レーザー解説

157nm F₂ レーザー

神 成 文 彦*・欠 端 雅 之*・小 原 實*

(1991年10月7日 受理)

157 nm F₂ Lasers

Fumihiko KANNARI*, Masayuki KAKEHATA*, Minoru OBARA*

(Received October 7, 1991)

Current research activities on the electric discharge pumped molecular fluorine lasers at 157 nm, and the present understanding for the laser kinetics are reviewed. Fast and intense discharge excitation, which is more than one order of magnitude higher than excitation rates used for conventional rare-gas halide excimer lasers, improved both output laser energy (100-200 mJ) and efficiency (up to 0.4 %). Successful introduction of cryogenic gas purification that traps various impurity molecules introduced by gases supplied or by secondary reactions during the discharge extended the F₂ laser gas lifetime to $> 5 \times 10^5$ shots. Further development of high repetition rate high-power excimers, excellent optics with higher damage thresholds, and large aperture and well-controlled low divergence laser beams will open up various useful applications in photochemistry or photo ablation processes.

Key Words: Vacuum ultraviolet lasers, F₂ lasers, Discharge excitation

1. はじめに

色素レーザーあるいはエキシマレーザーの高出力・高性能化, 各種原子・分子気体についての非線形媒質としての性質, 及び実際の高出力レーザーとそれらの非線形相互作用が詳細に調べられたことによって, 最近では70-200nmの波長域において比較的容易にコヒーレントな光が得られるようになっており, 高分解能分光などに積極的に利用されている¹⁾。しかし一方では, 分光応用以外の比較的高いフルエンスを要求される光と物質の相互作用を伴う応用におい

ては, 依然真空紫外から極端紫外域の高輝度レーザーの開発が望まれている。例えば, レーザー微細加工, レーザー化学反応プロセスによる薄膜生成等においては, 周囲への熱的影響を軽減でき, かつ質の良い加工, 膜の生成が可能であるために, エキシマレーザー等の紫外レーザーが広く使用されているが, 更に微細な加工を行ったり結合エネルギーの高い材料を対象とする場合には, 真空紫外域の高輝度レーザーが有望となる²⁻⁴⁾。

空気中の酸素分子によるShumann-Runge吸収帯が始まる波長約200nmから, 光に対して透

* 慶応義塾大学理工学部電気工学科 (〒223 横浜市港北区日吉3-14-1)

* Department of Electrical Engineering, Faculty of Science and Technology, Keio University, (3-14-1, Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama 223)

明な個体窓が利用できなくなる波長約105nmまでの真空紫外域で直接発振可能なレーザーは、希ガスエキシマレーザー (Ar_2 (126nm)^{5,6)}, Kr_2 (146nm)⁷⁾, Xe_2 (172nm)⁸⁾, H_2 レーザー (Lyman 帯 164.6~124.6nm (約138本の遷移), Werner 帯 126.8~109.8nm (約59本の遷移))^{9,10)}, CO レーザー (4th-positive 帯 181.0~197nm (5本の振動遷移)), F_2 レーザー (157nm)¹¹⁾, ArF レーザー (193nm)¹²⁾ がその主なものである。この中で放電励起によって比較的高出力が得られる点では、 F_2 レーザー、 ArF レーザーに限られる。新しいレーザー媒質開発の研究も依然活発であり、最近報告されたレーザー生成軟X線による光イオン化内殻励起 Xe (III) Auger レーザー (108.9nm)^{13,14)} は、特筆すべき成功例である。また、 Cs^{2+}F^- , Rb^{2+}F^- 等のアルカリ・ハライド・イオンエキシマ¹⁵⁾ や Xe^+Rb , Xe^+Cs 等の希ガス・アルカリ・イオンエキシマ¹⁶⁾ も真空紫外域に bound-free あるいはそれに近い遷移を持ち、最近主に電子ビーム励起で研究されているが、蛍光の観測のみに終わっている^{17,18)}。このような新媒質の開発と同等に上記の既存のレーザーの特性を最大限まで引き上げ、それに伴う工学的問題点を解決して実用に結び付けるような研究もまたこの波長域においては重要であろう。

本論文では、最近の著しい F_2 レーザーの出力特性の改善に着目し、 F_2 レーザーの発振機構、現在までに理解されているレーザガス中の反応素過程、励起回路およびレーザー出力特性、レーザーガス寿命、報告されているレーザー応用例、これからの研究課題について、単に筆者等の研究に留まることなく広く解説することを目的とする。

2. F_2 レーザーの分光学的特性および現在までの研究の動向

2 原子ハロゲン分子レーザーが有望な紫外波長域での光源として関心が持たれ始めたのは、希ガスハライド・レーザの出現とほぼ同じ時期であり、1974年に Tellinghuisen 等¹⁹⁾ によって I_2

が180-450nmの波長可変紫外レーザーとしての可能性を示唆されてからである。翌年、McCusker等によって電子ビーム励起 Ar/I_2 混合ガスから340-344nmの波長域に I_2 分子からの強いバンド構造の蛍光が観測され²⁰⁾、それを受けて、同年、Bradford等²¹⁾、とEwing等²²⁾ によってレーザー発振が成功された。この成功によって他のハロゲン分子レーザー、特に同核のハロゲン分子 (Homonuclear Halogen) レーザーに関する研究が活発となり、1976年のMurray等による Br_2 (292nm) レーザー²³⁾、1977年のRice等による F_2 (157nm) レーザー¹¹⁾、1979年のHay等による Cl_2 レーザー²⁴⁾ が電子ビーム励起によって次々と報告された。この電子ビーム励起 F_2 レーザーは、 F_2 18Torrを混合した約2 atmの He ガスを850keV、20kA、300ns (FWHM) の電子ビームで励起することによって得られており、レーザー出力は22mJであった。さらに、放電励起、光励起²⁵⁾ によってもレーザー発振が得られ、特に放電励起 F_2 レーザーが初めて Pummer 等²⁶⁾ によって1979年に得られている。この時、彼等は $\text{He}/\text{F}_2=2200/6$ Torrの混合ガスを約4.8MW/cm³の励起密度をもって励起し、レーザー出力8.6mJ、パルス幅15ns (FWHM) を得ている。放電体積は、 $2.5^{\text{H}} \times 0.4^{\text{W}} \times 50^{\text{L}} \text{cm}^3$ であり、特性出力0.17J/l、電気効率0.03%に対応する。

F_2 レーザーの遷移機構についての分光学的研究は、前述の Tellinghuisen¹⁹⁾ および Diegelmann 等²⁷⁾ によって行われ、その遷移はイオン結合の $\text{D}'(^3\Pi_{2g})$ 準位と共有結合の $\text{A}'(^3\Pi_{2u})$ 準位との間であろうと予想されていた。また、 F_2 分子の X , A' 準位についての分光学定数が、Cartwright等による理論計算により求められている^{28,29)}。 A' 準位のエネルギーは、Nishimura 等³⁰⁾ によって電子のエネルギー損失スペクトル測定によって約3.6eVと見積られている。一方、上準位については、Wang等の電子散乱実験から約11.6eVに D' 準位が存在すると見積られ³¹⁾、直後の測定はHoshiba等³²⁾ によって行われている。その後Spence等は D' から放射される

Fig.1 Potential energy curves of electric excited F₂. Fig.2 F₂ fluorescence spectrum obtained by an e-beam excitation. (2mbar F₂/3bar He, spectra resolution 0.02nm) Laser oscillation is observed on the peaks marked with arrows. (Ref. 27)

157nmの光を観測し、D'準位がレーザー上準位であることが確認されている³³⁾。

Fig.1にF₂レーザーに関するポテンシャル曲線を示す。X、A'準位はMorseポテンシャルを用いて計算し、D'準位はMorseポテンシャルとRittnerポテンシャルの両方の計算結果を示した。計算に使用した光学定数をTable Iにまと

Table I Spectroscopic constants used to calculate the potential energy curves of electric excited F₂ states in Fig. 1

D'(³ Π _{2g})の分光学的定数		
Morse ポテンシャル		
D _e	3.97	eV
R ₀	2.121	Å
I _u	17.42	eV
E _A	3.9	eV
a	1.29	
Rittner ポテンシャル		
A	2619.4	eV
b	3.78	Å ⁻¹
I _u	17.42	eV
E _A	3.9	eV
A'(³ Π _{2u})の分光学的定数		
D _e	0.15	eV
ω _e	303	cm ⁻¹
R _e	1.881	Å
X(¹ Σ _g ⁺)の分光学的定数		
D _e	1.602	eV
ω _e	917	cm ⁻¹
R _e	1.4118	Å

めた。下準位の結合は0.15eVであり、計算からの遷移波長($v'=0 \rightarrow v''=0$)は160.7nmとなる。

Fig.2に電子ビーム励起の低圧でのF₂のD'準位からの自然放出スペクトルを示す²⁷⁾。Woodworth等によって別途に測定されたレーザー波長は³⁴⁾、156.7、157.48、157.59nmの3本であり(ただし、時間的相関は不明であり、同時発振であるかはわからない)、156.7nmと157.5nm付近の2本の遷移とのエネルギー差が理論計算によるA'準位の振動エネルギー($\omega_e=303\text{cm}^{-1}$)に近いことから異なる振動準位への遷移と考えられており、同様に157.5nm付近の2本のエネルギー差は回転エネルギー構造が反映されていると考えられている²⁷⁾。Fig.3に、Pummer等²⁶⁾によって放電励起によって得られた自然放出スペクトルとレーザー発振のスペクトルおよびIshchenko等³⁵⁾によって測定されたレーザー発振の高分解スペクトルを示す。レー

Fig.3 (a) Spectra narrowing of an F₂ fluorescence spectrum obtained by transverse discharge excitation. (Ref. 26)

Fig.3 (b) Discharge excited F₂ laser spectra at a high resolution. In a, the sensitivity was 1/8 of b. (Ref. 35)

ザー発振は、157.5nm付近で2本観測されるのみである。筆者等によって測定された自然放出スペクトル³⁶⁾も156nmから158nmに広がっており、発振は157.6nmのみで観測されている。しかし、基本的にF₂レーザーがこのスペクトル域で波長選択発振の可能性を持っていることは否定しにくく³⁷⁾、今後の研究が期待される。

自然放出スペクトルの形状からF₂レーザーの誘導放出断面積を見積ってみる。前述のようにF₂レーザーのスペクトルは異なる振動-回転遷移構造を反映しており、正確には各遷移について誘導放出断面積が記述されるべきであるが、各振動/回転準位間の密度緩和速度が十分に速く、レーザーパルス幅よりも速く、レーザーのパルス時間スケールでは均一な拡がりを持

ったスペクトルと見なせる時、実効的誘導放出断面積は、スペクトル全体の幅と自然放出寿命とを用いて次式によって与えられる。ただし、スペクトル形状としてはガウス型を仮定する。

$$\sigma = \sqrt{\ln 2 / \pi} \lambda^4 / 4 \pi c \tau \Delta \lambda \quad (1)$$

ここで λ はレーザー波長、 $\Delta \lambda$ はスペクトル幅(FWHM)、 τ は自然放出寿命である。Diegelmann等²⁷⁾の測定値から $\lambda = 157.6 \text{ nm}$ 、 $\Delta \lambda = 0.3 \text{ nm}$ 、 $\tau = 3.7 \text{ ns}$ を用いると $\sigma = 6.8 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ となり、KrFレーザーの約2倍の大きさに対応する。D'準位の自然放出寿命については、Huestis等による41nsという実験報告もあるが³⁸⁾、彼等はDiegelmann等と異なり励起F原子からのD'準位生成を無視してStern-Volmerプロットによって実験データを解析している。後述のように、この反応は重要であり、従って本論文中では上準位の自然放出寿命は3.7nsと仮定する。

Pummer等²⁶⁾による放電励起での最初のF₂発振以来しばらくは、F₂レーザーは希ガスハライド・エキシマレーザーの装置をそのまま用いて使われてきたのが現状であり、市販のエキシマレーザー装置においてもKrFレーザーにおいて400-500mJの出力を有するものは、ガスをHe/F₂に代え、窓材、誘導体多層膜鏡を157nm用に変換することによって約10mJのF₂レーザー出力が得られるように仕様上でも保証されている³⁹⁾。ただし、これらは比較的放電断面積が小さく、20-30nsの励起パルス幅を持つ、希ガスハライド・エキシマレーザーの中でも強励起の装置に限られる。また、レーザーガスの寿命については希ガスハライド・レーザーよりも著しく短いものである。

F₂レーザーの上準位寿命が短いため、高い励起密度が必要であることは自明であるが、放電励起において動作圧力を著しく高めて高密度励起を行った時の、理論的に達成可能なレーザー特性についての理論モデルによる研究が大輪等⁴⁰⁾によって行われた。理論モデルにおける電子による上準位の脱励起速度およびA'準位

の寿命の見積りが計算結果に大きく影響するが、定性的には、圧力を上げることで3体衝突反応過程が速まり、速い利得の立ち上がりによって取り出し効率を著しく向上できることが理論的に示唆された。同時期にIshchenko等³⁵⁾によって実験的にも高圧力・高励起密度動作のF₂レーザーにおける出力の面での有効性が検証された。彼等は、放電体積 $0.2^W \times 1.2^E \times 58^L \text{cm}^3$ の装置を用いHe/F₂=99.85/0.15%，全圧10atmにおいてレーザー出力16mJ，パルス幅5 ns (FWHM)を得た。この特性出力1J/lは、Pummer等の値の約6倍である。これらの理論および実験の結果によって、日本国内のいくつかのグループによる高出力F₂レーザー開発^{41,42)}が火を付けられ、しいては最近では後述するようなF₂レーザー専用の市販器の開発⁴³⁾にまで及んでいる。最近のこれらのF₂レーザー出力特性および改善の方法については後で項を改めて記述する。

3. F₂レーザー動力学についての現在の理解

He/F₂混合ガス中の電子、イオン、励起単位、および基底準位の分子・原子の反応の大部分は希ガスハライド・エキシマレーザーの反応動力学研究で調べられている。ただし、希ガスハライド・エキシマ系では無視されることが多い電子励起F原子、F₂分子の生成・消滅を適切にモデルに取り込む必要がある。

F₂レーザーの上準位生成機構として可能なものは、次のようなF₂分子の直接励起によるもの、

(ここでEは、電子、励起希ガス原子、希ガスエキシマ分子を示す)

およびF原子を経由してイオン-イオン再結合および励起移乗反応によるものに大別される。

(ここでMは中性ガス粒子を示す)

Fig.4 Main reaction channels in a He/F₂ laser pumped by self-sustained discharge. (Ref.44)

しかし、CIF分子を用いた実験結果から(3)(4)の反応が主であることが判明している。

Fig.4に筆者等がまとめた放電励起F₂レーザーに関する主要なガス粒子と反応経路を示す⁴⁴⁾。また、Table IIには筆者等のF₂レーザー理論モデルに用いられている主要反応とその反応速度定数を挙げた⁴⁴⁾。レーザー上準位生成過程にはF*(^{2,4}P), F⁺, F⁻が必要であり、He希釈ガス中ではこれらは主に以下の反応によって生成される。

(5)の反応は大輪等⁴⁰⁾のモデルでは三体衝突反応で取り扱われているが、F₂の解離を伴うため筆者等は二体反応でモデル化してある。He*とF₂の反応はHeFエキシマを生成するとも考えられるが、前期解離によってF*を生成し結果的に(5)(6)の反応と実効的に同じである。同様にHe⁺とF⁻の反応もF*を生成する。

Table II Main reactions and their rate constants used in a He/F₂ system. ϕ , a laser flux at 157nm; M, neutral species.

Reaction	Rate constant	References
He + e $\rightarrow$ He* + e	Boltzmann	45,47
F ₂ + e $\rightarrow$ F ⁻ + F	Boltzmann	46,49-51
F ₂ + e $\rightarrow$ F ₂ ⁺ + 2e	Boltzmann	46,48
F ₂ + e $\rightarrow$ (F ₂ (A') + e) $\rightarrow$ 2F + e	Boltzmann	46
He* + F ₂ $\rightarrow$ F ₂ ⁺ + He + e	$1.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$	52
He ⁺ + F ₂ $\rightarrow$ F ₂ ⁺ + He	$1.7 \times 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$	52
F ₂ ⁺ + e $\rightarrow$ F* + F	$7.0 \times 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{s}$	52
He ⁺ + F ⁻ + M $\rightarrow$ F* + He + M	Pressure dependent rate	53,54
F ₂ ⁺ + F ⁻ + M $\rightarrow$ F* + 2F + M	Pressure dependent rate	53,54
F ⁺ + F ⁻ + M $\rightarrow$ F ₂ (D') + M	Pressure dependent rate	53,54
F* + F ₂ $\rightarrow$ F ₂ (D') + F	$5.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$	38
F* + 2He $\rightarrow$ F + 2He	$1.0 \times 10^{-35} \text{ cm}^6/\text{s}$	analogy to Ne 38
F ₂ (D') + He $\rightarrow$ 2F + He	$1.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{s}$	analogy to Ne 38
F ₂ (D') + 2He $\rightarrow$ 2F + 2He	$1.0 \times 10^{-33} \text{ cm}^6/\text{s}$	analogy to Ne 38
F ₂ (D') + F ₂ $\rightarrow$ 2F + F ₂	$5.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$	estimation *
F ₂ (D') + e $\rightarrow$ 2F + e	$2.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s}$	estimation *
F ₂ (D') + $\phi \rightarrow$ F ₂ (A') + 2 ϕ	$6.8 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$	27
F ₂ (D') $\rightarrow$ F ₂ (A') + h ν (157nm)	$3.7 \times 10^{-9} \text{ s}$	27
F ₂ (A') + M $\rightarrow$ 2F + M	effective life time	*
F ₂ (A') + e $\rightarrow$ F ₂ + e	Boltzmann	46
He* + $\phi \rightarrow$ He ⁺ + e	$2.2 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$	55
He ₂ * + $\phi \rightarrow$ He ₂ ⁺ + e	$1.9 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$	55
F ⁻ + $\phi \rightarrow$ F + e	$1.0 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$	56

F⁺は主にF*のイオン化によって生成される。

F⁻はF₂の電子解離付着反応によって生成される。

Fig.4から明らかなように、放電によって励起されたHe系からは電子の非弾性衝突損およびHe₂*の自然放射損以外には主たるエネルギー損失なく高い反応yieldで、F*, F⁺が生成してくるのがわかる。He⁺, He*を生成するのに必要な電子エネルギー24.6, 19.8eVとF₂ (D')準位エネルギー9.6eVからその生成効率の最大

値はそれぞれ39%, 48%となる。

高圧力動作においては、F₂上準位生成に伴う三体衝突反応が著しく加速されるが、むしろ中性ガスとの衝突反応によるF₂下準位の寿命に与える影響の方が大であろう。A'準位の結合エネルギーを約0.15eVとすると振動準位が4つ存在するが、その振動・回転緩和およびA'準位全体の実効的解離速度についての報告例は全くない。XeFレーザーの下準位であるX準位の結合エネルギー0.14eVとほぼ等しいことから⁵⁷⁻⁶⁰⁾, XeFレーザーと同等の影響があると考えられる。ちなみに最近の筆者等のXeFレーザー理論モデルでは、1 atmにおけるXeF (X)準位の寿命を2 nsとして扱い実験データと良い一致が得られている⁶¹⁾。F₂ (A')準位が次式のように実効的にHeとの衝突反応で解離するとす

ると

動作圧力の上昇により実効的寿命が短くなり、レーザー特性には有利に働く。後述するように筆者等は我々のレーザー出力特性についての実験結果を説明するためには(10)式の反応定数として $4.2 \times 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{s}$ を必要とした⁴⁴⁾。

一方、高圧力・高励起密度動作がレーザー特性にマイナスの効果を与えるものとして、F₂上準位の電子による脱励起がある。希ガスハライド・エキシマレーザーにおいては、この電子脱励起の速度は $2 \sim 5 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s}$ 程度と見積られており⁶²⁾、ハロゲン密度にもよるが $10 \text{ MW}/\text{cm}^3$ 以上の励起では小信号利得 g_0 が減少し、吸収係数 α との比 g_0/α が低下してレーザー取り出し効率が低下してしまう。現象としては、F₂レーザーについては後述のように励起密度の上昇によってもレーザー出力は線形に増加しているため電子脱励起の影響は希ガスハライド・エキシマレーザーよりも少ないとも考えられるが、やはり同程度の脱励起速度を仮定するのが妥当であろう。筆者等のモデルでは、 $2 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s}$ を用いている⁴⁴⁾。

レーザー波長における、媒質中の光吸収はレーザーの取り出しを考えると最も重要なパラメータである。Table II に示したように、光子エネルギーから考えてHe* (またそれ以上の励起状態)、He₂*の光イオン化、F⁻の光電子脱離がその主なものであると考えられる。しかし、実験においてはむしろレーザーガス封入時の到達真空度が悪いと残留酸素分子による吸収が存在し、またレーザー管壁から出る水分、放電によって発生する金属原子や特に炭素等の不純物が吸収体となったり、あるいはF₂ガスと化合物を作って吸収体となり、レーザーガス寿命を著しく縮めてしまう。

F₂レーザーの小信号利得(g_0)、吸収値(α)、飽和光強度(I_s)についての報告は、Skordoulis等^{63, 64)}によって g_0 、 I_s の測定例があるのみである。3 atmの動作圧力で g_0 (正確には放電中の過

Fig.5 Plots of small-signal net gain coefficient as a function of discharge excitation rate.

渡的吸収を引いた値) $= 5.2\% \text{ cm}^{-1}$ 、 $I_s = 5 \text{ MW}/\text{cm}^2$ を発振器-増幅器実験によって求めている。放電励起密度との関係が明瞭ではないが、従来の希ガスハライド・エキシマレーザー管を用いた場合の典型的値と考えてよいであろう。ただし、 I_s について解析の際に吸収を考慮していないのと、解析法自体にも疑問があり今後吸収係数の測定をも含めた詳細な増幅実験の報告が待たれる。Fig.5には、最近の筆者らが発振器-増幅器実験によって測定した g_0 の結果を示す。励起密度が高いので、最高 $40\% \text{ cm}^{-1}$ まで達していた。このように高い励起密度においては、次章で述べるように単位体積当りのレーザー出力も高く、効率も向上するが、ASEが支配的になるためにビーム品質が悪いという欠点がある。根本的にH₂レーザーのように速い励起によってASEで取り出すしかレーザーの効率の高い取り出しができないのか、検討する必要がある。

4. 放電励起F₂レーザーの出力特性

4.1 高気圧・高密度励起によるF₂レーザー出力特性

筆者等は、大輪等⁴⁰⁾による理論モデル計算の直後から、高気圧・高密度励起によるF₂レーザーの高出力化の検証を目的とした実験を続けてきた^{41, 65)}。Fig.6に製作したレーザー装置の

Fig. 6 Cross-section of a discharge excited F_2 laser.

断面図を示す。励起回路は紫外光自動予備電離をそなえた電荷移行型である。ステンレス製の予備電離ピンは主電極カソード両脇に1 cm置きに片側80本ずつ両側のピンが互いに間を埋めるように配置した。1次側容量 C_1 、2次側容量 C_2 、最大充電電圧 V_c の組み合わせとして回路Ⅰ(C_1, C_2, V_c) = (95.2 nF, 43.9 nF, 43 kV)と回路Ⅱ(C_1, C_2, V_c) = (53.6 nF, 51.0 nF, 60 kV)の2種類を選んだ。2次側コンデンサはレーザー管内部の主放電電極の両側に極力近付けて配置し C_2 と主放電電極からなる回路のループ・インダクタンスを小さくする構造になっている。電圧波形の実験データと解析波形のフィッティングにより1次側回路のインダクタンス L_1 と主放電回路のインダクタンス L_2 は、それぞれ105 nH, 3.5 nHと見積られた。主放電電極はアルミ製であり底面における幅は陰極20 mm, 陽極20 mmであり有効放電長は790 mmである。電極表面の平坦部の幅は陰極が約10 mm, 陽極が約3 mmと電流密度を高める構造になっている。レーザーの出力パターンから見積ると放電

幅は約3 mmであり、有効放電体積を $1.2^H \times 0.3^W \times 79^L \text{ cm}^3$ と仮定した。レーザー管本体はステンレス製で10 atmまで十分使用可能である。

レーザー共振器は、全反射鏡に誘電体多層膜鏡(ARC社製)($R = 96.5\%$)、取り出し鏡に MgF_2 板($R = 8\%$, $T = 86\%$)を用い、レーザー窓を用いずに直接レーザー管に装着した内部鏡型で構成してある。共振器長は122 cmである。レーザー出力測定には、エネルギーは光路を真空にしてジュール・メータ(Gentec ED-500)で、また時間波形はバイアス電圧が保てるように光路を窒素充填してバイプライナ光電管(Hamamatsu R1328U-04)を用いて行った。 He/F_2 ガスを放電励起すると電子励起F原子からの赤色(630~756 nm)のレーザー発振が数mJの出力レベルで同時に観測され⁶⁶⁾、実験ではこれを差し引いて F_2 レーザー出力とした。また、ジュール・メータの感度は真空紫外域では短波長ほど低くなり、校正値としてArFレーザー(193 nm)と同じ0.8を用いた。レーザー実験に使用したガスは、99.995純度のHeと99.9%純度の F_2 であり、付加的な純化は行っていない。

Fig. 7に $\text{He}/F_2 = 99.85/0.15\%$ 、全圧10 atmにおける主放電電圧波形を示す。回路Ⅰのものを点線で、回路Ⅱのものを実線で示してある。両者を比較すると回路Ⅱの方が電圧の立ち上がり

Fig. 7 Time histories of voltage across the discharge gaps for two different C_1 and C_2 combinations: Circuit I (a solid curve) and Circuit II (a dashed curve) for a F_2 laser mixture (0.15% F_2 , balance He to 10 atm). (Ref. 65)

Fig.8 Plots of the F₂ laser energy for different discharge circuits as a function of total gas pressure. (Ref. 65)

が速くブレイクダウン電圧が若干高い。F₂レーザーのように高い励起密度を要するレーザーでは、ピーキング・キャパシタC₂からの速いエネルギー注入のみが有効であるため、C₂に印加する電圧の立ち上がり(dV₂/dt)を速くしブレイクダウン電圧を高めC₂の蓄積エネルギーを大きくすることが必要となる。動作圧力を高くする利点の第一はここにある。解析的にdV₂/dtは次式で与えられる。

$$\frac{dV_2}{dt} = V_c \left\{ \frac{C_1}{(C_1 + C_2)L_1 C_2} \right\}^{1/2} \cdot \sin \frac{t}{\sqrt{L_1 C_T}} \quad (11)$$

(C_TはC₁とC₂の合成容量)

(11)式からも回路Ⅱにおいて高いdV₂/dtが得られる。Fig.8に2つの励起回路構成でのレーザー出力の動作圧力に対する変化を、F₂濃度0.1~0.20%に対して測定した結果を示す。

Fig.9 Plots of the F₂ laser energy for different discharge circuits as a function of discharge input peak power density. Dashed lines represent the constant intrinsic laser efficiency. (Ref. 65)

Fig.10 Time history of the F₂ laser output obtained using a Circuit II for a F₂ laser mixture (0.15% F₂, balance He to 10 atm) (Ref.65)

Fig.7のブレイクダウン電圧では僅かな差であったが、レーザー出力では回路Ⅱにおいて2倍近い出力が得られている。

レーザー出力の励起密度依存性を明確にするために、ブレイクダウン時にC₂に蓄えられた

エネルギーに対するレーザー出力の関係をFig.9に示す。横軸は励起パルス幅を35nsと見積り、前述の有効放電体積から励起パワー密度に直してある。Fig.9の実験結果は、1次側充電電圧を変化させることによって同一圧力での励起密度を変化させて測定した。また、Fig.10に10atmで回路Ⅱを用いて測定されたレーザー波形を示す。この時のレーザー出力は83mJで、パルス幅は24ns(FWHM)である。従ってピーク出力は3.4MW (9.4MW/cm²)、特性出力は2.9J/lとなる。この時ブレイクダウン電圧は51kV (42.5kV/cm)に達し励起密度は約66MW/cm³である。このように高い励起密度を達成できるのは、F₂レーザーではイオン化ポテンシャルの高いHeと電子付着性の強いF₂をかつ高密度に用いているので希ガスハライド・レーザーに比べてブレイクダウン電圧が高くなるためである。又このような高い励起密度においても安定な放電が維持できるのも、速いF₂の電子付着がHeの励起状態からのイオン化に対して、急激な電子数密度の暴走を抑えているためと考えられる。また装置上では希ガスハライド・レーザーに比べてかなり高い予備電離電子数密度を与えることによって高圧力下での大電流放電(計算によるピーク電流密度3kA/cm²以上)を安定化しているとも考えられるが、直接の測定値はない。

我々の装置の放電幅は約3mmと狭いが、レーザーのビームパターンの両端は相対的に強くなる傾向がある。この原因としては電界の不均一性、予備電離の不均一性が考えられる。また、これらが種になって電流の分布が生じると、表皮効果によってますます電流が端に局在してくるとも考えられる。

Fig.9において同じ圧力の回路ⅠとⅡの出力に着目すると両者は1つの直線上に乗ることがわかり、実験の範囲においてF₂レーザー出力が励起密度に対して線形であることを示している。異なる圧力における同一励起密度を比べると、いずれも低圧力におけるレーザー出力が高く、F₂レーザーにとって動作圧力を高めるこ

Fig.11 (a) Computed formation efficiency and (b) percent contributions of formation channels as a function of total pressure. Open circles denote a neutral reaction: $F^* + F_2 \rightarrow F_2(D') + F$. Open squares denote an ionic reaction: $F^+ + F^- + M \rightarrow F_2(D') + M$. (Ref.44)

とはブレイクダウン電圧を高め励起密度を増加させるために必要なだけで、動力学上本質的に必要な条件ではないことがわかる。

4.2 F₂レーザー理論モデルによる解析

励起密度を著しく増加させることで初期のPummer等²⁶⁾の結果に比べて17倍の特性出力を得たが、C₂の蓄積エネルギーからの効率を見ると0.15%程度と依然かなり低い値である。そこで、F₂レーザーの動力学からこの原因を考察してみる。ただし、以下の計算結果は我々の別の実験条件に対して行われたものであり⁴⁴⁾、励起密度が前述のFig.7-10の結果の約半分である。しかし、定性的に生成、取り出し効率の圧

力に対する変化，レーザー全体の効率を制限しているファクタを考察するには本質的な差異はない。

Fig. 11にF₂(D')準位の生成効率とその生成チャンネルの支配度についての計算結果を示す。前に述べたように基本的にHe/F₂ガス中では，He系からF*あるいはF⁺へのエネルギーの流れが非常に高い効率で行われるが，時間スケールで考えると必ずしもすべての励起粒子が限られた短いレーザー発振の時間内にF₂(D')の生成に寄与できるわけではない。そこで，Fig. 11の生成効率はC₂に電圧が印加し始めてから250nsの時間幅以内に生成されたF₂(D')個数と放電のブレークダウン時にC₂に蓄積されたエネルギーをもとに計算している。圧力の増加と共にF*+F₂の中性チャンネルからの生成が増加し，生成効率も向上しているのがわかる。この計算はF₂濃度0.25%を用いたが，生成効率はF₂濃度の増加と共にほぼ線形に向上し，1.0%では約20%に達する。また中性チャンネルは約80%を占めるようになる。すなわち，通常のF₂濃度ではHe系とF₂との反応が十分に速くなく，レーザー発振時間内にすべてのエネルギーがF₂(D')の生成に寄与できない状態になっている。しかし，実験上はF₂濃度を増加すると局所的なハロゲンの枯渇が加速し，放電不安定性を導いてしまう。

Fig. 12は，生成されたF₂(D')のレーザー発振状態での緩和過程の支配度を圧力に対して計算した結果である。F₂(D')の寿命は電子，F₂の脱励起も含めると約1 ns程度であり，放電励起に対して常に平衡状態にある。従って速く共振器内光強度を立ち上げて効率良くエネルギーを取り出すことだけが重要になる。実際Fig. 11に示したように，生成効率自体は8 atmで8%と決して希ガスハライド・レーザーに見劣りするものではない。しかし，Fig. 12の結果から驚くほど高い(～70%)割合が衝突脱励起で失われており，また自然放出の損失割合も約30%と高い。Fig. 4に示したように，衝突脱励起されたF₂(D')は即2Fに解離すると予想されるが，自然放出

Fig. 12 Computed percent contributions of upper laser level relaxation channels as a function of total pressure. (Ref. 44)

Fig. 13 Computed percent contributions of collisional quenching channels as a function of total pressure. (Ref. 44)

Fig. 14 Computed percent contributions of loss processes for the stimulated emission as a function of total pressure. (Ref. 44)

Fig. 15 Computed percent contribution of absorption channels as a function of total pressure. (Ref. 44)

Fig. 16 Computed total extraction efficiency as a function of total pressure. (Ref. 44)

した F_2 はA'準位に分布するため利得をさらに下げる方向に働いてしまう。衝突脱励起の相手をプロットしたのがFig. 13であり、Table IIに示した反応定数を使う限りほとんどが電子による緩和である。

Fig. 14, 15には、誘導放出された光子の損失過程と吸収のパートナをそれぞれプロットした。高圧力では、励起Heによる吸収が著しいことがわかる。Fig. 16は全体としてのレーザー取り出し効率の圧力依存性であり、これらと生成効率との積が内部効率となる。結局、著しい電子の脱励起効果と自然放出による下準位の蓄積が取り出し効率を劣化させていることになる。励起のピークでは、計算によると g_0/α は

10以上であり、速いレーザー強度の立ち上がりによって取り出し効率が改善される余地はある。本モデルでは、 $F_2(A')$ 準位の寿命をHeによる衝突解離と電子による超弾性衝突で扱っているが、この場合、電子密度 10^{16} cm^{-3} に対して圧力 4 atmで約3.1nsの寿命になり、下準位密度のbuild-upの効果は無視できないほど大きく、速い励起が効果的である。

4.3 速い励起立ち上がりによるレーザー出力特性の改善(電総研および東芝の研究結果から)

速い励起によってレーザー特性が著しく改善された例としては、山田等の報告がある⁶⁷⁻⁶⁸⁾。彼等は、放電体積 $1.0^E \times 0.8^W \times 105^1 \text{ cm}^3$ の励起長の長い比較的大きな装置によって、8 atmの $\text{He}/F_2 = 99.9/0.1\%$ 混合ガスを電荷移行型放電回路によって励起し、112mJ (1.3J/ℓ)、パルス幅35ns (FWHM) のレーザー出力を得た。この時ピーク励起密度は約 24 MW/cm^3 であり、やはり励起密度にほぼ線形にレーザー出力が伸びることを確認している。この実験では、 C_1 , C_2 , V_c はそれぞれ150nF, 120nF, 42kVであったが、

Fig. 17 Dependence of the output energy and electric efficiency on the charging voltage for different C_1/C_2 combinations. (Ref. 67, 68)

Fig.18 Calculated waveforms of the power depositions for different C_1/C_2 combinations, where almost the same laser energy was obtained. (Ref. 67, 69)

主放電回路の電流立ち上がりを速くするために44.4nF, 37.8nF, 42kVの構成で実験を行い、レーザー出力150mJ (1.74J/ℓ)を得た。Fig.17にその実験結果を示す。これは、励起密度そのものより、いかに速い励起の立ち上がりを達成するかが重要であることを示すものである。Fig.18は異なる回路構成によって同一のレーザー出力が得られた時の励起密度の時間変化を

回路解析から計算した結果である。この結果だけからすると、励起パルスの後半はレーザーに寄与していないことになり、A'単位密度のbuild-upが出力を制限しているようである。当然ながら、速い励起回路ではレーザーの内部効率は著しく向上し、約0.3%が得られている。この方式をさらに進めた報告が内田等^{70,71)}によってなされ、主放電回路のインダクタンスを極限まで低下させるために、Fig.19のようにアノードを平板で構成することで改造前の約2/3に下げ、最大300mJ (ただしショットごとのばらつきが大きく平均約200mJ (3 J/ℓ))の高出力が得られている。

4.4 ガス純化器によるガス寿命の改善

F₂ガスは反応性に富むため放電中で高電流密度放電によって生成された炭素などの不純物と反応し157nmを吸収する物質をショットごとに生成していく可能性が高い。筆者等の最近の小信号利得実験においても、ショットごとに非励起状態での吸収が増加していくことが確認され、一方 g_0 自体の減少はないので脱励起には不純物は寄与していないか、あるいは寄与しない程度の密度と思われる。電極および絶縁体、キャパシタのモールドの材料および電流密度あるいは励起エネルギーによると予想されるが、全くガスの純化を行わない場合、レーザー出力が半減するのは数千ショット以下である^{43,71)}。

Fig.19 Design modification performed to decrease the inductance in the discharge circuit by a factor of 2/3. (Ref. 70, 71)

Fig.20 Quadrupole mass spectrometer analysis for impurities produced by discharge : (a) before and (b) after the discharge. (Ref. 71)

Fig.21 Effects on F_2 laser output provided by cryogenic pumping for gas purification. (Ref. 43)

Fig.20に示したのは、山田等によって四重極質量分析器で測定されたレーザーショット前後のガス組成であり⁷¹⁾、質量数50以上の分子が新たに生成されていることがわかる。希ガスハライド・レーザーにおいては、ヒータ制御のクライオジェニック・トラップが著しくガス寿命を延ばすのに成功しているが、同様のガス純化器がラムダ・フィジックス社において F_2 レーザーに対して試された⁴³⁾。 F_2 レーザー・ガス

は重い希ガスを含まないためヒータ制御の必要はないが、高気圧動作の循環ポンプは特殊なものとなる。Fig.21に50Hz動作でのガス純化器の効果についての実験結果を示す。純化器(図中ではGP)がない場合次第にレーザー出力が低下しているが、GPを動作させることで最大出力自体も約1.5倍に向上し、長時間(>45min)出力を維持している。彼等は、このガス純化器を取付けた6W出力(120mJ/ショット)の F_2 レーザー用市販装置において、50%の出力低下まで約50万ショットが許容できるとしている。同様のガス純化器は内田等^{70,71)}によっても試され、5千ショットまで全くレーザー出力の低下なしに運転が行われている。さらに、トラップされた不純物の分析から CF_3 、 CuF 、 AlF_3 、 C_2F_4 、 CuF_2 等の各種フッ化金属が生成されていることがわかっている⁷¹⁾。

4.5 F_2 レーザーのビーム品質

F_2 レーザーのように発振時間幅が20ns程度で共振器内の往復回数が少なく、まして前述のように小信号利得が高く利得長積が大きい場合には、片側一方向の増幅で飽和強度まで達し、ビームの共振器による制御は困難になる。 F_2 レーザーの応用においても他のレーザー同様、解像

度を高め、あるいは集光強度を高めるためには、波面乱れの小さくビーム拡がり角の小さいレーザーが必要である。速い共振器モードの立ち上がり達成し、かつ横モードを制御してビーム拡がり角を小さくするには、発振器-不安定共振器型増幅器を用いた注入シーディングによる方法が最も有効と考えられる。ここでは、その前段階としての共焦点型不安定共振器のビーム拡がり角を安定共振器と比較した結果を示す⁷²⁾。

不安定共振器は、共振器長1345mm、全反射鏡の曲率2935mm(凹面鏡、直径30mm)、取り出し鏡の曲率245mm(凸面鏡、直径1mm)の外部鏡で構成した。取り出し鏡は3mm厚のMgF₂メニスカスに、直径1mmのAl/MgF₂をコーティングしたものである。(ピアオプティクス社製)。また、レーザー窓は、MgF₂を傾けて用いた。またAl蒸着鏡の光損傷を避けるために放電部を5mmに広げ、動作条件として6atm、50kV充電で実験した。ビーム拡がり角の測定は、焦点距離 $f=490\text{mm}$ のレンズでレーザー光を集光し、焦点面上の幅 $50\mu\text{m}$ 、長さ3mmのスリットを電極方向に移動させながら、通過した光をバイプラナ光電管で観測することによって行った。Fig.22に安定共振器と不安定共振器での測定結果を示す。強度が $1/e^2$ になる全幅から、ビーム拡がり角は安定共振器で 6.1mrad 、不安定共振器で 2.7mrad であり、約 $1/2.5$ に改善されている。ただし、外部鏡として共振器を組んだため、不安定共振器のレーザー出力は安定共振器の60%に減少した。結果として集光強度は不安定共振器によって3.75倍に向上している。Fig.23に焦点面で測定した各位置でのレーザー時間波形を示す。それぞれに見られる小さなピーク間の時間は共振器1往復時間に対応している。初めにビーム拡がり角が大きな部分が立ち上がり、その後小さな部分が立ち上がるのがわかる。往復回数 n と共振器の拡大率 M から計算されるビーム拡がり角 θ_n (FWHM)は次式で近似される⁷³⁾。

$$\theta_n = (M-1)D / (M^n L)$$

Fig.22 Comparison in the far field beam energy distribution between the F₂ lasers obtained by a stable and an unstable cavities. (Ref. 72)

Fig.23 Time evolution of the far field F₂ laser pattern obtained by an unstable cavity. (Ref. 72)

ここで、 D は取り出し鏡の開口、 L は共振器長である。ビームの往復回数約2回で実験のビーム拡がり角が得られ、発振時間の短いことがビーム品質を上げられない原因となっている。注入シーディングによる速い共振器モードの立ち上げがどこまで有効か、今後、利得長積との関係を含めた実験が必要であり、実用型F₂レーザーの設計にも影響してくると思われる。

5. F₂レーザーの応用

5.1 光CVDによるa-Si:H膜の作成

ここでは、Toyoshima等²⁾によって行われた、

Table III Preparation conditions and properties of a-Si:H films. (Ref. 2)

レーザー (波長)	原料ガス* (分圧)	パルス エネルギー [mJ]	パルス 繰返し [Hz]	基 板 温 度 [℃]	推 積 速 度 [Å/s]	屈折率	光学的 バンドギャップ [eV]	水 素 含有率 [mol %]	光導電率** [S/cm]	暗 導 電 率 [S/cm]
		32	200	200	1.4	3.45	1.80	8.6	1.1×10^{-7}	1.4×10^{-10}
	Si ₂ H ₆	117	150	200	3.7	3.20	1.71	5.0	1.2×10^{-7}	7.2×10^{-11}
	(2mTorr)	120	100	200	1.7	3.29	1.80	4.5	9.0×10^{-8}	2.8×10^{-10}
		117	150	250	2.4	3.33	1.76	4.8	5.4×10^{-7}	4.7×10^{-10}
ArF (193nm)		26	100	200	7.5	3.19	1.75	7.5	8.2×10^{-8}	1.1×10^{-11}
	Si ₂ H ₆	62	100	200	6.1	3.08	1.90	6.6	3.0×10^{-8}	5.0×10^{-12}
	(10mTorr)	124	100	200	11.7	2.30	1.85	11.3	7.5×10^{-8}	5.1×10^{-9}
		114	100	250	5.4	3.15	1.76	4.2	3.0×10^{-8}	1.7×10^{-10}
	Si ₃ H ₈ (2mTorr)	32	200	250	4.7	3.35	1.70	7.6	8.7×10^{-7}	4.2×10^{-11}
	SiH ₄ (500mTorr)	2	100	250	1.2	3.50	1.80	14.0	1.4×10^{-7}	2.1×10^{-11}
F ₂ (157nm)	Si ₂ H ₆ (10mTorr)	2	100	240	1.8	3.40	1.84	7.0	3.2×10^{-7}	6.3×10^{-12}
	Si ₃ H ₈ (10mTorr)	2	100	250	3.8	3.30	1.78	8.0	9.4×10^{-8}	8.4×10^{-12}

*Heにより希釈

**632.8nmの波長で $300 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ($\sim 10^{15}$ 光子/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)の光照射強度のとき

F₂レーザーを用いた光CVD法による水素化アモルファスSi(a-Si:H)薄膜の生成実験について触れる。レーザー波長、あるいは原料ガスの違いによる推積速度、膜質の違いを調べるためにArFレーザーとF₂レーザーの比較が行われた。エキシマ・レーザーによるCVDにおいて使われるSi₂H₆は、193nm、157nmの波長においてそれぞれ 2.5×10^{-15} 、 $5.8 \times 10^{-17} \text{cm}^2$ の吸収断面積を持ち、さらに157nmではSiH₄の光解離も可能となり $1.4 \times 10^{-18} \text{cm}^2$ の吸収断面積がある。Table IIIに原料ガスの種類や分圧、レーザー光の波長および強度などのパラメータを変えて得られたa-Si:H膜の諸特性を示す。これによれば、推積速度は、気相における1光子励起による解離ではほぼ支配されていることがわかる。レーザーによる励起が強すぎる場合には、ラジカルによる高分子の形成などの望ましくない反応が

生じやすくなるため、良い膜質は得られない。F₂レーザーを用いた膜形成では、1パルス当たり2mJの比較的低出力で、良好なa-Si:H膜が形成されている。

最近、マイクロ波放電励起F₂ランプ^{74,75)}や無声放電励起の希ガス二原子エキシマ・ランプ^{76,77)}が真空紫外波長域で開発されており、光CVDのような積分型プロセスにおいてのピーク出力の高いF₂レーザーの付加価値、光子コストについては議論の余地があろう。高い空間分解能をマスクレスで行うような応用が必要である。また、F₂レーザーの特徴を活かした各種金属膜や誘電体膜の形成実験の報告も待たれる。

5.2 F₂レーザーリソグラフィ

短波長レーザーの利点としてその高い空間解

像度があり、ArFレーザーよりさらに短い波長としてF₂レーザーによるリソグラフィ技術は注目される。ここでは、Bell研のWhite等^{78,79)}によっておこなわれたコンタクト・リソグラフィの結果に触れる。157nm波長においては、従来のエキシマリソグラフィに用いられる石英マスクを光が透過しないため、彼等の実験では、CaF₂基盤上にGe/ポリイミドのパターンを電子ビーム露光によって形成したものや、サファイア基盤上に形成したニクロム・マスクが用いられた。F₂レーザーは～0.1mJ/パルスのもを10Hzで動作させている。レジスト材としては、PMMA, AZ2400, HPR-204, MMA(9%)-MAA(91%)が試され、MMA-MAAの2種類の高分子を用いたとき、約150nmのパターンが形成された。この時のレーザー強度は、約200mJ/cm²であった。

5.3 F₂レーザーによる高分子膜のアブレーション

紫外レーザーによるアブレーションは、高強度短パルスレーザーを材料表面に照射することにより照射部に高密度の電子励起種が生成され、周囲へのエネルギー緩和が十分に行われない状態で裂鎖が起こって分解し、余剰エネルギーによって飛散する現象である。この過程では、赤外、可視レーザーを用いた加工に比べると加工部とその周辺に熱損傷が少ないことが特徴であり、熱に比較的弱い有機高分子の加工や生体組織の治療などに応用されている他、酸化物高温超伝導物質の薄膜形成にも用いられている。

F₂レーザーによるアブレーション実験は、材料としてPMMA⁴⁾、ポリイミド(PI)^{80,81)}、ポリエチレン・テレフタレート(PET)^{80,81)}、ポリエチレン(PE)⁸⁰⁾、ナイロン⁸¹⁾、最近ではポリ四フッ化エチレン(PTFE：テフロン)^{72,82,83)}について行われている。レーザーアブレーションは、照射レーザー強度についてしきい値の存在するプロセスであり、レーザー波長によってそれぞれの高分子材料の吸収係数が異なれば、

Fig.24 Plots of the etch rates measured for a PTFE film as a function of ArF laser fluence.

Fig.25 Plots of the etch rates measured for PTFE, PET and PI as a function of F₂ laser fluence. (Ref. 72)

そのしきい値および1パルスごとの加工深度(エッチレート)に差が生じる。PI, PET, ナイロンについてのArFレーザーとF₂レーザーの比較は、Dyer等によってそのしきい値が詳細に調べられているが^{80,81)}、いずれの場合もしきい値は157nmの方が同等か高めである。同様の結果は筆者等によっても得られており⁷²⁾、エッチレートにおいても大差はない。一方、医療応用に使用されるPTFEは、157nmにおける吸収係数が193nmの約10倍大きく、短い距離でレー

(a)

(b)

Fig.26 SEM pictures of etched PTFE film by (a) F_2 laser (800 shots at 92 mJ/cm^2) and (b) ArF laser (22 shots at 20 J/cm^2)

レーザーエネルギーを蓄積できるためしきい値に大きな差がでる。Fig.24および25に示す筆者等の実験結果から⁷²⁾、そのしきい値はArF, F_2 レーザーでそれぞれ 900 mJ/cm^2 , 90 mJ/cm^2 であった。ちなみに、 248 nm のKrFレーザーでは、2光子解離を行うほどのピーク強度がない限り 2 J/cm^2 でもアブレーションは起きない。一方、吸収の低い材料に対して、しきい値を超えるだけのレーザーエネルギーを与えた場合、吸収長が長い分エッチレートは大きくなる。しかし、加工応用を考えた場合、このようにエッチレートが著しく大きなものは制御が難しく、例えば

表面層だけの部分加工には不向きである。また、半導体のSi基盤ですら 1 J/cm^2 以上のレーザー強度では光損傷を起こす。従ってPTFEの場合には、 F_2 レーザーのほうがアブレーション光源としては適している。レーザーアブレーションによる加工形状をSEMによって観測した。Fig.26にPTFEのArFと F_2 レーザーによるアブレーション結果のSEM写真を示す。 F_2 レーザーの場合、マスク形状が明瞭にフィルムの加工跡に転写されている。輪郭がきれいな円状になっていないのは、自作のマスクの形状自体がスムーズでないためである。 F_2 レーザーでは、残しもう残らずきれいに加工されているが、ArFレーザーを用いた場合には、シャープな輪郭は得られず、加工跡もマスク形状ではなくH字形になっている。これは、しきい値が高いため、レーザー出力のビーム断面内での不均一な分布がそのまま反映してしまったためである。しきい値が低い場合には、この影響は緩和される。

このように、結合エネルギーが高く光吸収の大きい材料の直接エッチングに F_2 レーザー応用の可能性が示された。

5.4 F_2 レーザーの波長変換

F_2 レーザーの出力の向上により、非線形光学効果による波長変換も可能となってきた。高調波発生には、2光子で大抵の電子基底状態ガスのイオン化レベルに達し、またHe, Neでは共鳴準位がないため、現在のレーザー・ピーク強度ではまだ難しいであろう。ここでは、真空紫外波長域では最も効率の高い波長変換方法である水素分子の誘導ラマン散乱⁷²⁾と光励起レーザーの励起源としての例に触れる。

Fig.27に筆者等の誘導ラマン散乱実験の装置配置を示す。ラマンセルは内径 16 mm 、長さ 840 mm のステンレス製で、純度 99.9999% の水素を最高 10 atm まで充填できる。レーザー入射用レンズは CaF_2 製で 157 nm での焦点距離は 200 mm 、透過率 45% である。出力光は、真空紫外分光器 (Minuteman 302-VM) および分光写真

Fig. 27 Experimental setup for H₂ stimulated Raman scattering of the F₂ laser. (Ref. 72) Fig. 28 Plots of the relative energy of the Raman scattering components measured as a function of the H₂ pressure. (Ref. 72)

器、シンチレータと光電子増倍管(Hamamatu R329)によって測定した。ラマンセルに入射するレーザーエネルギーは約10mJであり、焦点でのビーム形状0.8mm×0.4mmから、焦点でのレーザー強度は約420MW/cm²である。

Fig. 28に水素の圧力を変化させ、スペクトル測定を行った結果を示す。水素圧力3 atmから1次ストークス光(S₁: 168.6nm)が発生し、5 atmから2次ストークス光(S₂: 181.4nm)と1次反ストークス光(AS₁: 147.9nm)を観測した。光電子増倍管を用いた波形の測定とレーザーエネルギーの値から、8 atmにおけるS₁出力は約0.4mJになる。水素圧力の増加とともに各ライ

ンの出力は増加しているが8 atm位から飽和してきている。10atmにおけるエネルギー変換効率はS₁で10%、S₂で2%、AS₁で0.8%である。この効率から計算されるAS₁のエネルギーは約80 μJであり、色素レーザーとArFレーザー増幅器を用いて得られた⁸⁴⁾ 4次反ストークス光(146nm)の報告値15 μJよりも十分高い。短波長ほどラマン変換利得が高くなるので発振器のみでもF₂レーザーではラマン変換に十分な出力が得られることがわかった。さらに高次の反ストークス光の発生によりさらに短波長での高出力コヒーレント光が応用できるようになる。

F₂レーザーを用いた短波長変換としてBr原子による反ストークス・レーザーもある。White等によって行われた実験⁸⁵⁾では、NaBrガスを250nmの光で解離し、Brの電子励起状態4p⁵2P_{1/2}を生成し基底準位との間に反転分布を作り、157nmのF₂レーザーにより149nmの反ストークス・レーザーが得られている。この時共鳴準位とのディチューニングは8 cm⁻¹と小さく、大きいラマン断面積が得られている。パルス幅は5 nsで、最大0.1mJが得られている。効率は20%であった。また、OCS分子は155nm近傍で光解離するとS(¹S₀)準位を生成するため、F₂レーザーで解離を行い、色素レーザーの2倍波で励起して148および182nmが発生されている^{86,87)}。酸素原子の¹S₀-³D₁-³P₁の反ストークス・レーザーも157.0nmのレーザーが利用できれば102.7nmで発振可能となるが⁸⁶⁾、現在までにF₂レーザーの波長選択性が確かめられておらず実現されていない。

一方、長波長側では、F₂レーザー励起NOレー

ザーが波長218nmにおいて実現されている⁸⁵⁾。

6. 今後のF₂レーザー開発の課題

ここでは、まとめとして今後のF₂レーザー研究および実用化のための開発課題について列挙してみる。

1) F₂(A')準位の寿命測定とレーザー発振中の下準位密度のbuild-up効果

本文中に示した通り、立ち上がりの速い励起がレーザー出力の改善には非常に有効であり、必ずしも励起密度ピーク値が高いほど出力が高くなるわけではない。しかし一方で、放電励起においても電子ビーム励起においても、下準位によるレーザーの自己終端は見られない。XeFレーザーと同様な下準位密度のプロープ実験や、レーザーガスの加熱による効果も調べてみる価値がある。

2) g_0 , α , I_s パラメータの測定

特に、吸収係数については測定例が無く、また I_s についても放電励起密度を関数にした測定をすることによって、電子の脱励起効果を検討できる。ただし、利得維持時間、プロープパルス共に短いため、増幅実験結果の解析には注意が必要である。

3) レーザー・ビーム品質の改善

F₂レーザーの発振器出力特性の改善のために、励起強度の高密度化を行った反面、結果的に数10%/cmという高い小信号利得になってしまいASE支配のレーザーになってしまっている。また、狭い電極構造に高い電流密度を印加し、ビームの均一性も良くない。利得維持時間が短く、共振器間を2回程度の往復でエネルギーを取り出さなくては行けないのが問題である。注入シーディング型短利得長増幅器、MOPA配置などによるレーザーエネルギー取り出し法の研究が必要である。また、2 cm×2 cm程度の高気圧放電技術の達成も必要である。ガスの寿命から考えても不純物を発生する率の高い現在の超高密度励起は好ましくなく、レーザーの取り出しを工夫した励起密度の低減化が課題である。

4) レーザーガスの長寿命化および高繰り返し動作

レーザーガス寿命は、液体窒素温度のトラップの有用性が示され、今後レーザー管、電極、誘電体材料、また励起密度の低減化によってArFレーザー程度まで改善することが課題である。低インダクタンス化のために放電管内に配置しているピーキング・キャパシタもガスの長寿命化のためには外置きにする必要がある。一方励起電源の高繰り返し化は、装置の出力レベルがそれほど高くなければ、数100Hzまでは容易に達成できよう。すでに、山田等によって実験されたLC反転型の回路により、低い充電電圧での高い放電ブレイク・ダウン電圧の達成が行われている⁶⁹⁾。ただし、現在の励起方式のような立ち上がりの異常に早い、かつ高い放電電流値が避けられないものであるならば、サイラトロン・スイッチ回路にしてもパルス圧縮回路にしても厳しい開発課題ではある。

5) F₂レーザーの高付加価値応用の開発

高いF₂レーザーのフォトン・コストに見合うような、つまり直接のエネルギー源としてではなく、もっと低品質のエネルギー、あるいは安価なフォトン・コストの光源をアシストすることで高付加価値が発芽するような応用が必要である。

F₂レーザーにより、現状でも放射光よりも高い輝度の真空紫外コヒーレント光がよりフレキシブルに活用可能であり、今後一層の研究開発が望まれる。

謝辞

本解説をまとめるにあたり、貴重な実験結果を提供していただきました、電子技術総合研究所、山田家和勝氏、および東芝生産技術研究所レーザー研究部の各位に著者一同心から感謝いたします。また、最近のF₂レーザー開発の引き金となった貴重な理論モデル研究をはじめ、ガスレーザー動力学研究において数々のすばらしい研究を行いながら、本年6月に事故で亡くなられた故大輪三恵子博士に哀悼の意を込め本

解説論文を捧げるものである。

参 考 文 献

- 1) 宮崎健創：レーザー研究17 (1989) 792.
- 2) Y. Toyoshima, K. Kumata, U. Itoh, and A. Matsuda: Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 1925.
- 3) J. C. White, H. G. Craighead, R. E. Howard, L. D. Jackel, R. E. Behringer, R. W. Epworth, D. Henderson, and J. Sweeny: Appl. Phys. Lett. 44 (1984) 22.
- 4) G. Davis, C. E. Webb, and M. C. Gower : Annual Report of Rutherford Appleton Labs., (1984) B33 (unpublished).
- 5) W. M. Hughes, J. Shannon, and R. Hunter: Appl. Phys. Lett. 24 (1974) 488.
- 6) Y. Uehara, W. Sasaki, S. Saito, E. Fujiwara, Y. Kato, M. Yamanaka, K. Tuchida, and J. Fujita: Opt. Lett. 9 (1984) 539.
- 7) N. G. Basov et al.: J. Lumin. 12 (1970) 834.
- 8) N. G. Basov, V. A. Danilychev, Yu. M. Popov, and D. D. Khodkevich: Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. 10 (1970) 473.
- 9) R. W. Dreyfus, and R. T. Hodgson: Phys. Rev. A9 (1974) 2635.
- 10) R. W. Waynant, A. W. Ali, and P. S. Julienne: J. Appl. Phys. 42 (1971) 3406.
- 11) J. K. Rice, A. K. Hays, and J. R. Woodworth: Appl. Phys. Lett. 31 (1977) 31.
- 12) J. M. Hoffman, A. K. Hays, G. C. Tisone: Appl. Phys. Lett. 28 (1976) 538.
- 13) H. C. Kapteyn, R. W. Lee, and R. W. Falcone: Phys. Rev. Lett. 57 (1986) 2939.
- 14) G. Y. Yin, C. P. J. Barty, D. A. King, D. J. Walter, S. E. Harris, and J. F. Young: Opt. Lett. 12 (1987) 331.
- 15) F. Steigerwald, F. Emmert, H. Langhoff, W. Hammer, and T. Griegel: Opt. Commun. 56 (1985) 240.
- 16) P. S. Millar, G. Warwar, P. J. Wisoff, and R. Sauerbrey: Appl. Phys. Lett. 55 (1989) 2176.
- 17) D. Xing, K. Ueda, and H. Takuma: Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 1028.
- 18) Ph. Delaporte, T. Chauvet, B. Fontaine, and B. Forestier: paper presented at Quantum Electronics and Laser Science Conference (QELS'91), May 12-17 (1991) Baltimore (paper QFF6).
- 19) J. Tellinghuisen: Chem. Phys. Lett. 49 (1977) 485.
- 20) M. V. McCusker, R. M. Hill, D. L. Huestis, D. L. Lorents, R. A. Gutcheck, and H. H. Nakano: Appl. Phys. Lett. 27 (1975) 363.
- 21) R.S. Bradford, Jr., E. R. Ault, and M. L. Bhaumick: Appl. Phys. Lett. 27 (1975) 546.
- 22) J. J. Ewing, and C. A. Brau: Appl. Phys. Lett. 27 (1975) 557.
- 23) J. R. Murray, J. C. Swingle, and C. E. Turner, Jr.: Appl. Phys. Lett. 28 (1976) 530.
- 24) A. K. Hays: Opt. Commun. 28 (1979) 209.
- 25) N. G. Basov, V. S. Zuev, L. D. Mikheev, A. V. Startsev, and A. P. Skirokikh: Sov. J. Quantum Electron. 7 (1977) 352.
- 26) H. Pummer, K. Hohla, M. Diegelmann, and J. P. Reilly: Opt. Commun. 28 (1979) 104.
- 27) M. Diegelmann, K. Hohla, F. Rebertrost, and K. L. Kompa: J. Chem. Phys. 76 (1982) 1233.
- 28) D. C. Cartwright, and P. J. Hay: J. Chem. Phys. 70 (1979) 319.
- 29) G. V. Shlyapnikov, and I. P. Shmatov: Opt. Spectrosc. 45 (1978) 274.
- 30) H. Nishimura, D. C. Cartwright, and S. Trajmar: J. Chem. Phys. 71 (1979) 5039.
- 31) R. G. Wang, Z. W. Wang, M. A. Dillon, and D. Spence: J. Chem. Phys. 80 (1984) 3574.
- 32) K. Hoshiba, Y. Fujita, S. S. Kano, H. Takuma, T. Takayanagi, K. Wakiya, and H. Suzuki: J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. 18 (1985) L875.
- 33) D. Spence, H. Tanaka, M. A. Dillon, and K. Lanik: J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. 19 (1986) L569.
- 34) J. R. Woodworth, and J. K. Rice: J. Chem. Phys. 69 (1978) 2500.
- 35) V. N. Ishchenko, S. A. Kochubei, and A. M. Razhev: Sov. J. Quantum Electron. 16 (1986) 707.
- 36) M. Kakehata, E. Hashimoto, F. Kannari, and M. Obara: paper presented at Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO'90), May 21-25 (1990), Anaheim (paper CTuH15).
- 37) T. J. McKee: Can. J. Phys. 63 (1985) 214.
- 38) D. L. Huestis, R. M. Hill, H. H. Nakano, and D. C. Lorents: J. Chem. Phys. 69 (1978) 5133.
- 39) たとえば, Lumonics社製; モデルHE-410, 430, および Questek 社製; モデル2320. : Laser Focus World, The Buyers Guide (1991).
- 40) M. Ohwa and M. Obara: Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 958.
- 41) T. Uematsu, M. Kakehata, and M. Obara: paper presented at Conference on Lasers and

- Electro-Optics (CLEO'89), April 24-28 (1989), Baltimore (paper ThC3).
- 42) K. Yamada, K. Miyazaki, T. Hasama, and T. Sato: Appl. Phys. Lett. **54** (1989) 597.
  - 43) Lambda Physik社製; モデルLPF205: Lambda Highlights **22** (1990).
  - 44) M. Kakehata, T. Uematsu, F. Kannari, and M. Obara: IEEE J. Quantum Electron. **27** (1991) 2456.
  - 45) M. Hayashi: J. Phys. D: Appl. Phys. **15** (1982) 1411.
  - 46) M. Hayashi, and T. Nimura: J. Appl. Phys. **54** (1983) 4879.
  - 47) A. J. Dixon, M. F. Harrison, and A. C. H. Smith: J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. **9** (1976) 2617.
  - 48) F. A. Stevie, and M. J. Vasile: J. Chem. Phys. **74** (1981) 5106.
  - 49) J. N. Bardsley, and J. M. Wadehra: J. Chem. Phys. **78** (1983) 7227.
  - 50) R. J. Hall: J. Chem. Phys. **68** (1978) 1803.
  - 51) A. U. Hazi, A. E. Orel, and T. N. Rescigno: Phys. Rev. Lett. **46** (1981) 918.
  - 52) R. Hofland, M. L. Lundquist, A. Ching, and J. S. Whitter: J. Appl. Phys. **45** (1974) 2207.
  - 53) M. R. Flannery, and T. P. Yang: Appl. Phys. Lett. **32** (1978) 327.
  - 54) J. M. Hoffman, and J. B. Moreno: Sandia Nat. Labs Report SAND-80-1486, Albuquerque N. M. (1980) (unpublished).
  - 55) R. Sauerbrey, H. Langhoff, J. Liegel, and W. Walter: SPIE Proceedings. **476** (1984) 42.
  - 56) A. Mandel: Phys. Rev. **A3** (1971) 251.
  - 57) W. K. Bischel, H. H. Nakano, D. J. Eckstrom, R. P. Hill, D. L. Huestis, and D. C. Lorents: Appl. Phys. Lett. **34** (1979) 565.
  - 58) R. Burnham: Appl. Phys. Lett. **35** (1979) 48.
  - 59) C. H. Fischer, R. E. Center, G. J. Mullaney, and J. P. McDaniel: Appl. Phys. Lett. **35** (1979) 26.
  - 60) J. C. Hsia, J. A. Mangano, J. H. Jacob, and M. Rokni: Appl. Phys. Lett. **34** (1979) 208.
  - 61) N. Nishida, T. Takashima, F. K. Tittel, F. Kannari, and M. Obara: J. Appl. Phys. **67** (1990) 3932.
  - 62) D. W. Trainor, and J. H. Jacob: Appl. Phys. Lett. **35** (1979) 920.
  - 63) C. Skordoulis, E. Sarantopoulou, S. Spyrou, and A. C. Cefalas: J. Modern Opt. **37** (1990) 501.
  - 64) C. Skordoulis, S. Spyrou, and A. C. Cefalas: Appl. Phys. **B51** (1990) 141.
  - 65) M. Kakehata, E. Hashimoto, F. Kannari, and M. Obara: Appl. Phys. Lett. **56** (1990) 2599.
  - 66) S. Sumida, M. Obara, and T. Fujioka: J. Appl. Phys. **50** (1979) 3844.
  - 67) K. Yamada, K. Miyazaki, T. Hasama, T. Sato, M. Kasamatsu, and Y. Mitsuhashi: paper presented at IEEE Laser and Electro - Optics Society (LEOS) 1989 Annual Meeting, Oct. 17-20 (1989) Orlando (paper UV2.4).
  - 68) 超先端加工システムの研究開発(昭和63年度研究開発成果の概要), 電子技術総合研究所 (1989) p.43. (unpublished)
  - 69) 超先端加工システムの研究開発(平成元年度研究開発成果の概要), 電子技術総合研究所 (1990) p. 37. (unpublished)
  - 70) 内田 裕, 山田家和勝, 柴田 肇, 中牟田浩典, 佐藤三郎: 第38回応用物理学会関係連合講演会講演予稿集, No.3 (1991) 28p-E-12.
  - 71) 超先端加工システムの研究開発(平成2年度研究開発成果の概要), 電子技術総合研究所 (1990) p. 37. (unpublished)
  - 72) 欠端雅之, 橋本 悦, 楊春暉, 中田恒夫, 神成文彦, 小原 實: 電気学会研究会資料, OQD-91-1 (1991) p. 1.
  - 73) F. D. Feiock, and J. R. Oldenettel: J. Opt. Soc. Am. **A11** (1984) 1097.
  - 74) 熊谷 寛: レーザー研究 **19** (1991).
  - 75) T. Hatakeyama, F. Kannari, and M. Obara: Appl. Phys. Lett. **59** (1991) 387.
  - 76) U. Kogelschatz: Pure. Appl. Chem. **62** (1990) 1667.
  - 77) B. Eliasson, and U. Kogelschatz: IEEE Trans. Plasma Sci. **19** (1991) 309.
  - 78) J. C. White, H. G. Craighead, R. E. Howard, L. D. Jackel, R. E. Behringer, R. W. Epworth, D. Henderson, and J. E. Sweeney: Appl. Phys. Lett. **44** (1984) 22.
  - 79) H. G. Craighead, J. C. White, R. E. Howard, L. D. Jackel, R. E. Behringer, J. E. Sweeney, and R. W. Epworth: J. Vac. Sci. Technol. **B1** (1983) 1186.
  - 80) P. E. Dyer, and J. Sidhu: J. Opt. Soc. Am. **B3** (1986) 792.
  - 81) P. E. Dyer, S. D. Jenkins, and J. Sidhu: Appl. Phys. Lett. **52** (1988) 1880.
  - 82) Lambda Highlights **25** (1990) 1.
  - 83) M. Kakehata, E. Hashimoto, F. Kannari, and M. Obara: invited paper presented at International Conference of Lasers'90, Dec. 9-15 (1990) San Diego 457.*

- 84) H. F. Döbele, M. Röwekamp, and B. Rückle:
IEEE J. Quantum Electron. **QE-20** (1984)
1284.   B. Wellegehausen: IEEE J. Quantum Electron.
QE-22 (1986) 1967.
- 85) J. C. White, and D. Henderson: Opt. Lett. **8**
(1983) 520.   87) J. C. White: Opt. Lett. **9** (1984) 38.
- 86) K. Ludewigt, R. Dierking, W. Pfingsten, and
88) S. M. Hooker, and C. E. Webb : Opt. Lett. **15**
(1990) 437.