レーザーオリジナル

光音響効果による初期的レーザー損傷の検出

植田 憲一*・萩原 真一*・北谷 文人*・宅間 宏*

(1986年11月17日 受理)

Photo-Acoustic Detection of Laser Induced Damages

Kenichi UEDA*, Shinichi HAGIWARA*, Fumito KITATANI* and Hiroshi TAKUMA*

(Received November 17, 1986)

Photo-acoustic (PA) signals induced by KrF laser irradiations on to the optical thin layers have been measured to detect the small absorptions and the damage thresholds of dielectric coatings. Extremely low absorption with the extinction coefficient of 10^{-4} is detectable for the single-layer coatings with optical thickness of 1.5 wavelength at 248nm. The pre-damage detections have been studied with the assistance of laser scattering damage detection techniques. The changes of the slope and the variation of the PA signals have been observed at the irradiation of KrF laser of lower fluence compared with the damage thresholds by microscopic measurements. The pre-damage thresholds detected by the PA signal detection agreed well with the laser scattering method for low index fluoride coatings. Typical features of the laser induced damages related to the linear absorption and the refractive index will be discussed about the coating materials for short wavelength lasers.

1. はじめに

近年のエキシマレーザーの発展は目を見張るものがあり、高出力でかつ高効率のレーザーが次々と開発されている。放電や発振制御技術の大幅な進歩のおかげで、エキシマレーザーが科学研究のみならず、広い範囲の産業に利用される時代に入りつつあることは衆目の一致するところであろう。エキシマレーザーのみならず固体レーザーをも含む短波長レーザー、特に紫外領域のレーザー開発および応用に極めて重要な役割を果たすべき研究課題の一つに、高耐力紫外線用レーザーミラーの開発が挙げられる¹⁾。

大出力 KrF レーザーなどにおいては、レーザー媒質を高密度励起することで、効率を下げることなく高出力を発生できることが実証されるようになってきた²⁾。しかし、現状のエキシマレーザーの最大出力密度、ビーム径、励起密度は共振器光学系の損傷強度で限界を定められている。もし、高耐力ミラーが開発されれば、現在より一段とコンパクトなレーザー装置から、より一層大きな出力を発生することは容易である。レーザーミラーの耐力を向上させるためには、レーザー損傷のより精密、詳細な測定とともに、その機構についての研究が必要であることが明白である。本論文では、レーザー損傷の

* 電気通信大学新形レーザー研究センター (〒182 東京都調布市調布ヶ丘1-5-1)

* Institute for Laser Science, University of Electro-Communications (1-5-1, Chofushi, Tokyo 182 Japan)

鋭敏な計測を行い、損傷機構を考察するために、光音響信号を利用した誘電体薄膜の吸収係数および初期的レーザー損傷の測定について述べる。

2. 光音響信号の検出

2.1 光音響信号の発生

物質が光を吸収した場合、光を吸収した原子や分子は高いエネルギー状態に励起されるが、一定の寿命を経過したのち基底状態に戻る。誘電体などの固体物質の脱励起過程においては、光の放出を伴わない無輻射遷移によるエネルギーの開放が支配的であるので、光の吸収で与えられたエネルギーは熱エネルギーとして物質内に蓄積される。レーザーパルスのような短い時間幅のパルスを試料の一部に照射すると、試料の一部分が急速に加熱され膨張するので、試料内に超音波が発生する。このようにして発生した光音響信号の強度は試料の吸収エネルギー量に比例するので³⁾、照射レーザー強度を変化させて信号強度の変化率を測定すれば、光学薄膜のような微小な光学長しか持たないような試料についても、吸収係数を容易に測定できる。これは Patel らが⁴⁾、液体薄膜の分光スペクトルを光音響法によって高感度に測定したことや、Hordvik⁵⁾や Rosencwaig⁶⁾らによる透明な固体の赤外吸収や表面損失の計測からもその有用性が期待される。CO₂、HF/DF、ガラスレーザーなどの赤外レーザー用ミラーが進歩した背景には、このような低吸収膜材料の吸収係数や、光音響法による損傷検出⁷⁻⁸⁾なども大きな寄与をしたと考えられる。紫外線を中心とする短波長レーザー用ミラーの現状は、可視や赤外域の高耐力ミラーに比較して損傷強度が約1桁も低いのが現状である。このような現状の主たる原因の一つは膜材料の吸収にあると考えられる。もし、直接的な光吸収が損傷の機構に関係しているとすれば、光音響法は光学薄膜の微小吸収の計測のみならず、レーザー損傷の検出についても非常に有望な方法であるといえる。

2.2 実験装置

Fig. 1 Block diagram of photo-acoustic damage detection.

当初の実験はFig. 1に示した実験配置で行った。放電型 KrF レーザー (Lambda Physik Model 102) の不安定共振器出力から矩形開口で均一強度の部分ビームを取り出し、レンズで試料表面に集光した。このとき、試料表面のビーム断面積は 1mm^2 内外として幾何学的ビーム収束の範囲に留めているので、試料表面におけるレーザー光強度の見積りに回折の影響は入らない。放電型 KrF レーザーの発振パルス幅は 2 Ons であり、照射レーザーエネルギーは 1 ショット毎にエネルギーメーター (Laser Precision Corp. RKP 335) でモニターした。超音波検出には市販のピエゾ素子 (PZT) (NF model AF-905 S) を用い、検出した信号は前置増幅器で増幅したのち、ストレージスコープ (岩通 TS-8123) で観測した。ストレージスコープのデジタル出力を計算機に取込み、FFT (高速フーリエ変換) などの信号処理を行った。

Fig. 2 に誘電体多層膜ミラーを試料として計測した場合の試料および PZT の保持方法を具体的に示す。超音波伝送線路として一端に直径 10 mm の円形開口をもつジェラルミンの試料保持台を用い、試料開口に同軸になるように配置した。試料と保持台の間には水を浸透させてインピーダンス整合を図っている。PZT は光散乱を遮断するために金属製の光シールドで覆い、圧着

Fig. 2 PZT acoustic signal detector and sample supporter. The multilayer mirror is set at the end of the sample supporter with a transmission aperture.

Fig. 4 Photo-acoustic signal of multilayer coating as a function of KrF laser fluence. The change of the slope suggests the pre-damage of the dielectric coating that is undetectable by a microscopic measurement.

Fig. 3 Photo-acoustic signal and its Fourier components.

圧力はバネで一定に保つように調整した。

2.3 多層膜ミラーのレーザー損傷計測

典型的な光音響をFig. 3に示した。信号周期は約4 μ sで初期の信号は図のように正弦波に近い波形をしている。しかし、時間の経過とともに光音響信号に含まれている周波数および位相の異なる成分間の干渉の結果、信号波形は複雑な様相を示すようになる。フーリエ変換で周波数分解を行って見ると、このときの光音響信号は比較的少数の周波数成分から構成されていることが分かる。最大の周波数成分を取り出せば、単一周波数しか伝播しない伝送線路を用いたのと同じ効果があり、成分間の干渉による見掛けの信号変化や散乱光ノイズを除去できる。またフーリエ変換過程は極めて狭い帯域のフィルターを通過させたことと等価であるから、結果的に光音響信号のS/N比は大きく改善された。

試料として、 $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ を12層コートした

誘電体多層膜ミラーを使用した。KrF レーザーの出力を微弱な強度から徐々に上昇させ、光音響信号の増加の様子をプロットするとFig. 4の通りであった。ただし、実験の間、レーザー照射面積および照射位置は一定に保っている。248 nmのKrF レーザー光に対して吸収の少ない膜材料で構成した多層膜であるが、十分な信号強度の光音響信号が検出された。レーザーエネルギーの低い領域で完全な直線関係を示すことから、レーザー吸収過程は線形吸収であることが確認された。当初、完全な直線的増加を示した光音響信号は、 450 mJ/cm^2 程度のフルーエンスの地点で屈曲点をもち、勾配が急になることが観測された。このとき試料全面を光学顕微鏡で詳細に観察したが、普通の光学顕微鏡で観測可能なレーザー損傷は何処にも発見できなかった。 500 mJ/cm^2 まで急勾配の直線で光音響信号は増加する。顕微鏡観測可能なレーザー損傷が発生する以前に、照射レーザーエネルギーを減少させると、照射エネルギーを増加させた場合と異なる直線上を経過して減少した。これらの全過程を通じて、顕微鏡観察によって試料表面にレーザー損傷を検出することはできなかった。また、フルーエンスを 600 mJ/cm^2 に増加させたところ、顕微鏡で観測できる微小なダメージを検出することができた。この場合には、光音響信号は一挙に数10倍に跳ね上がり、それ以前の信号とは全く異なる様相を示した。

結果として、光音響法は一定の吸収係数をもつ線形吸収によって発生する超音波信号を高感度に検出することが可能であった。顕微鏡観察可能なレーザー損傷に対しては、それまでの線形的光吸収によって発生する信号とは明確に異なる大きさの信号を発生するので、従来の意味におけるレーザー損傷を非常に容易に検出できることは明白である。しかも、明白なレーザー損傷以前に、顕微鏡では観測できないが、光音響信号の増加率が急峻化し、レーザー強度の増加、減少にしたがって非可逆的の道程を示したことは、なんらかの変化が誘電体多層膜の表面もしくは内部に発生していることを示唆している。

Fig. 5 Experimental setup of absorption and damage measurement. The PZT detector is in contact with the rectangular fused silica with a dielectric single-layer coating. The forward scattering of probe laser beam of 5145 Å is detected by a PIN photo passing through a large aperture collecting optics.

3. 紫外線用膜材料の吸収とレーザー損傷

3.1 実験装置

前述の実験の結果、光学薄膜の微少吸収の測定やレーザー損傷の鋭敏な検出法として光音響法が極めて有望であることが明らかになった。その特質を活かして、微小な光学厚さしか持たない光学薄膜の吸収係数を測定し、同時に初期的レーザー損傷の機構や、本格的レーザー損傷に発展する過程を研究することは非常に興味ある事である。問題を単純化するために、まず誘電体の単層膜を試料として、薄膜状態における吸収とレーザー損傷の検出を行うことを試みた。 $30 \times 60 \times 2 \text{ mm}^3$ の矩形の合成石英板の一部に誘電体の単層膜を蒸着した試料を作成し、PZTは直接石英板に密着させて信号検出を行った。単層膜の厚さは $3/2$ 波長に設定した。

初期的または前駆的レーザー損傷を検出する場合、従来最も鋭敏な検出法の一つとして知られているレーザー光散乱を併用するために、実験配置をFig. 5のように変更した。KrFレーザーの入射開口を $5 \times 6 \text{ mm}^2$ に広げるとともに、ビームスプリッターを介してプローブレーザーを導入した。レーザー散乱計測にはArレーザーの5145 Å線を用い、KrFレーザーと同じ光学系

Fig. 6 Dependence of photo-acoustic signal of oxide coating on the laser input energy. The PA signal is linear of the absorption of coating materials.

Fig. 7 Dependence of photo-acoustic signal of fluoride coating on the laser input energy. The scale of the PA signal is one order of magnitude smaller than oxides.

Fig. 8 Extinction coefficients of dielectric coatings in ultra violet measured by the photo-acoustic measurements.

で試料面を照射するようにした。試料面上で発生した5145 Åの可視域の散乱光は試料背部に配置されたF 1.8の集光レンズでPINフォトダイオード上に集光される。Kr Fレーザーの散乱は紫外線カットフィルターでカットされる。

3.2 光学薄膜の吸収

代表的な酸化物薄膜の吸収特性をFig. 6に示す。光音響信号は非常に鋭敏であるので、1 mJ以下の微弱なレーザー入力で光学厚さ 372 nm (3 / 2 波長) の光学薄膜吸収が計測されている。図における勾配から、吸収係数が $\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{MgO} < \text{Sc}_2\text{O}_3 < \text{HfO}_2 < \text{ZrO}_2$ の順に大きくなっていることが明白である。ZrO₂, HfO₂, Sc₂O₃ の吸収エッジ波長はおおの 230 nm, 210 nm, 205 nm である。MgO, Al₂O₃ は真空紫外の光学材料として用いられ、中でもサファイヤ (Al₂O₃) のカットオフ波長は 144 nm と非常に短い。図中の測定データ数が少ないのは、Al₂O₃ の吸収が非常に微弱なので、入力強度を 0.8 mJ から 2.6 mJ の範囲で測定し勾配を決定したためである。

同様の実験をフッ化物薄膜について行った。結果はFig. 7に示した通りであるが、酸化物に比較して光音響信号強度は1桁から2桁微弱になり、吸収が少ないことを示した。縦軸の光音響信号のスケールは、酸化物の場合に比較して

Table I Extinction Coefficient of Single-laser Coating with Optical Thickness of $3/2$ Wavelength at 248 nm.

Material	refractive Index	Extinction This Work	Coefficient(k)	
			Ref. 9	Ref. 1
ZrO ₂	2.25	0.011 ($\pm 3\%$)	0.011	0.006
HfO ₂	2.25	0.0056 ($\pm 2\%$)	0.007	0.002
Sc ₂ O ₃	2.11	0.0022 ($\pm 3\%$)	0.003	0.002
Y ₂ O ₃	2.10	0.0007 ($\pm 3\%$)		0.002
MgO	1.83	0.0009 ($\pm 1\%$)		0.002
Al ₂ O ₃	1.72	0.0001 ($\pm 3\%$)	< 0.001	
SiO ₂	1.44	< 0.0001		0.001
LaF ₃	1.59	0.0016 ($\pm 2\%$)		0.001
YF ₃	1.54	0.0001 ($\pm 2\%$)	< 0.001	
LiF	1.37	0.0002 ($\pm 2\%$)		0.001
MgF ₂	1.43	0.0004 ($\pm 3\%$)	< 0.001	
NaF	1.35	0.0005 ($\pm 1\%$)		0.009

10倍の感度で表現している。フッ化物の中ではYF₃が最も少ない吸収を示し、以下LiF, MgO, NaF, LaF₃の順に吸収の増大が観測された。中でもLaF₃は他のフッ化物に比べて非常に大きな吸収を示している。今回用いた試料の場合、カットオフ波長の最も短いLiF (105 nm) よりもYF₃の方が吸収が少ない結果を得た。

結果をFig. 8にまとめた。縦軸に光音響法による薄膜の吸収信号強度、すなわち消費係数の大きさをとり、試料は左から順次屈折率の低い順に並べてある。このとき、最も吸収の大きなZrO₂の実測値⁹⁾を基準に、他の物質についても光音響信号の勾配が吸収光量に比例していると仮定して求めている。さらに、大きく見ればFig. 8の並べ方はカットオフ波長の短い物質から順次並んでいると考える事もできる。NaF, MgF₂, LiF, の3種類はカットオフ波長が十分に短波長であり、LiFは105 nm, MgF₂は110 nmまでの光を透過することができる。また、YF₃からY₂O₃に至る6種類の物質は、上記3種の物質ほど短波長まで光を通すことはできないが、190 nmより短い真空紫外域の光を通す事ができる。Sc₂O₃, HfO₂, ZrO₂の3種類の物質は吸収エッ

ジ波長が各々205 nm, 210 nm, 230 nmと長いので、248 nmのKrFレーザー波長においてもある程度の吸収を持つことは当然であろう。しかし、これら3種の物質はおのおの、2.11, 2.25, 2.25 というように高い屈折率を有している。

今回の計測の結果、求められた吸収係数の値をTable Iにまとめた。吸収係数の絶対値は基準に用いた従来の分光的手法⁹⁾で測定されたZrO₂の吸収係数の精度に依存している。光音響法自身の測定精度は各試料の直線を決定するに要した10から30点の測定の標準偏差で表現すれば、ほとんど3%以内の高精度で非常に安定した測定が行われた。比較的吸収の大きな材料について反射、分散測定から求められた値と一致する傾向を示したが、吸収の少ない材料については従来の測定法⁹⁾では精度が低い。このことから今回の研究では、薄膜状態における吸収係数を、光音響法を用いることにより従来よりはるかに高感度、高精度に測定したということが理解されるだろう。また同時に、短波長レーザー用ミラー材料の純度は未だ不十分であることや、蒸着条件が安定していないことも従来の研究の誤差の要因に考えられる。

ガラスレーザー用光学薄膜の吸収計測に光音響法が利用された例⁷⁾などでは、 2.5×10^{-5} の吸収率まで計測されたことが報告されている。一方、今回の計測で測定された最も少ない吸収率は 2.5×10^{-2} である。これは紫外域において膜材料の吸収が大きいことを反映しているのであって、今回の測定感度が劣っていることを意味しない。例えば、今回の実験において最も小さな光音響信号を検出した例はFig. 7のMgF₂に見られ、0.05 mJ入力の場合である。MgF₂の消費係数を考慮すれば、光吸収エネルギーとしては、 1.25×10^{-7} Jが検出されたことになる。これは、参考文献8)における吸収エネルギー 2.5×10^{-5} Jと比べ、 $1/200$ の小さな吸収エネルギーを検出したことを意味している。より低い吸収係数の測定を照射レーザーエネルギーを増大させて行うことは容易であるが、光学薄

LiF(2.09mm), NaF(2.16mm)
MgF₂(2.75mm), LaF₃(8mm)

Fig. 9 The absorption spectra of fluorides in short wavelength. The absorption peak of LaF₃ is corresponding to the impurity absorption observed in the solarization of MgF₂ after the X-ray irradiation. (from ref.10)

膜の損傷強度が低いことや、放電型エキシマレーザーの出力レベルを考慮すると、フーリエ変換による信号処理によって低い照射エネルギーで高感度測定を行う我々の方式は、短波長用ミラー開発に適している。

総合的に考えてみると、短波長レーザー用ミラー材料中、フッ化物やSiO₂で構成される低屈折膜の吸収に比べて、高屈折率膜の吸収が1桁以上大きい事が明らかになった。したがって、高耐力ミラーの開発にとっては、低吸収の高屈折率膜の製作が重要だと結論できる。一方、フッ化物の吸収ではLaF₃の吸収が異常に大きく観測された。参考のために、従来知られているフッ化物の短波長領域の吸収スペクトル¹⁰⁾をFig. 9に示した。他の物質のスペクトルは吸収端に向かって緩やかに変化しているのに比較して、LaF₃は200 nm から 300 nm の紫外域に、鋭い吸収ピークを有している。この吸収ピークはMgF₂

に放射線を照射して、色中心を形成させた場合の吸収ピークと一致するので、LaF₃中に含まれる不純物による吸収であると推定される。

その他のフッ化物の吸収にも不純物の影響があることが考えられる。より短波長まで光を透過することができるLiFやNaFの吸収がSiO₂やAl₂O₃の吸収に比べて多い原因の一つに、原材料中の不純物が相対的に多いことが考えられる。SiO₂やAl₂O₃は非常に高純度の材料の入手が容易であるのに比較して、高純度のフッ化物を入手することは困難である。特にLaF₃は不純物が多いと推定される。蒸着過程における材料の変質も考えなければならない。Sc₂O₃など最近使用し始めた新しい材料を含めて考えると、蒸着過程で分解したり、低級酸化物が不純物として作られて膜中に存在することも考える必要があるであろう。いずれにしても、光音響法を用いて膜自体の吸収を測定し、いろいろな蒸着

Fig. 10 Photo-acoustic signal of NaF as a function of KrF laser fluence at the single-layer coating. The pre-damage threshold detected by the PA detection is in good agreement with that of laser scattering method.

Fig. 11 Micrograph of the laser induced damage of NaF single-layer coating.

用いて膜自体の吸収を測定し、いろいろな蒸着条件の適否を判定することで、今後吸収の少ない高耐力蒸着膜を製作するためのデータが求まることは明らかである。

3.3 前駆的レーザー損傷の検出

3.3.1 低屈折率膜

徐々にレーザー入力強度を増大させて、光音響信号の変化する様子を観測した。低屈折率膜の代表的な例としてNaFの光音響特性をFig. 10に示した。入力強度に比例して増大する光音響信号は、一定のフルーエンスに達すると、勾配が僅かに急になり、以降は光音響信号が大きなバラツキを示すようになった。ただしこのときのバラツキは線形吸収で発生する光音響信号よりも信号が増大する方向にバラツキが発生することが特長である。同時に記録計で観測したレーザー散乱強度にも直流レベルの変化が観測され、膜の表面状態に変化が現れたことが検出された。しかし、この段階で顕微鏡の精密観測を行っても損傷を検出することはできなかった。誘電体多層膜ミラーの場合と同様に、さらに入力強度を増大させると、顕微鏡で観測可能な損傷が発生するようになったが、その場合従来とは明確に異なる強度および周波数構成の信号が発生するので、弁別は容易であった。したがって、光音響信号およびレーザー散乱に変化が生

じた点で、初期的または前駆的レーザー損傷が始まったと考えることが合理的である。

完全に損傷を受けた膜の顕微鏡写真をFig. 11に示す。ごく一部に薄膜の欠損が見られるものの、大部分の損傷では薄膜が基板から剥離したために、虹状の干渉が観測されている。さらに微弱な損傷としては、紫色の変色で観測される点があり、それらの周囲には明白な損傷点を取り囲むようにした境界線を見る事ができる。これらはいずれも、薄膜が基板から剥離している領域である。したがって、光音響信号で検出された光音響信号は、光学薄膜の基板からの剥離の際に発生する音響信号を検出したと考える事ができる。もし、剥離の範囲が極めて局限されているとすると、薄膜が剥離した後も周辺の薄膜剛性で基板に密着していることは顕微鏡観察の結果からも十分推測できる。このような場合、レーザー照射後の顕微鏡観察では発見することはできない。さらにレーザーを照射し続けると、薄膜には多数の亀裂が走るようになり、薄膜は次第にめくれ上がるように欠損に至る様子が観測された。

同様の結果は、LiF, MgF₂, YF₃などの吸収の少ない低屈折率膜で共通して観測された。同じように吸収の少ないAl₂O₃においてはかならずしも亀裂から損傷が始まっているように見えないことから、損傷の様相には吸収の大小とともに、屈折率、内部応力などが複雑に関与していると考えられる。

3.3.2 高屈折率膜

前述のように、光音響法による薄膜吸収の計測では、高屈折率の膜材料、ZrO₂, HfO₂, Sc₂O₃などの光学薄膜は低屈折率膜に比べて大きな吸収を有することが明らかであった。このことは同時に短波長用誘電体多層膜ミラーの開発のためには、吸収の多い高屈折率膜の改善こそ重要な課題であることを教えている。

Sc₂O₃およびHfO₂の光音響信号特性を例としてFig. 12に示す。低吸収膜の場合とは異なり、光音響信号は直線的に増大したのち、むしろ飽和の傾向を示しながら徐々にバラツキが大きく

(a)

(b)

Fig.12 Dependence of the photo-acoustic signal on the KrF laser fluence. High index material such as (a) HfO_2 and (b) Sc_2O_3 has a high extinction coefficient. (k).

(a) HfO_2 (b) Sc_2O_3

Fig.13 Micrographs of laser induced damage of oxide coating. (a) HfO_2 and (b) Sc_2O_3 .

なるのが観測される。この場合には、低吸収、低屈折率膜の場合に見られた明白な光音響信号のステップ的变化は観測されず、連続的に徐々に変化していることが分かる。同様の傾向はレーザー散乱測定においても観測され、明確な閾値は観測されないが、徐々に散乱強度が増加する傾向が見られた。さらに入力強度を増大させると、信号強度が1ショット毎に増加する領域に達する。したがって、吸収膜における初期損傷の開始は、光音響信号が飽和を開始した入力強度と考えることができる。試料にも依存する

が、レーザー散乱法では低吸収物質の場合ほど明確な初期損傷の検出ができなかった。しかし、光音響信号と対照させて検討すると、 Sc_2O_3 の場合にはやはり光音響信号と同様の条件で僅かな信号変化が観測された。

完全に損傷を発生した試料の顕微鏡観測の例をFig. 13に示した。吸収測定において、 LaF_3 よりも吸収の大きな試料の損傷は、これらの写真で表現されているような形態をしている。基板との境界ではなく表面から損傷は発生しており、その形態は溶融、蒸発しているように見える。 HfO_2 の薄膜が溶融する場合、まず滑らかに見えている薄膜の内部でレーザーを吸収した微粒子が蒸発し、膜に小さな突起を形成するようになった後に、表層を蒸発させている様子が観察できる。顕微鏡写真において青緑色（白っぽい）部分が HfO_2 の蒸着膜で、茶色（黒っぽい）部分が損傷を受けた部分である。 Sc_2O_3 でも同様の傾向があるが、損傷の程度のひどい所には比較的大きなクレーター状の穴が多数観察される。これは、損傷の程度が激しくなると膜の一部が集団で飛び散るような状態が起こっていることを示唆しているかもしれない。

これらの顕微鏡写真と光音響信号の飽和傾向を組み合わせると、レーザーによる表面の溶融、蒸発は誘電体薄膜の干渉条件や膜厚に変化をもたらし、光吸収を減少させたと考えられる。

4. まとめ

光音響法を用いたレーザー損傷計測は高感度な吸収計測を可能にした。3 / 2波長の光学厚さを有する誘電体単層膜の吸収を測定したところ、用いた短波長用材料の中では、 ZrO_2 や HfO_2 、 Sc_2O_3 などの高屈率物質の吸収が大きく、 NaF や LiF などのフッ化物が多い低屈折率膜材料より1桁以上大きな消費係数を有していることが分かった。一方、 SiO_2 や Al_2O_3 などの紫外を透過する酸化物質材料よりも、これらフッ化物の方が吸収が多い原因には、原材料としての純度が不十分、または蒸着過程における不純物形成や一様性の不足などが考えられる。レーザ

ー強度を増大させた場合の光音響信号の増加特性の非直線性から、光学薄膜内に非可逆的变化が生じていることを検出した。低吸収膜ではレーザー散乱測定法と同じ入力強度で異常が検出され、これらの検出時点では顕微鏡観測によるダメージ検出はできなかった。すなわち、光音響法によるレーザー損傷計測は簡便な方法ながら前駆的レーザー損傷を検出できる鋭敏な検出法であることが分かった。吸収膜における初期的損傷の振舞は、光音響法が次第に飽和する傾向を示し、飽和の開始時点が初期損傷の開始時点であるとした。

今回の試料は吸収係数の比較検討を主たる目的に作成したので、膜内に微粒子が観測される場合もあった。これらが誘因となるようなレーザー損傷や吸収も考えられるので、今後さらに原材料の純度や蒸着過程における不純物生成などを検討する必要があるだろう。これらの詳細な研究に、膜状態における吸収を直接的に観測することができる光音響法はますます有用な情報を供給できると期待している。

最後に、これら光学薄膜の試料を提供し、有益な議論を提供して下さった、伊沢孝男氏、橋本 至氏を始めとする昭和光機（株）の協力に感謝します。

参 考 文 献

- 1) F. Rainer, W.H. Lowdermilk, D. Milam, K. Charles, T.T. Hart and T.L. Lichtenstein: Appl. Opt. **24** (1985) 496.
- 2) K. Ueda, H. Nishioka and H. Takuma: Proc. Lasers '84 (1984) pp.598.
- 3) A. Rosencwaig: J. Appl. Phys. **49** (1978) 2905.
- 4) C.K.N. Patel and A.C. Tam: Appl. Phys. Lett. **36**, (1980) 7.
- 5) A. Hordvik and L. Skolnik: Appl. Opt. **16** (1977) 2919.
- 6) A. Rosencwaig and J.B. Willis: J. Appl. Phys. **51** (1980) 4361.
- 7) A. Rosencwaig and J.B. Willis: Appl. Phys. Lett. **36** (1980) 667.
- 8) J.A.M. Jeen and J.M. Green: J. Phys. E **17** (1984) 191.
- 9) T. Izawa: Private Communication.
- 10) 工藤恵栄：分光学的性質を主とした基礎物性図表；共立出版。