

紫外光を透過する新しいシリカガラス 光ファイバー

昭和電線電纜(株) 技術開発部ファイバG

大 登 正 敬

A new type of silica glass optical fiber for deep-UV light

Masanori Oto

R & D Section of Optical Fiber, Showa Electric Cable & Wire Co., Ltd.

1. はじめに

ナノテクノロジーをはじめ微細化という技術的な傾向は、光学の観点からすれば短波長化ということに他ならない。より微細な加工・微細な記録を行う上で、回折限界の影響を考えた場合、より波長の短い光を用いるのは必須のことと言えよう。

このような技術的な流れの中、現在、さまざまな産業分野で深紫外光の利用が広がりつつある。半導体製造の分野では、ICの高集積化に伴い、KrF (248 nm) や ArF (193 nm) エキシマレーザーを光源としたリソグラフィ装置が実用化している。さらに、次世代装置として、液浸 F₂ リソや EUV リソの開発も着実に進んでいる。

また、レーザー加工の分野でも、高性能紫外レーザーの出現に伴い、Nd-YAG の 3 倍波 (355 nm) や 4 倍波 (266 nm) を用いたアブレーション加工が盛んになってきている。これらのレーザー加工は、透明体の加工も可能なた

め、フラットパネルディスプレイ用ガラス基板のマーキングまたはリペアなどの用途にも使用される。さらに、医療・バイオ分野でも深紫外光の利用は広まり、角膜手術や深紫外近接場顕微鏡 (DUV-SNOM) の開発などにつながっている。

上記のような技術開発を行う上で、性能の良い深紫外ファイバーがあれば、深紫外光をフレキシブルに取り扱うことが可能となり、非常に有用であると思われる。しかしながら、従来市販されていたファイバーは、深紫外光を照射すると、照射中に透過率が劣化してしまうという問題があったため、十分な透過率を有し、長期間、深紫外光を伝播させることは困難であった。そのため、ファイバーの深紫外光領域への応用は、限られた分野に留まらざるを得なかった。

われわれの開発したフッ素ドーブシリカファイバーは、従来の high-OH シリカの紫外用ファイバーとは異なり、深紫外域から可視・近赤外にわたり良好な透過率をもち、実用に耐えうる照射耐久性をもっている¹⁾。また、このファイバーは良好なエッチング特性を有するため、容易に先端を針状に尖らすことができ、深紫外用

〒229-1133 相模原市南橋本 4-1-1
TEL 042-773-5162
FAX 042-773-3967
E-mail: k980203@snt.swcc.co.jp



図1 フッ素ドープシリカファイバー製品写真

のファイバークラウドへの応用に適することが見とめられた。現在、フッ素ドープシリカファイバーは製品として販売され、さまざまな装置に組み込まれている。ファイバーの形状は様々で、バンドル・コネクタ付きコード・素線等が供給可能である（図1）。以下にフッ素ドープシリカファイバーの特徴について述べる。

2. フッ素ドープシリカファイバーの構造と透過特性

開発したフッ素ドープシリカファイバーの模式図と紫外-可視-近赤外域の損失スペクトルを図2に示す。コアには約200ppmのフッ素をドープしたシリカガラス（モディファイドシリカ^{2),3)}を用い、クラッドには1wt.%程度フッ素を含有するシリカガラスを用いた。モディファイドシリカは良く知られているように、シリカガラスに微量のフッ素を添加することにより、深紫外域での透明性と耐久性を高めたガラスである。フッ素は、シリカガラス中で歪んだSi-O-Si結合を緩和する役割を果たしており、欠陥のプリカーサーを極限まで減少させている^{2),3)}。これらのガラスよりプリフォームロッドを作り、線引きすることでファイバーを作製した。線引き後、加圧タンク中でファイバーに水素を含浸させ、ファイバーの照射耐性を高めている。ファイバー径は $\phi 200\sim 1250\mu\text{m}$ 、開

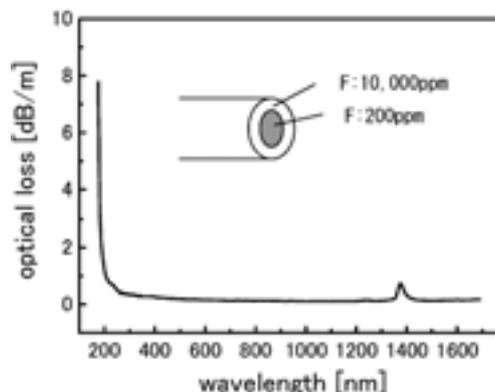


図2 フッ素ドープシリカファイバーの構造と損失スペクトル

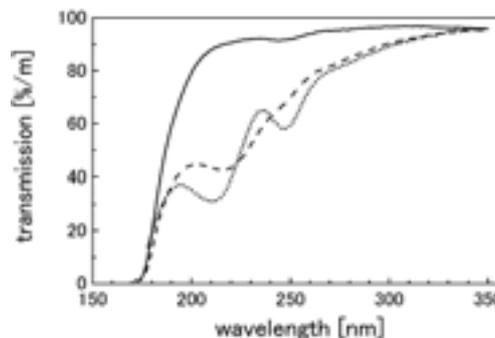


図3 ファイバー透過率の線引き条件依存性

口数 (N. A.) は0.12~0.22の範囲で作製可能である。

フッ素ドープシリカファイバーは線引き条件に非常に敏感であり、良好な特性のファイバーを得るためには、条件の最適化が不可欠である。図3にフッ素ドープシリカファイバーの透過率の線引き条件依存性を示す。線引き速度が50 m/min (点線) と2 m/min (破線) のファイバーでは、波長220 nm および245 nm, 260 nm 付近にはっきりと吸収の存在が見取れる。これらの吸収は、それぞれE' center, ODC (II), NBOHC と呼ばれる欠陥によるものと考えられる⁴⁾。特にE' center とNBOHC のペアの生成は、drawing induced defects として良

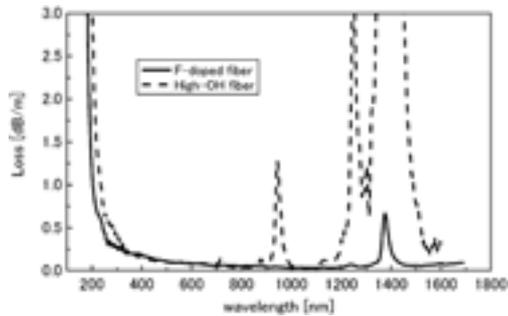


図4 フッ素ドーブシリカファイバーと従来の紫外用ファイバー (high-OH シリカファイバー) の損失スペクトル比較

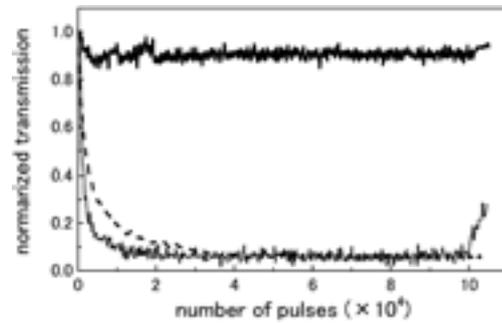


図5 ArF エキシマレーザー照射中の透過率変化
フッ素ドーブシリカファイバー (実線), 市販の high-OH ファイバー (点線・破線)

く知られている⁵⁾。それに対して、線引き速度が 0.5 m/min (実線) のファイバーでは上記の波長での吸収は見られない。つまり、ゆっくりとした速度でガラスに欠陥を誘起させないことが、良好なファイバーを製造するための条件と言えよう。最適化されたファイバーの深紫外域での透過率は、ArF エキシマレーザーの波長 ($\lambda=193$ nm) で、1 m あたり 60~65% の透過率を示す。

図4にフッ素ドーブシリカファイバーと市販 high-OH シリカファイバーの損失スペクトルの比較を示す。High-OH ファイバー (破線) は OH 基を約 1000 ppm 含んでいるために可視域と近赤外域に大きな吸収が見られる。一方、フッ素ドーブシリカファイバー (実線) は、OH 基が 5 ppm 程度と少ないため、広い波長範囲で透明性が保たれている。これは、フッ素ドーブシリカファイバーの重要な特徴のひとつであり、紫外から近赤外までのスペクトル測定を必要とする用途に必須の条件となっている。従来の high-OH ファイバーでは、紫外域は測定できても、同時に近赤外域の測定をすることはできなかった。しかし、フッ素ドーブシリカファイバーの開発により、紫外から近赤外までの同時測定が可能となったのである。この特徴を生かして、フッ素ドーブシリカファイバーは、医療用計測器および理化学用光学計測器などに

の組み込みが行われている。

3. 紫外レーザー照射に対する耐久性

フッ素ドーブファイバーの ArF レーザー照射中の透過率経時変化を図5示す。193 nm での初期透過率を 1 に規格化して表示している。比較のために市販の紫外用ファイバー (high-OH シリカファイバー) 2 種類でも同様の実験を行った。照射は光強度 20 mJ/cm^2 、繰返し周波数 50 Hz の条件で 10^5 ショット行った。フッ素ドーブファイバー (実線) では、照射初期に 10% 程度の透過率低下が見られるものの、その後透過率は一定で推移し、目立った劣化は見られない。この透過率の低下は、照射中のみ見られるものであり、照射終了後数分の時間で透過率は照射前とほぼ同等に回復する。これに対し市販の high-OH シリカファイバー (破線、点線) はどちらも照射直後より劣化が始まり、レーザーの透過率が著しく低下する。

図6にそれぞれのファイバーでのレーザー照射前(a)と照射後(b)の透過スペクトルを示す。フッ素ドーブファイバー (実線) では目立った欠陥生成は見られないが、市販の high-OH ファイバーでは 220 nm 付近に欠陥生成 (E' center) による吸収が見られる (破線・点線)。これらの結果により、開発したフッ素ドーブシ

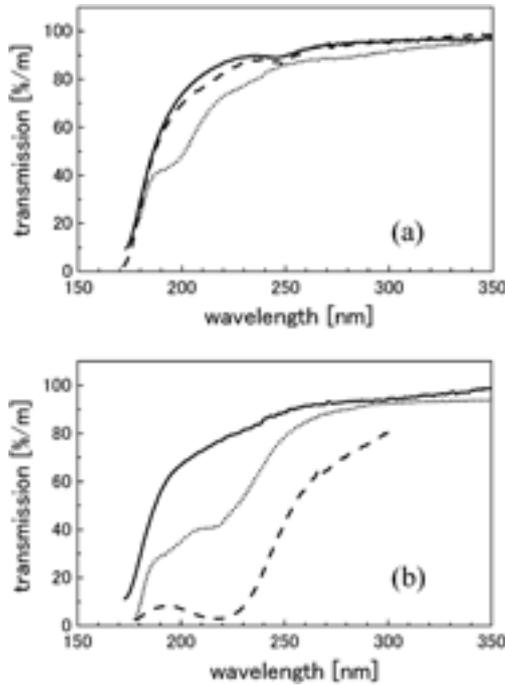


図6 ArF エキシマレーザー照射前(a)と照射後(b)の透過スペクトル。フッ素ドープシリカファイバー(実線), 市販の high-OH ファイバー(点線・破線)

リカファイバーは、従来の high-OH シリカファイバーに比べ、きわめて良好なレーザー照射耐性を持っているということがわかる。同様の実験を Nd-YAG レーザーの 3 倍波 (355 nm) および 4 倍波 (266 nm) でも行っており、これらのレーザーに対しても、フッ素ドープシリカファイバーは良好な照射耐久性を示すことが確認されている。また、最近、このファイバーは γ 線などの放射線に対しても良好な耐久性を持つことが確認された。

4. フッ素ドープシリカファイバーの透過率改善

フッ素ドープシリカファイバーは、フッ素を含有するため紡糸時の加熱により欠陥 (ODC) が生成されやすいという問題がある。特に 163

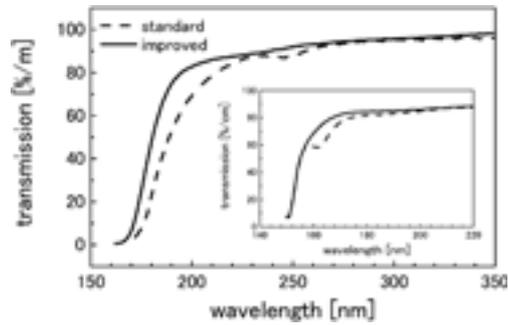


図7 高温水素処理によるファイバーの透過率変化 (L=1 m)。水素処理前(破線) 処理後(実線)。挿入図はファイバー長が 1 cm での結果

nm 付近に吸収をもつ ODC (I) は、ファイバーの短波長側の透過率を制限するため、可能な限り低減することが望ましい。われわれはファイバーを水素雰囲気下で高温アニールすることにより、ODC (I) を除去し DUV 域の透過率改善を試みた。水素雰囲気中でのアニールが ODC (I) を減少させるのに効果的であることは、過去の実験結果より知られている⁶⁾。

図7 挿入図にファイバーを短く切った場合の透過率を示す (L=1 cm)。As drawn のファイバー(破線)には ODC (I) による吸収が見られる。水素雰囲気下で高温アニールすると、実線に示すように ODC (I) が減少することが見とめられた。

水素アニールにより透過率が改善されたファイバーのカットバック法により測定した長さ 1 m あたりの透過スペクトルを図7(実線)に示す。アニール前のファイバーでは、ODC (I) の影響により、短波長側の透過率が制限され、193 nm での透過率が 65%程度にとどまっていたが(破線)、水素雰囲気下でアニールすることにより、ODC (I) の低減がなされ、193 nm での透過率が約 80%までに大幅に改善された(実線)。高温水素アニールによりファイバー中の欠陥がほとんどなくなった結果と言える。

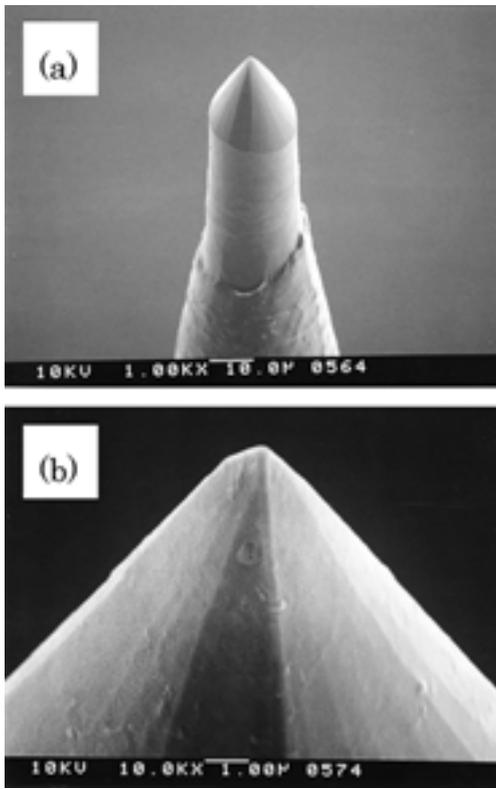


図8 先鋭化したファイバーのSEM写真

5. エッチングによるファイバー端の先鋭化

フッ素ドープシリカファイバーはエッチングにより、先端を容易に先鋭化することができる。図8(a)(b)にエッチングしたファイバーのSEM写真を示す。ファイバーの先端を約30%のフッ化水素酸に浸すことによりエッチングされ、良好に先鋭化されたファイバー端を得ることができる。ファイバーがエッチングにより先鋭化していく過程を図9に示す。左より時間の経過とともに、コア・クラッド界面の削られ、次第にコア部が尖って剥き出しになっていく様子が見られる。フッ素濃度が多いクラッドの部分が速くエッチングされることは良く知られているが⁷⁾、なぜコア部分が自動的に先鋭化するのか詳細は不明な点も残る。しかしながら、こ

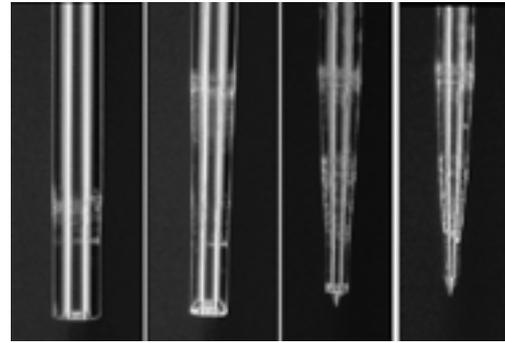


図9 エッチングによるファイバーの先鋭化の過程

の特性を利用し、フッ素ドープシリカファイバーは現在 DUV-SNOM（深紫外用近接場顕微鏡）のプロブとしての応用が試みられており、近日中に SNOM 用プロブとしての販売も予定されている。このファイバーは欠陥が非常に少ないため、深紫外レーザーを入射した場合でも蛍光がほとんど見られない。この点でも DUV-SNOM に適したファイバーと考えられる。

6. まとめ

フッ素ドープシリカガラス（モディファイドシリカ）を用い、深紫外用の光ファイバーを開発した。このファイバーは[1]深紫外-可視-近赤外域で良好な透過率を持つ、[2]深紫外レーザー光の照射に対して優れた耐久性を有する、[3]良好なエッチング特性を持ち容易に先端を先鋭化することができる、という特長を持つ。このファイバーは既に販売も開始され、順調に用途が広がってきている。紫外光照射用バンドルファイバとして、加工用紫外レーザーガイドとして、DUV-SNOM ファイバープロブとして、その他新しい様々な用途に、このフッ素ドープシリカファイバーがさらに使用されることを期待している。

謝 辞

この光ファイバーは科技機構 ERATO 細野

PJ と旭硝子(株)との共同研究により開発されたものです。関係者各位に感謝いたします。光ファイバーの開発および製品化にあたり尽力くださいました、山本豊光さん・大八木誠さん・野内健太郎さんに深く感謝いたします。

参考文献

- 1) M. Oto *et al.*, *IEEE Photonics Technol. Lett.*, 13-9, (2001), 978.
- 2) H. Hosono *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 74, (1999), 2755.
- 3) H. Hosono and Y. Ikuta, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A.* B166-167 (2000) 691.
- 4) L. Skuja, *J. Non-Cryst. Solids*, 239 (1998) 16.
- 5) H. Hanafusa *et al.*, *J. Appl. Phys.* 58 (1985) 1356.
- 6) H. Hosono *et al.*, *Phys. Rev.* B44 (1991) 12043.
- 7) K. Kintaka *et al.*, *Opt. Lett.*, 26 (2001) 1642.