

「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」

H23 年度 実績報告
----------------

平成 19 年度採択研究代表者

佐々木孝友

[大阪大学光科学センター・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. 研究実施体制

### (1)「佐々木」グループ

- ① 研究代表者: 佐々木 孝友 (大阪大学光科学センター、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
  - ・波長 179nm 紫外レーザー光源の開発

### (2)「古川」グループ

- ① 主たる共同研究者: 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
  - ・育成結晶の評価技術・素子化技術の開発  
(レーザー損傷メカニズム解明に向けたデータ蓄積)
  - ・開発材料の実用化検討 (大型化・高歩留まり化)

## § 2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)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

昨年度に Al 元素添加 CsLiB<sub>6</sub>O<sub>10</sub> (CLBO) 結晶を開発し、紫外光発生時の素子寿命が大幅に延伸することを実証した。本年度はパルス 266nm 光を評価用 CLBO 素子の内部に集光入射し、透過光のビーム歪、パワーの経時変化(素子寿命)を調べた。脱水状態を保って温度依存性を調べたところ、低温では損傷耐性が低く、70°C 以上に昇温することで耐性が向上することが分かった(図 1)。特に、Al 添加結晶は 150°C において無添加結晶の約 3.5 倍の寿命を有することが分かった(原著論文執筆中)。また、紫外光照射後に損傷(劣化)スポット

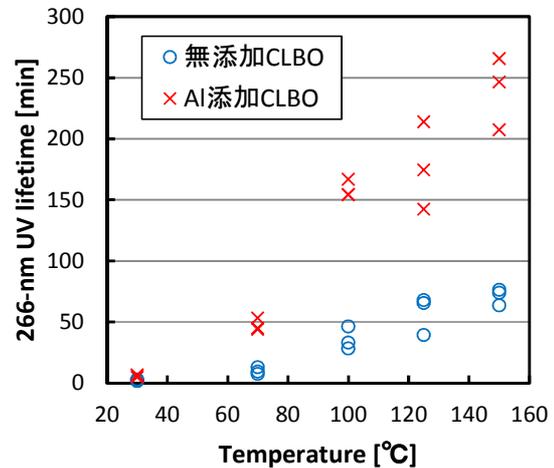


図 1 紫外光照射寿命試験の結果

が回復する現象も確認できており、LiNbO<sub>3</sub> 結晶で生じる光励起キャリアの拡散が関与するフォトリフレクティブ損傷と類似していることも明らかになった。

一方、乾燥雰囲気中で成長させた CLBO 結晶は、温度 366°C 前後で脱離する水不純物量が通常の結晶に比べて 140wtppm 程度少ないことが明らかになった。現在、この高温で脱離する水不純物が結晶成長中に欠陥形成を伴って混入していると考え、調査を進めている。

### (2) 波長 179nm 紫外レーザー光源の開発

昨年度、Nd:YAG レーザーの 5 倍波(213nm)と赤外 OPO 光(1698nm)の和周波混合により CLBO、LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (LBO) で 189nm 光が発生できることを示した。本年度は 179nm 光開発の前段階として、189nm 光波長変換の高効率化・高出力化に取り組んだ。また、別の光学系を構築して LBO による 179nm 光の発生にも成功しているが、追加の実験結果を加えて次年度に原著論文での成果発表を予定している。繰り返し周波数 10kHz、パルス幅 60nsec、平均最高出力 7W の Nd:YAG レーザーを基本波光源に用いて、最終段の CLBO から、室温・大気中にて 189nm 光を発生させた。入射赤外光パワーを 220mW に固定し、213nm 入力パワーを変化させた時の出力特性を図 2 に示す。155mW 入力時に、11.4mW の出力が得られた。この時の 213nm 光からの変換効率は 7.3%であった(論文投稿中)。

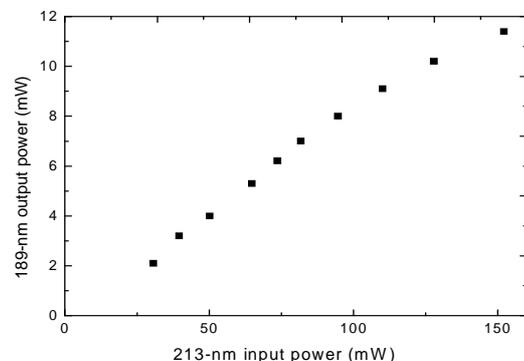


図 2 189nm 光出力特性 (15mm CLBO)

### (3) BBO 結晶の開発

最終目標である CLBO の技術開発に成功した結果、パルス 199nm 光源の最終段で用いられる  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (BBO) 結晶の劣化問題が顕在化した。そこで、従来結晶が Na 系フラックス法で作製されている点に着目し、フラックスを用いないダイレクトメルト成長(融液からの直接引上げ)の適用を検討した。従来結晶は 200ppm 以上の高濃度の Na 不純物を有し、波長 199nm において約  $0.5\text{cm}^{-1}$  の吸収係数を有していたが、本開発結晶では Na 不純物が  $<0.6\text{ppm}$ 、吸収係数も半分程度となることが分かった。さらに、CLBO で実用化した水溶原料合成により  $\beta$ 相単相原料を合成し、温度勾配を適正化することで熱応力起因の内部歪を低減することに成功した(図 3)。

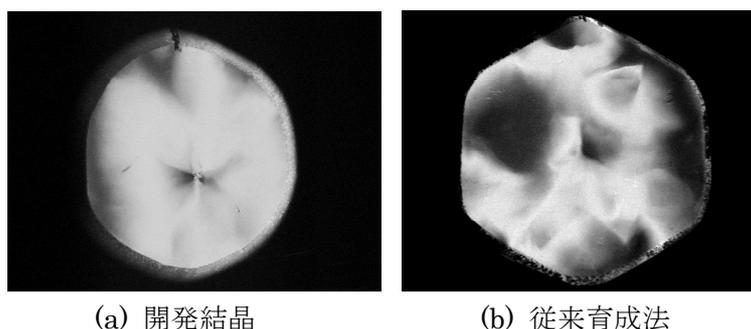


図 3 BBO 結晶の断面 X 線トポグラフ

### (4) BBO によるパルス 199nm 光発生評価

マスク検査装置メーカーの NFT 社において、開発結晶の 199nm 光発生評価を行った。出力が 170mW 程度となるように調整した後、一定入力での連続運転を行った(図 4、赤線:開発結晶素子、黒線:従来素子)。周期的なノイズは室温変動によるものである。従来素子は実験開始直後に大きな出力低下が生じ(図中の青破線部)、その後経時的に出力が低下する様子が確認された。この出力低下レートは  $13\text{mW/hr}$  であったのに対し、開発結晶においては動作開始直後の出力低下がなく、低下レートも  $5\text{mW/hr}$  と半分以下であった。本研究において、ダイレクトメルト成長法が 199nm 発生素子寿命の向上に有効であることを実験的に初めて明らかにすることができた。

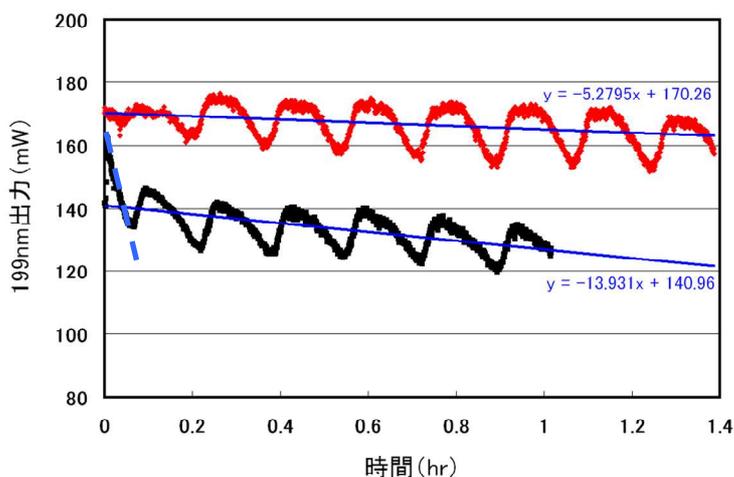


図 4 199nm 発生評価結果

### §3. 成果発表等

#### ●知財出願

- ① 平成 23 年度特許出願件数(国内 2 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 6 件)