The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

| | |
|---|---|
| Title | 光学薄膜のレーザー耐力向上に関する研究 |
| Author(s) | 本越, 伸二 |
| Citation | 大阪大学, 1994, 博士論文 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://doi.org/10.11501/3075111 |
| rights | |
| Note | |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

# 光学薄膜のレーザー耐力向上に関する研究

1994 年 1 月

本　越　伸　二

# 光学薄膜のレーザー耐力向上に関する研究

1994 年 1 月

本 越 伸 二

# 内容梗概

本論文は，著者が大阪大学大学院工学研究科博士前期及び後期課程において行った光学薄膜のレーザー耐力向上に関する研究についてまとめたものである．

現在，高出力レーザー装置はレーザー核融合用ドライバーをはじめ，加工，材料プロセス等多くの分野において使用されている．このレーザー装置は多くの光学部品によって構成され，その光学部品に光学薄膜を施すことによりレーザーの高性能化の一翼を担ってきた．しかし，レーザー光の高出力化が進むにつれ，光学薄膜のレーザー損傷が大きな問題となってきている．このため，更なるレーザー光の高出力化，高性能化には，光学薄膜のレーザー耐力の向上が望まれている．

レーザー用の光学薄膜は，低屈折率薄膜と高屈折率薄膜を交互に組み合せた多層膜で構成されている．この多層膜の性能を向上するためには，基本となる単層膜の性能を向上するとともに，多層膜構造化することによって生ずる膜間の歪みや，膜内での光電界の急峻化等の問題を解決する必要がある．

本論文では，まず，高レーザー耐力薄膜を製作する上での指針を得るために，光学多層膜の基本となる単層膜について，製膜条件と光学特性，レーザー耐力との関係を明らかにした．次に，高出力レーザー用多層光学薄膜の中で，現在最もレーザー耐力が低い多層膜偏光子について，内部定在波電界の急峻化を抑える新しい膜設計を提案，製作し，耐力向上を実証した．また，高繰り返し，高出力レーザーにおける光学薄膜について研究を進め，高繰り返しレーザーによる光学薄膜の損傷原因を明らかにするとともに，光学薄膜の耐力向上法を提案した．

本論文は６章から構成されている．

第１章は緒論であり，本研究における背景を示し，目的と意義を明らかにしている．

第２章では，光学薄膜の特性とレーザーによる光学薄膜の損傷機構について，現在までに得られている知見と問題を整理し，本研究における具体的な課題を示している．

第３章では，多層光学薄膜の基本となる単層膜の製膜条件と光学特性，レーザー耐力について述べ，高耐力化のための製膜条件を明らかにしている．

第４章では，多層光学薄膜の中で，特にレーザー損傷閾値が低い，多層膜偏光子の高耐力化についての成果をまとめている．レーザー光が薄膜側と基板側のどちらから入射した場合でも内部に発生する定在波電界強度を抑える新しい膜設計を行うことにより，高耐力化が可能となることを示している．

第５章では，高繰り返し，高出力レーザー照射による光学薄膜の損傷について，使用材料と損傷閾値の関係を明らかにするとともに，その損傷機構が繰り返し照射による熱の蓄積が原因であることを明らかにしている．また，薄膜及び基板の熱伝導率を考慮することによって高耐力化が可能になることを示している．

第６章は結論であり，本研究によって得られた主要な結果についてまとめ，本論文を総括している．

目次

第１章　緒論　1
（第１章　参考文献）　3

第２章　光学薄膜とレーザー損傷機構　4
２．１　はじめに　4
２．２　光学薄膜　4
２．３　レーザー損傷機構　9
２．４　まとめ　１７
（第２章　参考文献）　１８

第３章　製膜条件と膜特性　２１
３．１　はじめに　２１
３．２　真空蒸着法と製膜条件　２１
３．３　膜特性評価方法　２３
３．３．１　屈折率測定　２３
３．３．２　吸収測定　２５
３．３．３　レーザー損傷耐力測定　２５
３．３．４　内部応力測定　２７
３．４　単層膜特性　２８
３．４．１　基板温度効果　２８
３．４．２　酸素分圧効果　３４
３．４．３　製膜速度効果　４１
３．５　膜組成　４３
３．６　まとめ　４６
（第３章　参考文献）　４８

第４章　多層膜偏光子の高耐力化　４９
４．１　はじめに　４９
４．２　多層膜偏光子の概念　５０
４．３　高耐力偏光子の設計　５２
４．３．１　内部定在波電界強度　５２
４．３．２　低内部電界強度偏光子の設計　５７
４．４　レーザー耐力の評価　６１
４．５　まとめ　６２
（第４章　参考文献）　６４

第５章　高繰り返しレーザー用光学薄膜の高耐力化　６５
５．１　はじめに　６５
５．２　繰り返し照射レーザー耐力測定装置　６５
５．３　繰り返し照射による単層膜の損傷　６７
５．４　反射防止膜における熱伝導率の効果　７１
５．５　高反射膜における熱伝導率の効果　７２
５．５．１　オーバーコートの効果　７２
５．５．２　基板の効果　７６
５．６　薄膜内部蓄積熱の評価　７８
５．６．１　理論計算モデル　７８
５．６．２　オーバーコートによる熱緩和の評価　８０
５．６．３　基板による熱緩和の評価　８３
５．７　まとめ　８６
（第５章　参考文献）　８７

第６章　結論　８８

謝辞　９０

業績目録　９１

# 第１章　緒論

近年，レーザー光の応用分野は，加工分野をはじめ，情報，通信，制御，そして化学の分野へと広がってきている[1]．それは，レーザー光の持つ特性（単色性，指向性，干渉性，高輝度，高エネルギー等）が，従来のエネルギー源である電気や火力等の持つ特性より優れていることを意味する．レーザー装置は多くの光学部品によって構成され，その大部分の光学部品には光学薄膜が施されている．この光学薄膜によりレーザー光の反射（透過），偏光，波長等が制御され[2]，レーザー光の持つ特性が十分に発揮できることになる．つまり，レーザー装置に使用される光学薄膜の性能により，レーザー光の性能は大きく左右されることになる．

一般のカメラや望遠鏡等に使用されている光学薄膜は，光学特性は勿論，機械的強度や長期安定性等が要求される[3]．しかし，レーザー装置に使用される光学薄膜は，レーザー光の強いエネルギーに対しても十分に耐える必要がある．特に，加工分野やレーザー核融合用ドライバーとして使用される高出力レーザー用の光学薄膜では，レーザー光による薄膜の損傷が問題であり，レーザー光のエネルギーを制限する一因となっている[4]．

光学薄膜のレーザー損傷閾値は，固体内部そして表面の損傷閾値に比べて低い[5]．これは２つの大きな要因によると考えられている．第１は，薄膜の製作過程に起因する欠陥や不純物の存在である[6, 7]．第２は，異った材料薄膜の積層構造であり，多くの境界を持つことである[8]．これらの要因は製膜条件や膜設計により変わり，多くの要素が付加され，複雑に絡み合って損傷を引き起こすと考えられている．レーザーの更なる高出力化の要求に対し，光学薄膜のレーザー損傷耐力を向上することは重要な課題である．

本研究は，上述の事柄を背景にレーザーによる光学薄膜の損傷機構を明らかにし，光学薄膜のレーザー耐力の向上を目的としている．

第２章では，光学薄膜の光学特性を得るための条件を述べるとともに，レーザーによる光学薄膜の損傷機構について，今までに得られている知見を述べ，本研究における具体的な課題を明らかにする．

第３章では，多層光学薄膜の耐力を向上するためには，多層膜を構成する種々の材料の単層膜の高耐力化が必要であることから，波長１μm用の代表的な薄膜材料である$SiO_2$，

$ZrO_2$，$TiO_2$の３種類について，製膜条件がその薄膜の諸特性に及ぼす影響を明きらかにし，高出力レーザー用光学薄膜としての製膜条件を示す．

第４章では，表１．１[5]に示すように，多層膜光学薄膜の中で最もレーザー耐力が低く，レーザーの高出力化に対して特に問題となっている偏光子について，その装置内における偏光子の用途を踏まえて，基板側からの入射光に対して偏光子の設計が不十分であることを薄膜内部定在波電界の計算から明らかにするとともに，薄膜側，基板側の両方からの入射光に対する定在波電界を抑える設計を提案し，その設計によって偏光子の高耐力化が可能であることを実証する．

第５章では，高繰り返し，高出力レーザー用の光学薄膜について，その損傷原因が繰り返し照射による熱の蓄積であることを明きらかにし，薄膜の吸収とともに熱伝導率も高耐力化への重要な要素であることを示す．また，高反射膜において，損傷が表面層の局所的な吸収であることから，薄膜及び基板の熱伝導率を考慮した設計によって高耐力化が可能であることを示す．

第６章は結論であり，本研究によって得られた成果について述べ，本論文を総括する．

表１．１　波長１．０６４μmにおける多層光学薄膜のレーザー耐力
［（測定時パルス幅）$^{0.35}$により１０ｎｓに補正した値］[5]．

| | Damage threshold [J/cm$^2$] | | |
|---|---|---|---|
| | Min. | Ave. | Max. |
| 反射防止膜 | 0.8 | 19 | >56 |
| 高反射膜 | 0.7 | 18 | 56 |
| 偏光子 | 0.8 | 8 | 41 |

参考文献（第１章）


1）レーザー学会編，’レーザーハンドブック’（1982，オーム社）573.

2）藤原史郎編，’光学薄膜’（1985，共立出版）98.

3）Macleod（小倉繁太郎，中島右智，矢部孝，吉田国雄　訳），’光学薄膜’（1989, 日刊工業新聞社）439.

4）レーザー学会，’レーザーハンドブック’（1982，オーム社）452.

5）A.J.Morgan, F.Rainer, F.P.De Marco, R.P.Gonzales, M.R.Kozlowski and M.C.Staggs, SPIE **1438** (1990) 47.

6）T.W.Walker, A.H.Guenther and P.E.Nielsen, IEEE J. Quantum Electron. **QE-17** (1981) 2041.

7）W.H.Lowdermilk and D.Milam, IEEE J. Quantum Electron. **QE-17** (1981) 1888.

8）J.H.Apfel, Appl. opt. **16** (1977) 1880.

# 第２章　光学薄膜とレーザー損傷機構

## ２．１　はじめに

あらゆるレーザー装置は，多くの光学部品によって構成されている．一般に，これらの光学部品には，光学薄膜が施され，レーザーの高性能化に寄与している．即ち，この光学薄膜の性能によってレーザ装置の性能は大きく左右されると言える．しかし，レーザー光の高出力化に伴い，これらの光学部品はレーザーによる損傷を受けることになる．この損傷の為に，使用できるレーザー光のエネルギー密度は制限されてしまう．特に，光学薄膜のレーザー損傷耐力は，他の光学部品に比べて低く，大きな問題になっている．これは，光学薄膜が（１）異った光学材料の積層であること，（２）その製作過程に多くの欠陥や不純物が混入し易いことが大きな原因である．可能な限りこれらを抑制し，耐力を向上することが，レーザーの高出力化への重要な課題となっている．本章では，２．２節において光学薄膜についてその概要を述べる．２．３節において，現在までに得られているレーザーによる損傷機構についての知見をまとめ，高耐力化のための課題，解明すべき物理的要因を明らかにする．

## ２．２　光学薄膜

光学薄膜とは，異った物質間の境界における光の反射，透過の効果と干渉効果を利用し，光を打ち消す，または強調する様に作られる薄い膜のことである．光学薄膜は，ある材料にエネルギーを与え，そのエネルギーを持った材料粒子（原子，分子，クラスター）が光学基板上に堆積することによって製作される[1]．しかし，この薄膜形成の過程は，原子が基板に単に降り積るというような単純なものではない．もし，この様な過程だけなら，薄膜を構成する原子はランダムに配列することになり，薄膜の構造は非晶質になると考えられる．実際に非晶質ができることもあるが，多くの場合は多結晶構造を持つ薄膜が形成される．薄膜内部の原子の配列がランダムにならない理由は，飛来してきた粒子が基板面上で表面運動をすることによる．この運動状態は，材料粒子同士の相互作用，材料粒子と基

板の相互作用，基板の温度等の影響を受ける[2]．

薄膜を製作する方法（技術）は，真空蒸着法をはじめ，イオンビームやマグネトロンによるスパッタリング法，プラズマや紫外光を用いたＣＶＤ（Chemical Vapor Deposition ）法，ゾルゲル法やアブレーション法など多くある[3]．Ｂｅｎｎｅｔｔ等は，異った製膜法を用いてＴｉ$O_2$膜を製作し，その様々な特性を評価している[4]．一般に，光学薄膜は生産性や大口径化が可能であることから真空蒸着法が用いられている．本研究においても真空蒸着法によって製膜した薄膜について評価を行った．

光学部品に施される光学薄膜は多層膜構造であり，複数の薄膜を積層することによって構成される．その光学特性は，積層される薄膜の層数，屈折率，膜厚によって決定される．

一般に，異った２つの物質の境界における電界の振幅反射率ｒは，フレネルの反射の公式[5, 6]によって与えられる．

$$r=(n_1-n_0)/(n_1+n_0), \qquad (2.1)$$

ｎは屈折率，添字の０，１は異った２つの材料を示す．この結果，境界面の反射率Ｒは，

$$R=|r|^2=\left(\frac{n_1-n_0}{n_1+n_0}\right)\left(\frac{n_1-n_0}{n_1+n_0}\right)^*, \qquad (2.2)$$

で得られる．図２．１の様な入射角$\theta_0$の光を考えるならば，その光は偏光（ｐとｓ）に分けて考える必要がある．その場合，振幅反射率ｒは，

$$r=(\eta_1-\eta_0)/(\eta_1+\eta_0),$$

$$\text{p 偏光} \qquad \eta_0=n_0/\cos\theta_0, \quad \eta_1=n_1/\cos\theta_1$$

$$\text{s 偏光} \qquad \eta_0=n_0\cos\theta_0, \quad \eta_1=n_1\cos\theta_1 \qquad (2.3)$$

として考える．ここで，$\theta$はその材料内部の屈折角であり，スネルの公式，

$$n_0\sin\theta_0=n_1\sin\theta_1, \qquad (2.4)$$

の関係に従う．

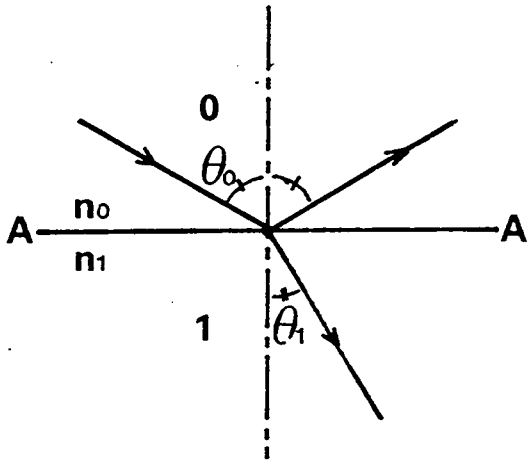



図２．１　斜入射光の異った物質間の境界おける反射と透過．ｎ０，ｎ１はそれぞれの物質の屈折率，θ０，θ１は入射角と出射角．

次に，この表面に薄膜が一層施された場合を考える．図２．２の様に屈折率ｎｓの基板上に屈折率ｎｆ，厚さｄｆの薄膜を施した場合の反射率Ｒ０は，薄膜内部における繰り返し反射を考慮して[7)]，

$$R_0 = \frac{R_A + R_B + 2\rho_A\rho_B\cos\gamma_1}{1 + R_A R_B + 2\rho_A\rho_B\cos\gamma_1}, \qquad (2.5)$$

で与えられ，ここで，

$$\gamma_1 = (2\pi/\lambda)\Delta_1 = 4\pi n_f d_f \cos\theta_1/\lambda,$$

$$\rho_A = (\eta_f - \eta_0)/(\eta_f + \eta_0) = \sqrt{R_A},$$

$$\rho_B = (\eta_s - \eta_f)/(\eta_s + \eta_f) = \sqrt{R_B}, \qquad (2.6)$$

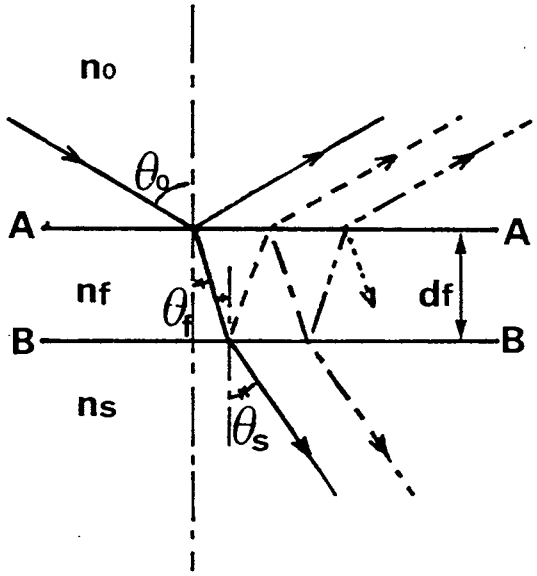



図２．２　基板上に異った物質の薄膜を施した場合の反射と透過．ｎは屈折率，添字の０，ｆ，ｓは入射媒質，薄膜，基板を示す．ｄｆは膜厚，θ０，θｆ，θｓは入射角，屈折角と出射角．

である．ある波長λに対して，光学膜厚（屈折率と物理的な厚さの積；ｎｄ）がλ／４である薄膜の場合を考えると，（２．５）式は[7]，

$$R_0 = \frac{(\rho_A - \rho_B)^2}{(1 - \rho_A \rho_B)^2}, \qquad (2.7)$$

と簡単になる．このため，ｎｄ＝λ／４の厚さは，光学薄膜における特徴的な厚さであり，しばしば薄膜の評価等において使用される．第３章で述べる薄膜の諸特性の評価もまた，このλ／４の光学膜厚について行ったものである．また，一般的な高反射膜は，このｎｄ＝λ／４の積層である．

多層光学薄膜においても，（２．５）式を使い，合成反射率を求めて行くことにより反射率特性を得ることが可能である．他にも光学特性を計算するいくつかの手法があるが，参考文献[8]に詳しく述べられている．

この様に，多層光学薄膜の光学特性は，その多層膜を構成する数種類の単層膜の屈折率や吸収とその膜厚に依存する．しかし，光学薄膜の屈折率や吸収は，その薄膜の製作時の条件によって大きく変化し，その変化の割合も材料によって異る[9]．また，一般に，光学薄膜の屈折率は同じ固体材料の屈折率より低い．それは，光学薄膜の構造が，ほとんどの場合に基板との境界面に垂直に成長する柱状粒からなる柱状構造となることに起因する．およそ柱状粒は直径数１０ｎｍの円柱形状を持ち，六角形状に並べられている．そしてこの柱状粒の粒界間に，膜の断面に沿った細い孔形状の隙間が存在する．薄膜の充填率ｐを，

$$p = \frac{\text{膜の実質部分の体積（柱状粒の体積）}}{\text{膜の全体積（柱状粒の隙間を含めた体積）}}, \qquad (2.8)$$

と定義すると，光学膜厚では通常０．７～１．０の範囲を取り，０．８～０．９５が最も多く，１になることは非常に少ない．膜の実質部分の屈折率$n_s$と隙間の屈折率$n_v$，そして充填率ｐによって，低屈折率膜の屈折率$n_f$を十分に正確に表すことができる．

$$n_f = pn_s + (1-p)n_v. \qquad (2.9)$$

この式は２．０以上の高屈折率膜に対してはあまり正確ではないが，正しい傾向を示すので広く使用されている[10]．

また，光学薄膜は，基板材料とは異った物質を表面に付着することによって形成される為に，基板と膜との密度や熱膨張係数の差による機械的な応力が生じる[11]．極端に薄い薄膜の場合では，発生する応力もわずかであり，薄膜の特性等には影響を及ぼさないが，一般に光学薄膜は数種類の異った材料の積層によって構成されるため，応力は増加すると考えられる．この応力が更に大きくなると，薄膜に亀裂や，薄膜を基板から剥すまでに至る．光学薄膜のこの内部応力を把握することは，高耐力化とともに長期的な安定化にとって重要である．

以上のことから，光学薄膜の諸特性，即ち単層膜の諸特性をそれぞれの製膜条件に対して十分に把握することは重要である．高出力レーザー用として使用される光学薄膜では，次節で述べる様にこの諸特性がレーザー耐力に影響を及ぼすことから，更に重要な要素である．

## 2．3　レーザー損傷機構

真空蒸着法では，電子ビームや抵抗加熱によって固体材料を溶かし，蒸発した材料粒子が基板上に堆積することによって薄膜が形成される．しかし，この溶融材料は，化学的，構造的（原子，分子，クラスター）に形を変え基板上に堆積するため，薄膜内には多くの欠陥があると考えられる[2)]．また，図2．3に示すように，実際に使用される光学薄膜は，異った屈折率材料の積層であり，各境界での反射，位相差を利用し光学特性を得る．この為，多数の境界，薄膜内における干渉など，一様媒質とは異る特性を持っている．この結果，光学薄膜は他の気体，液体材料はもとより，固体内部，表面よりも低いレーザー損傷閾値を示す．しかし，いくつかに点を除いては，これらの物質のレーザー損傷は，共通の損傷機構であると考えられる．本節では，特に光学薄膜にとらわれることなく，損傷機構について述べる．

レーザーによる損傷機構は，熱的なものと電子（電気）的なものに分けられる．前者は，全体的，局所的に限らず材料の持つ吸収によって加熱されることに起因する．後者はレーザー光の持つ強い電磁波による絶縁破壊として取り扱われる．

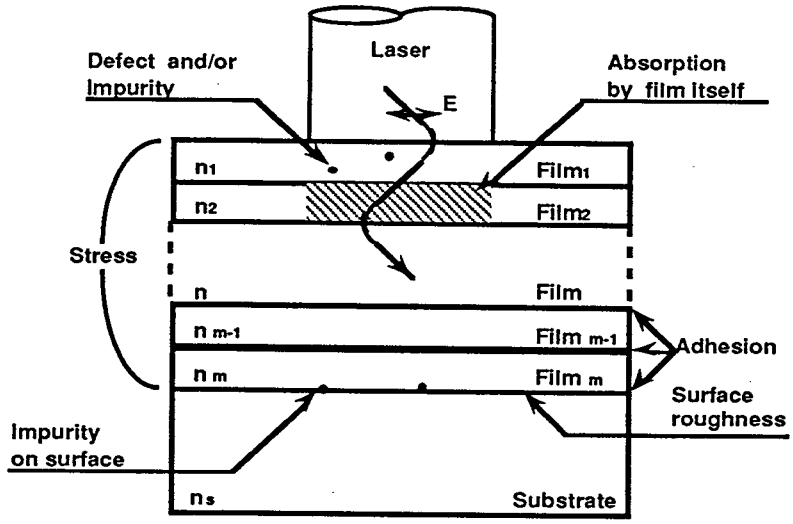



図2．3　光学薄膜の構成とレーザー損傷の原因．

（1）吸収による損傷

材料はそれ自身一様に吸収を持つばかりでなく，内部や表面に局所的な不純物や欠陥を持つ．そこにレーザー光が照射されると，レーザー光のエネルギーは吸収され，急激な加熱が起こり，材料の溶融，熱応力による破壊へ発展すると考えられている．Ｈｏｐｐｅｒ等[12]は，材料の持つ融点よりも低い温度での熱応力により破壊が起こることを指摘した．彼らは，ガラス内部に混入した白金の吸収による温度上昇とガラスの機械的強度との関係を調べることによりこの結論を得た．一方，Ｌａｎｇｅ等[13]は加熱による温度上昇の結果，固体内部の自由電子の増加やバンドギャップの減少が生じ，破壊につながることを理論的に示した．加熱の原因は，材料自身よりも内部に含まれた不純物や欠陥によるものが一般とされている．これは，多くの光学部品の損傷が局所的であり，確率的[14]であることから理解できる．そのため，局所的な不純物や欠陥による損傷は，本来絶対的であるはずの損傷閾値に影響する．レーザーの照射スポットサイズが大きくなるに従い，図２．４に示すように，損傷閾値が低下する様なことが起こる[15，16]．局所的な不純物による損

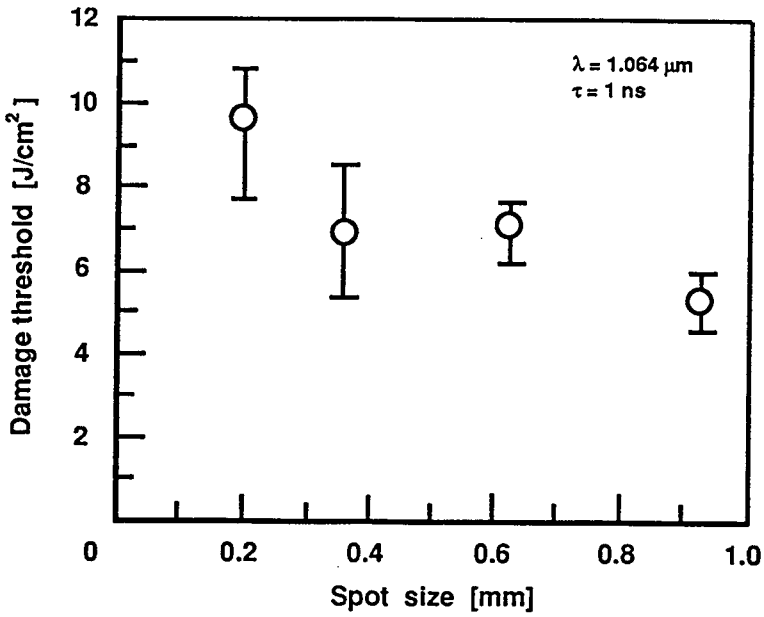



図２．４　レーザー照射スポットサイズとＳｉＯ₂膜の損傷閾値との関係[16]．

傷機構については，理論的にも研究が進められている．Ｗａｌｋｅｒ等は，後に述べる電子雪崩機構，多光子吸収機構，そして不純物による損傷閾値について評価し，実験値[17]との比較を行った[18]．彼らは，薄膜の厚さ，レーザーの波長やパルス幅をパラメータとして，損傷閾値が３つの損傷機構の内どれによって決定されるかを定性的に述べている．この損傷機構とレーザー条件との関係を表２．１に示す．Ｇｏｌｄｅｎｂｅｒｇ等は，固体材料中の球状の吸収体からの熱伝達を仮定した計算結果と実験値とを比較し，損傷閾値を，

$$E_T \approx \frac{16T_c}{\pi}(\rho C K t_p)^{1/2}, \qquad (2.10)$$

で与えている[19]．ここで，$E_T$はレーザー損傷閾値，Ｔｃは材料の臨界温度（融点等）．$\rho$，Ｃ，Ｋはそれぞれ材料の密度，比熱，熱伝導率であり，ｔｐはレーザーのパルス幅である．Ｇｕｅｎｔｈｅｒ等[20]は，この損傷閾値の結果と薄膜の熱伝導率が固体材料の熱伝導率よりも低いことより，薄膜内での温度分布や基板の影響を含めて考え，薄膜のレーザー耐力の低くなっている原因を述べている．Ｌａｎｇｅ等[21]は更に薄膜内の吸収体が円柱構造である場合について，薄膜内部の温度とレーザーのパルス幅との関係について調

表２．１　損傷モデルとレーザーの波長λ，パルス幅ｔｐとの関係．
$E_T$はレーザー損傷閾値[18]．

| Parameter / Model | パルス幅 tp | 波長 λ (短波長になると) |
|---|---|---|
| 電子雪崩 | $\frac{tp}{\ln(tp)}$ | $E_T$ 一定 or $E_T$ 向上 |
| 多光子吸収 | $tp^{.88}$ at 1.06μm<br>$tp^{0.5}$ at 0.26μm | $E_T$ 向上 |
| 不純物吸収 | $tp^{0.5}$ | $E_T$ 向上 |

べている．吸収体が円柱構造の場合では，基板の熱伝導率もレーザー損傷に関与することになる．

局所的な吸収以外に薄膜全体にわたる吸収も考慮する必要がある．Ａｋｈｔａｒ等は薄膜自身と不純物の両方の吸収を考慮した計算値と実験値との比較を行い[22]，その結果，レーザー損傷閾値を材料の物性値によって，

$$E_T \propto M_p * K^{0.04}/\alpha^{0.1}, \qquad (2.11)$$

の関係になることを導いている．ここで，$E_T$はレーザー損傷閾値．Ｍｐ，Ｋ，$\alpha$はそれぞれ材料の融点，熱伝導率，吸収係数である．この関係は，いくつかの材料を除いて定性的に良い一致を示している．

上述の多くの理論は，光学薄膜のレーザーによる損傷を良く説明し，実験値とも比較的良く一致する．以上のことから，光学薄膜の損傷機構の中で吸収は大きな要素であり，更に，不純物や欠陥による局所的な吸収が支配的であることが判る．

（２）電子雪崩機構による損傷

電子雪崩機構は，はじめレーザー光が気体中を伝播するときの気体の電離から理論立てられた．レーザー光が入射した時，原子，分子近傍の電子が光子を吸収して加速されることによって起こり，材料の絶縁破壊につながる．Ｂａｓｓ等[14]は，いくつかの固体材料の内部損傷を確率分布として求め，その分布の傾向が直流放電によるイオン化の傾向と同じであることから，誘電体内部の電子がレーザー光の電場の方向の反転によってイオン化エネルギーまで加速される理論を示している．最終的に，損傷の確率ｐ(Ｅ)は，

$$p(E) = N(\tau_{laser}/\tau_{coll}) f^M \exp(-\varepsilon_i/e\bar{E}l) \qquad (2.10)$$

であることを導いた．ここで，$\tau_{laser}$；レーザーの周波数，$\tau_{coll}$；電子の衝突周波数，Ｎ；初期自由電子の数，$\varepsilon_i$；イオン化エネルギー，ｅ；電子エネルギー，ｌ；電子の平均自由行程，Ｅ；入射レーザーの電界，Ｍ；電界の半周期の数，ｆ；電子の衝突の割合（等方性の散乱では０．１または０．２）である．また，実験的に固体材料の絶縁破壊閾値と波長１０．６$\mu$mと１．０６$\mu$mのレーザー損傷閾値とを比較している[23]．この結果，長波長である１０．６$\mu$mでは比較的良い一致を示したが，１．０６$\mu$mでは約１．５倍低い閾値で損傷することも示している．一方，Ｖａｉｄｙａｎａｔｈａｎ等[24]

は，電子雪崩だけでは損傷機構は説明できないとし，後で述べる多光子吸収理論を結び付け，ＮａＣｌ結晶の内部損傷について実験値[25]との良い一致を示している．また，前述したＷａｌｋｅｒ等の理論的な解析では，実験値[17]を電子雪崩効果では説明できないことを示している[18]．これらのことは，電子雪崩効果は独立で存在するのではなく，不純物吸収，多光子吸収によって引き起こされることを示している．実験的な電子雪崩の検証は，西岡らによってなされ，彼らは薄膜表面に電極を付け，その電極の間にレーザーを入射したときの放電電流を追いかけることによって，電子の増加を確認し，その損傷閾値は励起された電子の寿命も重要であることを示している[26]．興味ある結果は，励起電子の時間的な振舞いを観測し，材料による違いにも考察している点にある．

（３）多光子吸収による損傷

一般に，光吸収現象では，光子のエネルギー$h\nu$（ｈ：プランク定数；＝６．６２６×１０$^{-34}$Ｊｓ，$\nu$：光の周波数）を得て，高い励起状態に移るが，２光子吸収では$\nu_1$，$\nu_2$の２つの光を同時に吸収して$h(\nu_1+\nu_2)$だけエネルギーの高い状態に遷移する現象である．その確率は２つの光の強度の積に比例する．この同時に吸収する光子の数が増えた状態が多光子吸収であり，原子や分子のイオン化につながる[27]．入射光の光子エネルギーが固体材料のバンドギャップ（Ｅｇ）の約３倍になると，多光子吸収が損傷過程の重要な要素であり，レーザーの光子エネルギーが～Ｅｇ／３になるとレーザー耐力が低下することをＢｌｏｅｍｂｅｒｇｅｎ[28]は示した．また，Ｂｒａｕｌｉｃｈ等[29]によって，短波長，短パルスになるにつれ，多光子吸収の効果が支配的になることが報告されている．これは，光の持つ光子エネルギーの増加，そして励起された電子の寿命とレーザー光の照射時間との関係によって決定される．実験的には，レーザーのエネルギーと光音響信号との関係を測定することにより，１光子，２光子もしくは多光子の吸収が確認されている．[26,30]これらの結果，この多光子吸収の損傷機構は，ｎｓ以下の短いパルス，または可視領域以下の短い波長において顕著であり，損傷原因の第一段階であると考えられる．

（４）基板表面が影響する損傷

光学薄膜は，光学基板の上に材料粒子を積層することによって製作されることは既に述べた．基板の表面の状態は，薄膜に影響し，その損傷を誘起する．そのため高出力レーザー用に使用される光学部品の表面は，一般の光学部品の表面より小さな表面粗さを持つことが要求される．表面粗さの基板表面の損傷閾値への影響は，その表面の形状（スクラッチ，溝，球状の穴）により異なるが，損傷閾値は２～５倍もしくは材料の誘電率の２乗の関数で低下する．これは表面粗さが局所的な電界の集中を呼び，閾値を下げるものであることがＢｌｏｅｍｂｅｒｇｅｎによって報告されている[31]．彼はまた，その粗さには不純物の関与もあることを述べている．Ｎｏｓｅ等[32]は基板の表面粗さが反射防止膜の損傷閾値に及ぼす影響を調べ，表面粗さに反比例して損傷閾値が低下することを述べている．図２．５に反射防止膜における石英とＢＫ－７基板の表面粗さに対するレーザー耐力（波長１．０５３μm，パルス幅１ｎｓ）を示す[33]．横軸の表面粗さは非接触表面粗さ計を用いて，表面粗さを空間的に自乗平均した値（ｒｍｓ値）に対し，レーザー耐力は反比例

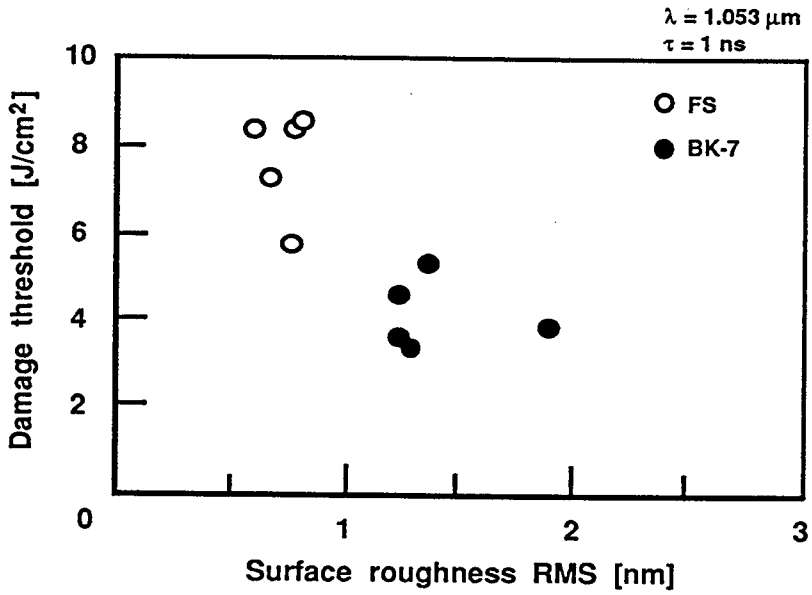



図２．５　石英，ＢＫ－７基板の表面粗さに対する
反射防止膜のレーザー損傷閾値[33]．

して減少する．また，短波長域においては，高反射膜の損傷閾値に対しても表面粗さの影響があることが報告されている[34]．この様に小さい表面粗さに研磨された表面は洗浄されるが，多くの光学研磨は研磨剤を使用して行うため，研磨剤は表面層に潜り込む．しかも，これを完全に取り除くことは困難である．その為，更に表面をエッチングする技術が開発されている[35-37]．Ｇｉｕｌｉａｎｏ[35]は，$Ar^+$イオンビームによってサファイア基板をエッチングすることにより，表面の損傷閾値が５０％以上向上することを述べている．また，エッチングの深さを変えた実験の結果，約２．５μｍ以上で耐力を向上する効果が得られることも示している．吉田ら[34]は紫外線や化学処理によって表面の残留研磨剤を取り除き，その表面に反射防止膜を施した場合のレーザー耐力が１．５倍以上向上することを述べている．これらの結果は，光学薄膜の高耐力化に対して基板表面も重要な要素であることを示唆している．薄膜の損傷機構について検討する場合には，この基板の影響を極力抑えることが必要である．

（５）内部定在波電界に起因する損傷

光学薄膜は異った屈折率材料間の境界の反射と光の干渉効果によって光学特性を得る．この干渉効果により薄膜内部には定在波電界が発生し，特に，高反射膜では入射光の電界強度に比べ約４倍の定在波電界が発生する．光吸収は，この電界強度に比例して増加することから高出力レーザーにおいては重要な問題である．その為，高反射膜において，吸収係数の大きい材料内に強い定在波電界が存在しないことが望まれる．特に高い定在波電界を有するのが高反射膜の表面数層であることから，表面の数層の膜厚を基本となるλ／４の光学膜厚よりずらし，低吸収材料内に定在波電界が集中するような設計が示された（NQW; non-quarter-wave thickness ）[38, 39]．このＮＱＷの設計により，高反射膜のレーザー耐力は約４０％向上したと報告されている[40]．この議論は，実験的，理論的に多くの検証がなされている．その結果，反射光を増加する光学薄膜において，極めて有効であるが，その効果が吸収層にあるのか，薄膜の境界にあるのか，また吸収が原因か，非線形現象であるか等については不明確である．この定在波電界については，第３章において詳しく述べる．

（6）内部応力と付着力に起因する損傷

光学薄膜の長期的な安定性や機械的な強度にとって，薄膜の内部応力や付着力は重要な要素である．しかし，レーザー損傷との関係については，未だ明確にはされていない．大谷ら[41]は，$SiO_2$と$MgF_2$との混合膜を作り，その混合比を変えることにより異った内部応力を持つ高反射膜を製作し，評価を行った．混合単層膜では，内部応力の変化に対しレーザー損傷閾値は変化しなかった．しかし，この混合膜と$ZrO_2$膜で製作された高反射膜の場合，$1\times10^4$kgf／cm$^2$の引張り応力を示した時に損傷閾値は約半分まで低下している．また，Austin等[42]も，同様に混合膜による内部応力とレーザー損傷閾値との関係を示しているが，彼らの結果では単層膜の場合でも内部応力に対する損傷閾値は明らかに変化があり，圧縮，引張り応力に関わらず応力の増加に従い損傷閾値は低下している．上述の２つの報告の違いは，混合膜では内部応力以外に吸収等も変化するため，レーザー損傷閾値の変化が応力の変化のみに依存しているのではないことを意味している．

付着力とレーザー耐力との関係については，更に不明確である．これは光学薄膜の付着力の定量測定が困難であることに起因する．反射防止膜において基板との間に中間層（アンダーコート）を施すことによってレーザー損傷閾値が向上することは知られている[43]．図２．６に反射防止膜の層数と損傷閾値の関係を示す[33]．図の横軸は反射防止膜の層数であり，２層の反射防止膜以外は全て$SiO_2$膜のアンダーコート（$nd=\lambda/2$，$\lambda=1.053\mu m$）が施されている．反射防止膜の材料は全て同じ［$SiO_2/ZrO_2$］を用いた．この図からも明らかなように，反射防止膜では，層数の少ないほどレーザー耐力は高い値を示した．これは層数が少ないほど膜内に混入する不純物の量が減少するためである．しかし，アンダーコートの無い２層の反射防止膜の場合では，３層，５層の場合よりも低いレーザー耐力を示した．反射防止膜では，強い内部応力や内部定在波電界は存在しないので，この付着力による効果が有力視されている．この様に，内部応力とレーザー耐力，付着力とレーザー耐力の関係については，予想はされてはいるが検証が不十分である．これは，これらの関係以外の多くの損傷の要因と切り離すことが困難であることを示している．

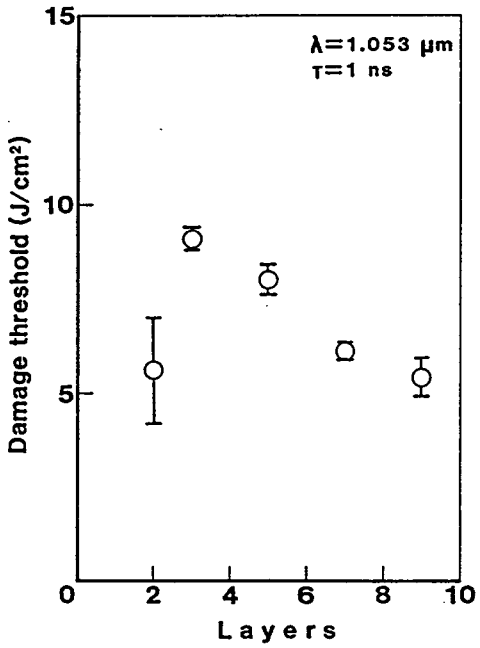



図2．6　反射防止膜［ZrO2／SiO2］における層数とレーザー耐力の関係．2層コート以外はアンダーコートが施されている[33]．

## 2．4　まとめ

光学薄膜とそのレーザー損傷について，今までに得られている知見をまとめた．

要求される光学特性を得るためには，光学薄膜の屈折率，吸収等を十分に把握することが必要であることを示した．更に，高出力レーザー用の光学薄膜では，レーザーによる損傷に対しても留意する必要があることを指摘した．光学薄膜のレーザーによる損傷機構については，実験的，理論的に研究が進められているが，未だ完全に解明されていない．これは，多くの損傷機構がそれぞれ独自に損傷を引き起こすのではなく，複雑に重なり合っているためであることを指摘した．それぞれの損傷機構の特徴をまとめると以下の様になる．

（1）不純物や欠陥による局所的な吸収は，薄膜のレーザー損傷の支配的な機構である．

（2）電子雪崩機構は，最終的に損傷を導く原因ではあるが，二次的機構である．

（3）多光子吸収は，短波長，単パルスになると支配的な機構となる．
（4）基板表面の影響は，透過型の光学特性を持つ薄膜では重要な要素である．
（5）内部定在波電界は，反射型の光学特性を持つ薄膜では重要な要素である．
（6）内部応力や付着力は，損傷に関与すると考えられるが，未だ確認が不十分である．

上述の損傷機構を十分に留意した上で，多層光学薄膜を構成する個々の単層膜について，諸特性とレーザー耐力を評価し，多層膜の高耐力化に繋げることが重要である．

参考文献（第２章）


１）Macleod（小倉繁太郎，中島右智，矢部孝，吉田国雄　訳），’光学薄膜’（1989, 日刊工業新聞社）427.

２）金原粲，藤原英夫，’薄膜’（1979, 裳華房）39.

３）’光・薄膜技術マニュアル’（オプトロニクス社）．

４）J.M.Bennett, E.Pelletier, G.Albrand, A.P.Borgogno, B.Lazarides, C.K.Carniglia, R.A.Schmell, T.H.Allen, T.T.Hart, K.H.Guenther and A.Saxer, Appl. Opt. **28** (1989) 3303.

５）藤原史郎編，’光学薄膜’（1985, 共立出版）8.

６）Macleod（小倉繁太郎，中島右智，矢部孝，吉田国雄　訳），’光学薄膜’（1989, 日刊工業新聞社）20.

７）藤原史郎編，’光学薄膜’（1985, 共立出版）18

８）Macleod（小倉繁太郎，中島右智，矢部孝，吉田国雄　訳），’光学薄膜’（1989, 日刊工業新聞社）38.

９）Macleod（小倉繁太郎，中島右智，矢部孝，吉田国雄　訳），’光学薄膜’（1989, 日刊工業新聞社）464.

１０）Macleod（小倉繁太郎，中島右智，矢部孝，吉田国雄　訳），’光学薄膜’（1989, 日刊工業新聞社）475.

１１）金原粲，藤原英夫，’薄膜’（1979, 裳華房）127.

１２）R.W.Hopper and D.R.Uhlman, J.Appl.Phys. **41** (1970) 4023.
１３）M.R.Lange, J.K.McIver and A.H.Guenther, NBS Spec. Publ. **752** (1986) 611.
１４）M.Bass and H.H.Barrett, IEEE J. Quantum Electron. **QE-8** (1972) 46.
１５）J.O.Porteus, J.B.Franck, S.C.Seitel and S.D.Allen, Opt. Engineering **25** (1986) 1171.
１６）本越伸二，川口誠二，吉田英次，吉田国雄，山中龍彦，中井貞雄，
’第５３回応用物理学会学術講演会講演予稿集’ 895.
１７）T.W.Walker, A.H.Guenther and P.E.Nielsen, IEEE J. Quantum Electron. **QE-17** (1981) 2041.
１８）T.W.Walker, A.H.Guenther and P.E.Nielsen, IEEE J. Quantum Electron. **QE-17** (1981) 2053.
１９）H.Goldenberg and M.A.Tranter, Br. J. Appl. Phys. **3** (1952) 296.
２０）A.H.Guenther and J.K.McIver, Thin Solid Films **163** (1988) 203.
２１）M.R.Lange, J.H.McIver and A.H.Guenther, Thin Solid Films **118** (1984) 49.
２２）S.M.J.Akhtar, D.Ristau and J.Ebert, NBS Spec. Publ. **752** (1986) 345.
２３）D.W.Fradin, E.Yablonovitch and M.Bass, Appl. Opt. **12** (1973) 700.
２４）A.Vaidyanathan, T.W.Walker and A.H.Guenther, IEEE J. Quantum Electron. **QE-16** (1980) 89.
２５）A.A.Manenkov, NBS Spec. Publ. **509** (1977) 455.
２６）西岡一，河角孝行，植田憲一，宅間宏，　レーザー研究　**20** (1992) 344.
２７）レーザー学会編，’レーザーハンドブック’（1982, オーム社）168.
２８）N.Bloembergen, IEEE J. Quantum Electron. **QE-10** (1974) 375.
２９）N.Braunlich and A.Schmid, Appl. Phys. Lett. **26** (1975) 150.
３０）植田憲一，萩原真一，北谷文人，宅間宏，　レーザー研究 **15** (1987) 22.
３１）N.Bloembergen, Appl. Opt. **12** (1973) 661.
３２）Y.Nose, Y.Kato, K.Yoshida and C.Yamanaka, J. J. Appl. Phys. 26 (1987) 1256.
３３）本越伸二，川口誠二，吉田英二，吉田国雄，中井貞雄，電気学会 電子・情報・
システム部門第１回全国大会予稿集　（1991）.
３４）吉田国雄，大谷実，　レーザー研究　**16** (1988) 3.
３５）C.R.Giuliano, Appl. Phys. Lett. **21** (1972) 39.

３６）P.A.Temple, W.H.Lowdermilk and D.Milam, Appl. Opt. **21** (1982) 3249.

３７）S.D.Wilson, D.W.Reicher, C.F.Kranenberg, J.R.McNeil, P.L.White, P.M.Martin and D.E.McCready, SPIE **1441** (1990) 82.

３８）J.H.Apfel, J.S.Matteucci, B.E.Newnam and D.H.Gill, NBS Spec. Publ. **462** (1976) 301.

３９）J.H.Apfel, Appl. Opt. **16** (1977) 1880.

４０）B.E.Newnam and D.H.Gill, J. Opt. Soc. Am. **66** (1976) 166.

４１）大谷実，吉田国雄，　応用物理　**59** (1990) 953.

４２）R.R.Austin, R.Michaud, A.H.Guenther and J.Putman, Appl. Opt. **12** (1973) 665.

４３）H.W.Lowdermilk and D.Milam, IEEE J. Quantum Electron. **QE-17** (1981) 1888.

# 第３章　製膜条件と膜特性

## ３．１　はじめに

高出力レーザー装置に使用される光学薄膜は，光学特性（透過率，反射率等）がその要求に適合しているとともに，十分なレーザー耐力を持っている必要がある．そのため，一般に使用される光学薄膜よりも吸収が少ないとともに，熱的，機械的性質が優れている必要がある．第２章で述べたように，レーザー装置に使用される光学薄膜は，低屈折率材料と高屈折率材料の薄膜との交互多層膜で構成され，その構成する個々の単層膜の特性が多層膜に影響を及ぼす．しかし，光学薄膜の特性はその薄膜製作時の様々な条件によって大きく変化することから，製膜条件と薄膜の諸特性との関係を十分に把握することは，高耐力光学薄膜を製作する上で重要である．３．２節では本研究に使用した真空蒸着装置とその蒸着条件を述べ，３．３節では製作された光学薄膜の諸特性（屈折率，吸収，レーザー耐力，内部応力）の評価方法を述べる．３．４節では，可視から近赤外領域において広く一般に使用されている$SiO_2$，$TiO_2$，$ZrO_2$の３種類の単層膜の評価結果を示す．３．５節ではその薄膜の組成分析の結果についてまとめる．

## ３．２　真空蒸着法と製膜条件

図３．１に真空蒸着装置の概略図を示す．この真空蒸着装置は，真空系と製膜系とに分けられる．真空系はロータリーポンプと油拡散ポンプで構成され，到達真空度は$\sim 10^{-6}$ Ｔｏｒｒで，要する排気時間は３時間である．真空度$5\times 10^{-6}$ Ｔｏｒｒ以下の真空中で，全ての製膜は行われた．製膜系は加熱源と膜厚モニターからなり，加熱源としては高融点材料用に電子ビーム，低融点材料用に抵抗加熱装置が備わっている．これら加熱源によって溶かされ，蒸発した材料粒子（原子，分子，クラスター）は上部に設置された基板へ付着する．この基板は，その上のヒーターで加熱されるとともに，膜厚を均一にするため遊星回転している．基板に付着した膜厚を常時確認するために，光学式膜厚モニターと水晶振動子膜厚モニターが設置されている．前者は白色光を膜厚モニター用の基板に照射し，

その反射光を分光器を通して測定することによって付着した薄膜の光学膜厚ｎｄを測定する．後者は水晶固有振動周波数に対して蒸着粒子が付着すると，その質量が変化する為に周波数の変化が生じ，蒸着粒子の密度が判っているならば，この変化量からその瞬間の製膜速度と実膜厚ｄが測定できる．本研究では，前者によって光学膜厚の制御を，後者により製膜速度の制御を行った．

この真空蒸着装置で制御できる製膜条件は，蒸着物質，酸素分圧（酸化物の場合），製膜速度，基板温度である．これらの制御は以下のように行った．

（１）酸素分圧；自動ガス圧調節器を用い，製膜開始前に設定した酸素分圧になるように自動制御電磁バルブで制御する．製膜開始の瞬間，分圧は最大約２０％の振らつきを示すが，その後は±５％以内であった．

（２）製膜速度；水晶振動子が測定する製膜速度が，一定値になるように電子ビーム，抵抗加熱器の電流を制御した．製膜中の速度の振らつきは±０．５Å／ｓ以内に抑える様に努めた．

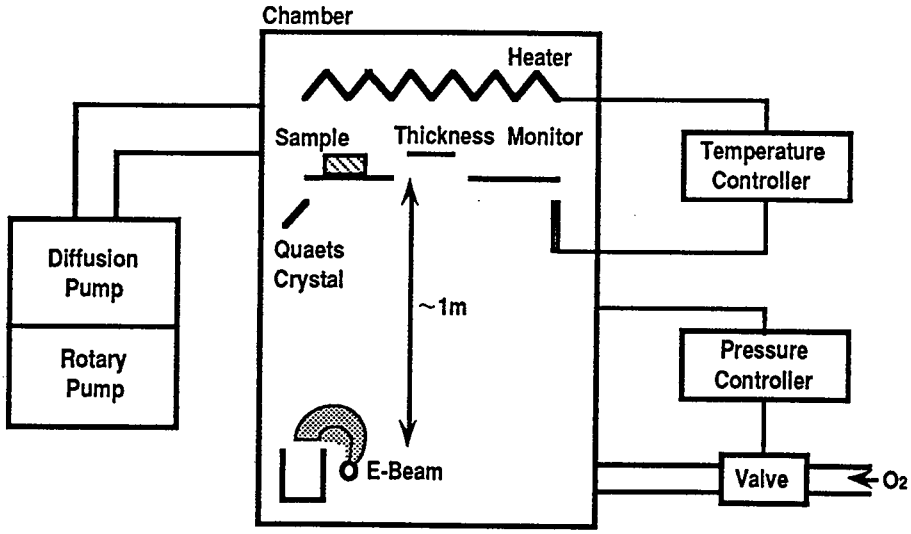



図３．１　真空蒸着装置概略図

（3）基板温度；遊星回転している基板の輻射熱を熱電対で測定し，基板上部のヒーターの電流を自動制御する．温度の変化分は約±１％であった．

上述の製膜条件，制御性能の下で，光学膜厚ｎｄ＝λ／４（λ＝１０５３ｎｍ）の単層膜を製膜した．λ／４の光学膜厚は，第２章で述べたように，様々な光学薄膜の基本となる膜厚である．基板には石英基板とＢＫ－７基板を用い，それぞれの表面粗さは６Åｒｍｓと８Åｒｍｓであった．これらの基板はアルコールとエーテルの混合液を使用して手拭き洗浄を行った後，超音波洗浄，ペーパー洗浄を行った．

## ３．３　膜特性評価方法

### ３．３．１　屈折率測定

屈折率は，分光光度計によって測定した反射率（透過率）より以下の過程で求めた．製膜される基板の屈折率が既知の値であり，ある波長λにおいて薄膜及び基板に吸収がない場合を考える．基板より高い屈折率を持つ薄膜をその波長λの１／４の光学膜厚（ｎｄ＝λ／４）だけ付けたとき，分光反射率特性は波長λで最大反射率を示し，波長λ／２において基板だけの場合の反射率に一致する．図３．２は，石英基板（ｎ＝１．４６）上に波長１．０５３μｍの１／４の光学膜厚（ｎｄ＝２６３ｎｍ）の単層膜を施した場合の分光反射率特性の計算結果である．薄膜の屈折率の違いに関わらず，波長１．０５３μｍで反射率が最大値を示し，λ／２である５２６ｎｍで基板の反射率と同じになる．この波長λ（＝１．０５３μｍ）における反射率Ｒは基板と光学薄膜の屈折率によって決まる[1]．求める光学薄膜の屈折率ｎｆは，

$$n_f = \left( \frac{n_0 n_s \sqrt{1+R}}{1-R} \right)^{1/2} , \qquad (3.1)$$

で与えられる．ここで，$n_0$，$n_s$はそれぞれ入射媒質と基板の屈折率である．しかし，この測定方法では，吸収の多い光学薄膜の場合，正確な反射率が得られないために求められる屈折率の信頼性が低下する．波長１．０５３μmで影響する吸収は，可視域の方が多く，λ／２である波長５２６ｎｍの反射率にも影響を及ぼすため，基板だけの反射率と一致しない．この波長λ／２の位置の反射率を確認することにより屈折率の信頼性を得ることができる．

上述の議論は，基板より高い屈折率の場合であるが，低屈折率の場合も同じ考え方が可能であり，（３．１）式も成り立つ．ただ，波長λにおいては反射率は基板の反射率より低くなり，最低の反射率（最高の透過率）を得る（図３．２のｎ＝１．３８）．

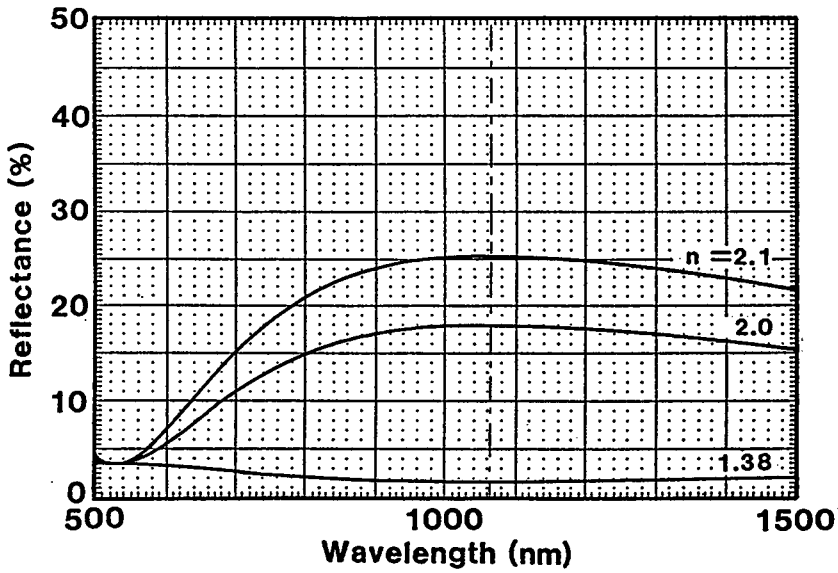



図３．２　屈折率１．４６を持つ基板上に単層膜（ｎｄ＝２６３ｎｍ）を施した場合の分光反射率特性．

### ３．３．２　吸収測定

一般に，レーザー用の光学薄膜は微小吸収である（減衰用に使用される光学薄膜を除く）．そのため分光光度計やレーザー光のエネルギーの減少によって測定することは困難である．微小吸収の測定方法はレーザーカロリメータ法[2]や光音響法[3,4]が提案されている．本研究では，光音響法による微小吸収測定を行った．光音響法とは，物質が光エネルギーを吸収したとき，そのエネルギーは熱に変換され，物質は格子振動をする．この微小振動を音響波としてピエゾ素子によって測定する方法である．故に，音響波は測定試料の吸収量と入射するレーザー光のエネルギーに依存する．即ち，音響信号は入射レーザー光のエネルギーに正比例して増加する（多光子吸収が存在する短波長領域では，１光子と２光子では傾きが異なる[5]）．この傾きの差が吸収係数の差として表すことができる．ピエゾ素子は，外部からのわずかな電気または機械ノイズも検出するため，検出系は全てアルミ薄によってシールドし，除振台の上に設置した．また，薄膜内や基板表面からの散乱光が素子に当ることによっても誤差の要因となる．そのため，同じ厚さ，表面粗さの基板を使用するとともに，レーザー照射の位置とピエゾ素子との距離，そして出力信号の読み取り時間位置を固定することによって測定誤差を小さく抑えた．吸収係数の絶対値は，この測定では測定されなかった為，相対比として結果を表す．

### ３．３．３　レーザー損傷耐力測定

レーザー損傷耐力の測定は，波長１．０５３μmのガラスレーザー装置を使用して行った．測定配置図を図３．３に示す．シングルモードＱスイッチＮｄ：ＹＬＦレーザー発振器から出力されたパルス幅３０ｎｓのレーザーパルスは，２台のＮｄ：ガラスレーザー増幅器により増幅された後，焦点距離５００ｍｍのレンズによって試料表面に集光される．試料表面上のレーザースポットサイズは，ＣＣＤリニアアレイ素子とピンホールをスキャンすることにより測定され，ピーク強度の１／$e^2$で直径３００μmであった．図３．３の右下にＣＣＤリニアアレイ素子によって測定された試料表面の位置での照射レーザーの一次元の空間強度分布とスポットサイズを示す．図の様に強度分布は，およそガウス分布で

ある．増幅器の励起電圧を変えると増幅器内部の熱レンズ効果により，レーザー光の発散角が変化し，試料表面上のスポットサイズが変化する．この影響を除去するために試料に照射されるレーザーエネルギーは，λ／２波長板と偏光子を組み合せることにより調整した．照射レーザーエネルギーとパルス時間波形は，カロリーメータによって較正されたバイプラナー光電管により常時観察される．

レーザー損傷は，この装置によって試料上にレーザー光を照射したときに発生するプラズマと，照射前後の表面の変化を顕微鏡により観察することによって判定した．照射位置は試料の損傷の有無に関わらず１ｍｍ以上移動し，レーザー照射を繰り返した（1-on-1）．この結果，損傷の起こった最小レーザーエネルギー密度（フルエンス）を最終的な損傷閾値と定義した．これらの評価の誤差は，照射エネルギー，スポットサイズ等を考慮すると，±１０％以内と見積もられる．

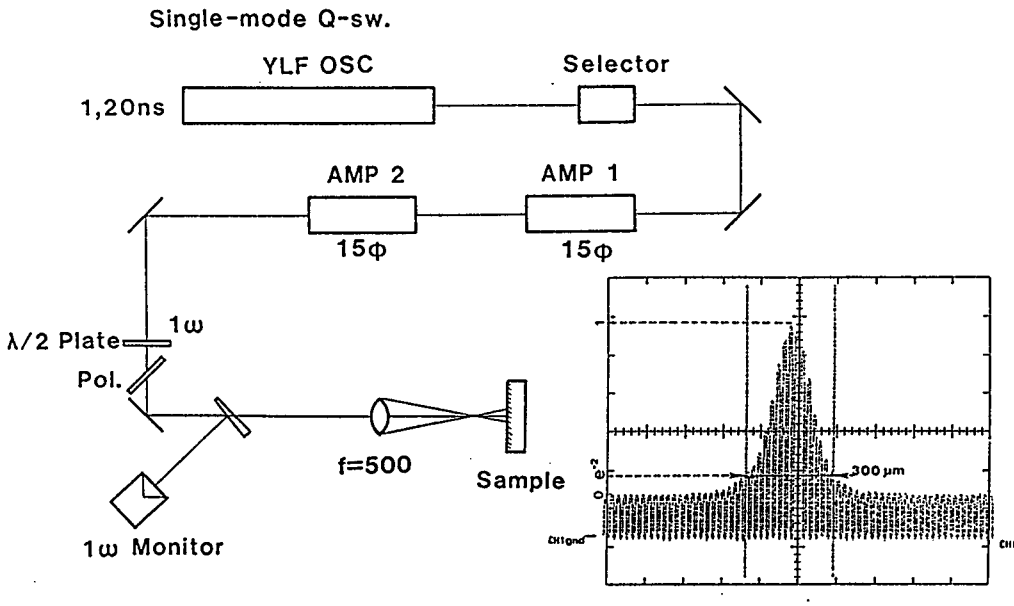



図３．３　レーザー損傷耐力測定配置図と試料表面位置での照射スポットサイズ．

### 3．3．4　内部応力測定

薄膜の内部応力に関する研究は，光学薄膜以外の分野でも重要であるため，その測定方法も比較的確立されている．本研究においては，光学干渉法[6, 7]によって測定を行った．これは薄膜を施す前後の反射干渉波面を測定し，その変化の量から内部応力を求めるものである．波長６３３ｎｍのＨｅ－Ｎｅレーザーを干渉波面の測定に使用した場合，製膜前後に測定された円形基板の干渉縞の本数の変化量をΔλとすると，薄膜の内部応力による基板の反りδは，

$$\delta = 6.33\times10^{-5}\cdot\Delta\lambda/2, \qquad [\mathrm{cm}] \qquad (3.2)$$

で与えられる．この反りδから基板の曲率半径Ｒが求められる．

$$R^2 = (R-\delta)^2 + L^2,$$

$$\therefore R = \frac{L^2+\delta^2}{2\delta} \cong \frac{L^2}{2\delta}, \qquad [\mathrm{cm}] \qquad (3.3)$$

$$(\because L^2 >> \delta^2).$$

ここで，Ｌは測定された干渉波面の有効半径である．これより内部応力Ｓは，

$$S = \frac{E_s \times t_s^{\,2}}{6(1-\upsilon)\times d\times R}, \qquad [\mathrm{kgf/cm^2}] \qquad (3.4)$$

によって求められる[6]．ここで，Ｅｓ，ｔｓ，νは，それぞれ基板のヤング率，厚さ，そしてポアソン比である．ｄは堆積した膜の実膜厚である．

本研究では，厚さ０．５ｍｍ，直径３０ｍｍの合成石英基板（ν＝０．１７０，Ｅｓ＝７４１×１０$^3$ｋｇｆ／ｃｍ$^2$）を用いた．実膜厚ｄは光学膜厚ｎｄ＝２６５ｎｍに対し，その製膜条件時の屈折率で割ったものである．この測定による一番の誤差要因は，干渉縞の本数の読み取り誤差で，±０．０５本程度である．この読み取り誤差から求められる内部応力の誤差は，約±５０ｋｇｆ／ｃｍ$^2$と見積もられる．微小な応力の領域ではこの誤差内に埋もれることになるが，製膜条件に対する応力の変化の傾向を観察する上では，影響は無いものと考えられる．また，この測定誤差によって内部応力の方向（圧縮，引張り）が変わることはない．

## ３．４　単層膜特性

前節で述べた評価方法に従い，$SiO_2$，$TiO_2$，$ZrO_2$の３種類の酸化物薄膜に対して測定された結果を示す．これらの酸化物薄膜は，可視域から近赤外域まで透過帯域があり，多くの光学薄膜の中で広く一般に用いられている[8]．異なった原材料に対する薄膜の特性は，$TiO_2$膜についてのみ，酸化度の低い原材料を用いてその影響を調べた．他の２つの薄膜については，$SiO_2$，$ZrO_2$の固体材料を使用した．また，製膜条件により薄膜の酸化度は異るため，完全に同じ組成の酸化膜ではない．しかし，便宜上$SiO_2$膜，$TiO_2$膜，$ZrO_2$膜として結果を述べる．

### ３．４．１　基板温度効果

基板温度に対する$TiO_2$膜の諸特性を図３．４に示す．図の（ａ）は屈折率，（ｂ）は吸収，（ｃ）はレーザー耐力を示す．基板温度以外の製膜条件は，酸素分圧$3\times10^{-4}$ Ｔｏｒｒ，製膜速度１．５Å／ｓと固定した．この場合の$TiO_2$膜は，ＴｉＯと$TiO_2$の２種類の原材料から製膜した．低酸化材料のＴｉＯ材料より製膜した薄膜は，$TiO_2$材料からの薄膜より高い屈折率を示した．また，原材料に関わらず，製膜された$TiO_2$膜の屈折率は，基板温度の上昇に従い直線的に高くなった．しかも，$TiO_2$材料からの薄膜の方が屈折率変化の勾配が急であった．図の（ｂ）に示す吸収の結果も同様に，基板温度の上昇に従い増加する傾向を示した．また，低酸化材料であるＴｉＯ材料の変化の方が顕著であり，基板温度４００℃になると吸収は大きく増加した．一方，レーザー耐力は，$TiO_2$材料からの薄膜の方が高い値を示し，原材料に関わらず，基板温度の上昇に伴って直線的に低下した．また，その低下の勾配は低酸化材料のＴｉＯ材料の方が急であった．

低酸化材料であるＴｉＯ材料からの薄膜の方が屈折率が高く，低いレーザー耐力を示した原因は，次節で詳細に述べるが，同じ酸素分圧では低酸化材料の場合に酸化が不十分であり，Ｔｉ－ｒｉｃｈの状態を現している．一般に，基板温度は基板上での蒸着粒子（原子，分子，クラスター）の付着や再蒸発，表面移動に大きく影響し，高温になるほど薄膜内部の凝縮が起こり易くなるとされている[9]．この結果，基板温度が高くなると薄膜の充

填率［第２章（２．８）式］が増加し，屈折率も高くなるものととして説明できる[10]．しかし，原材料に関わらず，柱状構造の隙間の部分の屈折率を１．０，基板温度に対する充填率の変化がほぼ同じと考えるならば，第２章の（２．９）式に従うと，屈折率の低いＴｉＯ2材料からの薄膜の方が，基板温度に対する屈折率変化は緩やかにならなければならない．これより，基板温度による屈折率の変化は充填率だけでは説明できないことが明らかである．分光特性より求められる屈折率は，吸収も含めた複素屈折率である．即ち，図の（ｂ）の吸収の変化は屈折率の変化に影響を及ぼす．吸収の結果より，基板温度の上昇に伴う高屈折率化は，薄膜の充填率と吸収の変化であると考えられる．ＴｉＯ2材料により製膜した薄膜の場合，基板温度の上昇に従うレーザー耐力の低下は，吸収のわずかな増加によるものとして説明できる．ＴｉＯ材料からの薄膜の場合のレーザー耐力は，基板温度の上昇に伴って直線的に減少しているが，基板温度４００℃で急激に増加する吸収の結果と相関していない．また，この様な吸収の結果は屈折率の変化にも現れていない．基板温度４００℃での吸収の急激な変化の原因として，２つ考えられる．１つは，基板温度３５０℃を境に極端に組成もしくは結晶構造[11]が変わったこと．もう１つは，吸収測定

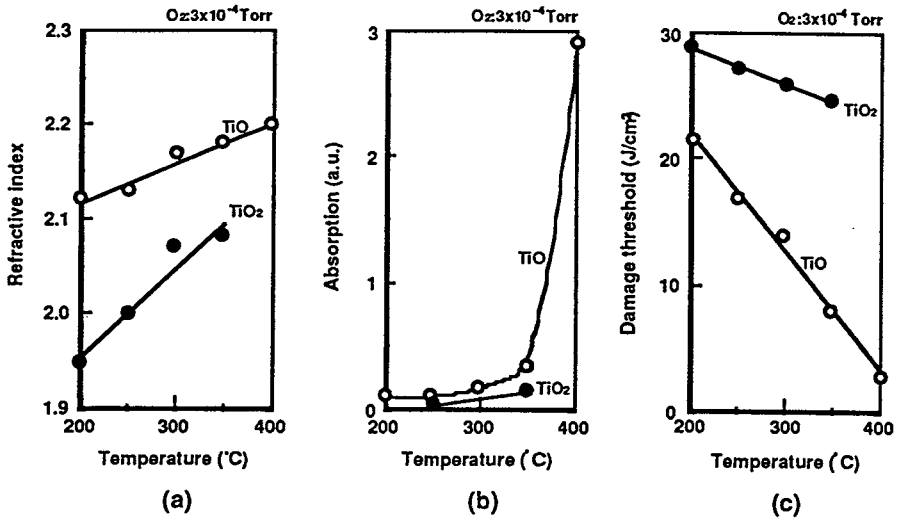



図３．４　ＴｉＯ，ＴｉＯ2材料より製膜されたＴｉＯ2膜における基板温度と諸特性の関係．（ａ）屈折率，（ｂ）吸収，（ｃ）レーザー耐力．

時に損傷が起こっていたことである．もし，原因が前者であるならば，レーザー耐力か，屈折率の結果にも現れると考えられる．後者は，レーザー照射時に試料が損傷すると光音響信号は急激に増大する[5]ことに起因する．このため，損傷が起こらない十分に小さなレーザーエネルギーで測定しなければならない．しかし，基板温度４００℃の時のＴｉＯ材料による薄膜では，目に見えない程のわずかな損傷が発生し，その時の増大した信号を検出した可能性がある．もし，後者が事実であるならば，レーザー耐力も更に低く見積もる必要がある．

図３．５にＳｉ$O_2$膜の基板温度に対する（ａ）屈折率，（ｂ）レーザー耐力の結果を示す．この場合，酸素分圧をパラメータとし，製膜速度を３．０Å／ｓに固定して製膜した．酸素分圧の違いに関わらず，基板温度の上昇に従い屈折率は高く，レーザー耐力は低くなった．これらの変化の傾向はＴｉ$O_2$膜の場合と比較的類似し，薄膜の充填率と吸収の変化による影響であると説明できる．厳密には，基板温度に対する屈折率は，酸素分圧により，異った変化を示した．この変化は１．４１～１．４５のわずかな範囲であり，ま

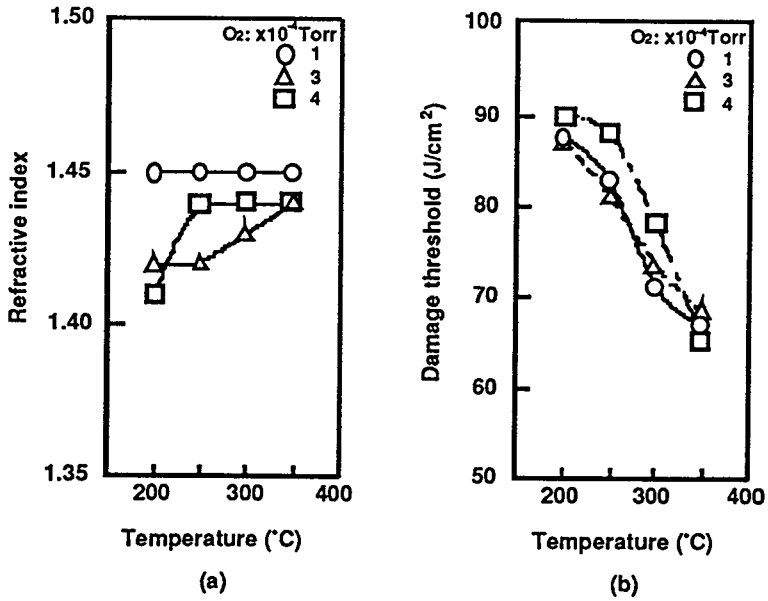



図３．５　ＳｉＯ2膜における基板温度に対する（ａ）屈折率，（ｂ）レーザー耐力．

た，薄膜の屈折率が基板であるＢＫ－７の屈折率（１．５２）と近いことから，製膜時及び屈折率測定時の環境の変化や，基板表面の影響等が原因であると考えられる．また，屈折率の変化が少ないのに対し，レーザー耐力は約６５－９０Ｊ／ｃｍ$^2$まで大きく変化している．これは，高いレーザ耐力の試料では，わずかな吸収の変化が耐力に影響することを意味している．

ＺｒＯ$_2$膜における基板温度と（ａ）屈折率，（ｂ）レーザー耐力の関係を図３．６に示す．この場合，酸素分圧をパラメータとし，製膜速度を２．０Å／ｓに固定して製膜した．レーザー耐力は，酸素分圧に関わらず，基板温度の上昇に従い低下する傾向を示し，また，次節で述べるが，酸素分圧に対して最適値があることを示した．しかし，図の（ａ）に見られる様に，屈折率は前述の２つの薄膜とは異り，基板温度の上昇に伴って低下した．また，酸素分圧が低いほど高い屈折率を示し，基板温度に対する変化が緩やかである．レーザー耐力に関しては，基板温度の上昇に従い吸収が増加するものとして説明ができ，また，レーザー耐力の高い１×１０$^{-4}$Ｔｏｒｒの酸素分圧の時に，基板温度に対する変化が

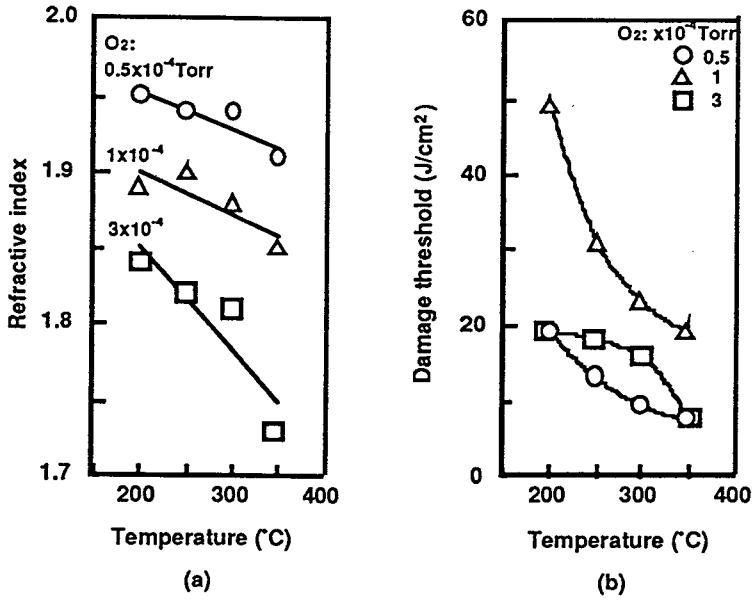



図３．６　ＺｒＯ$_2$膜における基板温度に対する（ａ）屈折率，（ｂ）レーザー耐力．

大きいことは，前述のＳｉＯ2膜と同様に，わずかな吸収の変化が大きく寄与するためである．一方，屈折率については，基板温度に伴う吸収及び充填率の変化として説明することはできない．Ｒａｊ等[12]もＺｒＯ2膜の屈折率について同様の結果を得ている．また，彼らはオージェ電子分光によって試料の組成分析を行ったが明確な解答は得られていない．本研究では，後でＥＳＣＡによる分析結果を示すが，低い基板温度の場合に高い屈折率となることの裏付ける結果は確認できなかった．ＺｒＯ2膜の材料の蒸発過程が，他の薄膜の場合と異ることは知られている[13]．ＺｒＯ2膜以外の薄膜材料では材料の融点まで加熱することにより材料粒子は飛び出すが，ＺｒＯ2材料は融点よりも低い温度で電子ビームの衝撃（スパッタ）により粒子が飛び出す．このことは，ＺｒＯ2材料では蒸着粒子(原子，分子，クラスター）の大きさやエネルギーが，比較的揃っていないことを意味している．この違いが基板上での膜質の差として現れ，基板温度に対して異った振舞いをすると考えられる．

図３．７に基板温度とＳｉＯ2膜，ＺｒＯ2膜の内部応力との関係を示す．それぞれの薄膜の基板温度以外の製膜条件は，ＳｉＯ2膜では酸素分圧１×１０$^{-4}$Ｔｏｒｒ，製膜速度３．０Å／ｓ，ＺｒＯ2膜では酸素分圧１×１０$^{-4}$Ｔｏｒｒ，製膜速度２．０Å／ｓと固定した．また，これらの薄膜は，表３．１に示す熱膨張係数の異った３種類の基板上に製膜し，熱応力の割合についても評価した．熱応力とは，薄膜と基板の熱膨張係数の差によ

表３．１　内部応力測定用基板の物性定数

| | Young's modulus (kgf/cm$^2$) | Poisson's ratio | Thermal expansion (1/°C) |
|---|---|---|---|
| Fused silica | 741x10$^3$ | 0.17 | 5.5x10$^{-7}$ |
| Pylex | 619x10$^3$ | 0.20 | 3.3x10$^{-6}$ |
| BK-7 | 824x10$^3$ | 0.21 | 8.3x10$^{-6}$ |

り発生する応力で，薄膜材料自身の持つ応力（真応力）と一般に区別する．

ＳｉＯ2膜では，室温で製膜した場合，内部応力はほとんど存在しないが，製膜時の基板温度の上昇に従い直線的に圧縮応力が増加した．一方，ＺｒＯ2膜の場合は，室温において大きな引張り応力を示したが，基板温度の上昇に伴い直線的に減少した．これらの結果，基板温度が高くなると，応力は圧縮側へ移る傾向があることがわかる．この室温時の２つの薄膜の内部応力の差は，基板と薄膜の付着性，基板上の蒸着粒子の熱収縮の影響と考えられる[14]．基板の熱膨張係数の内部応力への影響は，室温で製膜されたときは存在しない．しかし，基板温度の上昇に従って差が現れ，基板温度３００℃で製膜された場合の内部応力は，熱膨張係数の大きいＢＫ－７基板の方が，ＺｒＯ2膜では引張り応力が少なく，ＳｉＯ2膜では圧縮応力が多くなった．即ち，基板の熱膨張係数が大きいほど圧縮側に応力を移すことが明らかになった．また，石英基板とＢＫ－７基板の熱膨張係数の差が約１桁あるのに対して，これらの基板による薄膜の内部応力の差は，基板温度３００℃でも約５００ｋｇｆ／ｃｍ$^2$と，全体の内部応力に比べて少なかった．この結果，基板温度３００℃以下の場合のＺｒＯ2膜とＳｉＯ2膜の内部応力は，ほとんど真応力であると言える．

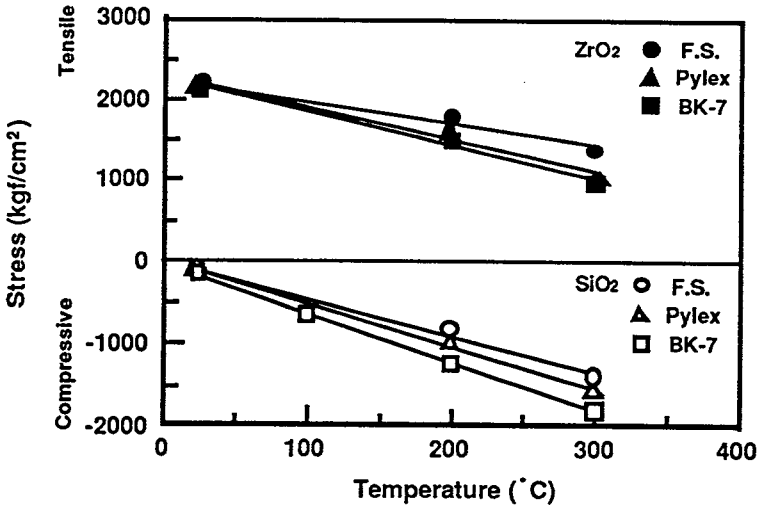



図３．７　ＳｉＯ2膜とＺｒＯ2膜の内部応力と製膜時の基板温度の関係．

### 3．4．2　酸素分圧効果

製膜時の酸素分圧による効果を明らかにするために，ＴｉＯ，$Ti_2O_3$，$TiO_2$の3種類の原材料で$TiO_2$膜を製作し，その諸特性を調べた．酸素分圧と諸特性の関係を図3．8に示す．図の（a），（b），（c）は，それぞれ屈折率，吸収，レーザー耐力の結果である．酸素分圧以外の製膜条件は，基板温度は３００℃，製膜速度は１．５Å／ｓと固定して行った．低酸化材料で製膜された薄膜の方が，高い屈折率を示した．また，原材料に関わらず，酸素分圧の増加に従い屈折率は低下する傾向にある．その傾向は原材料が低酸化物であるほど顕著であり，高い酸素分圧では，原材料の違いによる屈折率の差はほとんどなくなった．ＴｉＯ材料により製膜された薄膜の吸収は，酸素分圧に対する屈折率の変化の傾向と良く似た傾向を示し，酸素分圧が増加するに従い大きく減少した．しかし，$TiO_2$材料からの薄膜は，酸素分圧の増加に対して直線的にわずかに減少しただけであった．図の（c）に示すレーザー耐力では，ＴｉＯ材料，$Ti_2O_3$材料による薄膜は，

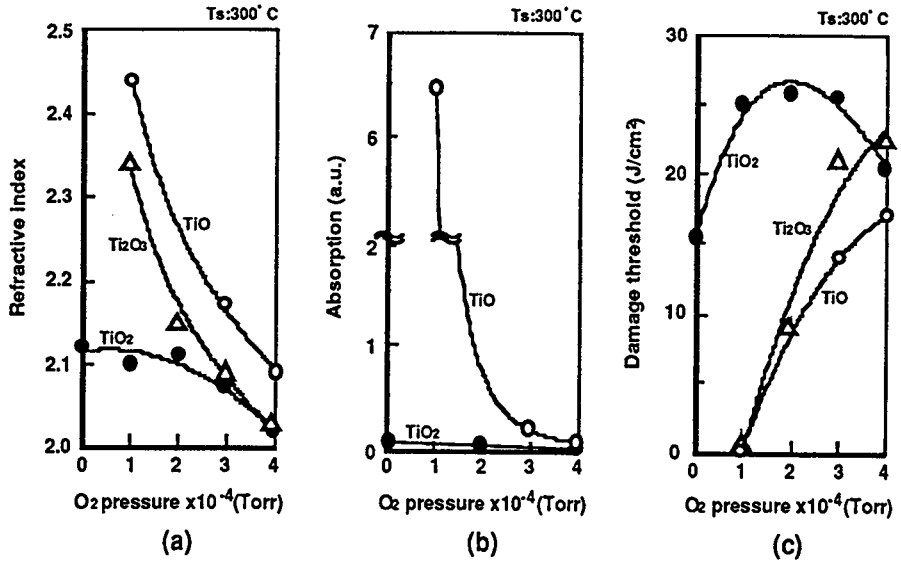



図3．8　ＴｉＯ，$Ti_2O_3$，$TiO_2$材料によって製膜された$TiO_2$膜における酸素分圧に対する諸特性．（a）屈折率，（b）吸収，（c）レーザー耐力．

屈折率，吸収の変化とは逆の傾向を示し，酸素分圧の増加に伴って向上する結果を得た．ＴｉＯ$_2$材料により製膜された薄膜は，他の２つの原材料からの薄膜と異り，酸素分圧２×１０$^{-4}$Ｔｏｒｒで最大レーザー耐力を示した．

ＴｉＯ，Ｔｉ$_2$Ｏ$_3$材料により製膜された薄膜における酸素分圧に対する諸特性の結果は，薄膜の酸化度を示している．蒸着物質は，加熱され蒸発するとき，原子，分子，クラスター等様々な形で飛行する．酸化物材料では，ほとんどクラスター状であるとされている[15]．しかも，この粒子群の大部分は，酸素と切り放されて飛行するため，酸素分圧の低い雰囲気では十分な酸化がされず，低酸化物の膜を形成する．低酸化膜の形成を補うためには，酸素雰囲気中で製膜を行わなければならない．蒸着粒子は，基板に到達するまでの飛行中に酸素分子と衝突するか，もしくは基板に到達後酸化される．一般には，後者の方が多いとされている[8]．このことから，薄膜は，酸化がされず金属Ｔｉに近いほど吸収が多く，複素屈折率が高く，レーザー耐力が低くなる．逆に，薄膜の酸化が進むにつれて吸収や複素屈折率は低下し，レーザー耐力は向上する．レーザー耐力の結果は，吸収の結果を反映し，ＴｉＯ，Ｔｉ$_2$Ｏ$_3$材料で製膜されたＴｉＯ$_2$膜は，酸素分圧の増加とともに大きく耐力を向上した．ＴｉＯ$_2$材料からの薄膜の酸素分圧に対する屈折率や吸収の変化が少なかったことは，完全にＴｉとＯが切り放されないか，原材料自身の持つ酸素で十分に補えるものと考えられる．ＴｉＯ$_2$材料からの薄膜のレーザー耐力が，酸素分圧に対して最適値を示した結果については，酸素の過不足として説明される．酸素分圧が低い時は，低酸化材料からの薄膜と同様に，酸化が不十分であり，ＴｉＯ$_{2-x}$と考えられる組成粒子が混入する．一方，酸素分圧が高い時では，ＴｉＯ$_{2+x}$という不安定な組成が混ざるものと考えられる．このどちらの場合も，後の３．５節で議論する様に，製膜後に大気と反応すると考えられる．しかし，ＴｉＯ$_2$材料で最大値を得た酸素分圧の時の薄膜が，完全なＴｉＯ$_2$組成になっているかどうかは，この結果より判別することは出来ない．また，ＴｉＯ$_2$結晶（ルチル）の屈折率が，常光線で２．６１６，異常光線で２．９０３（波長５８９ｎｍ）である[16]ことから，最適酸素分圧時のＴｉＯ$_2$膜の充填率は（２．８）式より０．７程度と低いことが判る．

ＺｒＯ2膜の酸素分圧と（ａ）屈折率，（ｂ）レーザー耐力の関係を図３．９に示した．酸素分圧以外の製膜条件は，基板温度をパラメータとし，製膜速度を２．０Å／ｓと固定した．ＺｒＯ2膜の屈折率は，酸素分圧の増加に従い低下した．その変化は基板温度が高いほど大きく，酸素分圧３×１０$^{-4}$Ｔｏｒｒの時，２００℃と３５０℃の製膜時の基板温度の差に対して製膜した薄膜の屈折率の差は約０．１になった．レーザー耐力は，基板温度に関わらず，酸素分圧１×１０$^{-4}$Ｔｏｒｒの時最大値を示し，その両側で低下した．図の（ｂ）より，１．５～２．０×１０$^{-4}$Ｔｏｒｒの酸素分圧の時，更にレーザー耐力は上がり，本当の最適値であると予想される．

酸素分圧に対するＺｒＯ2膜の屈折率とレーザー耐力の変化の傾向は，ＴｉＯ2材料により製膜したＴｉＯ2膜の変化と比較的良く似ている．このことから，ＺｒＯ2膜における製膜時の酸素分圧の効果は，薄膜の酸化度にあり，酸素分圧の増加により酸化が進み，吸収が減少し，複素屈折率は低下したものと説明できる．また，レーザー耐力の最適値についても，酸素の過不足によるものと考えられる．

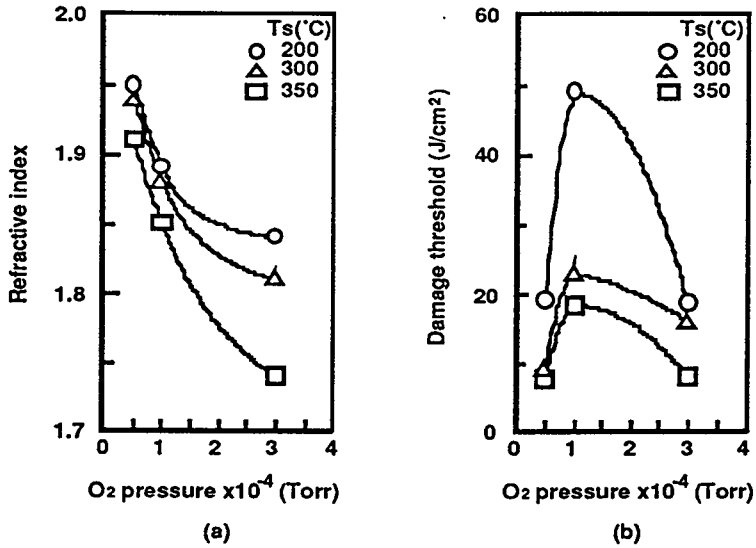



図３．９　ＺｒＯ2膜における酸素分圧に対する
（ａ）屈折率，（ｂ）レーザ耐力．

図３．１０にＳｉＯ2膜における酸素分圧と（ａ）屈折率，（ｂ）レーザー耐力の関係を示す．製膜は基板温度をパラメータとして，製膜速度３．０Å／ｓで行った．ＳｉＯ2膜の屈折率は，酸素分圧の増加に従いわずかに低下する傾向を示し，基板温度が２００℃と低い時にその傾向を顕著に示した．一方，レーザー耐力は，基板温度に関わらず，酸素分圧の変化に対してほとんど変化を示さなかった．

酸素分圧に対してレーザー耐力が小さな変化であったことは，ＳｉＯ2膜が他の薄膜に比べて化学的に安定な状態で蒸発，飛行，製膜するものと理解することができる．酸素分圧に対して組成の変化が無いとするならば，基板温度２００℃の時の屈折率の変化は吸収が原因ではないことになる．この場合の屈折率の変化は，飛行粒子の平均自由行程が原因であると考えられる．材料粒子は，熱エネルギーを持って飛行するが，途中，酸素との衝突によって酸化するとともにそのエネルギーを減衰する．基板温度が高い時は，基板上での材料粒子の再蒸発，表面移動が起こり易いが，基板温度が低い時はこの効果は減少し，薄膜の充填率は低下する．そのため低い基板温度では，ＳｉＯ2膜のの屈折率は材料粒子のエネルギーに，即ち酸素分圧に大きく依存することになる．

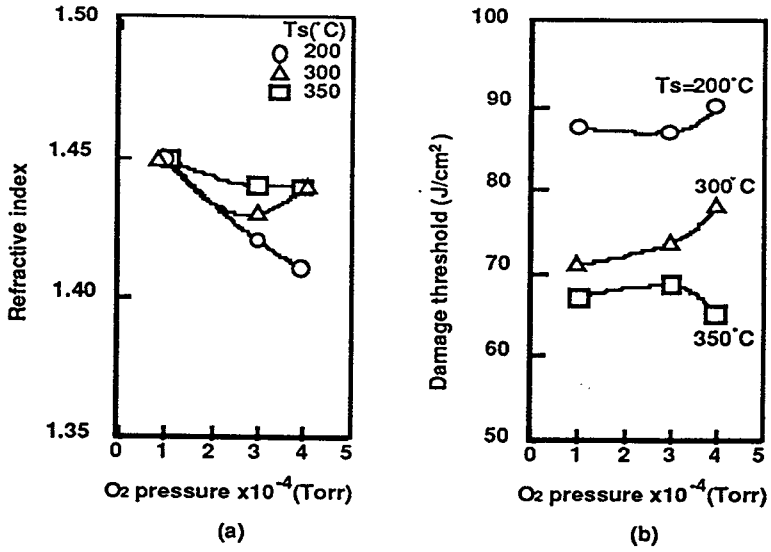



図３．１０　ＳｉＯ2膜における酸素分圧に対する
（ａ）屈折率，（ｂ）レーザー耐力．

図３．１１にＴｉＯ2膜における酸素分圧と内部応力との関係をそれぞれ棒グラフで示す．同時に，レーザー耐力の結果を伴わせてプロット点で示す．酸素分圧以外の製膜条件は，ＴｉＯ2材料を原材料とし，基板温度２００℃，製膜速度１．５Å／ｓと固定した．基板には厚さ０．５ｍｍの石英基板を用いた．先に述べたように，ＴｉＯ2材料により製膜されたＴｉＯ2膜のレーザー耐力は，酸素分圧３×１０$^{-4}$Ｔｏｒｒの時に最大値を示し，その両側では低い耐力であった．ＴｉＯ2膜の内部応力は引張り応力であり，しかも，酸素分圧の増加に従い正比例に引張り応力は増加した．

酸素分圧に対するＴｉＯ2膜のレーザー耐力の変化は，前述したように，薄膜の組成の変化によるものと考えられる．薄膜の組成変化は，薄膜の熱膨張係数の変化につながる．このことから，内部応力の変化も組成の変化に起因するものと考えられる．つまり，酸素分圧の少ない時，即ちＴｉ－ｒｉｃｈの薄膜ほど内部応力は少なく，酸素分圧が多くなり，酸化が進むにつれて引張り応力が増加すると説明される．

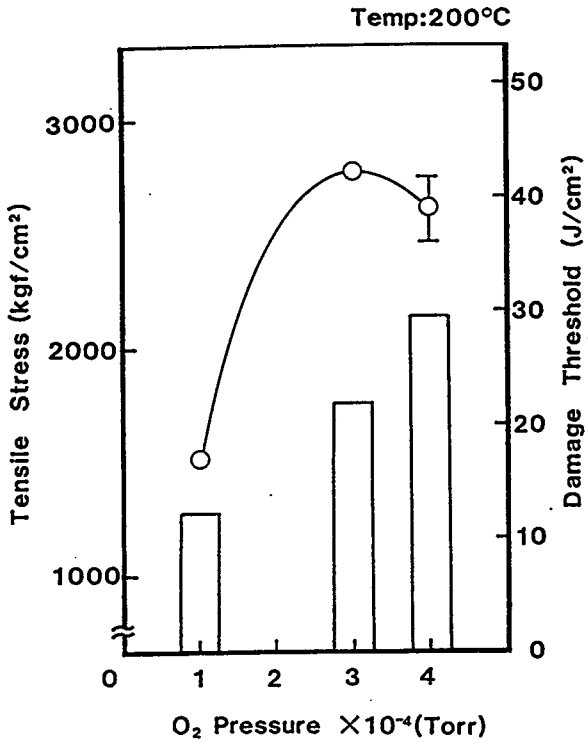



図３．１１　ＴｉＯ2膜における酸素分圧に対する内部応力とレーザー耐力．

ＳｉＯ2膜における酸素分圧と内部応力，レーザー耐力の関係を図３．１２に示す．基板温度は２００℃と３００℃，製膜速度は３．０Å／ｓの条件で，石英基板上に製膜した．図３．１１と同じく棒グラフが内部応力を，プロット点がレーザー耐力を示す．ＳｉＯ2膜のレーザー耐力は，基板温度には依存するが，酸素分圧に対してはほとんど変化を示さなかった．一方，内部応力は圧縮応力であり，基板温度に関わらず，酸素分圧の増加に従い急激に減少した．また，酸素分圧１×１０$^{-4}$Ｔｏｒｒの時，基板温度２００℃と３００℃の内部応力は，それぞれ約１５００，２０００ｋｇｆ／ｃｍ$^2$であったが，酸素分圧４×１０$^{-4}$Ｔｏｒｒの時の２つの基板温度の内部応力は，それぞれ約１５０，２００ｋｇｆ／ｃｍ$^2$と，内部応力の相対比は同じで，差は少なくなった．

前述したように，酸素分圧の変化に対して，ＳｉＯ2膜のレーザー耐力は変化しないことから，ＳｉＯ2膜の組成の変化が無いと考えられる．つまり，ＳｉＯ2膜における酸素分圧に対する内部応力の変化は，組成変化によるものではないと考えられる．

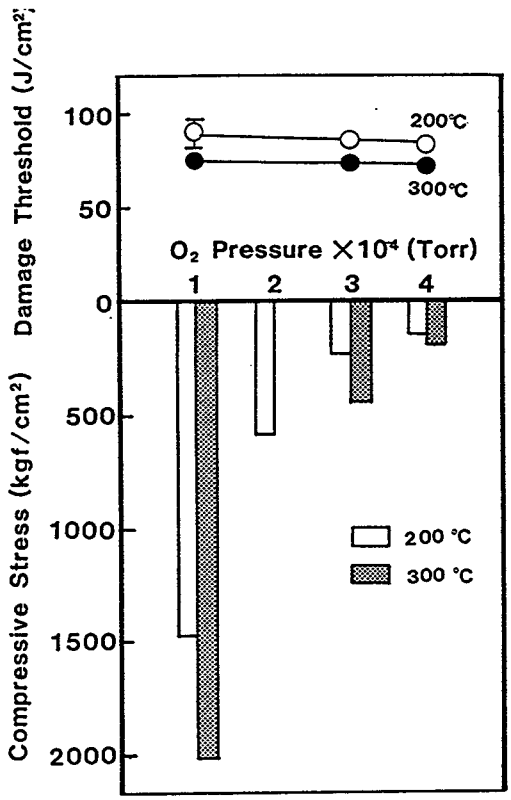



図３．１２　ＳｉＯ2膜における酸素分圧に対する内部応力とレーザー耐力．

ＳｉＯ2膜は，酸素分圧に対してレーザー耐力は変化しないが，屈折率は変化する［図３．１０（ａ）］．即ち，薄膜の充填率の変化が内部応力に影響を及ぼすことが考えられる．このことを明らかにするために，ＳｉＯ2膜について酸素分圧と内部応力，屈折率の関係を図３．１３に示す．更に，内部応力の変化が，組成変化によるものではないことを明らかにするために，酸素に替えて窒素を導入した場合についても同様に調べた．酸素分圧以外の製膜条件は，基板温度２００℃，製膜速度３．０Å／ｓと固定し，石英基板（厚さ０．５ｍｍ）上に製膜した．また，図の横軸の酸素分圧$0\times10^{-4}$Ｔｏｒｒは，全く酸素を導入しなかった時，即ち蒸着槽の到達真空度$5\times10^{-6}$Ｔｏｒｒである．図３．１３より酸素分圧が増加するに従い，屈折率は直線的に低下した．一方，内部応力は，酸素分圧$0\times10^{-4}$Ｔｏｒｒの時に約２８００ｋｇｆ／ｃｍ$^2$の引張り応力を示したが，酸素分圧の増加に従い急激に減少し，酸素分圧$4\times10^{-4}$Ｔｏｒｒでは約１５０ｋｇｆ／ｃｍ$^2$

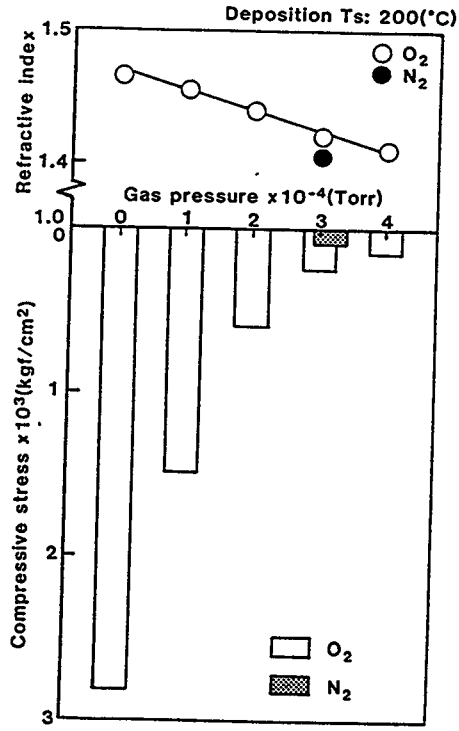



図３．１３　ＳｉＯ2膜における内部ガス分圧に対する屈折率と内部応力．（○）酸素，（●）窒素．

になった．このことから，薄膜の充填率が減少することによって，薄膜を形作る材料粒子間に存在する力が減少したものと考えられる．

もし，薄膜の組成変化が屈折率，内部応力に影響を及ぼすならば，酸素に替えて分圧３×１０$^{-4}$Ｔｏｒｒの窒素を導入した場合では，酸素を全く導入しなかった場合（酸素分圧０×１０$^{-4}$Ｔｏｒｒ）と等しい屈折率，内部応力を示さなければならない．しかし，窒素を導入した場合の結果は，同じ３×１０$^{-4}$Ｔｏｒｒの酸素分圧の場合よりも，屈折率，内部応力ともに低い値を示した．この結果からも，ＳｉＯ$_2$膜の内部応力の変化は，組成変化によるものではなく，薄膜の充填率に依存するものと説明できる．また，酸素分圧の増加に伴うＴｉＯ$_2$膜，ＳｉＯ$_2$膜の内部応力の結果は，圧縮応力が減少し，引張り応力が増加するという同じ傾向を示している（図３．１１，３．１２）．このことから，先に述べたＴｉＯ$_2$膜の酸素分圧と内部応力の関係には，薄膜の組成の変化とともに薄膜の充填率の含まれるものとして考えられる．更に，薄膜の充填率が減少すると，引張り応力が増加する関係は，製膜時の基板温度の増加に従い引張り応力が減少する関係（図３．７）にも当てはめられる．つまり，基板温度の増加に従い薄膜の充填率は向上し，その結果，引張り応力は減少し，圧縮応力が増加すると説明することができる．

### ３．４．３　製膜速度効果

ＴｉＯ，ＴｉＯ$_2$材料により製膜されたＴｉＯ$_2$膜に関して，製膜速度と（ａ）屈折率，（ｂ）レーザー耐力の関係を図３．１４に示す．基板温度は３００℃と固定し，酸素分圧はＴｉＯ$_2$材料では３×１０$^{-4}$Ｔｏｒｒ，ＴｉＯ材料では１～４×１０$^{-4}$Ｔｏｒｒの条件で製膜した．酸素分圧１×１０$^{-4}$Ｔｏｒｒの時のＴｉＯ材料の場合を除いて，屈折率の変化は製膜速度０．５～２．０Å／ｓの範囲で小数点以下２桁目の変化で，製膜速度が増加するに伴い屈折率はわずかに高くなる傾向を示した．酸素分圧１×１０$^{-4}$Ｔｏｒｒの時，ＴｉＯ材料により製膜された薄膜は，製膜速度０．５～１．０Å／ｓの増加に対して急激に屈折率は高くなった．レーザー耐力は，材料，酸素分圧に関わらず，２．０Å／ｓの製膜速度の時に低下することが判った．

製膜速度依存は，単位時間当りの材料粒子の密度と酸素濃度との相対比の変化として説明できる．製膜条件の酸素分圧は，材料粒子の平均自由行程に関係する．酸素分子の半径を１．５Å程度と仮定した場合，常温で酸素分圧$10^{-4}$～$10^{-5}$Ｔｏｒｒの時の平均自由行程は，１０～１００ｃｍである[17]．酸素濃度が材料粒子の密度に比べて十分に大きければ，製膜速度に対して製作した薄膜の膜質にはほとんど影響を及ぼさない．しかし，材料粒子の密度が酸素濃度と同じか，反対に大きくなれば，酸素分圧$1\times10^{-4}$Ｔｏｒｒ時のＴｉＯ材料からの薄膜の様に，製膜速度の効果は大きくなる．つまり，製膜速度が増加するに従い酸素と衝突しない粒子が増加する．その結果，製作した薄膜の吸収が増加し，複素屈折率が高くなるとともにレーザー耐力も低下する．また，酸素分圧に対する屈折率やレーザー耐力の変化に比べて，製膜速度に対する変化の方が緩やかであることから，飛行中の酸化よりも基板上での酸化の方が多いことが予想される．

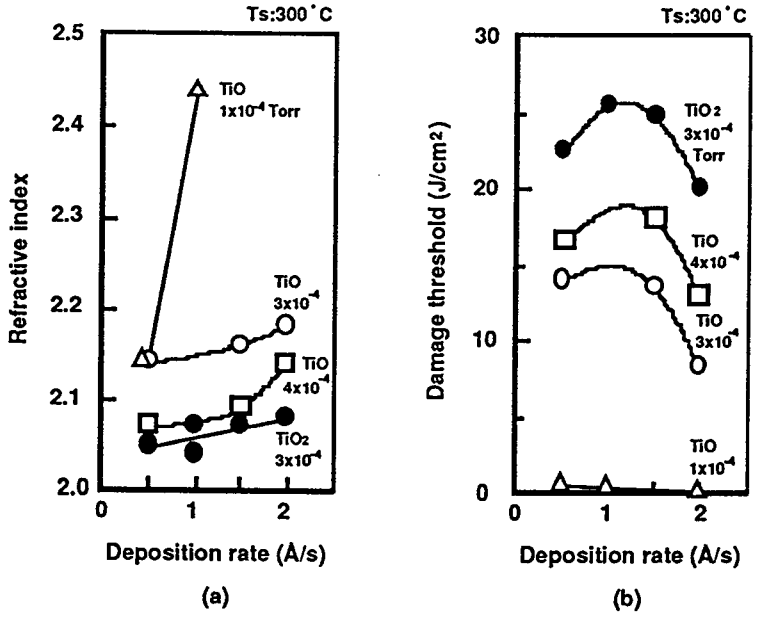



図３．１４　ＴｉＯ，ＴｉＯ2材料によるＴｉＯ2膜における製膜速度と諸特性の関係．（ａ）屈折率，（ｂ）レーザー耐力．

## ３．５　膜組成

３．４節で測定した試料の内のいくつかのＴｉＯ$_2$膜とＺｒＯ$_2$膜について，ＥＳＣＡ（Electron Spectroscopy for Chemical Analysis）を使用して，薄膜の組成分析を行った．しかし，これらの薄膜の組成変化の量はあまりにも少なく，ＥＳＣＡによる組成分析からでは，３．４節で述べた議論を正確に裏付ける結果は得られなかった．これは，ＥＳＣＡの測定感度や，製膜後の試料の管理法などの原因が考えられる．従って，この節では，いくつかの試料の中でも明らかな違いが見られた点について述べ，その結果から全体を考察する．

ＥＳＣＡにより測定したＴｉＯ$_2$膜の製膜条件を表３．２に示す．Ｎｏ．１は高いレーザー耐力の得られた試料［図３．４（ｃ）］，Ｎｏ．７は最も低いレーザー耐力の試料[図３．８（ｃ）］である．これらの試料の酸素結合エネルギー（Ｏ$_{1s}$）の分布を図３．１５に示す．図の上側は試料Ｎｏ．１，下側は試料Ｎｏ．７である．試料Ｎｏ．７の結合エネルギーのピークは，試料Ｎｏ．１のピークに比べてわずかに低エネルギー側にあることを示した．これは，試料Ｎｏ．７のケミカルシフトがほとんどなく，Ｔｉとの結合が不十分であることを示している．また，試料Ｎｏ．７では，５３２ｅＶ付近に小さな山が存在することが確認できた．この小さな山は，Ｓｉ表面等でも確認されるＯ－Ｈ基によるものである．この結果より，低いレーザー耐力であったＴｉＯ$_2$膜は，酸素との結合が不十分であり，製膜後大気中の水分と結合するものと考えられる．

表３．２　ＥＳＣＡ測定用ＴｉＯ$_2$膜の製膜条件．

| | 原材料 | 基板温度 [℃] | 酸素分圧 [x10 $^{-4}$Torr] | 製膜速度 [Å／s] |
|---|---|---|---|---|
| No.1 | $TiO_2$ | 200 | 3 | 1.5 |
| No.7 | TiO | 300 | 1 | 1.5 |

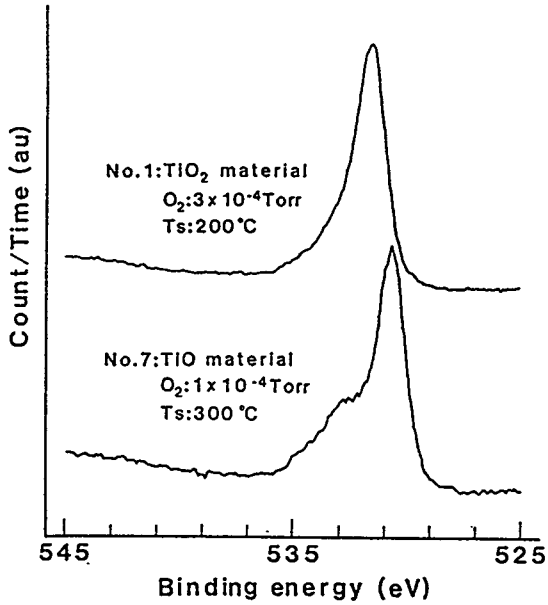



図３．１５　異った製膜条件によるＴｉＯ２膜のＯ１ｓ結合エネルギー分布．
上側は試料Ｎｏ．１，下側は試料Ｎｏ．７．

表３．３にＥＳＣＡにより測定したＺｒＯ２膜の製膜条件を示す．試料Ｎｏ．３のレーザー耐力は約５０Ｊ／ｃｍ$^2$，試料Ｎｏ．５のレーザー耐力は約２４Ｊ／ｃｍ$^2$であった[図３．６（ｂ）]．図３．１６に，この２つのＺｒＯ２膜のジルコニウムの結合エネルギー（Ｚｒ$^3$ｄ$_{5/2}$，$_{3/2}$）の分布を示す．図の上側は試料Ｎｏ．３，下側は試料Ｎｏ．５である．Ｚｒ$^3$ｄ$_{5/2}$と$_{3/2}$は，それぞれ約１８２ｅＶと約１８５ｅＶに結合エネルギーのピークを持つ．つまり，完全なＺｒＯ２組成であるならば，この２つのピークは明らかに分離されて示されなければならない．しかし，試料Ｎｏ．５では，谷の部分（１８４ｅＶ付近）が埋もれるという結果を得た．また，試料Ｎｏ．５の結合エネルギーのピークは，試料Ｎｏ．３のピークよりもわずかに高エネルギー側にあることが示された．この結果より，比較的高い基板温度で製膜されたＺｒＯ２膜は，酸化度が大きい，もしくはＺｒＯ２以外の組成で薄膜が形成され易いものと考えられる．この異った組成成分は，薄膜の吸収を増加し，レーザー耐力の低下の原因になるものと考えらる．

表３．３　ＥＳＣＡ測定用ＺｒＯ2膜の製膜条件.

| | 原材料 | 基板温度 [℃] | 酸素分圧 [x10 $^{-4}$Torr] | 製膜速度 [Å／s] |
|---|---|---|---|---|
| No.3 | $ZrO_2$ | 100 | 1 | 2.0 |
| No.5 | $ZrO_2$ | 300 | 1 | 2.0 |

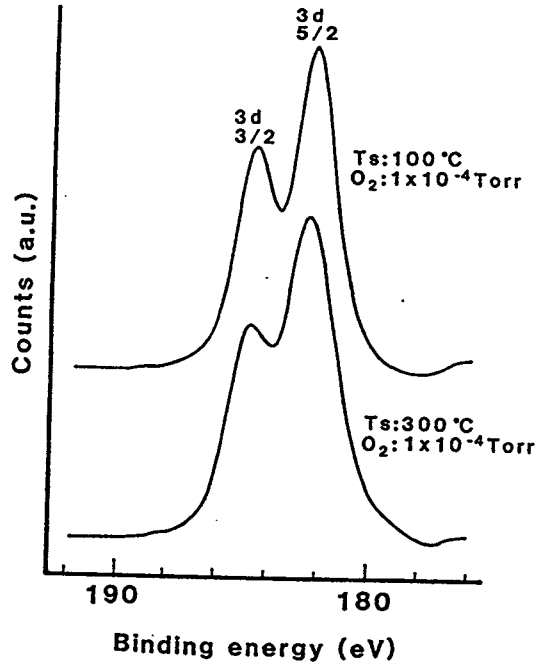



図３．１６　異った基板温度によって製膜されたＺｒＯ2膜における
Ｚｒ$^{3}$ｄ5／2，3／2の結合エネルギー分布.
上側は試料Ｎｏ．３，下側は試料Ｎｏ．５.

## 3．6　まとめ

光学多層膜の性能は，その多層膜を構成する個々の単層膜の性能によって決定される．単層膜について，製膜条件と諸特性との関係を明らかにした．得られた結果をまとめると以下の様になる．

（1）製膜原材料の酸化度は，製膜される薄膜の酸化に影響を及ぼすことを指摘した．このため低酸化材料により製膜する場合では，酸素分圧の比較的高い条件下で製膜する必要である．

（2）基板温度が薄膜へ及ぼす効果は，薄膜の充填率だけでなく，吸収にも影響することを指摘した．これは異った組成成分の混入が原因であると考えられる．

（3）酸素分圧の効果は，材料粒子の酸化だけでなく，薄膜の充填率にも影響を及ぼすことを明らかにした．また，酸素分圧は，レーザー耐力に対して最適値があることを指摘した．これは酸素の過不足によるものと考えられる．更に，酸化が不十分な薄膜は，製膜後大気中の水分と結合することを明らかにした．

（4）内部応力は薄膜の充填率に依存することを明らかにした．充填率が高い程圧縮側へ，逆に低いと引張り側へ増加することを指摘した．また，基板温度が３００℃以下では，熱応力は真応力に比べて少ないことを指摘した．

得られた製膜条件と薄膜の諸特性の関係を表３．４にまとめた．また，高出力レーザー用の光学薄膜は，薄膜全体にわたって十分に酸化され，安定な組成でることが望まれ，その結果，吸収が少なく高耐力化が可能であると考えられる．

表3．4　製膜条件と薄膜の諸特性の関係.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 基板温度<br>（上昇すると） | 複素屈折率 | 直線的に<br>高くなる | 充填率，吸収の増加 |
| | 吸収 | 急激に増加 | 組成変化 |
| | レーザー耐力 | 直線的に低下 | 吸収の増加 |
| | 内部応力 | 引っ張りは減少<br>圧縮は増加 | 基板との熱膨張係数，密度の増加 |
| 酸素分圧<br>（増加すると） | 複素屈折率 | 直線的に<br>低くなる | 充填率，吸収の減少 |
| | 吸収 | 急激に減少<br>（低酸化材料） | 酸化の向上 |
| | レーザー耐力 | 向上<br>（最適値有り） | 吸収の減少　（組成の変化） |
| | 内部応力 | 引っ張りは増加<br>圧縮は減少 | 充填率の低下 |
| 製膜速度<br>（増加すると） | 複素屈折率 | 高くなる | 吸収の増加 |
| | レーザー耐力 | 低下 | |

参考文献（第３章）


１）Macleod（小倉繁太郎，中島右智，矢部孝，吉田国雄　訳），’光学薄膜’（1989，日刊工業新聞社）439.

２）D.Ristau and J.Ebert, Appl. Opt. **25** (1986) 4571.

３）A.Rosencwaig and J.B.Willis, J. Appl. Phys. **51** (1980) 4361.

４）A.Rosencwaig and J.B.Willis, Appl. Phys. Lett. **36** (1980) 667.

５）植田憲一，萩原真一，北谷文人，宅間宏，　レーザー研究　**15** (1987) 22.

６）金原粲，藤原英夫，’薄膜’（1979，裳華房）129.

７）Macleod（小倉繁太郎，中島右智，矢部孝，吉田国雄　訳），’光学薄膜’（1989，日刊工業新聞社）454.

８）Macleod（訳　小倉繁太郎，中島右智，矢部孝，吉田国雄），’光学薄膜’（1989，日刊工業新聞社）464.

９）金原粲，藤原英夫，’薄膜’（1979，裳華房）39.

１０）E.Ritter, Appl. Opt. **15** (1976) 2318.

１１）G.Hass, J.B.Ramsey and P.Thum, J. Opt. Soc. Am. **48** (1958) 324.

１２）T.Raj, L.D.Weaver, S.R.Tuenge, J.S.Price and K.C.Jungling, NBS Spec. Publ. (1984) 171.

１３）Macleod（訳　小倉繁太郎，中島右智，矢部孝，吉田国雄），’光学薄膜’（1989，日刊工業新聞社）612.

１４）金原粲，藤原英夫，’薄膜’（1979，裳華房）136.

１５）金原粲，藤原英夫，’薄膜’（1979，裳華房）8.

１６）国立天文台編，’理科年表’（1989，丸善（株））518.

１７）金原粲，藤原英夫，’薄膜’（1979，裳華房）5.

# 第４章　多層膜偏光子の高耐力化

## ４．１　はじめに

高出力レーザー用の光学薄膜では，第２章で述べたように多くの要因が複雑に絡み合い，損傷が起こる．第３章で，薄膜全体の吸収が製膜条件により大きく変化するため，それを最適化することにより高耐力化が可能となることを明らかにした．単層膜の結果を基に多層光学薄膜の高耐力化を行う．多層膜の中で’多層膜偏光子’のレーザー損傷が，現在，特に問題となっている．透過膜（反射防止膜等）は基板表面の研磨状態や洗浄[1－3]，薄膜自身及び不純物による吸収[4，5]を改善することによって高耐力化は可能である．また，高反射膜については，薄膜自身及び不純物による吸収とともに，多層膜内部に発生する定在波電界強度を抑えることによって耐力は向上する[5，6]．しかし，偏光子は，透過膜と反射膜の両方の性質（ｐ偏光の入射光に対しては透過，ｓ偏光の入射光に対しては反射）が要求されていることから，優れた光学特性と高いレーザー耐力の両方を兼ね備えた膜設

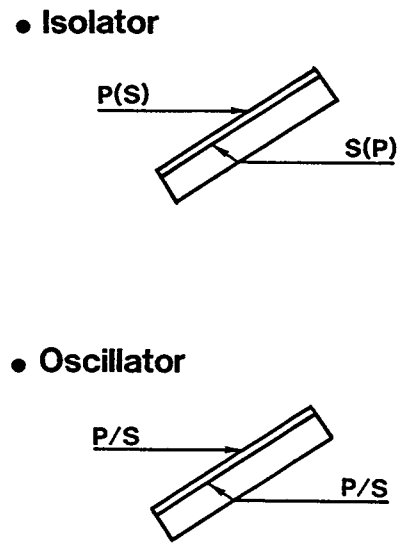



図４．１　多層膜偏光子の用途．

計は未だ行われていない．また，図4．1に示すように，偏光子はその利用する性質上，レーザー光は薄膜面からだけでなく，基板面からも入射される．そのため，偏光子は薄膜側からの入射光とともに，基板側からの入射光に対しても薄膜内部に発生する定在波電界強度を抑えた膜設計を行う必要がある．本章では，薄膜内部の定在波電界強度を抑えることによって多層膜偏光子の高耐力化を行った結果を述べる．4．2節では多層膜偏光子の光学特性とその設計概念について述べる．4．3節では薄膜内部定在波電界強度の計算と定在波電界強度を抑えた偏光子の膜設計について述べる．そして，従来までの設計の偏光子と新しく設計した高耐力偏光子とのレーザー耐力の比較結果を4．4節で述べる．

## 4．2　多層膜偏光子の概念

偏光子の原理は，屈折率の異る材料2種類の（$n_L$，$n_H$）間の境界に対してブリュースター条件，

$$\tan\theta_L = n_L/n_H\,, \qquad (4.1)^{注}$$

が満足される様な入射角$\theta_L$を見つけることが常に可能であることに立脚している．（4．1）式が満足すれば，p偏光の光に対する反射は消える．s偏光の光は一部は反射し，一部は通過する．p偏光の透過率をほぼ1に保ちながら，s偏光の反射率を増加させるためには，2種類の材料で多層の積層系を形成すればよい．層の厚さは，適切な入射角で$\lambda/4$の光学膜厚とする．通常の薄膜材料に対するブリュースター角を計算すると入射媒質である空気に関してその角度が90°よりも大きくなる．言い替えれば，材料に対する臨界角を越えている．これは，光が臨界角よりも大きな角度で多層膜に入射できるように，ガラスプリズム中に多層膜フィルターを製作することによって解決できる（図2．2）．このプリズムを用いたタイプの偏光子の優れている点は，スペクトル範囲が広く，入射角の

---

注　p偏光の光の反射率が0になる条件は，フレネルの反射の式より，

$$n_L/\cos\theta_L = n_H/\cos\theta_H\,, \qquad (4.1.a)$$

である．この$\theta_L$，$\theta_H$は入射角と屈折角であり，スネルの法則より，

$$n_L\sin\theta_L = n_H\sin\theta_H\,, \qquad (4.1.b)$$

と導かれる．この2つの式の$\theta_H$を消去することにより（4．1）式を得る[7]．

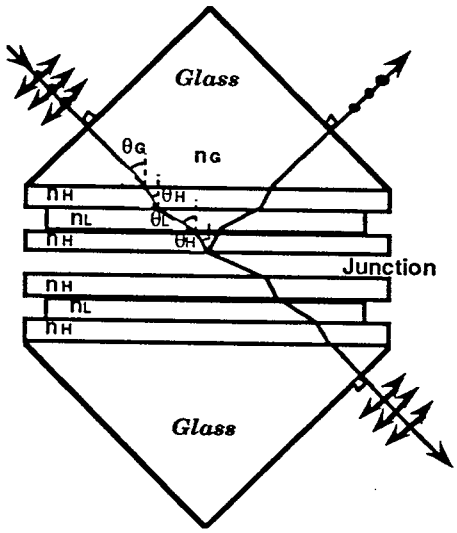



図4．2　ガラスプリズムを用いた偏光子.

許容範囲が広いことにある[8]．しかし，このタイプの偏光子は，2つのプリズムの接合であるため，その境界内が原因でレーザー損傷が発生しやすいために，高出力レーザー用としては不向きである.

高出力レーザー用としては，高反射膜を施した平行平板の基板を光軸に対して傾けることにより，2つの偏光を分離する偏光子が用いられている．p偏光に対する高反射帯の幅は，s偏光に対するその幅より常に狭くなる．p偏光の高反射帯の外部ではあるが，s偏光に対しては内部となる領域では，その透過率は，偏光子として働く．その領域は非常に狭いため，この様な偏光子は広い波長範囲にわたって使用できない．また，単純なλ／4厚の積層では，p偏光に対する透過率が波長に対して短周期で波打つので，この波をなくすためには膜厚をλ／4より変える必要がある．一般には，p偏光の光に対して基板の裏面の反射率損失がない基板のブリュースター角において，2つの偏光が分離され，しかも偏光子として使用できる波長範囲が広くなるように膜設計がなされる[8]．

高出力レーザー用の偏光子は，上述の様に，できるだけ広い波長範囲にわたって2つの偏光を分離することに加えて，高いレーザー耐力，即ち薄膜内部の定在波電界を極力抑えることの両方を兼ね備える膜設計が要求される.

## 4．3　高耐力偏光子の設計

### 4．3．1　内部定在波電界強度

誘電体の中を電磁波が通過するとき，その内部に電界が存在する．特に，光の干渉効果が起こる薄膜内部では，定在波電界として現れる．Ａｐｆｅｌ[6, 9]は，光学薄膜の損傷の原因として，その内部に発生する定在波電界強度によると指摘した．屈折率ｎの均一な誘電体材料内を通る単色光線を考える．この内部電界Ｅと光強度Ｍとの関係は，

$$M = v\frac{1}{2}(ED + HB)$$

$$= \varepsilon\overline{E^2}v = \varepsilon\overline{E^2}(\varepsilon\mu)^{-1/2}$$

$$= \left(\frac{\varepsilon}{\mu}\right)^{1/2}\overline{E^2} \qquad [\mathrm{W/m^2}], \qquad (4.2)$$

である．ここで，$\overline{E^2}$は電界の自乗平均である．εは媒質の誘電率，μは媒質の透磁率である．この電界が単純な振動であるとすると

$$\overline{E^2} = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}(E_{\max}\sin\theta)^2 d\theta = \frac{1}{2}E_{\max}^2, \qquad (4.3)$$

の様に書き表せる．このＥmaxは電界の振幅の最大値である．これより（４．２）式は，

$$M = \frac{1}{2}\left(\frac{\varepsilon}{\mu}\right)^{1/2}E_{\max}^2 \qquad [\mathrm{W/m^2}], \qquad (4.4)$$

と書き直すことができる．ここで，真空の透磁率$\mu_0$と誘電率$\varepsilon_0$の比を考える．

$$\left(\frac{\mu_0}{\varepsilon_o}\right)^{1/2} = \sqrt{(4\pi 10^{-7})(4\pi c^2 \times 10^{-7})} = 376.730 \qquad [\Omega], \qquad (4.5)$$

これを使って，与えられた光の強度Ｍと最大電界の関係は，

$$E_{\max}=\left[2M\left(\frac{\mu}{\varepsilon}\right)^{1/2}\right]^{1/2}=\left[2\left(\frac{\mu_0}{\varepsilon_o}\right)\left(\frac{\mu/\mu_0}{\varepsilon/\varepsilon_0}\right)^{1/2}M\right]^{1/2}$$

$$=27.3492\left(\frac{\mu/\mu_0}{\varepsilon/\varepsilon_0}\right)^{1/4}M^{1/2} \qquad [\mathrm{V/m}], \qquad (4.6)$$

となる．屈折率nの単純な光学材料では，$\mu\approx\mu_0$であるから，

$$E_{\max}=27.3(M/n)^{1/2} \qquad [\mathrm{V/m}], \qquad (4.7)$$

$$M=0.0013nE_{\max}^2 \qquad [\mathrm{W/m^2}], \qquad (4.8)$$

と表すことができる[10]．

ある点において，入射光と反射光（方向の異った2つの平行光線）が存在するならば，その点の重ね合わされた電界は定在波と伝播波の合成となる．斜入射光の電界ベクトルは，境界に対して水平（接線）成分と垂直成分を持っている．これらの成分の振幅は入射光の偏光の方向と角度$\theta_0$に依存する．p偏光の場合では，電界ベクトルは入射面内で振動し，

$$\text{接線成分：}E'=E_p\cos\theta_0,$$
$$\text{垂直成分：}E''=E_p\sin\theta_0, \qquad (4.9)$$

となる．電界ベクトルが入射波の平面に垂直に振動するs偏光では，このベクトルは全ての境界に平行で，

$$\text{接線成分：}E'=E_s,$$
$$\text{垂直成分：}E''=0, \qquad (4.10)$$

となる．磁界は電界に対して垂直であるから，そのベクトル成分は2つの偏光に対して逆に考えればよい．

図2．3に示すような多層膜内の隣接した境界の電界の接線成分同士の関係は，

$$E_j/E_{j-1}=(1+re^{2i\phi})/(1+r)e^{i\phi}, \qquad (4.11)$$

となり，ここでrはj－1面に隣接した干渉を考える膜内の複素振幅反射率，$\phi$は，2つの境界間の位相差であり，

$$\phi = 2\pi n_j d_j / \lambda, \qquad (4.12)$$

である．

この（４．１１）式を用いて，多層膜中を伝播する光の電界の接線成分を順次計算することができる．この計算の前に多層膜内の特定の点における反射率を求めておく必様がある．

斜入射の場合は，第２章で述べた様に，屈折率と光学膜厚は角度について補正した値を使わなければならない．また，偏光を２つの平面に分けて取り扱う．（４．９），（４．１０）式は入射もしくは出射波の電界の振幅とその接線成分とを関連付ける．振幅反射率ｒは反射と入射波の電界の振幅の接線成分の比として定義される．境界に対して垂直な電界成分の振幅反射率は－ｒである．このことよりｐ偏光では，

$$\text{接線成分：} E' = E_i \cos\theta\,(1+r),$$
$$\text{平行成分：} E'' = E_i \sin\theta\,(1-r), \qquad (4.13)$$

となる．ここで，$E_i$は入射波の電界の振幅である．平行な成分E'は，（４．１１）式によって評価されるから，$E_i$を評価するために（４．１３）式を使うと，

$$\frac{E''}{E'} = \frac{\sin\theta}{\cos\theta}\left(\frac{1-r}{1+r}\right), \qquad (4.14)$$

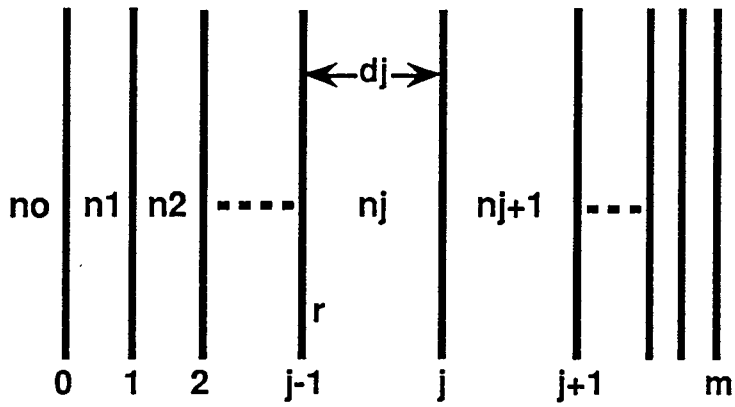



図４．３　薄膜内部定在波電界の計算モデル．
光は左側より入射すると考える．

と表すことができる．ここで，ｒと$\theta$は，一般に複素数である．もし，電界の振幅の比が，Ａｅｘｐ（ｉ$\rho$）の形で表せるならば，２つの成分の間の位相差は$\rho$であることが判る．全ての電界は２つの直交成分E'とE"のベクトル和である．

ｓ偏光の場合の電界の絶対値の時間平均とピーク値は（４．３）式の関係である．一方，ｐ偏光では，電界E"の解析を更に進める必要がある．E'とE"のベクトル和の振幅の自乗は，

$$|E|^2 = (E'\sin\omega t)^2 + \left[E''\sin(\omega t+\rho)\right]^2, \qquad (4.15)$$

である．ここで，$\rho$は２つの成分間の位相シフト量である．電界の絶対値の時間平均は，

$$\overline{|E|^2} = \frac{1}{\tau}\int_t^{t+\tau}|E|^2 dt = \frac{1}{2}\left(E'^2 + E''^2\right), \qquad (4.16)$$

となる．その電界のピークの振幅は，$\rho$の関数である．もし，２つの成分E'とE"がある位相範囲内にあるならば，そのベクトル和は，

$$\left(E'^2 + E''^2\right)^{1/2}, \qquad (4.17)$$

のピーク値となる．更に，もし，その２つの位相差が$\rho = \pi/2$を越えるならば，ベクトル和のピークは振動し，２つの成分の大きい方の振幅に等しくなる．その一般解は，（４．１５）式の極端な場合の$\omega$ｔについて解くことによって得られる．

$$|E|^2_{peak} = \tfrac{1}{2}\left[E'^2 + E''^2 + \left(E'^4 + 2E'^2E''^2\cos 2\rho + E''^4\right)^{1/2}\right]. \qquad (4.18)$$

もし，最も大きな成分の振幅をＬとするならば，

$$L \le |E|_{peak} \le 2L, \qquad (4.19)$$

となる．多くの場合，電界のピークのおよその値だけが興味の対象であり，

$$|E|^2_{peak} \le 2\overline{|E^2|}, \qquad (4.20)$$

であることを理解した上で，電界の自乗の時間平均を計算することは便利である．

もし，電界$E_{j-1}$が入射表面に近くで，それと同じ材料内のある点で判っているならば，（４．１１）式によって多層膜内のあらゆる点の電界$E_j$を計算することができる．全て

の電界の接線成分は各層の間の境界で連続であるから，$E_{j-1}$はある層の出射面と隣あった入射面を再決定できる．そして，多層膜を通る段階的な伝播は，完全な系として取り扱える．上で述べた様な，ｓｉｎ関数で変化する電界の自乗の時間平均とピーク値の間には簡単な関係がある．自乗した（４．１１）式と（４．１４）式とを組み合せることにより，

$$|E'|^2 = |E_{j-1}/(1+r)|^2 (A+B), \qquad (4.21)$$

$$|E''|^2 = |E_{j-1}\tan\theta/(1+r)|^2 (A-B), \qquad (4.22)$$

を得る．ここで，

$$A = e^{-\alpha} + rr^* e^{\alpha},$$

$$B = re^{\beta} + r^* e^{-\beta} = 2\mathrm{Re}\left(re^{\beta}\right),$$

$$\alpha = i(\phi - \phi^*) = 2\mathrm{Im}(\phi),$$

$$\beta = i(\phi + \phi^*) = 2i\mathrm{Re}(\phi), \qquad (4.23)$$

である．E" がｓ偏光では０であるという規定に従って（４．１６）式により時間平均値は求められる．

$$\overline{|E_j|_s^2} = \tfrac{1}{2}|E_{j-1}/(1+r)|^2 (A+B), \qquad (4.24)$$

$$\overline{|E_j|_p^2} = \tfrac{1}{2}|E_{j-1}/(1+r)|^2 \left[A\left(1+|\tan\theta|^2\right) + B\left(1-|\tan\theta|^2\right)\right]. \qquad (4.25)$$

実際の膜設計時の電界計算は以下のように４つの段階を踏んで行う．

（１）一般の多層膜の計算方法を使い，全ての境界における振幅反射率ｒを計算する．

（２）（４．１３）式を使い，最初の表面の接線電界成分を評価する．

（３）（４．１１）式または（４．２１），（４．２２）式を使い，エネルギーの流れが進む方向に従い，それぞれの境界における電界を計算する．完全な電界分布を求めるならば，それぞれの層の内部の電界も計算する．

（４）逆方向において，（４．９）式もしくは（４．１０）式を使うことにより，出射媒質内の電界を決定する．

### ４．３．２　低内部電界強度偏光子の設計

前節の計算手順に従い，異った２種類の多層膜偏光子の設計を行った．設計を行う上での条件は以下の４点であり，これが満たされるまで繰り返し計算を行った．

（１）屈折率１．４６（$SiO_2$）と２．１０（$TiO_2$）の交互層２９層から構成すること．

（２）基板及び空気との境界を同じ条件にするため，最初と最後の層は１．４６の屈折率層であること．

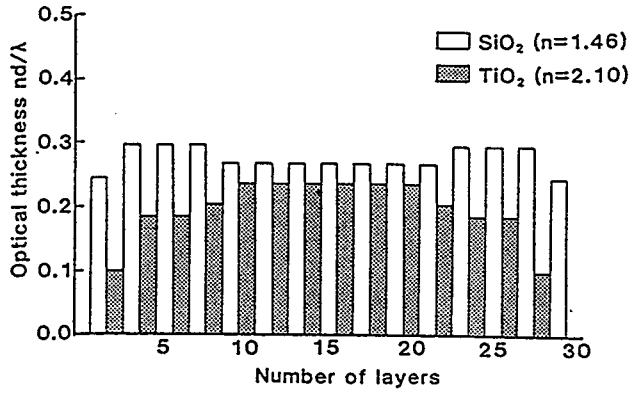
（３）ｐ偏光の透過率が９５％以上，ｓ偏光の透過率が０．５％以下の光学特性を偏光子の許容透過率として，第２章の（２．５）式を使用して，この許容透過率の帯域幅が波長１．０５３μｍを中心に５０ｎｍ以上あること．

（４）薄膜側からの入射光に対して薄膜同士の境界での定在波電界強度$\langle E_{int}^2 \rangle$が入射媒質内の電界強度$\langle E_0^2 \rangle$以下であること［（$\langle E_{int}^2 \rangle / \langle E_0^2 \rangle$）≦１］．

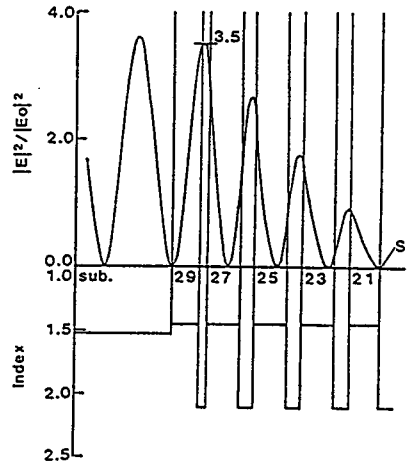
ＤＥＳＩＧＮ－１は，一般に，高出力レーザーに対して使用されている偏光子と同じ概念で設計したもので，光学特性と薄膜側からの入射光に対して境界面での内部定在波電界強度を抑え，上述の条件（４）を満足する．ＤＥＳＩＧＮ－２は，条件（４）だけでなく，基板側からの入射光に対する内部定在波電界強度も条件（４）と同じ様に満足する設計である．

図４．４（ａ）と（ｂ）にＤＥＳＩＧＮ－１の場合の膜構成と，基板側から入射した場合の電界強度分布を示す．ＤＥＳＩＧＮ－１の膜構成の特徴は，空気側，基板側に近い高屈折率層にある．この屈折率層の厚さは，中間層から両側へ徐々に薄くなっている．この膜構成により，空気側からの入射光に対して条件（４）が満足される．図４．４（ｂ）の横軸は，左にある基板から光が入射した場合の実膜厚を，また縦軸は媒質内の定在波電界強度を入射電界強度$E_0$で規格化した値である．この設計では，基板側から入射したｓ偏光に対して境界及び材料内で約３．５の高い電界強度を示している．これより，基板側からの入射光に対してレーザー耐力が低くなることが予想される．

同様に，ＤＥＳＩＧＮ－２の場合の膜構成と，基板側からの入射光に対する電界強度分布を図４．５（ａ），（ｂ）に示す．図４．５（ａ）より明らかな様に，この設計の高屈折層の膜厚は，ＤＥＳＩＧＮ－１と反対に，中間付近では薄く，空気側，基板側に向かう



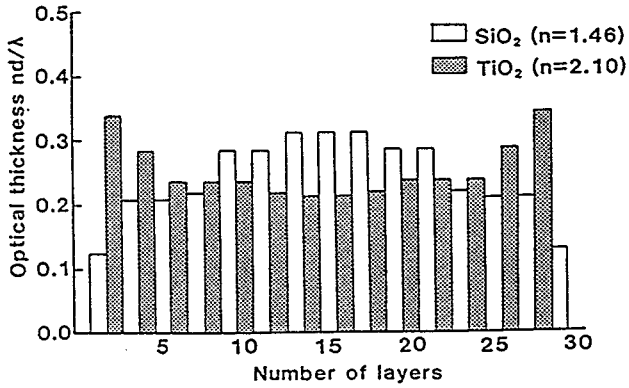

(a)



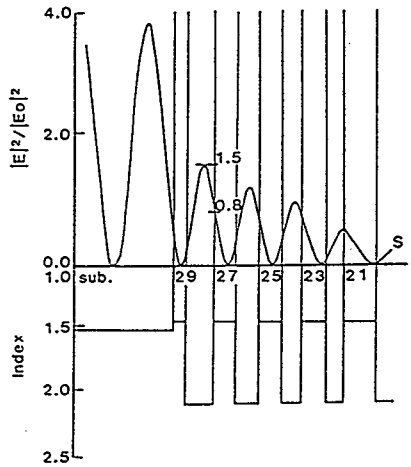

(b)

図４．４　ＤＥＳＩＧＮ－１の多層膜偏光子の（ａ）膜構成と（ｂ）基板側からのｓ偏光の入射に対する内部定在波電界強度分布．

に従い厚く，また低屈折率層はその反対に空気側，基板側の数層が，中間層に比べて薄く設計した．この膜構成においても条件（4）を満たす．基板側からの入射光に対する電界強度の最大値は，図4．5（b）に示す様に，この設計により材料内で約1．5に，そし




(a)




(b)

図4．5　DESIGN－2の多層膜偏光子の（a）膜構成と（b）基板側からのs偏光の入射光に対する内部定在波電界強度分布．

て境界面では約０．８にまで抑えることができた．屈折率ｎを持つ物質内を通過する光による電界強度Ｅは，（４．８）式に示すように，光の強度の$n^{-1/2}$に比例する．また，薄膜内部の電界の振幅は入射光と反射光の干渉によって決定される．このことより，電界強度のピークをそれが低くなる高屈折率層内に移動するように膜構成を行った．結果的に，電界のピークの抑制は，高屈折率層の膜厚を厚くすることによってのみ可能となった．この結果，ＤＥＳＩＧＮ－２による偏光膜のレーザー耐力の向上が期待される．

ＤＥＳＩＧＮ－１とＤＥＳＩＧＮ－２の設計について計算された分光透過率特性をそれぞれ図４．６（ａ）と（ｂ）に示す．どちらの設計も前述の条件（３）を十分に満足している．また，ｓ偏光の透過率特性については，２つの設計による差はあまりない．しかし，ＤＥＳＩＧＮ－２のｐ偏光の透過率特性は，ＤＥＳＩＧＮ－１の場合の特性に比べて狭い透過帯域を示した．このことは，ＤＥＳＩＧＮ－２では，製膜上の膜厚誤差によりｐ偏光の特性が条件（３）から外れるやすいことを意味している．このため，ＤＥＳＩＧＮ－２の偏光子の製膜には，より高精度の膜厚制御が要求される．

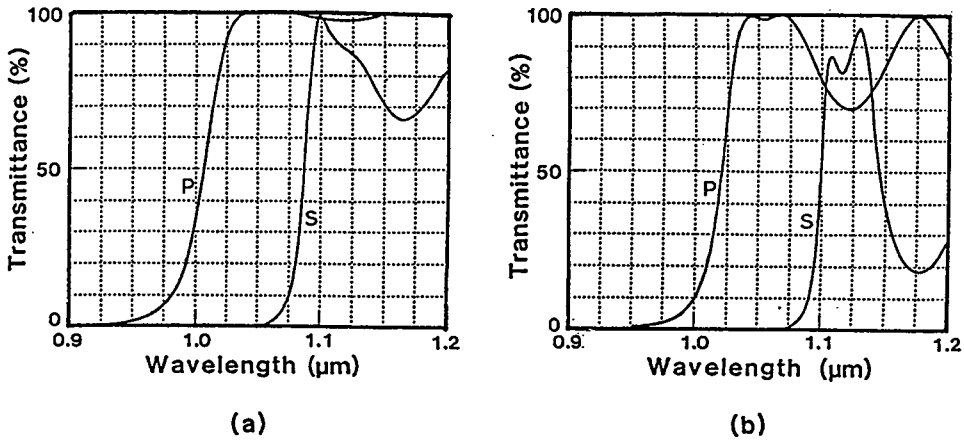



図４．６　計算による多層膜偏光子の分光透過率特性（入射角度５６．５°）．
（ａ）ＤＥＩＧＮ－１，（ｂ）ＤＥＳＩＧＮ－２．

## ４．４　レーザー耐力の評価

４．３節で設計された２種類の偏光子と，一般に使用されている高出力レーザー用の偏光子のレーザー耐力を測定し，その比較を行った．４．３．２節で設計された２種類の偏光子は，電子ビーム蒸着法により，表面粗さ６Ｆrms石英基板上に［$TiO_2$／$SiO_2$］の２９層で製膜した．製膜条件は基板温度を２００℃とし，その他第２章で述べた各々の薄膜において高レーザー耐力である条件で製膜した．

レーザー耐力の測定は，図３．３に示したレーザー装置を使用した．レーザー発振器から出力されたパルス幅３０ｎｓのレーザーパルスを高速ポッケルスセルを通すことによって１ｎｓのパルスを取り出した．その他の光学配置は，図３．３と同じである．照射するレーザー光の偏光は，集光レンズの前に$\lambda$／２板を挿入することによって切り替えた．測定は，測定試料が偏光子の特性を示す入射角度５６．５°で行った．試料に対しレーザー光は斜入射するため，照射レーザー光のスポットサイズはその傾けた方向に$1/\cos\theta$だけ広がる．しかし，試料表面の照射エネルギー密度は，レーザー光に対して垂直方向のスポットサイズによって評価した．また，基板側からｓ偏光の光を照射する場合は，基板の屈折率（約１．５）とこの入射角度により約１５％の反射損失を持つため，これを考慮して偏光子への照射エネルギーを決定した．

図４．７に薄膜側から照射した場合のレーザー耐力を示す．薄膜側から照射した場合のレーザー耐力は，従来の偏光子（サンプルＡ－Ｄ）では，ｐ偏光の時４－１１Ｊ／$cm^2$，ｓ偏光の時５－１２Ｊ／$cm^2$であった．これは，透過膜よりも反射膜の方が，レーザー耐力が高いことを示している．一方，新たに製作した２つの偏光子では，ｐ，ｓ偏光ともに約１１Ｊ／$cm^2$と同じであり，どちらの設計においても従来の偏光子よりわずかに高い耐力が得られた．これは，製膜条件と薄膜の特性を十分に把握し，個々の単層膜のレーザー耐力が向上したことによると考えられる．

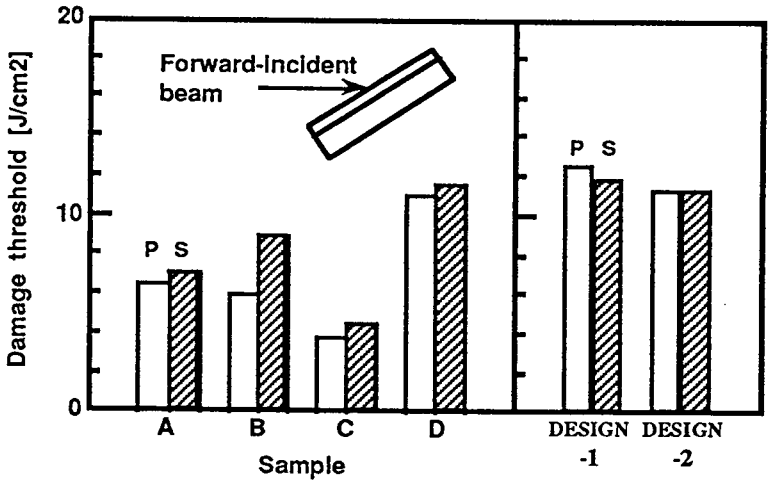



図４．７　薄膜側から入射した場合の多層膜偏光子のレーザー耐力
（波長１．０５３μm，パルス幅１ｎｓ）．

図４．８に基板側から照射した場合のレーザー耐力を示す．従来の偏光子の場合，ｐ偏光で４－６Ｊ／ｃｍ$^2$，ｓ偏光で２－５Ｊ／ｃｍ$^2$と薄膜側からのレーザー耐力（図４．７）に比べて約１／２～１／３にまで低下した．また，ＤＥＳＩＧＮ－１の場合も，ｐ偏光で約８Ｊ／ｃｍ$^2$，ｓ偏光で約５Ｊ／ｃｍ$^2$と従来の偏光子と同じ低下の傾向を示した．しかし，ＤＥＳＩＧＮ－２の偏光子は，ｐ偏光で約１４Ｊ／ｃｍ$^2$，ｓ偏光ではＤＥＳＩＧＮ－１より約３倍高い１７Ｊ／ｃｍ$^2$の耐力が得られた．この結果より，ＤＥＳＩＧＮ－２の定在波電界を抑える設計によって，偏光子はレーザー耐力を大きく向上し，高出力レーザー用として使用可能であると言える．

## ４．５　まとめ

高出力レーザー用の多層膜偏光子の高耐力化を行った．これは，基板側からの入射光に対するレーザー耐力が問題であることを述べ，それを改善する膜設計を行った．本章において得られた結果について以下にまとめる．

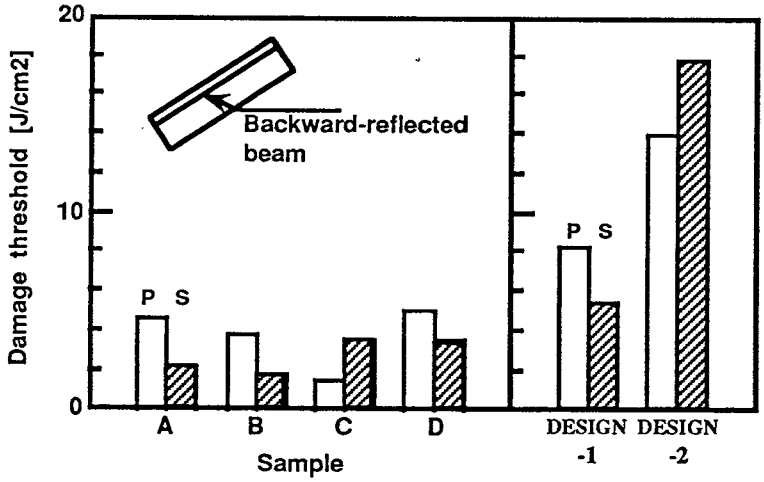



図４．８　基板側から照射した場合の多層膜偏光子のレーザー耐力
（波長１．０５３μm，パルス幅１ｎｓ）．

（１）薄膜内部に発生する定在波電界強度の計算より，従来の偏光子は，薄膜側からの入射光に対してのみ電界強度を抑え，基板側からの入射光に対して薄膜同士の境界面に電界のピークがあることを指摘した．

（２）薄膜側と基板側の両方からの入射光に対して内部定在波電界強度を抑える新しい設計を提案した．その設計は，基板近くの高屈折率層の厚さを増やすことによって可能である．この設計の場合，薄膜同士の境界における電界強度は，従来の設計の約１／４まで抑えることを示した．

（３）基板側からの入射光に対する電界強度を抑えた新しい設計では，ｐ偏光の分光透過率特性の透過帯域が狭くなり，より高精度の膜厚制御が必要であることを指摘した．

（４）基板側から照射されたｓ偏光のレーザー耐力は，従来の設計では薄膜側からの照射に比べて半分以下になることを明らかにした．一方，新しく提案した設計の偏光子は，従来の偏光子の約３倍高い１７Ｊ／ｃｍ$^2$の耐力が得ら，高耐力であることを実証した．

以上の結果，新しく提案した設計の多層膜偏光子は，高出力レーザー装置は勿論，更に基板側からのレーザー耐力が必要となる２パス増幅器や再生増幅器等の装置においても十分に使用が可能であると言える．

参考文献（第４章）


１）N.Bloembergen, Appl. Opt. **12** (1973) 661.

２）D.A.Temple, W.H.Lowdermilk and D.Milam, Appl. Opt. **21** (1982) 3249.

３）C.R.Giuliano, Appl. Phys. Lett. **21** (1972) 39.

４）J.O.Porteus, J.B.Franck, S.C.Seitel and S.D.Allen, Opt. Engineering **25** (1986) 1171.

５）吉田国雄，大谷実，　レーザー研究　**16** (1988) 3.

６）J.H.Apfel, Appl. Opt. **16** (1977) 1880.

７）Macleod（小倉繁太郎，中島右智，矢部孝，吉田国雄　訳），’光学薄膜’（1989, 日刊工業新聞社）13.

８）Macleod（小倉繁太郎，中島右智，矢部孝，吉田国雄　訳），’光学薄膜’（1989, 日刊工業新聞社）390.

９）J.H.Apfel, Appl. Opt. **15** (1976) 2339.

１０）L.Levi, '*Applied Optics*' (Wiley, Newyork, 1968) 51.

# 第５章　高繰り返しレーザー用光学薄膜の高耐力化

## ５．１　はじめに

高出力，かつ高繰り返しの固体レーザー装置は，コンパクトで，取り扱いが容易である．しかも高いピーク強度のレーザーパルスを自由に取り出せることから，Ｘ線発生源，レーザー加工，そして材料プロセス等への応用が期待される．しかし，高繰り返しレーザーに使用される光学薄膜については，ほとんど研究は行われていない．高繰り返し用の光学薄膜は，高いピークパワーに十分に耐えるとともに，繰り返しによる熱の蓄積やその他の効果に耐え得るものでなければならず，従来の単一パルス用の光学薄膜より，条件は厳しいものとなる．本章では，高繰り返しＹＡＧレーザー装置を使用し，繰り返し照射による損傷の機構を明らかにし，高耐力化への条件を明確にすることを目的とした．更に，高繰り返しレーザー用の反射防止膜，高反射膜についてその高耐力化を進めた．５．２節では，レーザー耐力測定に使用された高繰り返しＹＡＧレーザー装置とこの場合の損傷閾値の定義を述べる．５．３節において，波長１μｍ用の代表的な薄膜について，レーザーの繰り返し照射周波数に対するレーザー耐力の結果を述べ，その結果より，繰り返し照射による損傷機構を考察する．そして，５．４節では反射防止膜について，５．５節では高反射膜について，薄膜の材料及び基板を考慮することによって高繰り返しレーザーに対する高耐力化を行った結果を示す．また，高反射膜の結果について，５．６節で熱伝達の計算を行い，実験と比較した結果を述べる．

## ５．２　繰り返し照射レーザー耐力測定装置

繰り返し照射レーザー耐力測定に使用したＹＡＧレーザー装置の概略図を図５．１に示す．ＱスイッチＮｄ：ＹＡＧレーザー発振器より出力された波長１．０６４μｍ，パルス幅１５ｎｓのレーザーパルスは，３台のＮｄ：ＹＡＧ増幅器（直径８ｍｍφが１台，直径１０ｍｍφが２台）で増幅された後，焦点距離９００ｍｍのレンズによって試料上に照射される．照射エネルギーは，増幅器の励起エネルギーを変えずに，λ／２板と偏光子を組

み合せたエネルギー調整器によって調整され，最大１Ｊ／パルスのエネルギーが得られる．レーザーの繰り返し周波数を変えると，増幅器内部の熱レンズ効果によってレーザー光の発散角が変化するため，試料上のスポットサイズは変化する．これを防止するために増幅器間に補正用コリメータレンズを設けるとともに，繰り返し周波数を変える毎にスポットサイズをＣＣＤリニアアレイ素子によって測定した．照射スポットサイズは，直径０．５～１．０ｍｍの間である．レーザーパルスのエネルギーとパルス波形は，較正されたバイプラナー光電管によって常時モニターし，エネルギーの測定精度は±５％，試料上の照射エネルギー密度の絶対誤差は±１０％以下である．

単一パルス照射時の損傷閾値の決定は，３．３．３節のレーザー損傷耐力測定で述べた方法と同じ１－ｏｎ－１方式で行った．高繰り返し照射時の損傷耐力は，最高ショット数を１０００ショットとした．１０００ショットまでにプラズマによる発光が起こった場合は，損傷が広がりを抑えるために，その時点で照射を中止した．損傷はこのプラズマによる発光と，全ショット終了後光学顕微鏡によって損傷の有無を確認した．最終的に損傷が起こった最小エネルギー密度を損傷閾値とした．

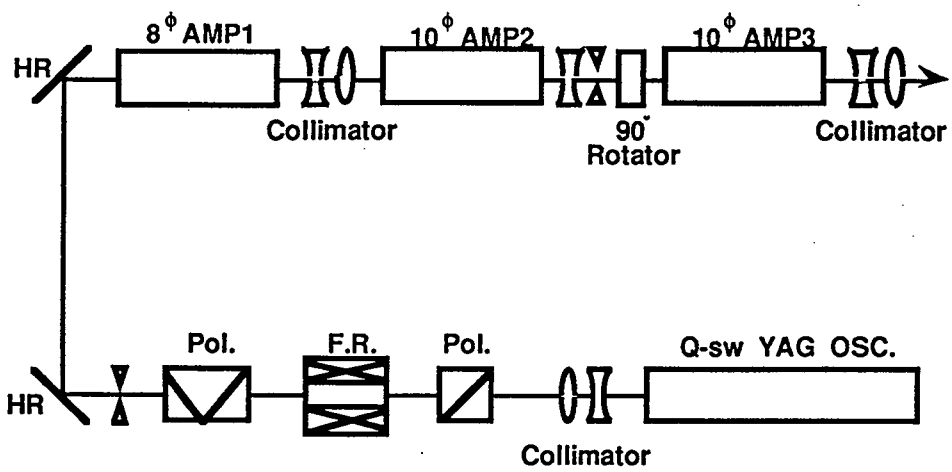



図５．１　レーザー耐力測定用高繰り返しＹＡＧレーザー装置

## 5．3　繰り返し照射による単層膜の損傷

既に述べたように，レーザー装置内に使用される光学薄膜は異った屈折率の単層膜の積層構造である．その為，単一パルスの場合と同様に，多層光学薄膜のレーザー耐力を向上するためには，この単層膜の損傷機構を明らかにすることが重要である．波長１μm用として一般に用いられる５種類の材料の単層膜について評価を行った．これらの単層膜は，表面粗さ６Ａ$_{rms}$のＢＫ－７基板上に光学膜厚ｎｄ＝２６５ｎｍ製膜した．各々の薄膜の製膜条件を表５．１に示す．この条件は，単一パルス照射時に高レーザー耐力が得られた条件である．図５．２に照射レーザー光の繰り返し周波数に対するレーザー耐力の変化を示す．横軸の”ｓｉｎｇｌｅ”は，単一パルス照射の場合のレーザー耐力で，これを基準レーザー耐力とした．この時の照射スポットサイズは，直径１ｍｍであった．単一パルス照射の場合のレーザー耐力は，３．４節で述べた用に膜自身の吸収に強く依存する．そのため，単一パルス用の光学薄膜では，この吸収を如何に減少するか，また吸収の少ない材料で光学薄膜を構成するかが重要であった．この単一パルス照射の場合の材料によるレーザー耐力の差は，吸収に起因するものである．しかし，レーザーの繰り返し周波数を増加すると，ＴｉＯ$_2$膜は周波数１Ｈｚでレーザー耐力は大きく低下した．単一パルス照射の

表５．１　レーザー耐力測定用単層膜の製膜条件．

| | 原材料 | 基板温度 [℃] | 酸素分圧 [x10$^{-4}$Torr] | 製膜速度 [Å／s] |
|---|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | $SiO_2$ | 200 | 1 | 3.0 |
| $TiO_2$ | $TiO_2$ | 200 | 3 | 1.5 |
| $ZrO_2$ | $ZrO_2$ | 200 | 1 | 2.0 |
| $Al_2O_3$ | $Al_2O_3$ | 200 | 3 | 2.0 |
| $MgF_2$ | $MgF_2$ | 200 | no | 3.0 |

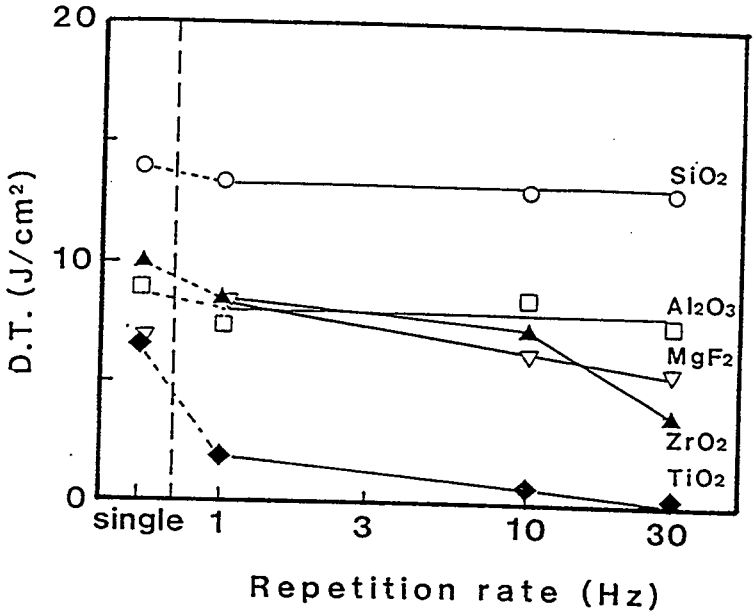



図５．２　単層膜（ｎｄ＝λ／４）における繰り返し
照射周波数とレーザー耐力の関係.

場合とレーザー周波数３０Ｈｚの場合のレーザー耐力の比は，～１／１０であった．一方，ＺｒＯ2膜，ＭｇＦ2膜についても繰り返し周波数の増加につれてレーザー耐力は低下したが，ＴｉＯ2膜よりも減少の割合は小さかった．また，ＳｉＯ2膜とＡｌ2Ｏ3膜においては，レーザー耐力の変化はほとんど見られない．これらの結果から，繰り返しレーザーによる光学薄膜の損傷は，薄膜自身の吸収係数だけでなく，他に大きな要因が存在すると考えられる．

単一パルス照射と繰り返し周波数１０Ｈｚの場合の損傷の形状を図５．３に示す．図の上段はＴｉＯ2膜，下段はＳｉＯ2膜の損傷である．下段のＳｉＯ2膜の損傷形状は，単一パルス照射と繰り返し照射では，大きさが約２倍違うが，形状自体には大差は見られない．しかし，上段のＴｉＯ2膜の場合は，１０Ｈｚの繰り返し照射において，損傷部で薄膜が溶融している様子が見られる．この結果より，ＴｉＯ2膜の場合，吸収されたレーザーエネルギーは熱として貯えられ，次のパルスが照射されるまでに十分に拡散せず，繰り返し照射により温度が漸次上昇し，遂には薄膜の融点にまで到達し損傷したと考えられる．

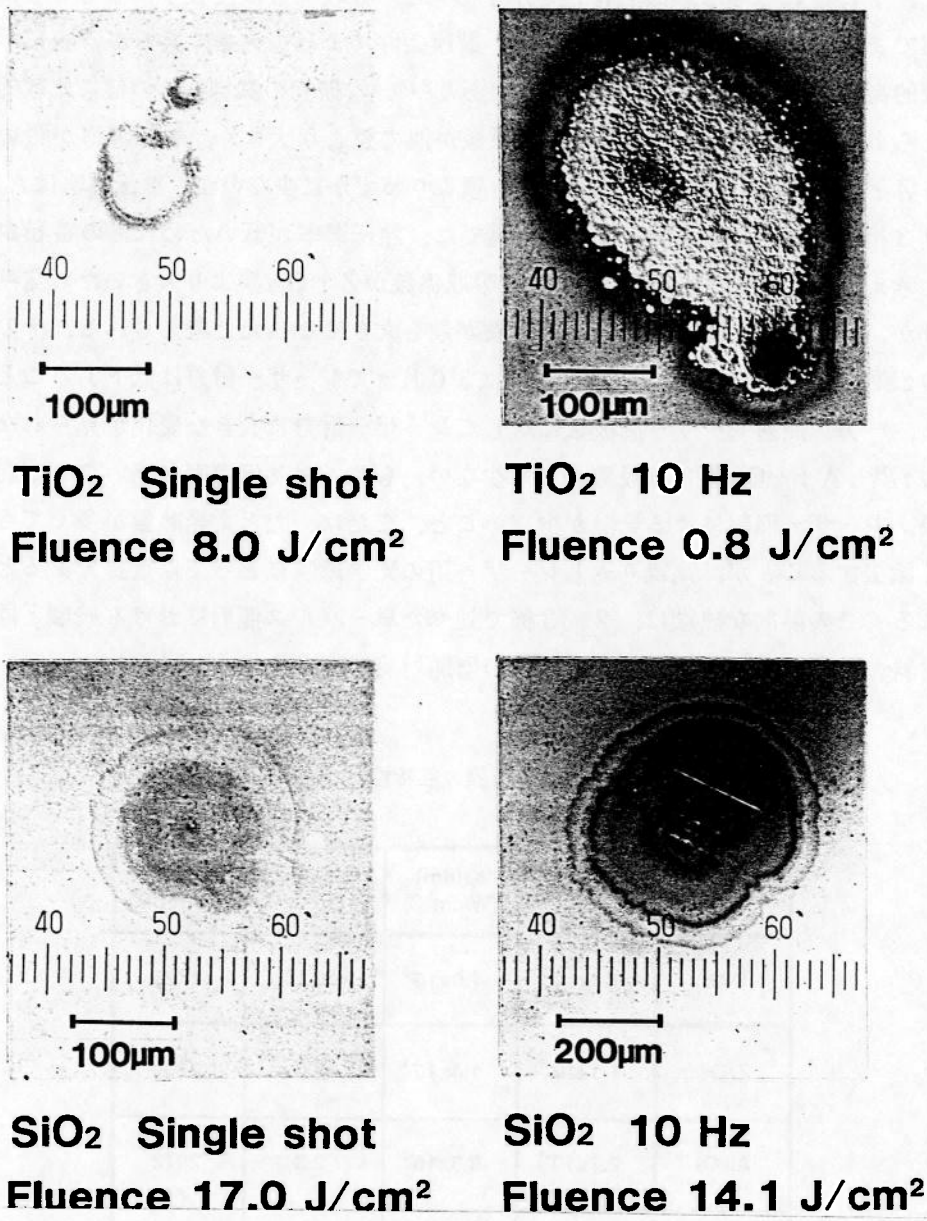



図５．３　ＴｉＯ2膜（上）とＳｉＯ2膜（下）における単一パルス照射と繰り返し周波数１０Ｈｚの場合の損傷形状．ＴｉＯ2膜の周波数１０Ｈｚの損傷は，薄膜の溶解している様子が見られる．

表５．２にこれらの薄膜の熱特性を示す[1, 2]．吸収係数は波長１．０６４μmに対しての値である．また，薄膜の熱伝導率は，製膜条件によって大きく異るが，表に示した値は比較的高いレーザー耐力の薄膜のものであり[2]，本研究の試料はこの値に比較的近い値と考えられる．まず，$TiO_2$膜は吸収係数が他の膜より大きく，熱伝導率が悪いことが判る．$ZrO_2$膜は，吸収係数は$Al_2O_3$膜よりわずかに少ないが，熱伝導率は$Al_2O_3$膜より３桁も低い．これより，$ZrO_2$膜では，熱伝導率が低いために熱の蓄積が生じたものと考えられる．また，$TiO_2$膜は，吸収係数が$ZrO_2$膜より大きいため発熱が多いばかりか，熱伝導率も低いため熱蓄積効果が最も大きくなったと考えられる．そのため，$TiO_2$膜は周波数１Ｈｚで，$ZrO_2$膜は３０Ｈｚでレーザー耐力は低下することが説明される．一方，照射レーザー周波数に対してレーザー耐力に大きな変化が見られなかった$SiO_2$膜と$Al_2O_3$膜は，吸数がより少ない，もしくは熱伝導率が高いことが判る．この結果，レーザー照射による発熱が少ないこと，または，たとえ発熱量が多くてもその熱を速く除去することが，高繰り返しレーザー用の光学薄膜にとっては重要であると結論づけられる．この熱的な破壊は，２．３節で述べた単一パルス照射における破壊と同じであり，材料の融点[2, 3]，熱応力[4]，吸収の増加[5]と考えられる．

表５．２　薄膜の熱特性[1, 2]．

| Material | K(bulk) (w/cm C) | K(film) (W/cm C) | Abs.coeff. α (1/cm) | Melting point (C) |
|---|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | $1.4\times10^{-2}$ | $1.0\times10^{-3}$ | 0.1 | 1723 |
| $ZrO_2$ | $1.1\times10^{-1}$ | $1.4\times10^{-4}$ | 2.0 | 2700 |
| $Al_2O_3$ | $2.7\times10^{-1}$ | $3.3\times10^{-1}$ | 2.3 | 2072 |
| $TiO_2$ | $9.7\times10^{-2}$ | $1.8\times10^{-4}$ | 5.9 | 1775 |

## 5．4　反射防止膜における熱伝導率の効果

異った材料による組み合せの反射防止膜について繰り返し照射によるレーザー耐力を測定した．この反射防止膜は，表面粗さ5Å$_{rms}$の石英基板上に［$Al_2O_3$／$SiO_2$］，［$ZrO_2$／$SiO_2$］，［$HfO_2$／$SiO_2$］の3種類の組み合せで，全て5層構造で製作された．また，全ての製膜条件は，表5．1と同じである．$HfO_2$膜については，原材料以外$Al_2O_3$膜と同じ条件である．全ての反射防止膜の光学特性は，耐力を測定するレーザーの波長（1．064 μm）に対して，＜0．5％の反射率であった．照射レーザー周波数に対する反射防止膜のレーザー耐力の結果を図5．4に示す．この時の照射スポットサイズは，直径0．5mmであった．単一パルス照射（繰り返し周波数0Hz）の時，組み合せの違いに関わらず，約35J／cm$^2$のレーザー耐力が得られた．しかし，［$ZrO_2$／$SiO_2$］と［$HfO_2$／$SiO_2$］の組み合せの反射防止膜は，照射周波数の増加に従いレーザー耐力は下がり，周波数50Hzの場合では単一パルス照射の約半分にまで低下した．以上の結果とは対照に，［$Al_2O_3$／$SiO_2$］の反射防止膜は，周波

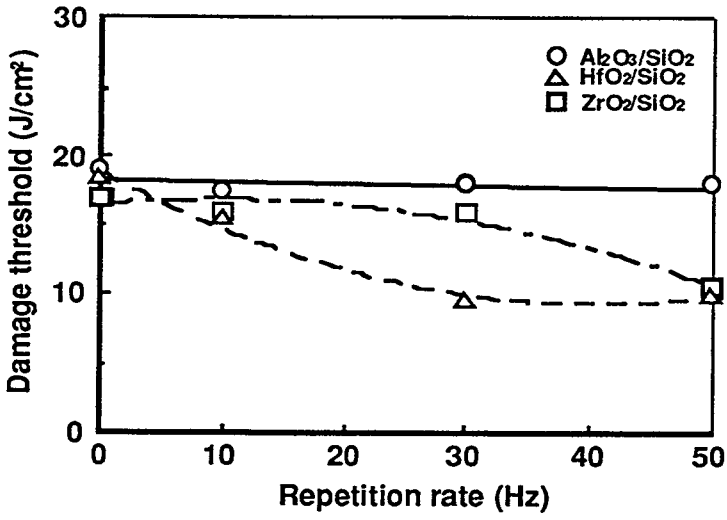



図5．4　異った3種類の材料の反射防止膜における繰り返し照射周波数とレーザー耐力との関係．反射防止膜は全て5層構造．

数５０Ｈｚまでレーザー耐力の変化はほとんどなかった．この結果より，単一パルス照射の場合と同様に，繰り返し照射の場合の多層光学薄膜のレーザー耐力も，単層膜の耐力に依存することが明らかである．また，吸収の少ないＳｉ$O_2$膜と熱伝導率のよいＡｌ$_2O_3$膜との反射防止膜によって，高繰り返しレーザーに対して十分な耐力が得られることが実証された．

## ５．５　高反射膜における熱伝導率の効果

反射防止膜と同様に，繰り返し照射による高反射膜のレーザー耐力も単層膜のレーザー耐力に依存することは容易に考えられる．即ち高反射膜の場合も，Ｓｉ$O_2$膜とＡｌ$_2O_3$膜との交互層によって構成することにより，高耐力化は可能であると予想される．しかし，Ｓｉ$O_2$膜とＡｌ$_2O_3$膜との屈折率差（１．４５と １．６０）は，わずかである．そのため，９９％以上の高反射率を得るためには５０層以上の積層が必要であり，しかもその反射帯域幅は狭くなり，角度や波長に対する条件が厳しくなる．従って，この２種類の材料による高反射膜は，現実的には困難である．ここでは，高反射膜における熱の拡散を行う為，（１）オーバーコートの効果，（２）基板の効果，の２種類の方法を検討し，高耐力化を図った．

### ５．５．１　オーバーコートの効果

高反射膜は，λ／４の光学膜厚を持つ異った屈折率材料の積層であり，各々の境界面からの反射光の位相を揃えることによってその特性が得られる．高反射膜に入射した光の大部分は，その表面の数層で反射される．また，薄膜内では繰り返し反射が起こるため，その光のエネルギーは表面の数層に集中すると見ることができる．このことから，繰り返し照射によって発生する熱もまた，この表面層に集中する．しかも，ほとんどの損傷は，不純物や欠陥による局所的な吸収である．従って，高反射膜における熱の拡散は，この表面層の局所的な加熱について行えばよいと言える．これより，高反射膜の最表面に熱伝導率

の高いＡｌ$_2$Ｏ$_3$膜を施すこと（オーバーコート）によって熱の拡散が行われ，耐力が向上することが期待される．単一パルス照射の場合，高反射膜の最表面に施されるＳｉＯ$_2$膜のオーバーコートの効果は，（１）残留応力の軽減，（２）機械的強度の増加，（３）外部雰囲気との化学反応の抑制，等が考えられている[6]．

３種類の高反射膜を表面粗さ約６Årmsのｂｋ－７基板（４０ｍｍ$^{\phi}$×５ｍｍ$^{t}$）上に製作した．１番目は，［ＺｒＯ$_2$／ＳｉＯ$_2$］の２７層からなるｎｏｎ－ｑｕａｒｔｅｒ－ｗａｖｅ（ＮＱＷ：内部定在波電場を抑えた設計．第２章参照）で構成されたもの．２番目は，１番目と同じ材料，同じ設計の高反射膜の表面に光学膜厚λ／２（＝５３２ｎｍ）のＳｉＯ$_2$膜のオーバーコートを施したもの．もう１つは，２番目の設計のオーバーコートの材料をＡｌ$_2$Ｏ$_3$膜に換えたものである．各薄膜の製膜条件は，表５．１に示した条件である．また，これらの薄膜の物性定数を表５．３に示す[1, 2, 6]．オーバーコートの層は，光学的には無関係であることから，全ての高反射膜の反射率は同じあり，約９８％であった．

表５．３　光学薄膜の物性定数[1, 2, 6]．

| Material | Density [g/cm$^3$] | Heat capacity [J/g°C] | Conductivity [W/cm°C] |
|---|---|---|---|
| air | $1.16 \times 10^{-3}$ | 1.006 | $2.578 \times 10^{-4}$ |
| Film $SiO_2$ | 2.00 | 0.714 | $1.0 \times 10^{-3}$ |
| $ZrO_2$ | 4.56 | 0.418 | $1.4 \times 10^{-4}$ |
| $Al_2O_3$ | 4.00 | 0.774 | $3.3 \times 10^{-1}$ |
| Substrate F.S. | 2.21 | 0.714 | $1.2 \times 10^{-2}$ |

これらの高反射膜に対し，単一パルス照射（○）と繰り返し照射周波数３０Ｈｚ（●）の場合のレーザー耐力を図５．５に示す．照射スポットサイズは，直径６５０μｍであった．単一パルス照射のレーザー耐力は，オーバーコートの有無，種類に関わらず，約２０Ｊ／ｃｍ$^2$と同じ値となった．これは，オーバーコートが光学特性に関係なく，高反射膜自身の設計は同じＮＱＷであるためである．一方，繰り返し照射のレーザー耐力は，オーバーコート無しの高反射膜では平均１２Ｊ／ｃｍ$^2$，$SiO_2$膜のオーバーコートの高反射膜では平均１４Ｊ／ｃｍ$^2$までレーザー耐力は低下した．しかし，$Al_2O_3$膜のオーバーコートを施した高反射膜は，平均１９Ｊ／ｃｍ$^2$と単一パルス照射の場合とほぼ同じ耐力が得られた．これらの結果より，オーバーコートには熱緩和の効果があることが明らかであり，また，熱伝導率の高い$Al_2O_3$膜のオーバーコートは，高繰り返しレーザー用の高反射膜の耐力を向上する可能性があると言える．

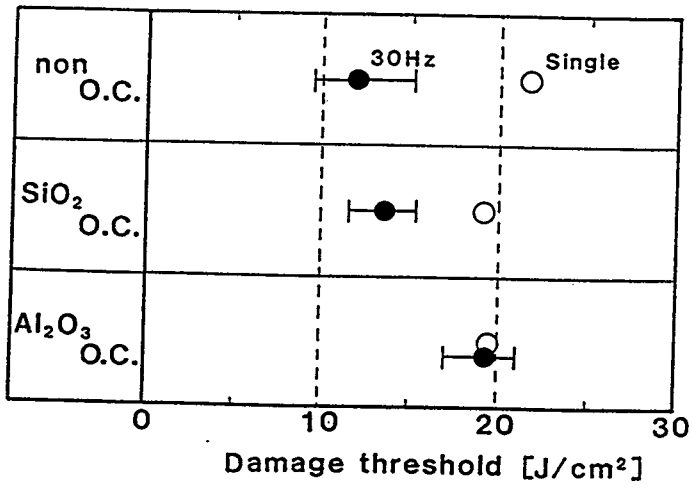



図５．５　オーバーコートの有無による高反射膜のレーザー耐力．
○；単一パルス照射，●；照射周波数３０Ｈｚ

図５．６に上述の高反射膜の損傷形状を示す．ＳｉＯ2膜のオーバーコートの場合の損傷形状は，オーバーコートのない高反射膜やＡｌ2Ｏ3膜のオーバーコートの場合の損傷と違い，局所的な損傷であることが確認された．つまり，ＳｉＯ2膜のオーバーコートでは，この局所的な吸収による加熱を緩和することができず，局所的な損傷が引き起こされると考えられる．一方，Ａｌ2Ｏ3膜のオーバーコートを施した場合の損傷寸法は，ＳｉＯ2膜のオーバーコートをした場合に比べて大きい．これは，局所的な熱が拡散されたため，もしくは，Ａｌ2Ｏ3膜の下の層であるＺｒＯ2膜との付着性や応力等が原因であると考えられる．

以上の結果より，熱伝導率の高いＡｌ2Ｏ3膜のオーバーコートによる効果は，レーザーの照射によって発生する熱が高反射膜の表面で，しかも局所的な加熱である時に期待されると言える．しかし，多くの光学薄膜の損傷の原因は，不純物や欠陥による局所的な吸収であることから，大口径の高反射膜においても十分に高耐力化が可能と考えられる．

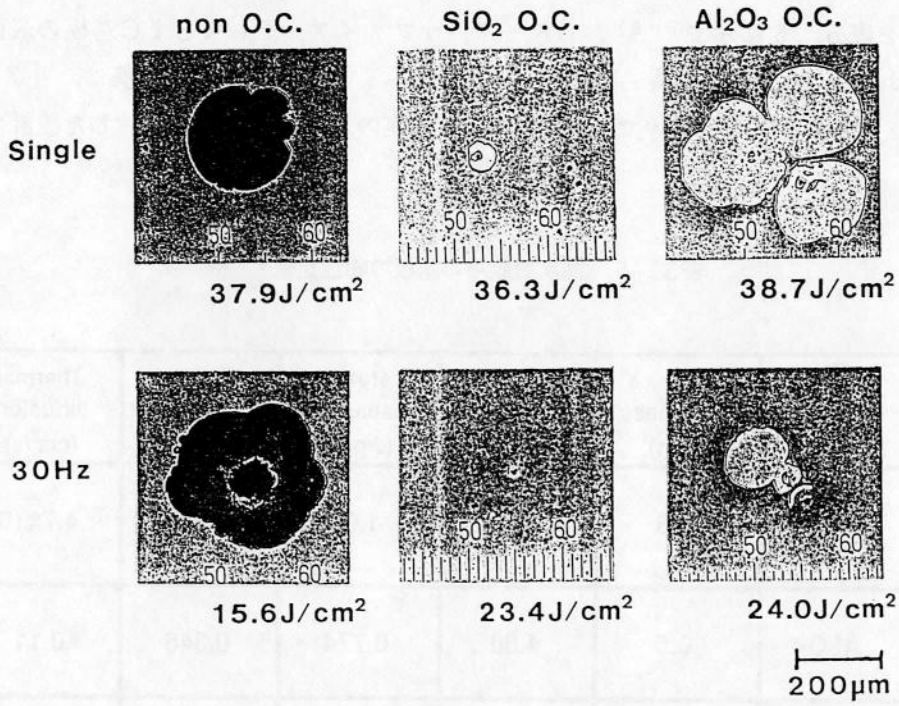



図５．６　オーバーコートの有無による高反射膜の損傷形状．上は単一パルス照射，下は繰り返し照射周波数３０Ｈｚの場合．

### 5．5．2　基板の効果

前節で述べたように，高反射膜における熱蓄積が表面層，局所的に集中するのに対しては，オーバーコートによって熱の拡散が可能である．しかし，膜表面だけ熱を拡散するには限界がある．そのため，高反射膜を製作する基板の熱伝導率もまた，繰り返し照射に対して重要な要素あると考えられる．一般に，高反射膜の基板は，透過用と同じ光学ガラス（石英やＢＫ－７）が用いられている．しかし，これらの光学ガラスは，比較的熱伝導率が低い（しかし，ほとんどの光学薄膜よりは高い）．既に述べたように，高反射膜では，表面の数層で大部分の光を反射するため，基板表面には光はほとんど届かない．つまり，高反射膜用の基板は，光学ガラスである必要はない．基板の効果を確認するため，光学ガラスに換え，サファイアとＳｉＣ基板を使用した．

ＢＫ－７（４０ｍｍ$^{\phi}$×５ｍｍ$^{t}$），サファイア（２０ｍｍ$^{\square}$×１ｍｍ$^{t}$），そしてＳｉＣ（２０ｍｍ$^{\phi}$×５ｍｍ$^{t}$）の３種類の基板上に高反射膜を施した．これらの基板の物性定数を表５．５に示す[7-9]．ＢＫ－７，サファイア，そしてＳｉＣ基板の表面粗さは，それぞれ約６Ａ$_{rms}$，５Ａ$_{rms}$，そして４Ａ$_{rms}$であった．高反射膜は，［$ZrO_2$／$SiO_2$］の３５層のＮＱＷで，表面に$SiO_2$膜のオーバーコートを施した設計で，異っ

表５．５　高反射膜用の基板の物性定数[7-9]．

| Material | Surface roughness (nm) | Density (g/cm$^3$) | Heat capasity (J/g°C) | Thermal conductivity (W/cm°C) | Thermal diffusion (cm$^2$/s) |
|---|---|---|---|---|---|
| BK-7 | 0.6 | 2.51 | 1.02 | 1.22x10$^{-2}$ | 4.7x10$^{-3}$ |
| $Al_2O_3$ | 0.5 | 4.00 | 0.774 | 0.346 | 0.11 |
| SiC | 0.4 | 2.80 | 0.42 | 0.75 | 0.64 |

た基板上に同時に製膜した．製膜条件は表５．１と同じである．ＢＫ－７基板上の高反射膜の透過率を測定した結果，約０．１％であることが確認された．この結果，サファイア，ＳｉＣ基板表面へ到達するレーザーエネルギーは，照射エネルギーの約０．１％であると見積もられ，レーザー耐力には影響しないと考えられる．

図５．７に単一パルス照射（○）と繰り返し周波数３０Ｈｚ（●）の場合のレーザー耐力の結果を示す．照射スポットサイズは直径６５０μｍであった．単一パルス照射のレーザー耐力は，基板の種類に関わらず同じであり，約１９Ｊ／ｃｍ$^2$であった．これは，同時に製膜された高反射膜であり，また，基板へ到達する光の影響はないことを示す．しかし，繰り返し照射の場合のレーザー耐力は，ＢＫ－７基板では約１３Ｊ／ｃｍ$^2$，サファイア基板では約１６Ｊ／ｃｍ$^2$，そしてＳｉＣ基板においては約１５Ｊ／ｃｍ$^2$が得られた．ＢＫ－７基板に比べて，熱伝導率の良いサファイア，ＳｉＣ基板の場合の方が，レーザー耐力の低下の度合が少ないことが判る．しかし，前節のオーバーコートの効果に比べて，基板の効果は少ない．これは，繰り返し照射によって高反射膜内に蓄積される熱は，薄膜の表面層に集中していることや，実験の照射レーザー光の大きさが小さいこと，そして照射時間が短い（約３３ｓ）ことにより，基板の熱伝導率の効果は，オーバーコートの効果ほど顕著に現れなかったものと考えられる．

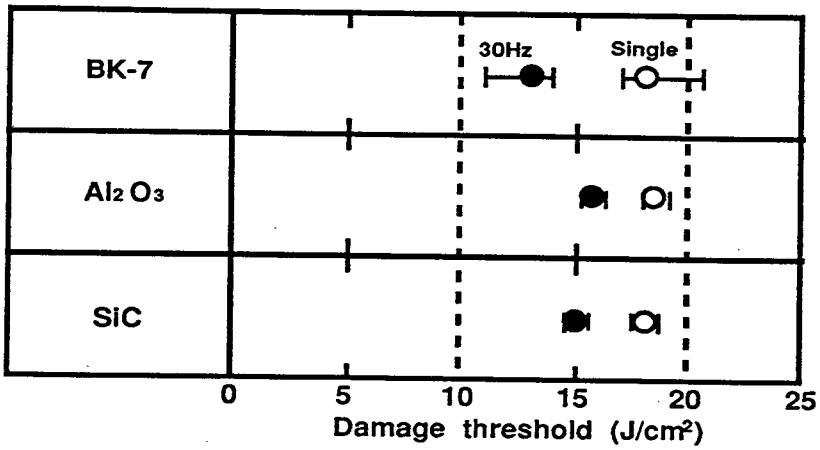



図５．７　異った基板上の高反射膜のレーザー耐力．○；単一パルス照射，●；照射周波数３０Ｈｚ．

## 5．6　薄膜内部蓄積熱の評価

### 5．6．1　理論計算モデル[10)]

繰り返しレーザー照射によって薄膜内部に蓄積される熱量を評価するため，熱拡散方程式を使って計算を行った．一般に，単位時間Δｔ当りの温度上昇ΔＴは，熱拡散方程式（5．1）式によって与えられる．

$$C(T)\rho(T)\frac{\partial T}{\partial t}=\nabla\cdot\mathbf{J}+Q, \qquad (5.1)$$

$$\mathbf{J}=-K(T)\cdot\nabla T. \qquad (5.2)$$

ここで，Ｊは熱流速ベクトル，Ｑは熱源である．Ｃ，$\rho$，Ｋは，比熱，密度，熱伝導率をそれぞれ示す．

有限要素法によってこの温度上昇ΔＴを解く上で，図５．８に示すような管状の要素を考える．この要素に従って，式（５．１）を書き直すと，

$$\Delta T=\frac{K}{\rho C}\cdot\nabla^2 T\cdot\Delta t$$

$$=\frac{K}{\rho C}\left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2}+\frac{\partial^2 T}{\partial z^2}\right)\Delta t$$

$$=\frac{K}{\rho C}\left[\frac{T_+^r\left(\frac{j}{j-1/2}\right)+T_-^r\left(\frac{j-1}{j-1/2}\right)-2T}{(\Delta r)^2}+\frac{T_+^z+T_-^z-2T}{(\Delta z)^2}\right]\Delta t. \qquad (5.3)$$

ここで，

$$T_+^r=T(r+\Delta r,z,t),$$

$$T_-^r=T(r-\Delta r,z,t),$$

$$T_+^z=T(r,z+\Delta z,t),$$

$$T_-^z=T(r,z-\Delta z,t).$$

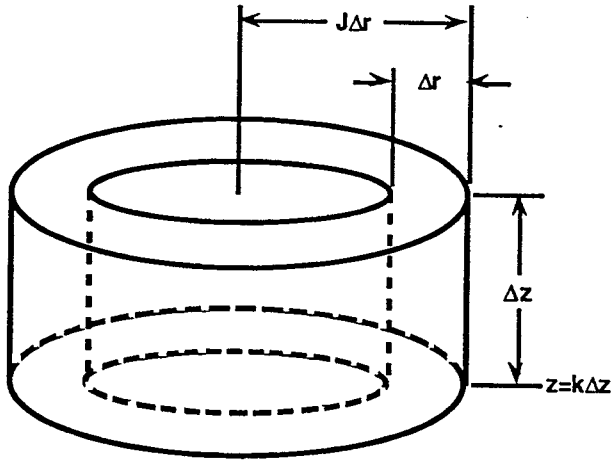



図５．８　計算に用いた有限要素．

また，（５．３）式の $j/(j\text{-}1/2)$ と $(j\text{-}1)/(j\text{-}1/2)$ は，図５．８の要素体積の境界表面となる内側表面と外側表面との表面積の違いを補正する為に必要とされる．

（５．３）式によって，隣あった要素間の熱の伝達は評価されるが，今，薄膜内に蓄積された熱は，基板へも伝達される．その異った物質間の境界条件として，エネルギー保存より（５．４）式が与えられる．

$$\bar{z}\cdot K_f \nabla T_f = \bar{z}\cdot K_s \nabla T_s, \qquad (5.4)$$

この式の $\bar{z}$ は，境界面におけるｚ方向の単位ベクトルである．また，添字のｆ，ｓは，薄膜と基板をそれぞれ示す．Ｔｆ，Ｔｓは，境界面に接する薄膜，そして基板の温度勾配である．ここで，この境界前後では，温度勾配は直線であると仮定すると，薄膜と基板との境界の温度は，

$$T_{\mathrm{int}} = \frac{T_s^z + \left(K_f/K_s\right)T_f^z}{\left(1+K_f/K_s\right)}, \qquad (5.5)$$

と与えられる．この架空の面との熱の伝達を考慮することによって，薄膜，基板の境界面に接する面の温度上昇を再定義する．薄膜側は，

$$\Delta T_f = \frac{2K_f}{\left(1+K_f/K_s\right)C_f\rho_f}\left(\frac{T_f^z - T_s^z}{\Delta z^2}\right)\Delta t \quad , \qquad (5.\ 6)$$

基板側は，

$$\Delta T_s = \frac{2K_s}{\left(1+K_s/K_f\right)C_s\rho_s}\left(\frac{T_f^z - T_s^z}{\Delta z^2}\right)\Delta t \quad . \qquad (5.\ 7)$$

となる．

### 5．6．2　オーバーコートによる熱緩和の評価

図5．6の損傷形状からも明らかなように，高反射膜は局所的に，もしくは局所的な部分を起点として損傷している．オーバーコートによってこの局所的な加熱が緩和されることを評価するために，図5．9の様な計算モデルを用いた．半径2mm，厚さ2mmの石英基板状に，高反射膜を施した場合を考える．高反射膜の各層の実膜厚の和を5μmとし，その内部の熱伝導率は，各層の材料のそれを平均的に一様と仮定した（従って，高反射膜

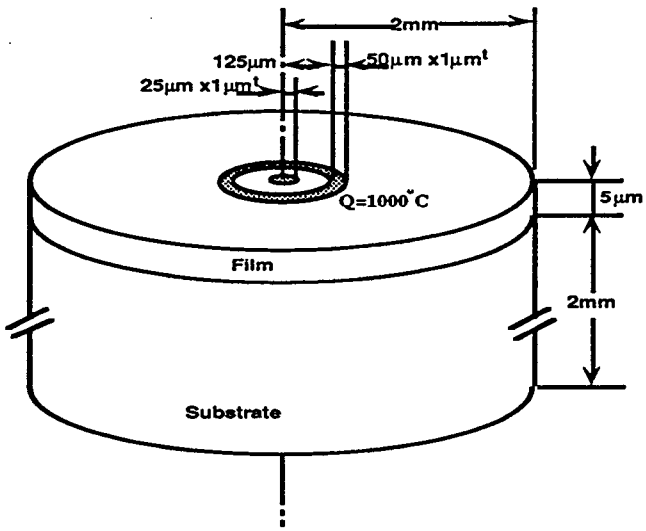



図5．9　オーバーコートの効果を評価するための計算モデル．

内の境界は考えない）．円柱状のモデルの側面と基板側の裏面の外は，常に２０℃で固定とした．また，薄膜表面からの熱は逃げないものと仮定した．高反射膜に照射されたレーザー光は表面層でそのほとんどを反射するため，加熱源は表面層で局所的な吸収によるものを仮定し，模擬的に同心円上２箇所に振り分けた．１つは中心部半径２５μm内にもう１つは中心より半径１５０μmの位置に幅５０μmのリング状とした．それぞれ熱源は１μmの厚さを持っている．高反射膜を構成する$SiO_2$膜の融点が約１４００℃であることから，典型的に１０００℃瞬間的に加熱され，それを３０ｍｓ毎（約３０Ｈｚ）に１０回繰り返した場合について評価した．高反射膜の熱伝導率をパラメータとして，$Al_2O_3$膜のオーバーコートのある場合と，ない場合について計算を行った．

オーバーコートの無い場合の高反射膜表面の径方向の温度分布を図５．１０に示す．高反射膜内の平均熱伝導率は，$ZrO_2$膜の$1.4\times10^{-4}$W／ｃｍ℃を基準とし，$1.4\times10^{-5}$と$5.4\times10^{-6}$W／ｃｍ℃の３つの場合を比較した．実際の高反射膜の熱伝

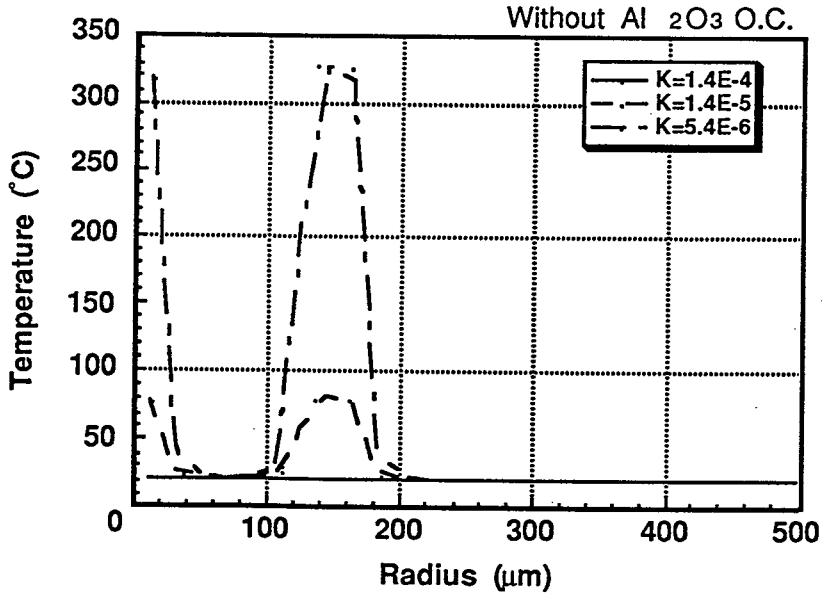



図５．１０　オーバーコートのない場合の異った熱伝導率の
高反射膜における表面の温度分布．

導率は，多くの境界を有することから，単層膜のそれより低いと考えられる．また，密度及び比熱は，$ZrO_2$膜の値をそのまま使用した（表５．２参照）．熱伝導率が１．４×１０$^{-4}$W／ｃｍ℃の時は，局所的な加熱はほとんど平滑化され，全体的にわずかな温度上昇で抑えられている．これは，この熱伝導率では，３０ｍｓ程度の時間で十分に熱は緩和されることを示す．しかし，熱伝導率が１．４×１０$^{-5}$W／ｃｍ℃では，約８０℃まで，５．４×１０$^{-6}$W／ｃｍ℃では約３２０℃まで局所的に増加する．つまり，３０ｍｓの時間では，熱は周りに拡散されず，局所的な吸収の部分の損傷の原因になると考えられる．

図５．１１に熱伝導率が５．４×１０$^{-6}$W／ｃｍ℃の高反射膜について，$Al_2O_3$膜のオーバーコート有無による温度分布を示す．$Al_2O_3$膜の熱伝導率は，熱抵抗となる要素が高反射膜表面との境界だけであるから，単層膜の熱伝導率を使って評価した．上述した様に，オーバーコートの無い場合では，局所的な加熱の部分だけが，急激な温度上昇を

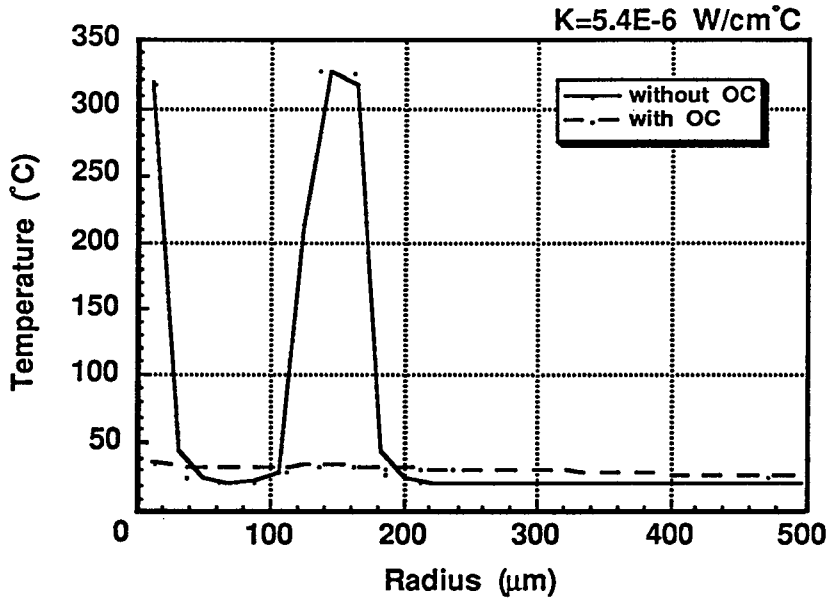



図５．１１　$Al_2O_3$オーバーコートの有無による表面温度分布の違い．
高反射膜の熱伝導率は５．４×１０$^{-6}$W／ｃｍ℃．

示す．しかし，この高反射膜に熱伝導率の高いＡｌ２Ｏ３膜のオーバーコートを施すことによって，局所的な加熱は約３５℃にまで大きく緩和されることが確認された．この効果は，加熱の間隔が短く（高繰り返しに）なり，高反射膜の熱伝導率が低くなれば，更に顕著な結果となることは容易に予想される．

### ５．６．３　基板による熱緩和の評価

基板の効果が起こる条件は，レーザー光が長時間照射され，高反射膜表面全体が加熱された時と考えられる．この場合，高反射膜内の熱は基板側へのみ伝達される．このため，熱緩和のモデルは，径方向（Ｒ方向）には一様で，厚さ方向（Ｚ方向）にしか伝達しない一次元の伝播として計算される．計算モデルは図５．１２に示すように，厚さ２ｍｍの基板上に実膜厚５μｍの高反射膜を施した場合を考え，高反射膜内の熱伝導率は一様とし，

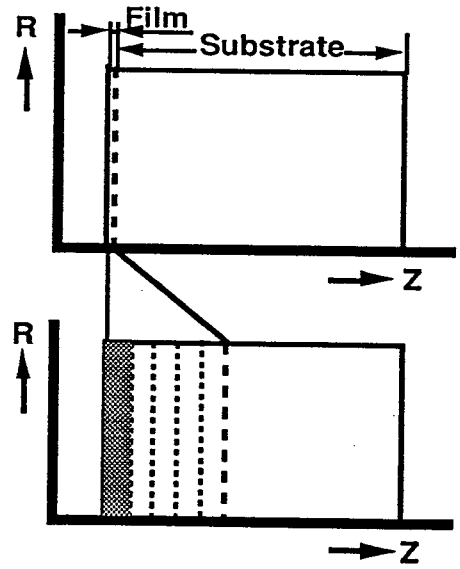



図５．１２　基板の効果を評価するための一次元の計算モデル．
熱はＲ方向には一様でＺ方向にのみ伝達する．

２種類の熱伝導率１．０×１０$^{-3}$（$SiO_2$）と１．４×１０$^{-4}$（$ZrO_2$）W／ｃｍ℃について評価した．また，基板の熱伝導率は，ＢＫ－７の値１．２２×１０$^{-2}$W／ｃｍ℃を基準とし，それより２桁高い値まで計算した．その他の物性値は表５．３に示すＢＫ－７の値を用いた．

このモデルにおいて，高反射膜表面１μｍの範囲に，１０００℃の熱を瞬間に加えた後の時間に対する高反射膜表面の温度を計算した．計算結果を図５．１３に示す．興味ある結果は，瞬間に加熱した後５ｍｓまでは薄膜の熱伝導率の影響の方が強く，熱伝導率の低い薄膜の温度の方が高い．しかし，その後，薄膜の熱伝導率による差は少なくなり，３０ｍｓ後では薄膜の熱伝導率による差は約２．５℃であるのに対し，基板の熱伝導率による差は約９℃と多いことを示した．この計算結果より，基板の効果は比較的少ないと言えるが，基板へ熱が伝達してくる数ｍｓの時間より長くなると効果を現し，無視できないことが判る．

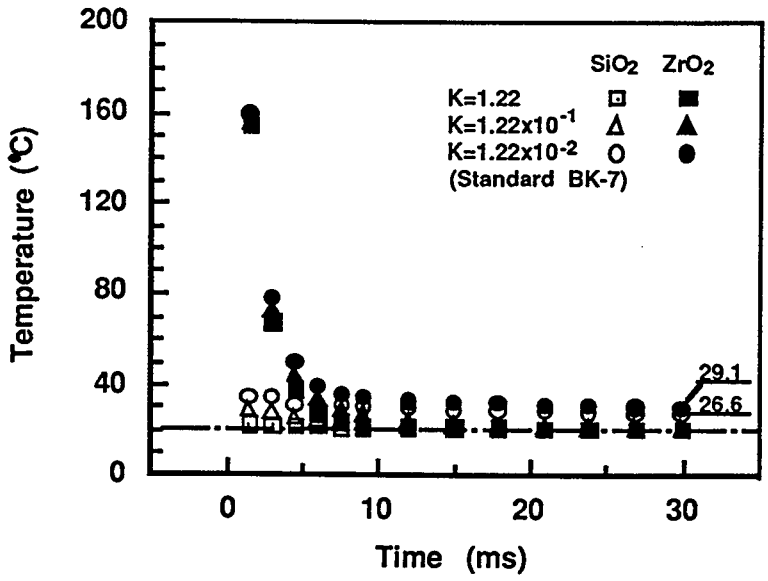



図５．１３　瞬間的な加熱の場合の緩和時間に対する表面温度．

この効果を更に明らかにするため，３０ｍｓ毎に加熱を繰り返した場合について計算した．図５．１４に計算結果を示す．図の温度は，加熱後３０ｍｓ経ち，次の加熱がされる直前の温度を示す．熱伝導率が１．２２×１０$^{-2}$の基板の上にＺｒＯ$_2$膜の熱伝導率を持つ高反射膜の場合を基準にすると，高反射膜の熱伝導率がＳｉＯ$_2$膜の時は，温度上昇は２／３程度に抑えられている．一方，基板の熱伝導率が１桁向上した場合では，更に，温度上昇は抑えられ，約１／５程度になっている．このことから，高熱伝導率基板の効果は，高反射膜表面全体が十分に加熱され，しかもそれが長時間続くときには顕著な効果となって現れると考えられる．

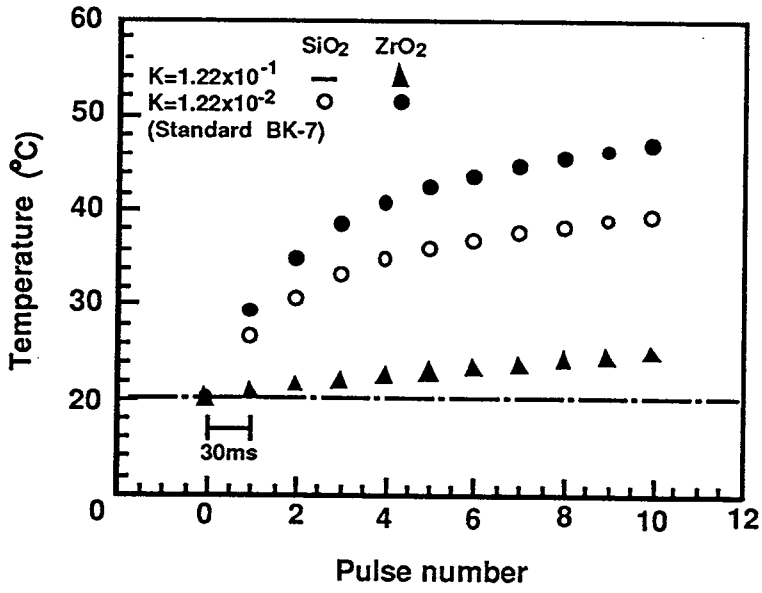



図５．１４　繰り返し加熱による表面温度の変化．

## 5．6　まとめ

繰り返し照射による光学薄膜の損傷機構を明らかにするとともに，高出力かつ高繰り返しレーザー用の光学薄膜の高耐力化を行った．得られた成果を以下にまとめる．

（1）高繰り返しレーザーによる薄膜の損傷機構は，繰り返し照射による熱の蓄積が原因であることを明らかにした．その結果，高繰り返しレーザー用の光学薄膜は薄膜自身の吸収係数とともに，その熱伝導率が重要な要素であることを指摘した．

（2）反射防止膜は，吸収の少ない$SiO_2$膜と熱伝導率の高い$Al_2O_3$膜によって構成することにより高耐力化が可能であることを実証した．

（3）$SiO_2$膜と$Al_2O_3$膜によって高反射膜を構成するのは困難である．しかし，光との相互作用は，高反射膜の表面層，局所的であることから，オーバーコートの効果が有効であることを指摘した．また，熱伝導率の高い$Al_2O_3$膜のオーバーコートを施した高反射膜は，実験的に繰り返し周波数30Hzまで耐力の低下はなく，理論的にも局所的な加熱に対し熱緩和の効果があることを明らかにした．

（4）高繰り返し用の高反射膜において，基板の熱伝導率は重要な要素であり，繰り返し照射によるレーザー耐力の低下が抑えられることを明らかにした．照射ビーム径，繰り返し周波数，照射時間等の増加により，この効果は更に大きくなるものと考えられる．

参考文献（第５章）


1）D.Ristau and J.Ebert, Appl. Opt. **25** (1986) 4571.

2）S.M.J.Akhtar, D.Ristau and J.Ebert, NBS Spec. Publ. **752** (1986) 345.

3）H.Goldenberg and M.A.Tranter, Br. J. Appl. Phys. **3** (1952) 296.

4）R.W.Hopper and B.R.Uhlman, J. Appl. Phys. **41** (1970) 4023.

5）M.R.Lange, J.K.McIver and A.H.Guenther, NBS Spec. Publ. **752** (1986) 611.

6）W.H.Lowdermilk and D.Milam, IEEE J.Quantum Electron. **QE-17** (1981) 1888.

7）M.R.Lange and J.K.McIver, NBS Spec.Publ. **688** (1983) 454.

8）SHOTTO社　カタログ.

9）NIKKEI NEW MATERIALS (1987.11) 126.

１０）S.Y.Suh and D.L.Anderson, Appl. Opt. **23** (1984) 3965.

# 第6章　結論

高出力レーザーの応用は様々な分野に広がり，更に，その高出力化，高繰り返し化が期待されている．レーザーの高出力化に対して，レーザー装置を構成する多くの光学部品の高耐力化，高性能化が重要な課題として挙げられる．特に，光学薄膜は他の光学部品よりもレーザー損傷閾値が低いことから，その高耐力化が強く望まれている．光学薄膜の高耐力化を目的とし，光学薄膜のレーザー損傷について研究を行った．以下に本論文により得られた成果を章毎に総括する．

## 第2章

多層光学薄膜の光学特性を考える上で，その多層膜を構成する単層膜の諸特性を把握することが重要であることを指摘した．また，レーザー損傷が，多くの要素が複雑に重なり合って引き起こされることからも，単層膜の性質について十分に評価することが必要であることを指摘した．

## 第3章

可視から近赤外域において一般に使用されている$SiO_2$，$ZrO_2$，$TiO_2$の3種類の材料について単層膜の諸特性を評価した．諸特性は，製膜条件によって大きく変化する．光学薄膜と製膜条件の関係について研究を行った結果，以下の知見を得た．

（1）基板温度の効果は，薄膜の充填率だけでなく，薄膜の吸収にも影響を及ぼすことを明らかにした．組成分析により，この吸収は，薄膜が複数の組成で形成されることに起因することを明らかにした．

（2）酸素分圧の効果は，薄膜の酸化とともに，材料粒子の平均自由行程に影響を与え，充填率を変えることを指摘した．また，レーザー耐力に対して酸素分圧は最適値があり，過酸化状態もレーザー耐力の低下の原因となることを明らかにした．酸化が不十分な薄膜は，製膜後大気中の水分と結合することを成分解析より明らかにした．

（3）内部応力は，薄膜の組成に依存するよりも充填率に関係することを明らかにした．この結果，充填率が高くなると応力は圧縮側に増加することを指摘した．

第４章

多層膜偏光子の高耐力化を実現する新しい膜設計を提案し，その設計による耐力向上を実証した．

（１）従来の設計（薄膜側からの入射光に対してのみ内部定在波電界を抑えたもの）の偏光子は，基板側からのｓ偏光の入射光に対して境界面で電界強度の最大値を得ることを指摘した．

（２）薄膜側，基板側の両方からの入射光に対して定在波電界強度を低く抑える新しい設計の偏光子を提案した．その偏光子のレーザー耐力は，波長１．０５３$\mu$m，パルス幅１ｎｓのレーザー光に対し，薄膜側からのｐ偏光では約１１Ｊ／ｃｍ$^2$，基板側からのｓ偏光では約１７Ｊ／ｃｍ$^2$を示し，従来の設計の偏光子に比べて約３倍の耐力を向上することを実証した．

第５章

繰り返し照射による光学薄膜の損傷機構を明らかにし，高出力，高繰り返しレーザー用の光学薄膜の高耐力化を進めた．

（１）繰り返し照射による薄膜の損傷機構は，薄膜内の熱蓄積であり，薄膜自身の吸収とともに，熱伝導率が重要な要素であることを明らかにした．

（２）吸収の少ないＳｉ$O_2$膜と熱伝導率の高いＡｌ$_2$Ｏ$_3$膜によって構成することにより，高繰り返しレーザー用反射防止膜の高耐力化が可能であることを実証した．

（３）熱伝導率の高いＡｌ$_2$Ｏ$_3$膜のオーバーコートによって，高反射膜の表面の局所的な加熱を緩和し，繰り返し照射時の高耐力化が可能であることを実証した．

（４）高反射膜における高熱伝導率基板の効果は，繰り返し照射周波数の増加に従うレーザー耐力の低下を抑えることを指摘した．

# 謝　辞

本研究の遂行に際し，終始懇篤なる御指導，御鞭撻を賜った中井貞雄貞雄教授に深厚なる謝意を表します．

大学院在学中，直接の御指導，御教示を戴いたことに加えて，本論文の細部に亙り，御教示戴きました山中龍彦教授に心から謝意を表します．また，本論文の内容に関し御教示戴きました権田俊一教授に深く感謝致します．並びに，研究の端緒を開いて戴いた山中千代衛名誉教授に謝意を表します．

あわせて大学院在学中御指導，御教示を戴きました故渡辺健二名誉教授，横山昌弘名誉教授，石村勉名誉教授，西川雅弘教授，三宅正宣教授，青木亮三教授，井澤靖和教授，加藤義章教授，三間圀興教授，西原功修教授，佐々木孝友教授，中塚正大教授に謝意を表します．

本研究を通じて一貫して御指導，御助言を戴きました吉田國雄元助教授（現大阪工業大学助教授），藤田尚徳助教授に心から謝意を表します．

また，御指導，御助言を戴いた山中正宣助教授，北川米喜助教授，中島信昭助教授，乗松孝好助教授，高部英明助教授，田中和夫助教授，畦地宏助教授，宮永憲明助教授，西村博明助教授，實野孝久講師，阪部周二講師に謝意を表します．

本研究において，多大なる協力と助言を戴いた吉田英次技官，川口誠二君に心から御礼申し上げます．並びに本研究の技術面で御協力戴いたキヤノン（株）宇田川静雄氏，岡本光学加工所 岡本吉章氏に厚く御礼申し上げます．

研究生活の苦楽を共にし，討論と協力を戴いた北村寿男教務技官，漆原新治技官，坂本高保技術員，波多野潤一技術員，松尾秀昭技術員，生西省吾氏（三菱電線（株）），栗山勝裕氏（松下電気（株）），前川晴夫氏（日新電機（株）），石丸秀行(松下電気(株))，野田智靖君（新明和工業（株）），内藤健太氏（日新電機（株）），中野人志氏（近畿大学），加道雅孝氏，村井健介氏，椿本孝治君，塚本雅裕君，草場光博君，多田雅一君，甲藤正人君，橋田昌樹君，近江雅人君，西紀昭君，仲前一男君，他光学技術室の方々に感謝の意を表します．

本研究に際し，様々な形で御協力戴いた大阪大学レーザー核融合研究センターの諸氏に深く感謝致します．

# 業績目録

## 発表論文

1．" 高繰り返しレーザーによる光学薄膜のレーザー損傷"　本越伸二，吉田国雄
核融合研究　**68**（1992）243.

2．" Development of Newly Designed Polarizer for High-Power Laser"
Shinji MOTOKOSHI, Hidetsugu YOSHIDA, Kunio YOSHIDA and Sadao NAKAI,
JJAP **32** (1993) L1660.

3．" Influence of Deposition Parameters on Laser Damage Threshold
of 355-nm Scandium Oxide-Magnesium fiuoride High-Reflector Coating"
Shigeharu TAMURA, Saburo KIMURA, Yosiyuki SATO, Shinji MOTOKOSHI,
Hidetsugu YOSHIDA and Kunio YOSHIDA, JJAP **29** (1990) 1960.

4．" Effect of Overcoated Layer on High-Reflective Coating
Used for High Average Lasers"
Shinji MOTOKOSHI, Hidetsugu YOSHIDA, Kunio YOSHIDA,
Tatsuhiko YAMANAKA and Sadao NAKAI, JJAP, 投稿中.

5．" Development of Multilayer Polarizer with High Laser Damage Resistance"
Shinji MOTOKOSHI, Hidetsugu YOSHIDA, Kunio YOSHIDA and Sadao NAKAI,
工学報告，**44**，掲載予定.

その他発表論文

1．" Development of a Newly Designed Polarizer for High Power Lasers"
Shinji MOTOKOSHI and Kunio YOSHIDA, ILE Quarterly Progress Report **37** (1991).

## 国内学会発表

1．" 高出力レーザー用蒸着膜（1）ー蒸着条件の最適化ー"
第５０回応用物理学術講演会（１９８９．９）於福岡工業大学
2．" 高出力レーザー用蒸着膜（2）ー偏光膜ー"
第５０回応用物理学術講演会（１９８９．９）於福岡工業大学
3．" 高出力レーザー用偏光子のレーザー耐力"
レーザー学会第１０回年次大会（１９９０．１）於晴美グランドホテル
4．" 高出力レーザー用蒸着膜（4）ー蒸着条件の最適化ー"
第３７回応用物理学関係連合講演会（１９９０．３）於東洋大学朝霞校舎
5．" 高出力レーザー用蒸着膜（5）ー繰り返し照射効果ー"
第３７回応用物理学関係連合講演会（１９９０．３）於東洋大学朝霞校舎
6．" 高出力レーザー用蒸着膜（6）ーGraded-Index反射鏡ー"
第３７回応用物理学関係連合講演会（１９９０．３）於東洋大学朝霞校舎
7．" 高出力レーザー用蒸着膜（7）ーＨＲ膜の高耐力化ー"
第３７回応用物理学関係連合講演会（１９９０．３）於東洋大学朝霞校舎
8．" 高出力レーザー用蒸着膜（8）ー内部応力ー"
第５１回応用物理学術講演会（１９９０．９）於岩手大学
9．" 高出力レーザー用蒸着膜（9）ー高繰り返しレーザー用ー"
第５１回応用物理学術講演会（１９９０．９）於岩手大学
１０．" 高繰り返し固体レーザー（１０）ー熱レンズ効果の軽減ー"
第５１回応用物理学術講演会（１９９０．９）於岩手大学

１１．”光学薄膜の内部応力”
　　レーザー学会第１１回年次大会（１９９１．１）於神戸
１２．”高出力レーザー用蒸着膜（１０）－内部応力－”
　　第３８回応用物理学関係連合講演会（１９９１．３）於東海大学湘南校舎
１３．”高出力レーザー用蒸着膜（１１）－オイルトラップ効果－”
　　第３８回応用物理学関係連合講演会（１９９１．３）於東海大学湘南校舎
１４．”高出力レーザー用蒸着膜（１２）－熱伝導率の影響－”
　　第３８回応用物理学関係連合講演会（１９９１．３）於東海大学湘南校舎
１５．”高出力レーザー用蒸着膜（１３）－オーバーコートの効果－”
　　第３８回応用物理学関係連合講演会（１９９１．３）於東海大学湘南校舎
１６．”紫外レーザー用有機光学薄膜”
　　第３８回応用物理学関係連合講演会（１９９１．３）於東海大学湘南校舎
１７．”超精密研削によるＬＨＧ－８レーザガラスのレーザー耐力向上”
　　第３８回応用物理学関係連合講演会（１９９１．３）於東海大学湘南校舎
１８．”高出力レーザー用反射防止膜の評価”
　　電気学会電子情報システム部門第１回全国大会（１９９１．７）
　　於東京理科大学理工学部
１９．”レーザー用光学薄膜（１）－熱緩和－”
　　第５２回応用物理学術講演会（１９９１．１０）於岡山大学
２０．”レーザー用光学薄膜（２）－温度依存性－”
　　第５２回応用物理学術講演会（１９９１．１０）於岡山大学
２１．”紫外レーザー用有機光学薄膜（II）”
　　第５２回応用物理学術講演会（１９９１．１０）於岡山大学
２２．”各種超精密加工法によるＬＨＧ－８レーザガラスのレーザー耐力”
　　第５２回応用物理学術講演会（１９９１．１０）於岡山大学
２３．”SiCミラーによる基板材料の効果”
　　レーザー学会第１２回年次大会（１９９２．２）於東海大学開発工学部

２４．”レーザー用光学薄膜（３）ー応力の経時変化ー”
第３９回応用物理学関係連合講演会（１９９２．３）
於日本大学理工学部習志野校舎
２５．”レーザー用光学薄膜（５）ー内部応力ー”
第３９回応用物理学関係連合講演会（１９９２．３）
於日本大学理工学部習志野校舎
２６．”レーザー用光学薄膜（６）ーレーザーアニールー”
第３９回応用物理学関係連合講演会（１９９２．３）
於日本大学理工学部習志野校舎
２７．”レーザー用光学薄膜（７）ー基板の効果ー”
第３９回応用物理学関係連合講演会（１９９２．３）
於日本大学理工学部習志野校舎
２８．”光学材料のレーザー損傷ースポットサイズ依存性ー”
第５３回応用物理学術講演会（１９９２．９）於関西大学
２９．”超軽量ミラーの開発（II）”
第５３回応用物理学術講演会（１９９２．９）於関西大学
３０．”高繰り返しレーザー用ミラーの高耐力化”
レーザー学会学術講演会２０周年記念年次大会（１９９３．１）
於千里ライフサイエンスセンター
３１．”レーザーアブレーションによる光学薄膜（1）”
第４０回応用物理学関係連合講演会（１９９３．３）
於青山学院大学青山キャンパス
３２．”金属基板上誘電体高反射膜のレーザー耐力”
第４０回応用物理学関係連合講演会（１９９３．３）
於青山学院大学青山キャンパス
３３．”光学ガラスのヤケ防止法”
第４０回応用物理学関係連合講演会（１９９３．３）
於青山学院大学青山キャンパス

３４．”レーザーアブレーションによる光学薄膜（２）”
第５４回応用物理学術講演会（１９９３．９）於北海道大学
３５．”高繰り返しレーザー用高反射膜のレーザー耐力”
第５４回応用物理学術講演会（１９９３．９）於北海道大学
３６．”高湿度下での蒸着膜の劣化特性”
第５４回応用物理学術講演会（１９９３．９）於北海道大学