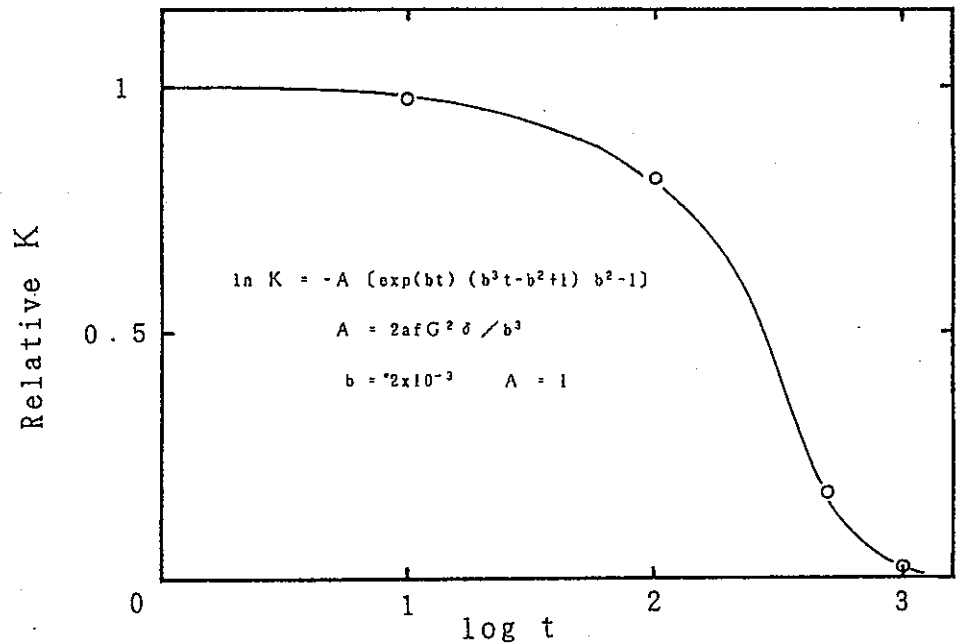
つまり、欠陥などの消滅は、その核の生成はレーザー照射後すぐに始まり生成頻度は時間のexponentialに比例しその核からの成長速度が一定であることを仮定する。

これにより、PASの減少率Kは

$$\begin{aligned} -\ln K &= a f G^2 \delta \int_0^t t^2 e^{bt} dt \\ &= (2 a f G^2 \delta / b^3) (e^{bt} \{b^3 t - b^2 + 1\} + b^2 - 1) \end{aligned} \text{となる}$$

これよりlog tに対してKをプロットしたものがFigII-23である。

FigII-23



これは、FigII-17, 18 の形状によく一致する。

以上より、膜の構造変化は金属の等温焼き鈍しによる欠陥の拡散などによる構造の変化に類似して考えられる。

1. はじめに

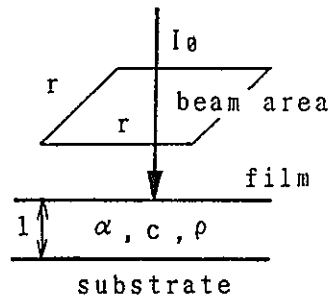
光学薄膜の損傷機構としては、膜が光子を吸収することにより温度が上昇しこれによる熔融または、熱応力による剝離などの熱破壊、または、電界の集中による電気絶縁破壊が考えられる。いま、第二章で取り扱ったような紫外用誘電体薄膜で損傷の主要因となるような高吸収な膜においてはその破壊は吸収が線形の範囲で膜厚の条件がよい場合（電界集中がおこらなような膜厚条件）では、熱破壊がその主要因と考えられる。そこで、ここでは膜の熱上昇とそれによる応力の状態について考察する。

2. 温度上昇と熱応力

(1) 温度上昇の考察

Fig III-1 のように膜厚 l (m) 膜に対する比熱, 密度, 吸収係数をそれぞれ C_f (J/gk), ρ_f (g/m³), α_f (/m) とする。

Fig III-1



入射光は強度を I_0 (J) で r^2 (m²) のエリアに入射するとして、いま、線形吸収を考えているから、光の吸収量は次式で現わされる。

$$I_x = I_0 \exp(-\alpha X) \dots \dots \dots \textcircled{1}$$

膜厚 $l \ll 1$ より l の間は一様に加熱されるするとレーザー照射時の温度上昇 ΔT は、

$$\Delta T = (I_0 - I_l) / C_f \rho_f r^2 l \dots \dots \dots \textcircled{2}$$

①, ②より

$$\Delta T = I_0 \{1 - \exp(-\alpha l)\} / C_f \rho_f r^2 l \dots \dots \dots \textcircled{3}$$

ここで

$$\alpha = 4 \pi k / \lambda \quad \text{より}$$

よって③は

$$\Delta T = I_0 \{1 - \exp(-4 \pi k / \lambda)\} / C_f \rho_f r^2 l \dots \dots \dots \textcircled{4}$$

ここで

$$l = (3/2) \lambda \quad \lambda = 249 \times 10^{-9} \text{ (m)} \quad r = 0.5 \times 10^{-3} \text{ (m)} \quad C_f = 0.7 \text{ (J/gk)}$$

$$\rho_f \sim 0.9 \times 10^6 \text{ (g/m}^3\text{)} \quad I_0 = 10^{-3} \text{ (J)} \text{ を④に代入する。}$$

よって

$$\Delta T = \{1 - \exp(-6 \pi k)\} / 5.23 \times 10^{-5} \text{ (}^\circ\text{C)} \dots \dots \dots \textcircled{5}$$

ここで $k=10^{-2}$ $k=10^{-3}$ $k=10^{-4}$ をそれぞれ⑤に代入すると

$$\Delta T (k=10^{-2}) \approx 4 \times 10^3 (^{\circ}\text{C})$$

$$\Delta T (k=10^{-3}) \approx 4 \times 10^2 (^{\circ}\text{C})$$

$$\Delta T (k=10^{-4}) \approx 40 (^{\circ}\text{C})$$

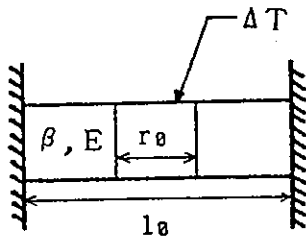
ここで、石英ガラスの融点 $T_M \sim 1600 (^{\circ}\text{C})$ であるから、 $k=10^{-2}$ のオーダーの材料ならば $0.5(\text{mm})$ 角に $10(\text{mJ})$ のエネルギー (エネルギー密度で $4.0(\text{J}/\text{cm}^2)$) を入射すれば膜は溶融してもおかしくない、また $k=10^{-3}$ オーダーの材料ならば融点の低いものであれば融ける可能性はある。 $k=10^{-4}$ オーダーならば熱による破壊はあまり問題にならないと考えられる。

(2)熱応力の考察

前記の結果から $k = 10^{-2}$ オーダーの膜材については温度上昇の点から光学薄膜として使用できないと考えられるから $k = 10^{-3}$ オーダーの膜材について熱応力を荒く見積ってみる。

a. 膜内に生じる圧縮応力

簡単のため蒸着膜を両端固定の1次元モデルに近似して考える。



左図の r_0 の領域に ΔT の温度上昇があったとする。
いま、この膜の線膨張係数を β 、ヤング率を E とすると、
 ΔT の温度上昇による r_0 の伸び Δr は、次式で表わされる。

$$\Delta r = r_0 \beta \Delta T \text{ ----- ①}$$

よって、膜内に生じる応力 σ は、

$$\sigma = \varepsilon E \quad \text{ただし} \quad \varepsilon = \Delta r / l_0 \text{ ----- ②}$$

① ② より

$$\sigma = (r_0 / l_0) \beta \Delta T E \text{ ----- ③}$$

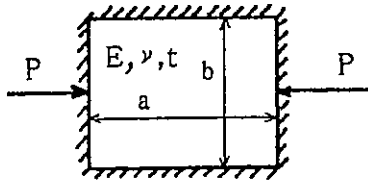
ここで、 $\Delta T = 10^3$ ($^{\circ}\text{C}$) $r_0 = 0.5 \times 10^{-3}$ (m) $l_0 = 30 \times 10^{-3}$ (m)
 $\beta = 0.4 \times 10^{-6}$ ($^{\circ}\text{C}^{-1}$) $E = 7.3 \times 10^{10}$ (Pa) とすると

$$\text{③より} \quad \sigma \sim 0.5 \text{ (MPa)}$$

よって、膜内には圧縮で 0.5 (MPa) の応力が生じる。
ここで、石英の強度を代表として考えると石英糸の引っ張り強度は 100 (MPa) であるから
圧縮についてはより強いと考えられるから、膜は、この応力では破壊しないと考えて良いだろう。

b. 座屈に関する考察

- (2)-a より膜内に生じる軸応力のみでは膜の破壊は起こらないと考えられるから膜の座屈について考察してみる。簡単のため下図のように膜厚 t (m) で $a \times b$ (m) の蒸着膜が四方固定で2方向から圧縮をうけるモデルを考える。



このときの座屈荷重 P_k は

$$P_k = n \pi^2 D / b \quad \text{----- ⑦}$$

ただし $D = E t^3 / 12 (1 - \nu^2)$

E : ヤング率 ν : ポアソン比

n は $a/b = 1.0$ で $n \approx 10$

⑦より座屈応力 σ_k は

$$\sigma_k = \{ 5 \pi^2 E / 6 (1 - \nu^2) \} (t/b)^2 \quad \text{----- ⑧}$$

ここで、 $a = b = 0.5 \times 10^{-3}$ (m) $\nu \approx 0$ $E = 7.3 \times 10^{10}$ (Pa) $t = 400 \times 10^{-9}$ (m) とすると、

⑧より

$\sigma_k \sim 4 \times 10^5$ (Pa) となる。

よって、(2)-a より膜内に生じる応力は、 $\sigma = 0.5$ (MPa) であるから $\sigma_k \sim \sigma$ となり、膜が熱応力により破壊するとすると膜中に生じる応力というより膜の座屈により膜と基板の境界での剥離による破壊が生じると考えられ、これは Fig II-12 に見られるような低吸収膜の破壊パターンに一致している。これより、膜の機械的な破壊強度は、基板との結合力に大きく依存すると考えられる。

IV.まとめ

紫外光用のミラー材として一般に用いられる酸化物、フッ化物膜材について249nmのレーザーを用いて吸収および破壊強度の測定を行った。この結果から、紫外用の膜材としては、酸化物に代表される高屈折率膜が損傷およびロスのネックになっていることがわかった。よって、高性能な短波長光学素子を製作する際には、フッ化物、フッ化物の組み合わせによる製膜や酸化物以外の膜の低吸収、高破壊強度を持つ高屈折率膜の製作が必要である。また、多重照射の試験結果から製膜のちの低エネルギーレーザーの照射によって膜性能を向上できることが、わかった。