

学 位 論 文 題 名

Study for Optical Properties of Synthetic Silica Glass

(合成シリカガラスの光学特性に関する研究)

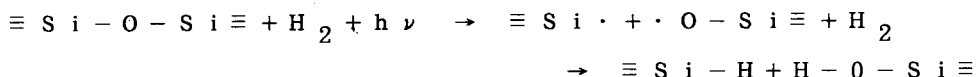
学位論文内容の要旨

近年、K r F エキシマレーザ (5. 0 e V, 2 4 8 n m) と A r F エキシマレーザ (6. 4 e V, 1 9 3 n m) 等の紫外線レーザは L S I (ラージ、スケール、インテグレイティド、サーキット) 製造のための光リソグラフィー技術やエッチング技術、光化学反応を応用した技術、また切削のための加工技術として注目を集めている。これらに使用される光学機器に組み込まれるレンズ、プリズム、フィルター、ミラー等の素材としては、紫外域の光透過率が高いことからシリカガラスが最も適したものである。しかしこれらの最先端技術にシリカガラスが使用されるためには、さらに屈折率分布の変動が少なく高均質であること、エキシマレーザ照射に対する耐久性が高いことの2つの光学特性を同時に満足させなければならない。本研究では、シリカガラスに含有される微量成分が屈折率及び屈折率分布に与える影響を明らかにすると共に、ガラス中の構造欠陥、含有ガスがレーザーダメージに与える影響を明らかにした。さらにこれらの知見を応用して高均質、耐レーザー性シリカガラスの合成条件の解明を行った。

四塩化ケイ素を原料として酸水素炎加水分解法のダイレクト法により合成されたシリカガラスの屈折率分布は、C l 濃度分布、O H 基濃度分布、フィクティブ温度分布により決定されていた。C l は原料から含まれるものであり屈折率を上昇させ、 $C l \quad 1 \quad m a s s \quad p p m$ 当たり屈折率 n を 1×10^{-7} 変化させる。すなわち、 $\Delta n = +1 \times 10^{-7} / m a s s \quad p p m \quad C l$ となる。O H 基は合成方法上含まれるものであり、屈折率を下降させ O H 基 $1 \quad m a s s \quad p p m$ 当たり屈折率

n を 1×10^{-7} 変化させる。すなわち、 $\Delta n = -1 \times 10^{-7} / \text{mass ppm OH}$ となる。フィクティブ温度は最終的にシリカガラスの残留歪みを除去するためのアニール処理の徐冷過程に設定されるものと推定される。この過程中、ガラス体の外縁部分の徐冷速度が中心部分の冷却速度より早くなるためにフィクティブ温度差が形成され外縁部のフィクティブ温度が高くなり、密度も高くなり結果として屈折率が相対的に大となる。従って高均質シリカガラスを得るためには、フィクティブ温度分布による屈折率分布を打ち消すような屈折率分布を与える Cl 及び OH 基濃度分布の組み合わせを前もって設定しておく必要がある。

シリカガラスにエキシマレーザが長時間照射されると、ガラス網目構造がダメージを受け、 5.8 eV (ca. 214 nm) 吸収バンド、主としていわゆる E' (イープライム) センターによるもの、及び 4.8 eV (ca. 260 nm) 吸収バンドを生成し約 7 eV (ca. 180 nm) から 4 eV (ca. 300 nm) までの光透過率を低下させ、いわゆるソラリゼーションを起こしてしまう。シリカガラスの耐久性は、OH 基、溶存水素分子、酸素欠陥、不純物金属元素により影響を受ける。OH 基はガラス構造内においてネットワークターミネータとして働くため、ガラス構造内の歪みを開放させる方向に進める。溶存水素分子は、ダメージによる酸素とケイ素間の結合が切断されたところと反応し、ソラリゼーションを抑制する。具体的に次の反応メカニズムが推定された。



ただしここで、 $\equiv \text{Si} \cdot$ は、 E' Center を示し、 $\equiv \text{Si}-\text{O} \cdot$ は、Non-Bridging Oxygen Hole Center を示す。酸素欠陥は、 SiO_2 のストイキオメトリーからの差異を示し、ガラスネットワーク間の結合力を低下させる。また不純物金属元素の存在は、レーザー波長域の光透過率を低下させフォトンエネルギー吸収の原因となり、耐レーザ性上好ましくない。耐久性の高いガラスを得るためには、OH 基と水素分子を適量含有させること、かつ酸素過剰型欠陥と酸素欠損型欠陥を存在させないこと、かつ不純物金属元素を低減させることが必要である。

また、ダイレクト法で合成された OH 基を含有する高純度シリカガラスにおい

て、以下に示す吸収バンド生成条件式が得られた。

$$\text{KrFでは、} \quad k_2 = 2.38 \times 10^{-7} \cdot \varepsilon^{3.15} \cdot (\varepsilon \cdot p)^{1.31}$$

$$\text{ArFでは、} \quad k_2 = 8.71 \times 10^{-8} \cdot \varepsilon^{1.42} \cdot (\varepsilon \cdot p)^{1.45}$$

p はショット数 (shots)、 k_2 は 5.8 eV における吸収係数 (cm^{-1})、 ε はショットあたりのエネルギー密度 (J/cm^2) である。この条件式を使うことにより、本実験に比較してエネルギー密度の低い実際のエキシマレーザ装置における光学用シリカガラスの寿命を推定することが可能となった。

最後に、シリカガラスを 10 kbar 又は 20 kbar という高圧力下において熱処理することにより、ガラスネットワークの組み換えが行われ、密度を上昇させ、屈折率上昇を可能にすることを示した。ラマン散乱法により構造解析を行ったところ、10 kbar 処理のサンプルでは散乱ピークのシフトが確認され Si-O-Si の結合角度の減少が推定された。他方 20 kbar 処理のサンプルではシリカガラスと α -石英に特徴的な散乱ピークが同時に認められガラス網目構造の組み換えが確認された。もちろん両サンプル共に複屈折は検知されず光学的に等方体であった。これはシリカガラスに特定の元素をドーピングすること無く光学特性を変化させうることを示したものであり、シリカガラスの新しい光学用途を開く知見である。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 針 谷 有

副 査 教 授 小 平 紘 平 (工学研究科)

副 査 助 教 授 菊 池 武

学 位 論 文 題 名

Study for Optical Properties of
Synthetic Silica Glass

(合成シリカガラスの光学特性に関する研究)

光学レンズ、プリズム材料に使われるシリカガラスにおいて、屈折率 n の均質性が高いこと及び紫外線照射による透過率の低下、いわゆるソラリゼーションが起きにくいことは非常に重要な必要光学特性である。従来、シリカガラス中の微量成分が屈折率に与える影響はOH基、又はClのおおのこの単一成分についてのみ研究されていた。しかし、OH基とClを同時に含むガラスインゴットにおいて、熱処理により設定されるフィクティブ温度による屈折率への影響をも考慮して、また屈折率分布差 Δn が 10^{-6} オーダを示す高均質ガラスをサンプルとして研究されたことはなかった。さらに、従来エキシマレーザ照射によるシリカガラスのソラリゼーションに関する研究はほとんど行われていなかった。

本論文では、第1にシリカガラス中の微量成分の濃度分布及びフィクティブ温度分布が屈折率分布に与える影響を明らかにすること、第2にエキシマレーザ照射によるシリカガラスのソラリゼーション特性、及びメカニズムを明らかにすること、また溶存水素分子がソラリゼーションを抑制すること、及びそのメカニズムを明らかにすること、第3にシリカガラスの高温高圧熱処理による屈折率変化、及び構造変化を明らかにすることが目的とされた。

本論文の屈折率に関する研究では、先にフィクティブ温度差による屈折率差への影響を明らかにし、次にOH基濃度差による影響、さらにOH基とCl各濃度差による屈折率差も明らかにしている。OH基については、 $\Delta n = -1 \times 10^{-7}$ /

mass ppm OH 反対に Cl については、 $\Delta n = +1 \times 10^{-7} / \text{mass ppm Cl}$ という相関関係式を証明した。また、シリカガラスの屈折率分布は、フィクティブ温度分布と、OH 基と Cl の各濃度分布による屈折率分布が算術合計され決定されていることを理論的にも実験的にも証明した。

本論文のソラリゼーションに関する研究では、とくに 5.8 eV (波長、約 214 nm) 吸収バンド、いわゆる E' (イープライム) センターの生成に注目している。そしてレーザーエネルギーと吸収係数との相関関係、ソラリゼーションメカニズムを明らかにした。また、水素分子によるソラリゼーション抑制効果、抑制メカニズムを解明した。すなわち、5.8 eV での吸収係数を k_2 (cm^{-1})、ショット当たりのエネルギー密度を ϵ (J/cm^2)、照射ショット数を p (shots) とすると、ダイレクト法により合成されたアニール済みシリカガラスでは次式が導入された。これらの式から、シリカガラスのレンズ、プリズム材料としての寿命予測が可能となった。

KrF では、 $k_2 = 2.38 \times 10^{-7} \cdot \epsilon^{3.15} \cdot (\epsilon \cdot p)^{1.31}$

ArF では、 $k_2 = 8.71 \times 10^{-8} \cdot \epsilon^{1.42} \cdot (\epsilon \cdot p)^{1.45}$

水素分子の反応式モデルとしては次式が確立された。

$\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv + \text{H}_2 + h\nu \rightarrow \equiv \text{Si} \cdot + \cdot \text{O}-\text{Si} \equiv + \text{H}_2$
 $\rightarrow \equiv \text{Si}-\text{H} + \text{H}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ 、 $\equiv \text{Si} \cdot$ は E' センターを示し、 $\equiv \text{Si}-\text{O} \cdot$ は Non-Bridging Oxygen Hole Center を示す。

本論文の高温高圧実験に関する研究では、高圧下で処理されたガラスをラマン散乱法により解析を行った。その結果、高屈折率化されたガラス構造において Si-O-Si 結合角度の減少、リング構造の変化が明らかにされた。

以上のように、本論文ではシリカガラスの微量成分が屈折率に与える影響、エキシマレーザー照射によるソラリゼーション特性及び溶存水素ガスのソラリゼーション抑制メカニズムを明らかにし、さらに高温高圧熱下での処理による高屈折率シリカガラスへの構造組み換えの可能性を示した。これらの知見は、鉱物学ばかりでなく無機材料科学の分野においても大きな貢献を成すものである。

以上により、審査員一同は本論文の申請者が博士(理学)の学位を受けるのに充分なる資格を有するものと認める。