



Thフリーコートレンズの開発

楠 幸久*・今村 秀明・矢島 國光

Development of ThF₄ Free Coating ZnSe Lens for Metal Sheet Processing — by Yukihiisa Kusunoki, Hideaki Imamura and Kunimitsu Yajima — Previously Sumitomo Electric Hardmetal Corp. developed an ultra low absorption lens for high power CO₂ lasers without using thorium fluoride (ThF₄). That is because ThF₄ is a radioactive substance that requires special care in handling and storage. Our ThF₄ free ultra low absorption lens shows long duration and high performance in metal sheet processing.

Meanwhile, there was also a need for ThF₄ free lens that has a moderate absorption level similar to that of existing ThF₄ lens so as to save the effort of changing the parameter settings of laser processors. To meet the demand, Sumitomo Electric Hardmetal has newly established a method to adjust the absorption by controlling the composition and structure of optical layers. Employing this method, we have developed a new ThF₄ free lens that has an absorption equivalent to that of conventional ThF₄ lens. Furthermore, this new lens has good appearance and transmittance for visible lasers. These features are comparable to those of the ultra low absorption lens. We believe that these two types of our ThF₄ free lenses (ultra low absorption lens and moderate absorption lens) will meet a wide range of needs from various customers.

Keywords: Laser, Optics, AR coating, ZnSe, Absorption

1. 緒 言

CO₂レーザは、金属加工や電子部品加工のような様々な分野で利用されている。特に金属加工の分野では効率的かつ高精度なレーザ加工を行うため、レーザ発振器の高出力化が進められてきた。これに対応するため高エネルギーレーザ光が照射されても熱的な影響が生じにくい低吸収率レンズの開発⁽¹⁾を進め、05年より市場投入を開始し、多くのユーザから高評価をいただいている。光学的な品質面だけでなく、低吸収率レンズでは従来品とは異なり放射性物質であるフッ化トリウム (ThF₄) を膜材料に使用していないため、関連の法規制の強化が見込まれる将来への懸念が軽減されるという利点も備えている。

一方で、蓄積したレーザ加工ノウハウの継続活用を意図して従来レンズを望まれるユーザもあるため、従来レンズと同等の性能を持ちながら膜材料にThF₄を使わないレンズを開発する必要もあった。本報告では、従来のThF₄を用いた反射防止膜 (AR膜) と同等の吸収率を有するThF₄フリーAR膜の開発について、その特性を中心に報告する。

2. 開発の背景

2-1 Thフリー化 従来の高出力CO₂レーザ用光学薄膜には放射性物質であるThF₄が用いられてきたが、個々の光学部品の含有量は微量であり、光学部品ユーザは

関連する法規制の対象からは外れている。しかし、使用済み品を含め大量の光学部品を保管する場合等には、ThF₄が無視できない量となる可能性がある。2009年に文部科学省が公表したガイドライン⁽²⁾では、あるレベルを超えるThF₄量を取り扱う時には、安全確保のための措置を行うことが要請されている。更に、今後も継続的な見直しを行うと記されており、将来において規制が厳しくなる可能性も考慮する必要が出てきた。環境負荷低減への当社の取り組みの一環としてだけでなく、保管、使用、廃棄の各段階での光学部品ユーザの管理負荷が増えることへの懸念を払うため、当社ではThF₄を用いない光学薄膜への転換 (ThF₄フリー化) を進めてきた。

2-2 吸収率と性能の関係 CO₂レーザによる板金切断が、同レーザによる他の加工と大きく異なる点は、使用されるレーザ出力が著しく大きいことである。例えば、同レーザによる電子部品の加工では200W前後であるのに対し、板金切断では一般的に2~4kWとなっている。同用途に使用される光学部品では、レーザを吸収することによって生じる発熱の影響を無視することができない。ここでは、照射されたレーザの光エネルギーが光学部品によって吸収されて熱に変わる比率 (吸収率) を支配する要因と、それが光学部品特性に与える影響について簡単に述べる。

最も一般的な光学部品であるレンズの場合、**図1**に示す

ような構成となっている。レーザの吸収は、基板そのものとその両面に施される反射防止膜（AR膜）の寄与からなる。高出力CO₂レーザ用の透過系光学部品の基板材料及び高屈折率膜材料としては、10μm帯の光に対する吸収率が低く物理的、化学的特性が他に比べて優れているセレン化亜鉛（ZnSe）が主として用いられる。また、光学薄膜の低屈折率材料としては、放射性ではあるが、吸収が少なく容易に蒸着できるThF₄が従来用いられてきた。

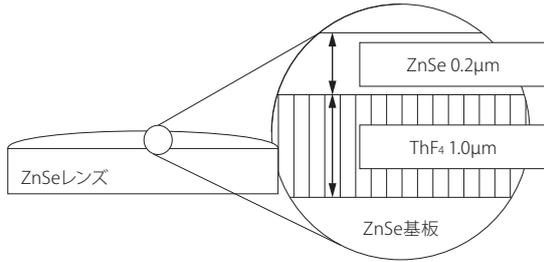


図1 ZnSeレンズのAR膜構造

一方、レンズが板金切断に使用されると、その表面には有機物や加工対象物から飛散した金属の付着や、アシストガスによる酸化が進むため、吸収率が増加する。図2には、表面への付着事例として、金属スパッタが付着したレンズの外観とそのEDXによる元素分析の結果を示す。

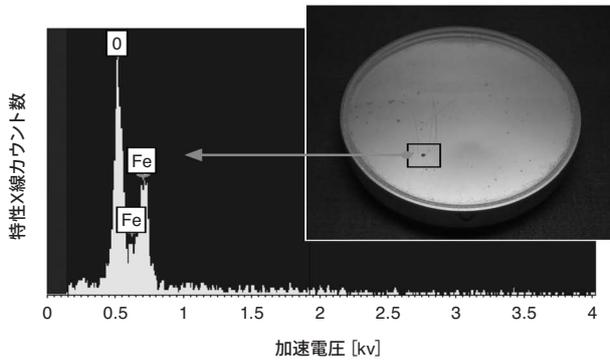


図2 金属スパッタ物の外観と元素分析結果

このようにしてレンズが汚れると、使用継続に伴いレーザ光の吸収が増加するため、発熱の影響が現れてくる。図3に有限要素法によってレンズ内の温度分布を解析した結果を示す。吸収率の増加によってレンズの温度上昇が大きくなると、図3に示すような基板半径方向の温度分布が著

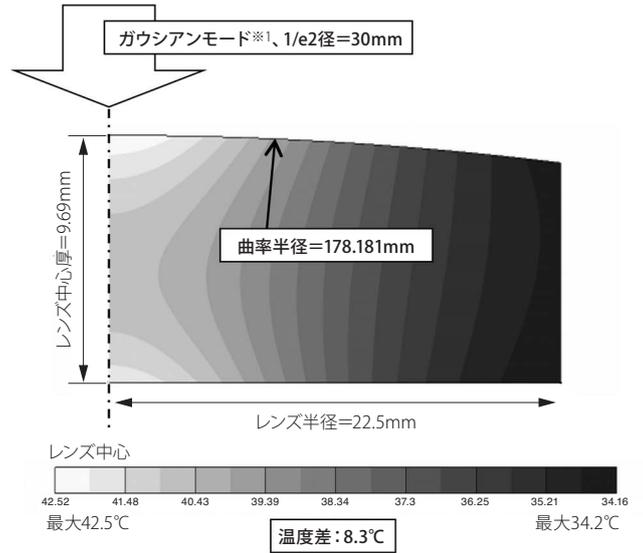
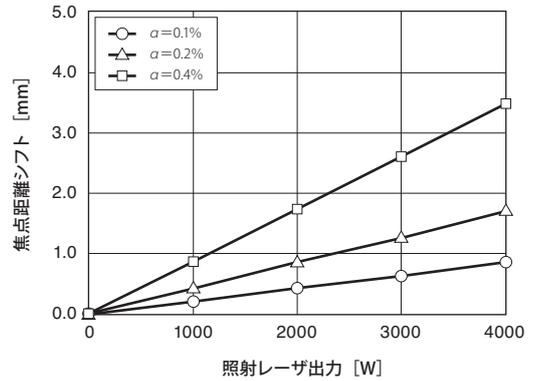


図3 レンズ温度分布解析結果



直径50.8mm、焦点距離190.5mmのレンズに
ガウシアンモード1/e2径30mmのレーザ光を入射した場合

図4 吸収率と焦点距離シフト量の関係

しくなる。こうした温度分布の発生に伴い、温度依存性を持つ基板屈折率や熱膨張による形状変化が大きくなり、レンズの焦点距離そのものが変化する現象を熱レンズ効果と言う。図4に、レーザ出力と焦点距離のシフト量の関係を解析した結果を例示する。0.1%オーダーの吸収率変化であってもレーザ光の出力が大きければ数mmの焦点距離変化が生じており、レーザ加工特性に無視できない影響を与える。

次に、以上に述べた吸収率の影響を基に、2つの性能の考え方を述べる。図5は、レンズの使用時間と吸収率の関係を示した概念図である。焦点距離のシフト量がある値に到達した時に板金切断が継続不能になるとすれば、レンズの寿命はその吸収率がそれに相当する値に到達した時と見なすことができ、初期吸収率が低いほど長寿命化できる

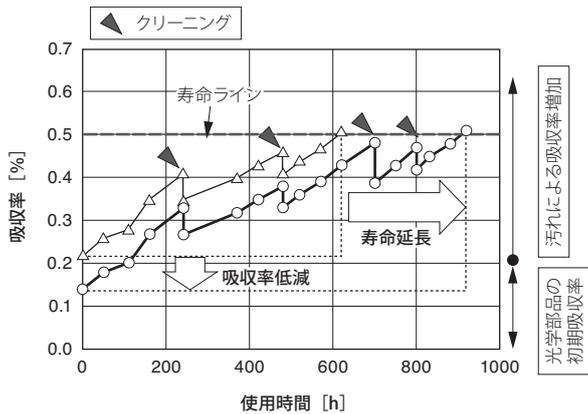


図5 吸収率と寿命の関係

と言える。この考え方に従って、当社が最初に開発したThF₄フリーコートレンズが低吸収率レンズである。

一方、吸収率によって焦点距離シフト量が変わるということは、初期吸収率が異なればレーザー加工機の焦点距離設定を変えなければならないことを示唆している。したがって、ThF₄フリーコートであっても、従来レンズと吸収率が同等でなければ、性能に互換性のない場合のあることが予想される。そこで、従来の(ThF₄/ZnSe) AR膜と同等の吸収率を有するThF₄フリーAR膜の開発に着手した。

3. 光学薄膜の作製

3-1 光学薄膜の設計 CO₂レーザーによる板金切断に使われるレンズには、当該レーザー光の波長10.6μmにおける吸収係数が小さいZnSe多結晶基板が用いられ、その表面でのレーザー光の反射ロスを抑える必要からAR膜が施されている。当該波長用の光学薄膜材料としては表1に

表1 光学材料の10.6μm付近での吸収係数^{(3)~(8)}

	膜吸収係数 (cm ⁻¹)	バルク吸収係数 (cm ⁻¹)	引用文献
ThF ₄	12	4	(3)
BaF ₂	—	1.9 × 10 ⁻⁴	(4)
SrF ₂	20~30	0.6	(6), (7)
LaF ₃	238	—	(5)
CeF ₃	178	—	(5)
PbF ₂	~2	0.24	(6), (7)
YF ₃	6	—	(8)
YbF ₃	296	—	(5)
NdF ₃	119	—	(5)
HfF ₃	24	—	(5)
ZnSe	1	5.0 × 10 ⁻⁴	(3)

示すものが知られており、当社が過去に開発した低吸収率レンズには低屈折率材料として表中では最も吸収係数の低いBaF₂を採用した。今回開発したThF₄フリーAR膜における光学薄膜設計の要点は、レンズ吸収率を従来のThF₄コートAR膜と同等にすることである。しかしながら、ThF₄と同等の低屈折率材料は単一化合物としては存在しないため、いくつかの低屈折率材料を何らかの方法で組み合わせることが必要になった。そこで、既に開発済み低吸収率(BaF₂/ZnSe)AR膜をベースに、低屈折率層にBaF₂とは別の膜材料を組み合わせることで所望の吸収率を実現することにした。次に、その設計プロセスについて述べる。

ZnSe基板上に成膜される波長10.6μm用のAR膜には、表1に記したような低屈折率のフッ化物層(L1)と高屈折率のZnSe層(H1)からなる膜構成が採用されるのが一般的である。このようなAR膜が施されたZnSeレンズ全体の吸収率は、ZnSe基板部分と基板両面のAR膜部分の寄与からなり、次の式で見積もることができる。

$$A = 1 - \exp \{-2(\alpha_{L1}d_{L1} + \alpha_{H1}d_{H1}) - \alpha_s t_s\} \dots \dots \dots (1)$$

- A : 吸収率
- α_{L1} 、 d_{L1} : フッ化物層L1の吸収係数、及び、膜厚
- α_{H1} 、 d_{H1} : ZnSe層H1の吸収係数、及び、膜厚
- α_s 、 t_s : ZnSe基板の吸収係数、及び、厚み

式(1)に基づけば、吸収率を所望の値とするために、例えば2種類の低屈折率の膜材料を用いる場合、吸収率は式(2)で表されることになる。

$$A = 1 - \exp \{-2(\alpha_{L1}d_{L1} + \alpha_{L2}d_{L2} + \alpha_{H1}d_{H1}) - \alpha_s t_s\} \dots (2)$$

- α_{L2} 、 d_{L2} : フッ化物層L2の吸収係数、及び膜厚

d_{L1} 、 d_{L2} 、 d_{H1} は、光学薄膜設計に基づいてAR膜の反射率が最小となるように決定することができて、 d_{L1} がゼロのときの d_{L2} を d_{L2max} とすれば d_{L2} をゼロから d_{L2max} の範囲内で指定することによって、 d_{L1} 、 d_{H1} を一意に決定することができる。以上から、吸収率Aは第2の低屈折率層の厚み d_{L2} のみに依存する値として表すことができ、所望の吸収率とするための各層の厚みを決定することができる。

例えば、第1の低屈折率層をBaF₂、第2の低屈折率層をThF₄とし、(BaF₂/ThF₄/ZnSe)なる膜構成のAR膜を考えた場合、これらの吸収係数を仮に表1のバルクのそれとすれば、 d_{L2} とAの関係は図6のようになる。

当社では、このようにしてBaF₂と組み合わせる膜材料とその厚みを決定した。

3-2 光学薄膜の作製 本開発では、板金切断用途として標準的な形状のZnSeレンズを対象として、表2に掲げた品質を目標とした。透過率と吸収率に加えて、実用

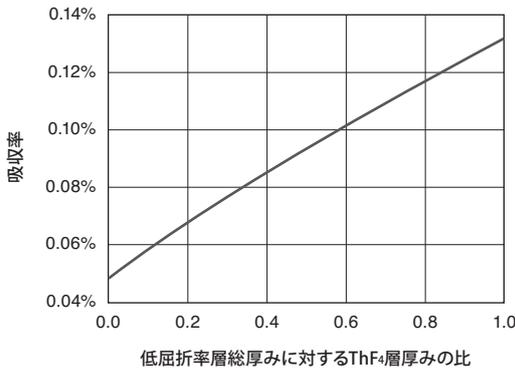


図6 吸収率調整の例

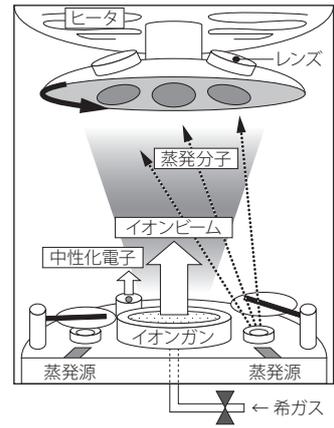


図7 イオンアシスト蒸着装置の概略図

表2 開発目標

品質項目	目標規格
吸収率	0.20%以上、0.25%以下
透過率	99%以上
耐環境性	MIL-C-48497Aに基づく耐湿試験を3回繰り返して剥離なきこと
付着力	ヌーブ硬度による圧痕試験にて剥離なきこと
表面粗さ	Ra 3nm以下

性の観点から耐久性も項目に上げている。

光学薄膜の作製には、当社の低吸収率AR膜と同様にイオン支援蒸着 (IAD) を採用した。IADは、図7に示すように、膜材料を加熱して蒸発させる源としての抵抗加熱 (RH) または電子銃 (EB) に加えて、イオンガンを備えており、アルゴン (Ar) やキセノン (Xe) などの希ガスをイオン化、加速して、蒸発源からの蒸発分子に衝突させることによって、その運動エネルギーを蒸発分子に移乗させて緻密な膜を得る成膜法である。

イオンガンには、希ガスのプラズマ化に必要な熱電子と、炉内のチャージアップを防止するための電氣的な中性化用の電子の供給源が必要である。電子供給源としてはフィラメント型とRF励起型があるが、前者ではフィラメントのタングステンが加速されたイオンによってスパッタされ、蒸着中の膜内に混入して吸収率を悪化させるおそれがあるため、フィラメントのない後者を採用した。

一方、イオンガンにおいて設定しなければならない主なパラメータには、イオンの加速電圧とその照射量がある。これらのパラメータは、膜の緻密化に必要な値に最適化しなければならないが、必要以上に大きくすると膜応力が圧縮側に増大して、膜が例えば基板との間で剥離してしまうので注意が必要である。図8は、本報告のAR膜を開発する過程でイオン照射量を大きくした結果、実際に生じた剥離の状態を示したものである。

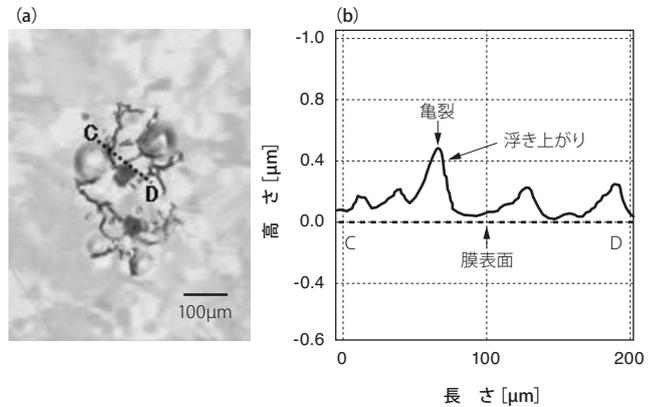


図8 剥離状態の例

排気には、クライオポンプを使用し、希ガス導入前の真空度は 1×10^{-3} Pa 未満で蒸着を行った。膜厚制御は、真空槽の上部に配置された反射型の光学式膜厚モニタリングシステムで行った。

4. 特性評価

作製した ThF_4 フリーコートレンズを、表2の開発目標に上げた項目に従って評価した結果を、その評価方法と共に以下に記す。

4-1 吸収率 吸収率とは、レンズに入射させたレーザー光のエネルギーを1とした際に、基板や膜によって吸収されるエネルギーの割合で、次のように表される。

$$I = (\text{透過率}) + (\text{反射率}) + (\text{吸収率})$$

ここで、反射率は、AR膜による微弱な反射、あるいは、レンズ表面の凹凸による散乱の寄与を意味する。AR膜の

透過率は一般的に99%以上であるから、吸収率と反射率は、その合計が1%以下となる非常に小さな値である。したがって、吸収率の評価は0.01%のオーダーで行うことが必要となる。パワーメータを用いた入射、透過、反射の各光のエネルギー測定によって吸収率を求める方法は直接的ではあるが、必要な吸収率の精度に対してパワーメータの精度が不十分である。そこで、当社ではレーザカロリメトリ法を採用して吸収率を測定している。この方法では、レーザ光を照射した物質の温度上昇幅から吸収されたエネルギーを求めて吸収率を算出する。算出式は式(3)で表される。

$$A = m \times c \times dT/dt \times (1/P_0) \dots \dots \dots (3)$$

- A : 吸収率
- m : レンズの重量
- c : レンズ基板材料の比熱
- T, t : 温度、及び、時間
- P₀ : 照射されたレーザ光のエネルギー

当社では、レンズの温度上昇を図9に示すようなシステムで測定して吸収率を算出している。これを用いて測定したThフリーコートレンズの吸収率は、0.21~0.24%の間に分布していた。

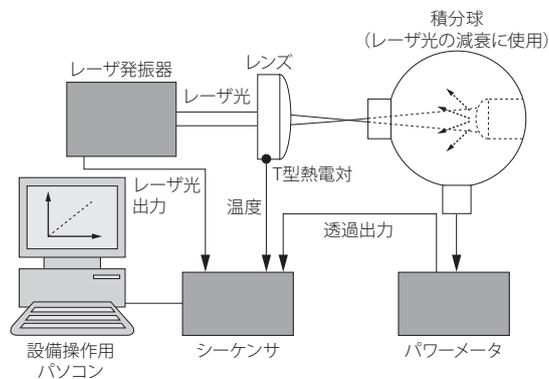


図9 吸収率測定システム概略図

4-2 耐久性 赤外波長領域向けの光学部品について最も一般的な耐環境性試験は、MIL規格C-48467に基づいた耐湿試験であり、その規格は、光学部品を温度50℃、相対湿度95%以上の環境下に24時間放置した後に、膜剥離などの外観上の不具合が生じないことである。当社では、イオン照射量に起因する剥離と当耐湿試験結果の間に強い相関がある点に着目し、実用上問題ないことを確認するために当耐湿試験をさらに厳しくして3回繰り返す必

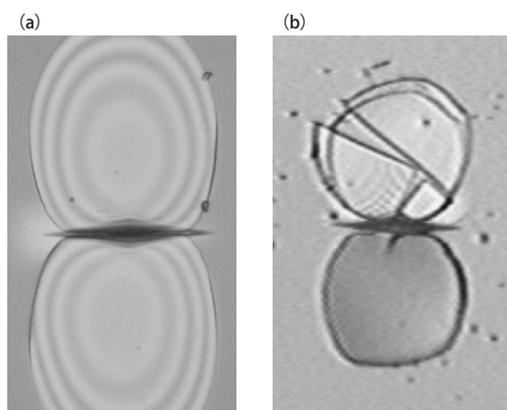


図10 ヌーブ硬度計による付着力試験例

要があると判断し、これを加速試験として行うことにした。

膜付着力試験には、一般的なテープテストに加え、ヌーブ硬度計を利用した圧痕試験を採用した。その例を図10に示す。それぞれの顕微鏡像の中央にある菱形の領域がヌーブ圧子を試料表面に押し付けて発生させた圧痕である。図10(a)では圧痕の周りに縞模様が生じている。これは、圧痕生成時の膜応力によって周囲の光学薄膜が浮き上がって膜内部にできた空隙層での光干渉によるものである。膜付着力が更に弱い場合には、図10(b)に示すように圧痕の周りの膜が完全に剥離してちぎれてしまう。この圧痕試験を、荷重を変えて行うことにより膜付着力の定量的な評価が可能となる。

4-3 その他の品質 板金切断で使われるレーザ光の波長10.6μmにおける透過率が99%以上を満たしていることは当然として、さらに、見栄え、あるいは、レーザ加工機上においてHe-Neレーザ光や赤色の半導体レーザ光等の可視光をレンズに通してワーク上の光軸位置を確認するアライメントを容易にするために、可視波長域においてもある程度の透過性を持つことは品質上重要である。しかし、低吸収率レンズでは、この点が若干ではあるが、従来のThF₄コートレンズに比べて劣っていた。そこで、本開発では、表面粗さが従来のThF₄コートレンズと同等以下となるように膜設計と製造条件の最適化を進めた。

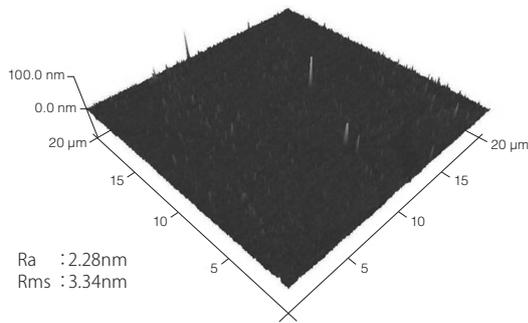
得られた表面粗さを走査型プローブ顕微鏡で測定した結果を図11に示す。表面粗さは、Ra、RMSのいずれの指標でも従来のThF₄コートレンズと同等以下になっており、実使用時の可視光を用いたアライメントが容易にできるようになっている。

以上の評価により、本開発のThF₄フリーコートレンズが、表3に示すように目標品質を満足していることを確認した。

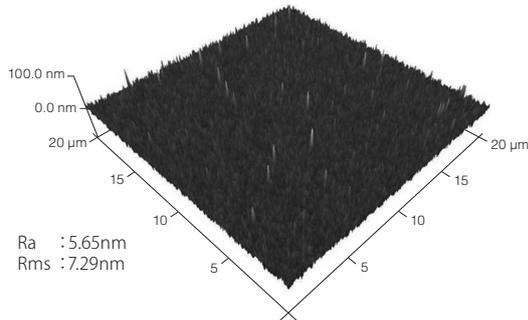
用語集

※1 ガウシアンモード

断面の光強度がガウス分布をしているレーザービーム。



(a) ThF₄フリーコートレンズ



(b) ThF₄コートレンズ

図 11 レンズ表面の粗さ

表 3 評価結果

品質項目	目標規格	結果
吸収率	0.20%以上、0.25%以下	0.21～0.24%
透過率	99%以上	99.6%～99.8%
耐環境性	MIL-C-48497Aに基づく耐湿試験を3回繰り返して剥離なきこと	剥離無し
付着力	ヌープ硬度による圧痕試験にて剥離なきこと	剥離無し
表面粗さ	Ra 3.0nm 以下	Ra 2.3nm

5. 結 言

光学薄膜の設計による吸収率調整と IAD を用いた製造条件の最適化により、ThF₄ コートレンズと同等の吸収率を持つ、ThF₄ フリーコートレンズを開発した。これによって、すでに開発済みの低吸収率レンズと合わせて、2種類のコーティングを ThF₄ フリーでユーザに提供できる体制を整えることができた。引き続き、他の光学部品の Th フリー化を進め、CO₂ レーザ用光学部品の全 Th フリー化とその品質向上に寄与してゆきたい。

参 考 文 献

- (1) 岩本博実ほか、「低吸収率 ZnSe 耐圧レンズの開発」、住友電気、第 159号、p78-83 (2001)
- (2) http://www.mext.go.jp/b_menu/houdou/21/06/1279520.htm
- (3) M.Berger, M.Chmelir, H.Reedy, and J.Chambers, Proc.SPIE, The International Society for Engineering, Vol. 1397, pt2, pp.611-618 (1991)
- (4) Raymond L.Taylor and Jitendra S.Goela,Proc.SPIE Optical Component Specifications for Laser-Based Systems and Other Modern Optical Systems, Vol.607, pp.22-35 (1986)
- (5) Jennifer D. Traylor Kruschwitz and Walter T. Pawlewicz, Appl. Opt. Vol.36, No.10, p.2158 (1997)
- (6) E.N.Kotlikov, Opt.Spectrosc. (USSR) 70 (4), pp.490-492 (1991)
- (7) Optical data of Optovac, Inc. catalogue.
- (8) Cerac, Inc. product data.

執 筆 者

楠 幸久* : 住友電工ハードメタル(株)
光学部品開発部 主査
赤外光用光学薄膜の開発に従事



今村 秀明 : 住友電工ハードメタル(株) 光学部品開発部
光学部品グループ長

矢島 國光 : 住友電工ハードメタル(株) 光学部品開発部
主幹 工学博士

*主執筆者