

「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の開発において、マスク欠陥検査技術の超高分解能化が必須となっている。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 のノード開発にはさらに短波長の光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 台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。これに並行し、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、現在の 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。

雰囲気制御が可能な結晶育成装置を用いて、低湿度環境下でホウ酸系結晶 CsLiB₆O₁₀ (CLBO) を育成した。得られた結晶は内部水不純物が大幅に低減し、高いレーザー損傷耐性を有することが明らかになった。199nm 光源での予備検討試験では、従来素子に比べ高変換効率で、長寿命(低劣化率)を示すことが分かった。170nm 台紫外光発生に向け、和周波混合に用いるパルス近赤外光の発生を行った。また、紫外から赤外光までの屈折率を高精度に測定できるシステムを構築し、CsB₃O₅ (CBO) による真空紫外光発生を検証を行った。さらに、元素置換により結晶探索を進めた結果、新結晶の可能性のある2つの非線形光学結晶を合成できた。現在、新規性の確認と単結晶化を進めている。

2. 研究実施内容

(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(佐々木グループ)

① ホウ酸系結晶の育成技術・結晶性制御に関する研究

H19 年度に開発した雰囲気制御可能な結晶育成装置を用い、低湿度下で CLBO 溶液の脱水処理を施した後に、同環境にて単結晶成長を行い、図 1 の CLBO 結晶を得ることがで

きた。これまでの結晶と大きく異なり、今回の結晶は内部水不純物が大幅に低減した状態で安定していることが分かった。成長中に形成される欠陥（水不純物が吸着）が抑制できた結果と考えている。また、紫外光に対するレーザー損傷閾値（266nm パルス光、多重照射条件）は加熱処理前の状態で熔融石英の約 2.1 倍となり、従来の結晶の 1.4 倍に比べて高いことが分かった。現行のマスク検査用 199nm 光源での搭載試験では、高変換効率、長寿命を示すことが明らかになった。また、種子結晶局所冷却機構を備えた溶液攪拌 TSSG 育成装置を開発し、理想組成である化学量論比（定比）融液からの CLBO 結晶育成を行った。従来の約 25 倍の 100mm/h の高速育成が可能になったことが分かり、さらに 4mm/h の低速成長条件では上述の結晶と同様に、内部水不純物が大幅に低減することが明らかになった。これらの結果は、CLBO の化学量論組成（定比性）が品質に大きな影響を与えることを示唆するものである。

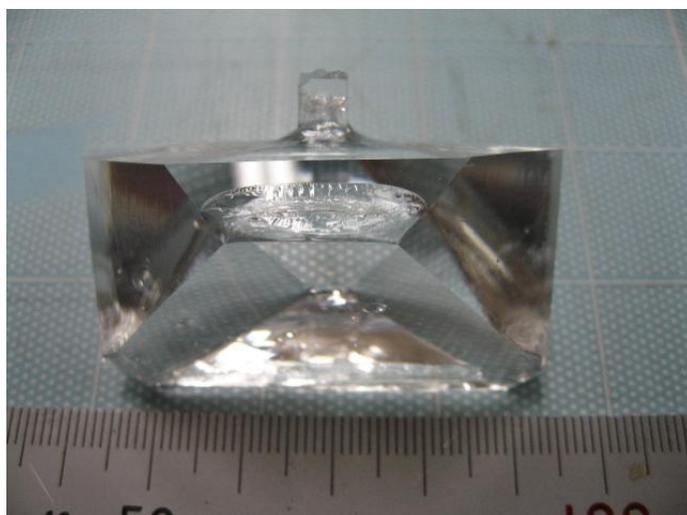


図 1 乾燥雰囲気中で育成した CLBO 結晶（ $50 \times 25 \times 27 \text{mm}^3$ ）

② 真空紫外光発生用結晶の開発に関する研究

170nm 台の真空紫外光発生用結晶の候補として着目している CBO 結晶において、育成後の冷却中に非化学量論組成（不定比）欠陥が生成することを報告してきた。急冷処理を検討した結果、 $330^\circ\text{C}/\text{h}$ の冷却条件で内部光散乱源がなく、355nm 紫外光のレーザー損傷閾値が熔融石英比 3.7 倍となる高品質結晶を得ることに成功した（図 2）。一方、和周波混合（波長変換方式）で真空紫外光発生を行うためには、紫外領域と赤外領域の正確な屈折率データを用いた位相整合条件の予測が不可欠になる。既存の可視域用屈折率計を元に、波長 193nm から 1547nm までの屈折率を少数第 4 桁の精度で測定できるシステムを構築した。屈折率分散式を求め、真空紫外光発生の理論予測を行った。

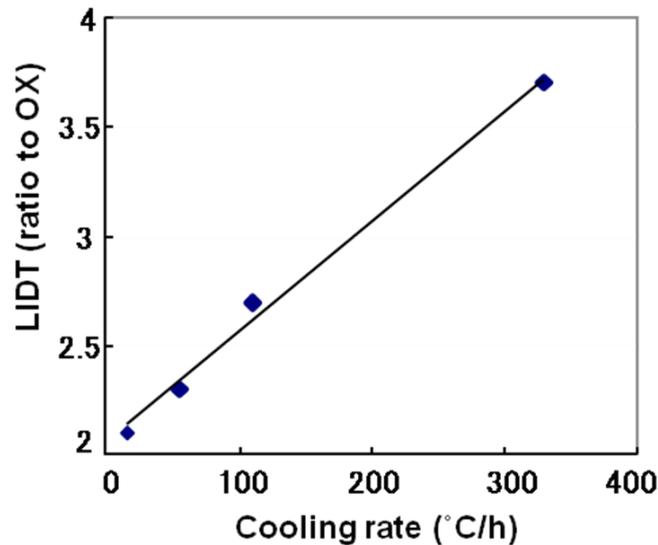


図2 CBO 結晶の冷却速度と 355nm 紫外光レーザー損傷耐性の関係

さらに、和周波混合に用いる入射用赤外光として、光パラメトリック発振 (OPO) による 1800nm 光発生 of 検討を始めた。532nm 光励起の KTP-OPO により、赤外光の発振を確認した。また、高出力化・高効率化に向けて PPLN を用いた OPO 構成により、1581~2020nm 光の赤外パルス光の発生を行った (変換効率 19%)。

ホウ酸系非線形光学結晶の新規開発を行うために、既存結晶のアルカリ系元素を置換しながら材料探索を始めた。現在、非線形活性を示す新材料候補として、可能性のある 2 つの結晶を合成するに至った。新規性の確認と、単結晶化に向けた検討を進めている。

(2) 開発結晶の実用化技術の構築 (古川グループ)

①結晶評価技術の開発

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としてサンプル作製・保管の工程からの条件適正化を行った。本検討の結果、紫外励起フォトクロミズム評価が CLBO 結晶の非破壊検査技術として有効である可能性が確認された。今回得られた知見をベースにレーザー耐性や寿命を決めている物理的要因の解明を佐々木グループ、今井グループと協力して進める。

②開発結晶技術の実用化検討

佐々木グループにおける結晶成長技術検討が大幅な前倒しで進展し、低湿度結晶成長技術および定比組成メルト成長技術の有効性が確認された。そこで、これら技術の実用化技術の検討として、設備の整備とベース状態のリファレンスサンプルに用いるための従来条件での結晶育成を実施、続いて開発技術での育成を試みた。現時点で開発技術での育成は成功に至っていないが、今回得られた知見をベースに来期から実用化検討を進める。

(3) 新しい非線形結晶の評価 (今井グループ)

①非線形結晶の光学特性評価

昨年度に引き続き、従来型育成方法による CLBO 素子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。また、本年度大阪大学で育成した、新しい育成法による CLBO 結晶の運転評価を開始した。

波長変換素子は、自己吸収自己発熱により屈折率分布が乱れ、波長変換光のビーム質が悪化することに着目し、紫外光照射による昇温特性で結晶品質を評価できるか検討した。従来から DUV 用波長変換結晶として用いられる BBO や、大気放置の CLBO では、次表のように、温度上昇が観測される例があったが、水不純物を除去した CLBO 素子（本研究直前の最新の育成法）の自己吸収による発熱での温度上昇量は、サーモカメラの測定限界以下（0.2K）であることがわかった。また、光源搭載運転評価では、一部の素子で紫外光発生により結晶内部に光散乱が発生したこともわかった。

実験		#1	#2	備考
照射光 (波長) (平均出力) (ピークパワー密度)		266nm 200mW 20 MW/cm ²	199nm 60mW 1.1 MW/cm ²	パルス光照射
BBO	o-ray	2.0 °C 上昇	0.7 °C 上昇	BBO での吸収発熱現象は確認されたが、CLBO では大気放置品でのみ確認された。
	e-ray	5.0 °C 上昇	0.7 °C 上昇	
CLBO (大気放置)	o-ray	2.5 °C 上昇	0°C (上昇なし)	
	e-ray	照射で破損	0°C (上昇なし)	
CLBO (水和物除去処理済)	o-ray	0°C (上昇なし)	実験中止	水和物除去処理 CLBO の自己吸収加熱はない
	e-ray	0°C (上昇なし)		

大阪大学で本研究のために、結晶育成時の水不純物混入を抑制した CLBO 結晶を開発しているが、本年度から、その結晶による波長変換素子の提供を受け、光源搭載評価を開始した。まず、従来型の結晶による素子と比較して、位相整合条件に再現性があることから屈折率に変化が無いことを確認した。次に、光源に搭載し、初期評価として、従来型結晶による素子と比較して 10%以上高い変換効率と低劣化特性（長寿命）が確認された。今後、長期運転試験を実施し、これらの再現性を評価するとともに、結晶育成側にフィードバックする。

3. 研究実施体制

(1)「佐々木」グループ

①研究担当グループ長: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

①研究分担グループ長:古川 保典((株)オキサイド、代表取締役社長)

②研究項目

開発結晶の実用化技術の構築

- ・評価内容の検討と標準化
- ・評価試料の標準化

(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)、部長)

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. D. Rajesh, T. Eiro, M. Yoshimura, Y. Mori, R. Jayavel, and T. Sasaki., “Removal of scattering centers in CBO crystals by the vapor transport equilibration process,” Journal of Crystal Growth, Vol.310, Issues7-9, pp.1950-1953 (2008.4).
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 (2008.4).
3. 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 (2008.6).
4. D. Rajesh, M. Yoshimura, T. Eiro, Y. Mori, T. Sasaki, R. Jayavel, T. Kamimura, T. Katsura, T. Kojima, J. Nishimae and K. Yasui, “UV laser-induced damage tolerance measurements of CsB₃O₅ crystals and its application for UV light generation,” Optical Materials, Vol.31, Issue2, pp.461-463 (2008. 8).
5. D. Rajesh, M. Yoshimura, H. Shimatani, Y. Mori, R. Jayavel, and T. Sasaki, “Investigations on scattering centers in CsB₃O₅ crystals,” Crystal Growth & Design, Vol.8, No.10, pp.3713–3716 (2008. 9).
6. T. Kawamura, M. Yoshimura, Y. Honda, M. Nishioka, Y. Shimizu, Y. Kitaoka, Y. Mori, and T. Sasaki, “Effect of water impurity in CsLiB₆O₁₀ crystals on bulk laser -induced damage threshold and transmittance in the ultraviolet region,” Applied Optics, Vol.48, No.9, pp.1658-1662 (2009.3).

(2) 特許出願

平成 20 年度 国内特許出願件数 : 0 件 (CREST 研究期間累積件数 : 0 件)