

「次世代エレクトロニクスデバイスの創出に資する革新材料・プロセス研究」
平成 19 年度採択研究代表者

佐々木 孝友

大阪大学大学院工学研究科附属フロンティア研究センター・特任教授

真空紫外レーザー光発生用非線形光学結晶の開発

1. 研究実施の概要

微細配線化が進む超高集積半導体素子開発において、マスク欠陥検査技術の超高分解能化が必須となってきた。ハーフピッチ 45nm 以下の配線マスクの検査には、波長 200nm 以下の真空紫外領域の短波長光が、32nm のノード開発には更なる短波長レーザー光源が必要とされている。本研究では、ホウ酸系非線形光学結晶の結晶構造を制御することにより、吸収端短波長化、複屈折増大を実現して波長～170nm の真空紫外光を発生できる革新的非線形光学結晶の開発を目指す。さらに並行して、結晶の化学量論組成比、欠陥や不純物の完全制御を行うための育成・素子化技術を開発して結晶のレーザー損傷耐性を向上させ、現行の 193～200nm 光の真空紫外光源の長寿命化を実現する。これら 2 つの課題について、実用化を念頭に大学と民間企業 2 社との研究体制で取り組む。

本年度は、特に後者の課題について重点的に研究を行った。融液・溶液成長に対応可能で、雰囲気制御を行える結晶育成装置を設計・開発した。また、ホウ酸系結晶の化学量論組成制御を目指し、融液からの育成や育成後の蒸気拡散熱処理などを試みた。これらの実験的な検証を通して、ホウ酸系結晶内部の欠陥生成モデルを初めて提案した。レーザー関係では、紫外レーザー損傷耐性と結晶内部の水不純物との関連性を明らかにした他、199nm 紫外光発生時の結晶劣化原因の検証、素子作製時での特性評価システムの構築などを行った。これにより、199nm 光源の長寿命化に向けた研究基盤が整ったと考えられる。また、次年度以降の波長 170nm 台の真空紫外光発生を目指し、結晶の光学特性・波長変換評価に利用できる独自のパルス 198.5nm 紫外光源を開発した。

2. 研究実施内容

(文中にある参照番号は 4. (1)に対応する)

(1) 真空紫外光発生用結晶の開発とレーザー損傷耐性のメカニズム解明

① ホウ酸系結晶の育成技術・紫外光発生技術に関する研究

研究課題の 1 つであるホウ酸系非線形光学結晶の完全結晶育成技術を開発するために、融液・溶液成長に対応可能で、雰囲気制御を行える結晶育成装置を設計・開発した。予備検討として、従来セルフフラックス溶液から成長していた 199nm 光発生用 $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ (CLBO) 結晶の融液成長に取り組み、重量 162g の単結晶を得ることに成功した。また、紫外光発生時に非線形吸収を引き起こす内部水不純物について、CLBO 融液ガラスを用いて高温時の残存量、脱水条件などを調査した。これらは次年度に試みる完全結晶育成の基礎・予備データとして活用し、本格的な結晶育成を実施する。

様々な組成から育成した CLBO 結晶の含有水不純物、及び脱水条件の詳しい調査を行った結果、溶液組成によって水不純物量、レーザー損傷耐性に差異がみられることがわかった。さらに、高強度紫外光に対する非線形吸収効果、損傷耐性などを調べた結果、150℃の熱処理で容易に脱離する水不純物とは別に、強く結合している OH 基不純物の存在が明らかになった。新しい育成装置での化学量論組成・不純物制御と併せて、次年度は損傷メカニズムのモデル構築も目指す。

② ホウ酸系結晶の化学量論組成制御に関する研究

真空紫外光発生が期待される CsB_3O_5 (CBO) に含まれる光散乱源に着目し、化学量論組成制御の検討を行った。これまで取り組んだ実験を元に、育成した後の CBO 素子に対して高温蒸気拡散法によって光散乱を消失させることに成功した(論文 3)。この結果、ホウ酸系結晶に関して初めて、結晶冷却中に非化学量論組成(不定比)欠陥が生成するモデルを提案するに至った。CBO は真空紫外領域の光学特性が明らかになっていないことから、次年度基礎データをもとに波長変換特性を明らかにし、紫外光発生を試みる。

③ 真空紫外光発生を目指した光源開発

次年度以降に波長 170nm 台の真空紫外光発生を検討するためには、最終段の波長変換に用いる波長 190~200nm のレーザー開発が必要となる。マスク検査で使われる連続波タイプの紫外光では非線形現象が効果的に得られないため、試験研究のためのパルスタイプ光源が新たに求められていた。本年度は、汎用の Nd:YAG レーザーを基本光源として、内部共振器型 SHG を組み込んだ波長選択性 OPO を開発(論文 1)し、さらに上記で得られた CLBO により 2 段階の波長変換を実施し、簡便な 198.5nm 光源(平均出力 12mW@1kHz)の開発に成功した。本課題は、NEDO 産業技術研究助成の支援とともに行った。

（２）開発結晶の実用化技術の構築

本年度は、非線形光学結晶の均質性・欠陥領域を非破壊検査する評価技術の開発、結晶品質とレーザー損傷要因との因果関係解明に向けた基礎データの取得の試みを目的として、既存材料である CLBO 結晶および BBO 結晶を用いた非破壊検査技術の検討を行った。緑色微小吸収および二光子吸収測定において、サンプル間でデータ有意差が確認することに成功した。また、波長変換デバイスの雰囲気を高精度で制御することにより、真空紫外光源の高耐久性・長寿命化が期待できるため、独自に光学セルの設計、試作を行った。次年度は、上記評価系における測定データの蓄積と、実機評価との相関の明確化、および分光光度計を用いた紫外域の吸収スペクトル測定の検査技術としての有効性確認検討を行う。

（３）新しい非線形結晶の評価

深紫外波長変換光源に使用されている CLBO などの非線形結晶の光源搭載時の波長変換特性、出力特性を調べ、結晶及び波長変換素子の品質特性との相関関係の調査を行った。

従来型の CLBO には、脈理が内在するものもあり、波長変換特性が安定せず、発生した波長変換光のビーム質も、不安定であった。一方、最新の CLBO 結晶は、内部均質性が良好で、ビーム質、変換効率ともに従来の市販品を上回った。これらの素子について透過波面歪データを検討した結果、結晶品質は透過波面歪の測定結果により判断できることがわかった。さらに、CLBO 中での基本波光及び発生光の結晶内での自己吸収に着目して研究を行い、結晶品質を評価する重要なパラメータである感触を得ることができた。佐々木グループの研究結果より、結晶内の水不純物を取り除くと破壊閾値が向上するという結果が報告されている。今回、この処理の有無による波長変換素子としての性能比較も実施した。処理を施した結晶では、発生する波長変換光のビーム質が改善された。波長変換光のビーム質は、CLBO による紫外光の吸収発熱を小さくすることで改善できると考えられることから、CLBO の吸収発熱が小さくなったものと考えられる。

3. 研究実施体制

（１）「佐々木」グループ

① 研究分担グループ長：佐々木孝友（大阪大学、特任教授）

② 研究項目

・真空紫外光発生用結晶の開発とレーザー損傷耐性のメカニズム解明

（２）「古川」グループ（株式会社オキサイド）

① 研究分担グループ長：古川 保典（株式会社オキサイド、代表取締役社長）

② 研究項目

- ・ 紫外光発生用結晶の実用化技術

(3) 「今井」グループ

- ① 研究分担グループ長：今井 信一（アドバンスド・マスク・インスペクション・テクノロジー株式会社、主幹）

② 研究項目

- ・ 新しい非線形光学結晶の評価

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表（原著論文）

1. Y. Kaneda, N. Peyghambarian, K. Miyazono, H. Shimatani, Y. Honda, M. Yoshimura, Y. Mori, Y. Kitaoka, and T. Sasaki, “Improved efficiency of a pulsed optical parametric oscillator by delayed double-pass pump,” *Optics Letters*, Vol.33, pp.231-233 (2008). (出版:2008.1.25)
2. T. Sasaki, Y. Mori, F. Kawamura, M. Yoshimura, and Y. Kitaoka, “New developments in crystal growth from solutions: Oxides, protein, and nitrides,” *Journal of Crystal Growth* Vol.310, pp.1288-1297 (2008). (Available online: 2007.12.14、出版 2008.4)
3. D. Rajesh, T. Eiro, M. Yoshimura, Y. Mori, R. Jayavel, T. Sasaki, “Removal of scattering centers in CBO crystals by the vapor transport equilibration process,” *Journal of Crystal Growth* Vol.310, pp.1950-1953 (2008). (Available online: 2007.11.22、出版:2008.4)