

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域
「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」
研究課題
「真空紫外レーザー光発生用非線形光学結晶の開発」

研究終了報告書

研究期間 平成19年10月～平成25年3月

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)

§ 1 研究実施の概要

(1) 実施概要

高集積度半導体デバイスの製造分野において、集光性に優れた短波長紫外レーザー光源（波長 199nm）がフォトマスクの欠陥検査光源に用いられる。本プロジェクト発足時、ハーフピッチ（hp）45nm デバイス世代の装置向けに開発されていた連続波 199nm 紫外光源は、非線形光学結晶 $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ （CLBO）のレーザー損傷が光源の寿命を短くし、製造ラインへの本格導入を遅らせていた。本研究では研究代表者が発明したこの CLBO 結晶の高品質化技術の開発に取り組み、高出力、長期間動作が可能な 199nm 紫外光発生素子の実現を目指した。また、将来のデバイス開発に向けてさらに波長の短い 170nm 台の真空紫外光を、独自の手法を用いて実現する取り組みを行った。

本研究のチーム構成は、研究代表者の佐々木のグループ（大阪大学）で開発した新しい育成技術、新結晶材料などを古川グループ（（株）オキサイド）に技術移転し、実用化技術の研究開発を進める。これら2グループで開発された紫外光発生用素子に対し、今井グループ（アドバンスト・マスク・インスペクション・テクノロジー（株）（以下 AMiT（株））において実機装置を用いて波長変換特性、素子寿命試験を行い、評価結果をフィードバックして短期間で高品質結晶及びその結晶化技術を開発する体制を整えた。（株）オキサイドは非線形光学結晶の製造を手掛ける専門企業であり、AMiT（株）は 199nm フォトマスク欠陥検査装置の開発を目的に設立した時限会社であり、最も適した研究体制と言える。

佐々木グループで CLBO 結晶内の水及び二酸化炭素を低減する画期的な育成技術を開発した。古川グループではこの技術を元に、さらに結晶内部の高均質性を実現する結晶製造技術を開発した。今井グループの評価により、従来出力 100mW の連続運転で問題が生じていた CLBO 素子の品質は格段に向上し、最終目標に掲げた出力 200mW・10,000 時間／素子を実現する結晶開発に成功した。その後、フォトマスク欠陥検査用光源として製品化したパルス 199nm 光源内で、CLBO は 266nm 光発生素子として搭載され、産業利用・社会貢献を果たしている。

一方、CLBO を用いてパルス紫外光（266nm）を発生させる際に、出力の経時低下、ビーム歪が生じる問題が明らかになった。佐々木グループはこの研究課題に取り組み、Al を高濃度添加した CLBO を独自技術により結晶化させ、さらに紫外光発生寿命が大幅に延びることを世界で初めて実証した。CLBO の寿命が延びた結果、パルス紫外光（199nm）を発生させる $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ （BBO）の損傷問題が顕在化した。これに対し古川グループは、ダイレクトメルト成長による高品質・大型 BBO 結晶の開発に成功し、紫外光劣化耐性が飛躍的に向上することを実証した。

佐々木グループでは、汎用の光源と結晶を用いて 179nm 光を発生させる光学システムを設計し、市販の LiB_3O_5 （LBO）結晶を用いて世界で初めてとなる発生試験を行った。また、副産物の成果として、189nm 紫外光を発生させる光学系を構築し、CLBO 結晶を用いることで変換効率、出力の点で十分実用化が見込めることを明らかにした。

(2) 顕著な成果

1.

概要: 3グループの連携により、連続波 199nm 紫外光源中の非線形光学結晶 $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ (CLBO) の高レーザー損傷耐性化・高均質化に成功し、最終目標の出力 200mW・10,000 時間以上の動作を可能にする結晶を世界で初めて実現した。研究成果を実用化して、世界の半導体製造ラインで利用されるところまで普及した。

2.

概要: 赤外固体レーザー1064nm 光源を基本波として、複数の市販の非線形光学結晶を組み合わせた独自の波長 179nm 発生光学系を設計・構築した。既存の非線形光学結晶 LiB_3O_5 (LBO) を用いて最終目標であった 179nm 光を発生できることを世界で初めて示した。

3.

概要: 非線形光学結晶 CLBO に Al を添加する育成技術を開発し、さらに 266nm パルス紫外光発生時に生じる出力経時劣化・ビーム歪が生じにくくなり、素子寿命が大幅に延びる効果を世界で初めて明らかにした。

§ 2. 研究構想

(1) 当初の研究構想

hp45nm 用フォトマスク欠陥検査装置で深刻な問題となっていた 199nm 光発生用の波長変換結晶 $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ (CLBO) の損傷に対して、高レーザー損傷耐性化・高均質化に向けた研究開発を3グループ連携により取り組むことにした。その際、当時の出力値の約 2 倍である出力 200mW を基準に、寿命 5,000 時間(中間目標)、10,000 時間(最終目標)と明確かつ挑戦的な目標設定を行った。最優先の研究課題として取り組んだ結果、早期の達成につながった。

将来の半導体デバイスプロセスへの応用を目指し、現行の 199nm 光源よりも高分解が期待できる 170nm 台の真空紫外光の発生を目標に掲げた。期間内での達成を目指し、既存結晶を用いて理論上可能性がある光学系を設計して研究を開始した。途中で 180nm 台の真空紫外光発生を予備検討項目に加えた結果、目標である 179nm 光発生に成功することができた。

(2) 新たに追加・修正など変更した研究構想

CLBO の研究が順調に進んだ結果、新たに BBO 結晶のレーザー損傷が課題として顕在化した。古川グループが自社保有の独自の BBO 育成技術と CLBO の知見を組み合わせる新規テーマとして研究開発に取り組み、短期間で高レーザー損傷耐性 BBO を開発した。一方、フォトマスク欠陥検査装置には当初と異なるパルスレーザー光源が採用され、開発した CLBO は 266nm 紫外光発生素子として搭載された。パルス光源では連続波で見られなかった紫外光誘起の劣化現象が生じることが分かり、佐々木グループは新しい研究課題として取り組んだ。その結果、Al 添加 CLBO の新規育成技術の開発や、劣化耐性向上効果を見出すことに成功した。

波長 179nm 光の研究開発は中間評価の段階で厳しい進展状態であったため、研究計画の見直しや、研究そのものの必要性を再考するよう助言を受けた。そのため、急遽 189nm 光の発生を予備検討項目として計画に追加した。この研究成果、知見・経験を踏まえて再度 179nm 光の発生に取り組む、目標を達成することができた。

§ 3 研究実施体制

(1)「佐々木」グループ

① 研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
佐々木 孝友	大阪大学光科学センター	特任教授	H19.10～H25.3
吉村 政志	同工学研究科電気電子情報工学専攻	准教授	H19.10～H25.3
金田 有史	アリゾナ大学光科学カレッジ 同工学研究科電気電子情報工学専攻	研究准教授 特任准教授	H19.10～H25.3
北岡 康夫	同工学研究科附属高度人材育成センター	教授	H19.10～H22.9
森 勇介	同工学研究科電気電子情報工学専攻	教授	H19.10～H25.3
今井 信一	株式会社 メガオプト 同工学研究科電気電子情報工学専攻	招聘教授	H23.4～H25.3
高橋 義典	同工学研究科電気電子情報工学専攻	特任研究員	H22.4～H25.3
日野 桂子	同工学研究科電気電子情報工学専攻	技術員	H21.10～H25.3
呂 志明	同工学研究科電気電子情報工学専攻	D2	H22.10～H25.3
曲 晨	同工学研究科電気電子情報工学専攻	D2	H23.4～H25.3
森谷 崇史	同工学研究科電気電子情報工学専攻	M2	H22.4～H25.3
高千穂 慧	同工学研究科電気電子情報工学専攻	M1	H23.4～H25.3
増田 一稀	同工学研究科電気電子情報工学専攻	B4	H24.4～H25.3
片岡 さおり	同工学研究科電気電子情報工学専攻	事務補佐員	H19.10～H25.3
河村 貴宏	同工学研究科電気電子情報工学専攻	特任研究員	H20.4～H22.3
王 増梅	同工学研究科電気電子情報工学専攻	特任研究員	H20.4～H22.3
趙 卉	同工学研究科電気電子情報工学専攻	技術員	H21.4～H21.10
本田 祥之	同工学研究科電気電子情報工学専攻		H19.10～H20.3
宮園 健志	同工学研究科電気電子情報工学専攻		H19.10～H20.3
西岡 正統	同工学研究科電気電子情報工学専攻		H19.10～H21.2
島谷 寛也	同工学研究科電気電子情報工学専攻		H19.10～H21.2
清水 庸平	同工学研究科電気電子情報工学専攻		H19.10～H22.2
溝邊 祐介	同工学研究科電気電子情報工学専攻		H20.4～H23.2
角田 淳	同工学研究科電気電子情報工学専攻		H21.4～H23.2
網谷 幸大	同工学研究科電気電子情報工学専攻		H22.4～H23.2
福島 勇児	同工学研究科電気電子情報工学専攻		H21.4～H24.2
張 凱	同工学研究科電気電子情報工学専攻		H22.4～H24.2

② 研究項目

- ・ ホウ酸系完全結晶の創製
 - － 高純度 CLBO 結晶の開発
 - － 高レーザー損傷耐性 CBO 結晶の開発
 - － Al 添加 CLBO 結晶の開発
- ・ 波長 170nm 台真空紫外光の発生
 - － 179nm 真空紫外光発生
 - － 189nm 真空紫外光発生

(2)「古川」グループ

① 研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
古川 保典	株式会社オキサイド	代表取締役社長	H19.10～H25.3
宮本 晃男	同上	研究員	H19.10～H25.3
廣橋 淳二	同上	研究員	H19.10～H23.3
福井 達雄	同上	マネージャー	H19.10～H21.3
佐々 敏明	同上	研究員	H20.11～H25.3
中野目 慎一	同上	研究員	H20.11～H21.3
羽生 真之	同上	事業部長代理	H20.12～H25.3
坂入 光佳	同上	研究員	H20.12～H25.3
田子 毅	同上	研究員	H23.1～H25.3

② 研究項目

- ・ CLBO 結晶の実用化研究
- ・ BBO 結晶の実用化研究

(3)「今井」グループ

① 研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
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	部長	H19.10～H22.3
飯田 晋	同上	主査	H19.10～H22.3

② 研究項目

- ・ 新しい非線形光学結晶の評価

§ 4 研究実施内容及び成果

4. 1 ホウ酸系完全結晶の創製(大阪大学 佐々木グループ)

(1) 研究実施内容及び成果

4. 1. 1 高純度 CLBO 結晶の開発 – 199nm 光源の長寿命化に向けて –

① 研究のねらい

プロジェクト発足当時、フォトマスク欠陥検査用に開発されていた連続波 199nm 紫外光源は、非線形光学結晶 $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ (CLBO) で生じるレーザー損傷が装置の寿命を短くし、半導体製造ラインへの本格導入を遅らせていた。CLBO は 1993 年に佐々木ら(大阪大学)が発見した新結晶である。本研究では CLBO 結晶の高品質化技術の開発に取り組み、高出力、長期間動作が可能な 199nm 紫外光発生素子を実現させることを目的とした。具体的には、古川、今井グループとの連携により市販装置の2倍となる紫外光出力 200mW に対し、1つの素子で 10,000 時間の動作を可能にさせることを最終目標に掲げた。

② 実施方法・連携体制

以前から開発していた CLBO の育成技術(溶液攪拌 Top-seeded solution growth (TSSG) 法、水溶原料混合法)を基盤に、本研究では結晶育成時に取り込まれる水不純物に着目し、それらを低減させることで結晶の高品質化を目指した。今井グループは連続波 199nm 光源に本育成法の CLBO を搭載し、実機装置での波長変換特性、寿命評価試験を行った。また、古川グループは本手法を実用化するための技術開発の研究を進めた。大学で開発した CLBO 育成技術を実機装置で評価し、その実用性や再現性などを産学連携で本格的に研究するのは初めての試みであった。本研究では、CLBO の育成溶液中(900℃)の残留水不純物を調査し、それらを取り除くための乾燥雰囲気育成装置を開発した。これまでの技術と組み合わせ、高品質 CLBO 単結晶を育成し、含有水不純物、レーザー損傷耐性等の評価、今井グループでの 199nm 発生試験・寿命試験などを行った。

③ 研究成果

研究開始時点で、結晶内部に水不純物を取り込んだ CLBO 素子は高出力紫外光を発生する際に非線形吸収、自己発熱を引き起こし、レーザー損傷耐性を低下させることが分かっていた。150℃の熱処理によって水不純物は低減し、波長変換特性が向上することも確かめられていた(脱水 CLBO 結晶として特許出願し、平成 23 年度に日米中で成立)。成長後の結晶に熱処理を施すこの手法に対し、本研究では結晶成長段階から水不純物の混入を防ぎ、結晶の完全性を高めるという開発方針を定めた。先ず、高温で溶解した CLBO 育成溶液を急冷固化して溶液ガラスを作製し、赤外透過スペクトルによって残留水不純物を評価した。その結果、水不純物は 900℃に加熱しても高粘性の溶液に残存し続け、雰囲気を乾燥状態に保つことによって脱離が進むことが確認できた。このことから、結晶成長時に取り込まれる不純物が欠陥の形成を促すことに加え、偏析により成長界面に滞留する余剰不純物が結晶成長の阻害要因として働くと考えた。

この予備検討結果を元に、育成装置の下部から Ar ガスを炉内に流入させ、乾燥状態に保つ結晶育成装置を開発した(装置上方は開放系)。本手法により炉内は室温で露点-28℃(湿度 1.3%)となることが確認できている。この雰囲気を保ちながら育成溶液を 900℃に加熱し(結晶成長温度は約 850℃)、同環境下において結晶育成を行った。結晶成長は溶液攪拌 TSSG 法と呼ばれる方法を用いた。成長条件を検討した結果、含有物、クラックの無い良好な大型結晶を得ることに成功した。図1に乾燥雰囲気下で育成した CLBO 結晶の一例を示す。

比較試料として大気中でも CLBO を育成し、これら2つの結晶に対して加熱発生ガス分析を行った。重量 100g の粉末状結晶試料を昇温速度 10℃/min で 800℃まで加熱したところ、水と二酸化炭素の発生が検出された。図2にそれぞれのガス成分の発生速度と発生量を示す。水に関しては約 100℃で最大の発生速度を示し、さらに大気中で成長させた結晶(Normal CLBO)では 366℃に脱離のピークが現れることが明らかになった。乾燥成長結晶(Dry CLBO)は育成後に大

気中に取り出すと水を吸収することが分かっており、100℃で脱離する水がこれに対応していると考えられる。一方、二酸化炭素は374℃に最大の発生速度を示し、乾燥成長結晶では脱離量も少ないことが分かった。2つの結晶の発生総量の差は水が約140wtppm、二酸化炭素が約150wtppmとなり、これらは370℃以上で脱離する結晶欠陥と比較的強く結合した不純物と考えられる。それゆえ、高温溶液内に多量に含まれる水不純物と二酸化炭素(原料の炭酸塩由来)が、結晶成長時に内部に欠陥を形成しながら取り込まれたと考えている。脱水処理を施したCLBOに対して266nm紫外光のレーザー損傷耐性を調査したところ、従来の結晶に比べて乾燥成長結晶は1.2倍程度高い損傷閾値を有することが明らかになった。さらに、今井らのCLBO寿命試験によると、乾燥雰囲気中で育成した結晶が長寿命化することが明らかになった(図18)。このことから、結晶成長時に取り込まれる水や二酸化炭素を含む不純物は微小含有物(インクルージョン)として結晶内に欠陥を形成し、これらが紫外レーザー損傷耐性を低下させる要因になっていたものと考えられる。

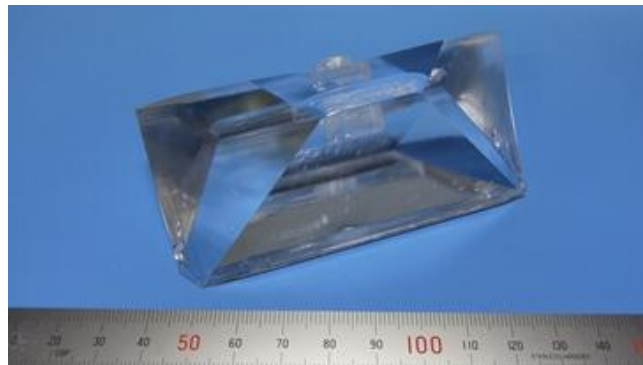


図1 乾燥雰囲気中で育成したCLBO結晶(大きさ85×51×39mm³、重量202.4g)

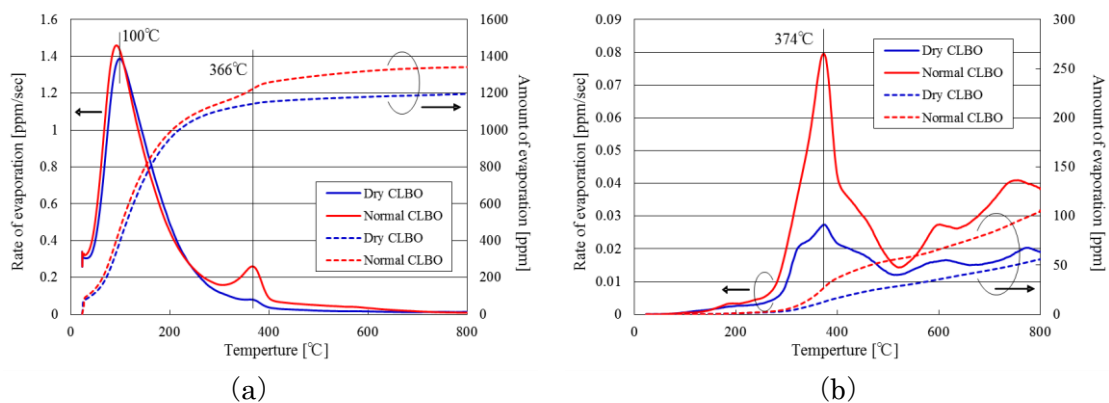


図2 CLBO粉末試料からの(a)水の発生と(b)二酸化炭素の発生

4. 1. 2 高レーザー損傷耐性CBO結晶の開発ー179nm光発生に向けてー

CsB₃O₅(CBO)は吸収端波長が167nmと短く、§4.4.1で述べる波長変換の組み合わせで179nm光の発生が期待できるホウ酸系非線形光学結晶である。CBOは佐々木らが中国のWuらと発表した材料である。CBOの大型結晶化技術は当グループの研究によって確立していたが、結晶内部に光散乱源を有し、レーザー損傷耐性が低いことが課題であった。融点に近い高温での熱処理と急冷(クエンチ)、あるいは高温蒸気拡散法(Vapor Transport Equilibration: VTE)によって散乱源が消失することが明らかになり、さらに770℃以上で重量減少することから、育成後の冷却過程の温度領域833(育成温度)~770℃の間に非化学量論組成(不定比)欠陥が生じ、655℃で異相析出物(散乱体)が形成されるモデルを構築した。紫外レーザー光(193nm)を使った蛍光分析から、異相析出物は中心波長318nmの紫外光蛍光、不定比欠陥(点欠陥)は中心波長500nmの青緑色蛍光と関係することが明らかになった(図3)。

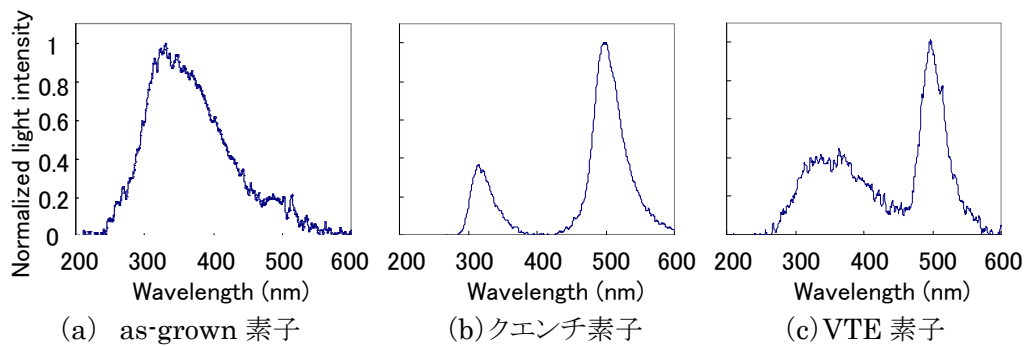


図3 CBO 結晶の 193nm 光励起蛍光スペクトル

育成後の熱処理は異相析出物を消失、あるいは不定比欠陥状態に変化させるため、散乱体は無くなるが、355nm 紫外レーザー損傷閾値が低下するという深刻な問題を生じさせた(図4 (b))。本モデルを元に、結晶引き上げ後 500℃まで急冷却を行い、不定比欠陥を抑制する検討を行った。その結果、330℃/h の急冷却条件において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(OX)比 3.7 倍となる高品質結晶を得ることに成功した(図4 (a))。

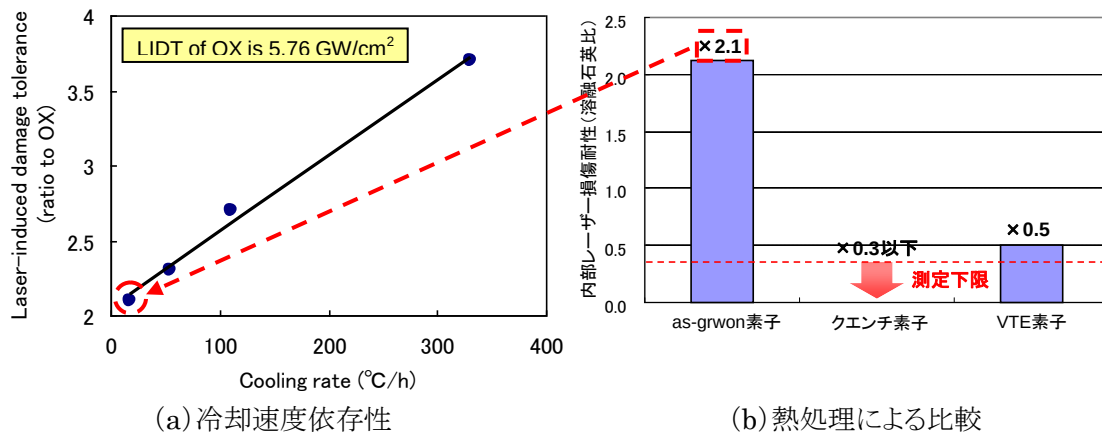


図4 CBO 結晶の 355nm 紫外光レーザー損傷耐性比較(1-on-1)

4. 1. 3 Al 添加 CLBO 結晶の開発(新展開) —パルス 199nm 光源の長寿命化に向けて—

① 研究のねらい

研究期間中にフォトマスク検査機に実際に採用された光源は、パルス波の 199nm 紫外光源で波長変換光学系も連続波のものとは異なる構成であった。本研究対象の CLBO はこの光源の途中の波長変換の 266nm 紫外光発生部に用いられることとなった。過去に CLBO はパルス紫外光発生時にビームパターンが変形し、出力の経時劣化が生じるという報告があったが、その後この課題に取り組んだ研究機関はなかった。本研究では上記の最終目標を達成した後、新しい展開としてパルス紫外レーザー誘起の経時劣化現象について研究を行い、添加物を加えた CLBO による出力劣化の抑制を初めて試みた。

② Al 添加 CLBO の開発

当グループで高繰り返しパルスの 266nm レーザー光を発生させた際、ビーム形状の変化に伴い、出力低下が生じることが明らかになった。この現象は過去に国内の研究会で報告例があるのみで、その後この現象を詳しく調査した報告はなかった。本研究において、この劣化現象が通常のパルス紫外レーザー損傷閾値よりも1桁程低い紫外光強度で、ある程度の照射時間を経てから生じることを確認した。

他の非線形光学結晶では、金属元素の添加が出力低下や損傷の抑制に有効ことが報告されている。そこで、過去に CLBO の機械的強度を向上させる効果が確認できた Al 元素添加に着目し、新たに Al 添加溶液からの結晶成長を試み、紫外光の発生特性、紫外光経時劣化特性の評価を行った。先ず、これまでのセルフフラックスに対して Al 元素を Al_2O_3 として添加した場合、添加物が不純物として結晶成長を阻害するため、結晶品質の著しい低下(骸晶化)が生じた。そこで、融液成長となる化学量論組成に対して、添加物を加える方法を採用した。溶液攪拌 TSSG 法を使うためには、新たに種子結晶の局所冷却機構の導入が必要になった。これらを開発して Al 元素 1mol%、3mol% を添加した融液から、表1の結晶を育成することに成功した。結晶中の Al 濃度は 2 ヶ所で計測し、それぞれ 140, 180ppm と 210, 420ppm と不均一に取り込まれていた。

表1から分かるように、高濃度の添加条件では不純物効果によって成長速度が低下し、骸晶化が進むことが分かる。そこで、ホウ酸系溶液の低粘性化が期待できるフッ化物添加材として LiF を共添加し、これら添加物をフラックス成分とした溶液成長(局所冷却が不要)を行ったところ、数百 ppm オーダーで Al 元素を含み、骸晶化が抑制された高品質結晶が開発できた。

表1 本研究で作製した Al 添加 CLBO 結晶

融液への Al 添加量	結晶写真	成長速度
無添加		1.4mm/h
1mol%		0.87mm/h
3mol%		0.72mm/h

③ 266nm 光発生試験

次に、Nd:YVO₄ レーザー光源(波長 1064nm, 繰り返し周波数 15kHz, パルス幅 8ns)と LiB₃O₅ (LBO) 結晶を用いて波長変換により2倍波(532nm)を発生させ、Al 添加(溶液添加量 Al 元素 5mol%, F 元素 10mol%), 無添加 CLBO 素子に入射して4倍波である 266nm 光を発生させた。ここでは確実に出力低下が生じるように、入射光を通常よりも高密度条件で集光した。

CLBO 結晶を大気雰囲気下で数日間脱水処理した後、平均出力 400mW(変換効率約 20%)の紫外光を発生し、その出力の経時変化を評価した。図5に示すように無添加結晶では 1 時間前後で出力が低下し始め、ビーム形状の歪みが観察された。一方、Al 添加 CLBO 結晶でも同様の出力低下が生じるが、4 時間前後まで出力を維持する時間が長くなることが明らかになった。実際の集光が緩い使用条件ではこの差は顕著になると考えられるため、Al 添加 CLBO により全固体紫外レーザーの大幅な長寿命化や高出力化に繋がると期待できる。

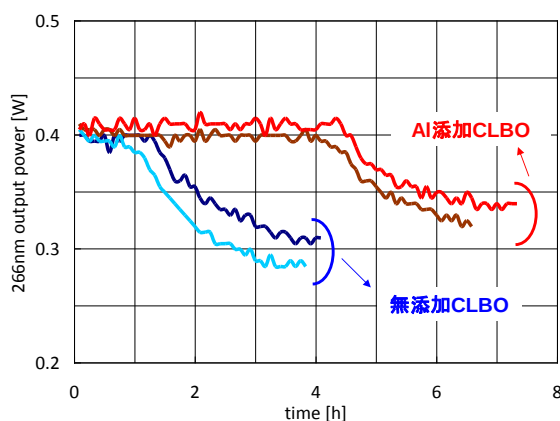


図5 パルス 266nm 紫外光発生出力の経時変化

④ 紫外光経時劣化耐性の評価

上述の 266nm 紫外光発生試験から、Al 添加 CLBO の劣化耐性が優れていることが実証できたが、劣化メカニズムを調査するには波長変換を経ない評価方法確立が不可欠となった。そこで、あらかじめ発生させた 266nm 紫外光を評価用 CLBO 素子内に集光入射し、透過ビームの経時変化から劣化特性の評価を試みた。基本波光源 Nd:YVO₄ レーザー(波長 1064nm, 繰り返し周波数 30kHz)から波長変換により 266nm 光(パルス幅 8ns)を発生させ、4 倍波発生方位の 10mm

長 CLBO 素子内部に集光照射(焦点ピークパワー密度 $28 \pm 3 \text{ MW/cm}^2$) することで、劣化特性の加速試験を行った。入射光の偏光方向は実際に紫外光が生じる偏光方向(e 偏光)に揃えた。透過光が 86.5%通過するようにパワーメーターの前にアパーチャーを設け、ビーム形状の変化を検出した。図6に大気雰囲気 150°C で無添加 CLBO を測定した場合の結果を示す。図のビームパターンは、蛍光スクリーン上で観察した CLBO 素子透過後のビーム形状となっている(アパーチャー不使用)。試験開始後しばらくは良好なビーム形状と一定の透過特性を示しているが、内部で屈折率変化が生じてビーム形状が歪むと、透過光のパワー低下が起きることが分かった。そこで、透過パワーが初期値から 10%低下するまでの時間を寿命と定義し、様々な評価試験を行った。なお、素子の内部、表面に損傷痕はなく(永久破壊を引き起こすレーザー損傷)、光吸収センターが形成されて生じる低下ではないことも確認している。紫外光の照射を中断すると、初期透過率まで回復する場合もあり、これら観察される事象は LiNbO_3 (LN) 結晶などで生じるフォトリフレクティブ(光誘起屈折率変化)損傷に類似している。LN は MgO を添加することで損傷耐性が大幅に改善される点も、本研究の CLBO と Al の関係に類似しているところである。

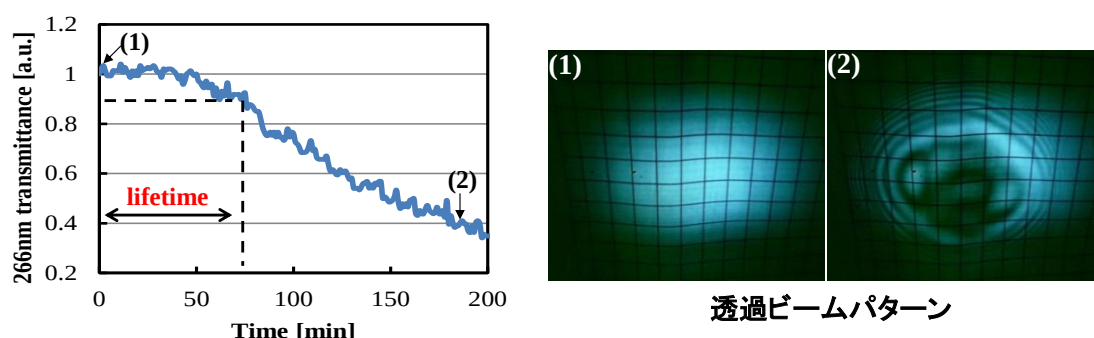


図6 CLBO 透過紫外光とビームパターンの経時変化

この評価系を用いて明らかにした劣化現象に関する結果を箇条書きでまとめる。

- ・ 水不純物を含む CLBO は素子寿命が短くなる
CLBO を 150°C で乾燥状態から大気開放状態にすると寿命は 1/5 に低下
- ・ 高温になるほど素子が長寿命化する(図7)
- ・ Al 添加 CLBO は無添加 CLBO に比べて寿命が長い(図7)
- ・ 結晶に Al が 2wtppm 以上含まれると、劣化耐性が向上する
ただし、低品質結晶は高濃度の添加を必要とする
- ・ e 偏光(c 軸に平行)は o 偏光に比べて寿命が短い(1/70~1/80 に低下)

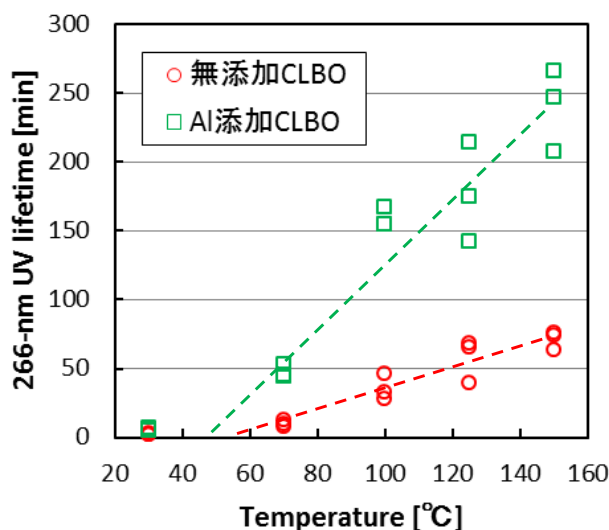


図7 紫外光寿命試験の温度依存性

また、脱水処理後の CLBO の電気伝導率(直流)は図8のようになり、傾きから求められる CLBO の活性化エネルギーは約 0.85eV であった。無添加 CLBO の伝導率は方位による違いはほとんどないが、Al 添加 CLBO は a 軸方向で 1 桁高い伝導率を示した。a 軸は Cs が並ぶチャネル構造を持つ方位で、水不純物はこのチャネルを通して吸着・脱離するとの報告がある。Al 原子の位置は現時点で不明だが、4軸 X 線構造解析により CLBO 構成原子の中で Li の温度因子が著しく小さくなっていることから、このサイトに置換かあるいは影響を与える位置に取り込まれていると考えている。

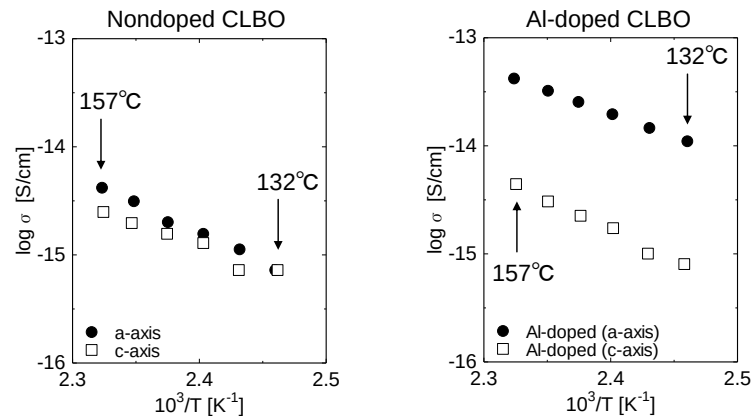


図8 CLBO 結晶の電気伝導率(直流)

LN 結晶の損傷モデルを参考に、CLBO の劣化現象に関する現在の考えをまとめる。1) 紫外光照射部の結晶欠陥領域から光励起キャリアが生じ、周辺部に拡散して捕獲される(緩和も起きるため劣化にはある程度の照射時間が必要)、2) 形成された空間電場により結晶が歪み、局所的な屈折率変化を与える、3) 透過ビームパターンが歪み(干渉縞が形成)、劣化現象が観察される。添加 Al は空間電場を解消するキャリア供給源か、機械的強度が向上することから結晶歪みを抑える働きをするといったモデルを考えている。また、素子温度が上がるとキャリアの熱拡散が促され、経時劣化の進行が遅くなると考えている。水不純物、偏光によって劣化特性が大きく異なる点と、Al 添加 CLBO の a 軸伝導率が高いことから、Cs チャネル内のキャリア拡散や緩和が影響していることが疑われる。

(2) 研究成果の今後期待される展開

本研究成果を元にした高品質 CLBO 素子が古川グループの(株)オキサイドで製品化しており、現時点で検査光源用途に限らず、様々な応用分野での利用が始まっている。199nm レーザーを用いた検査装置は開発当初 hp45nm デバイス世代対応の機種であったが、平成 24 年には hp20nm 以下のデバイス世代に応用できるところまで技術革新が進んでいる。最先端の高集積度半導体デバイスの製造分野において、今後も本研究成果が活用され続ける状況にある。また、紫外レーザー加工の応用が今後本格化するため、検査用途と合わせて生み出される製品群を考慮すると、産業界や一般社会へ大きな波及効果をもたらすと言える。§ 4. 1. 3で研究した紫外光誘起の経時劣化は、CLBO を用いた高繰り返しパルス光源(確実に需要が増える)で素子寿命に最も影響する現象と考えており、劣化メカニズム解明に向けた研究の継続が重要との認識でいる。Al 添加 CLBO は本研究で見出した新しい成果で、長寿命化の作用は実用上極めて有効な技術になると考えている。そのため、今後も研究開発を続けて、結晶の実用化を目指したい。なお、CLBO 結晶の開発・製品化は中国、ロシアなどの研究機関で取り組まれているが、ここで行った不純物制御と光学特性評価の研究例はほとんどなく、現時点で当グループが最先端の結晶開発を行っていると考えている。さらに、水不純物を低減した CLBO 結晶の特許が日米中で成立していることから、今後も当グループが CLBO 及び紫外レーザー光源開発で中心的な役割を果たせるものと期待している。

4. 2 紫外光発生用結晶の実用化技術の研究開発(株式会社オキサイド 古川グループ)

(1) 研究実施内容及び成果

佐々木グループと今井グループの間で、結晶材料・光学素子の専門メーカーとしての経験と知識をベースに、CLBO と β -BaB₂O₄ (BBO)に関する実用化技術の研究開発を行った。

4. 2. 1 CLBO 結晶の実用化研究 ―連続波 199nm 光源の長寿命化に向けて―

佐々木グループが開発した新技術、水溶混合技術・溶液攪拌技術・乾燥雰囲気育成技術についての実用化開発を行った。

最初に水溶混合技術と溶液攪拌技術の検討を行い、次に乾燥雰囲気育成技術の実用化を検討した。後者の乾燥雰囲気育成技術の検討として、結晶育成炉(図9)を大型エアコンディショナーにより常時低湿度(< 10%)かつ温度変動が小さい(RT±1℃)状態とした専用室に設置し、炉内に乾燥ガスを導入する機構を設けた。表2に本研究で行った育成実験の一覧を示す。各条件に対し、育成結果をフィードバックして温度環境と成長条件の適正化を繰り返し行うことで、最終的に全ての条件でクラックや介在物の無い実用寸法の単結晶の育成に成功した。本結晶から 199nm 連続波光源用の素子を作製し、今井グループにて実機搭載評価を行った(§ 4. 3)。課題であった結晶内の光学不均質は、結晶成長に係わる温度環境を適正化することで大幅に改善した(図19)。これにより、単一素子の寿命として最終目標を達成することに成功した(図20)。



図9 育成装置外観

表2 育成実験一覧

溶液組成	合成法	溶液攪拌	育成雰囲気	育成結果	
1:1:6 (定比)	水溶混合	無	低湿度		86mm 175g
1:1:5.5		有			82mm 210g
			乾燥ガス 導入		87mm 270g
			乾式混合	無	通常湿度

4. 2. 2 BBO 結晶の実用化研究(新展開) ―パルス 199nm 光源の長寿命化に向けて―

アドバンスド・マスク・インスペクション・テクノロジー(株)(今井グループ)のフォトマスク検査装置には、図10に示す BBO を最終段に用いる 199nm パルスレーザー光源が採用された。CLBO の特性向上に伴って 266nm 光発生部の出力劣化が抑制され、BBO の寿命問題が顕在化した。そこで CLBO 結晶育成に係わる新技術を活用し、BBO の育成技術構築を図った。新展開の課題であったが、古川グループの既存技術を駆使することにより短期間で大型 BBO 結晶の開発に成功した。従来素子に比べ2倍以上の大幅な長寿命化が確認できており、CLBO 結晶の特性向上と併せ、フォトマスク検査用光源の大幅な特性向上を達成することができた。

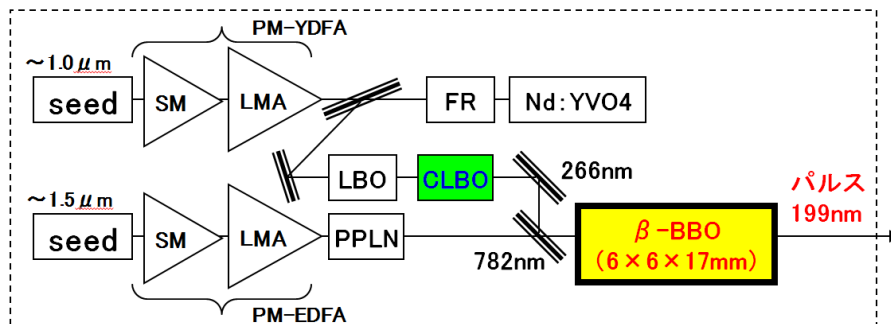


図10 フォトマスク検査用 199nm パルスレーザー光学系

BBO は一般に Na 系フラックスから育成されていることから、素子劣化の原因として不純物混入と、それによる光吸収が懸念された。本研究では、これらの懸念要素が無い融液からの直接引上げとなるダイレクトメルト成長の適用を検討した。BBO は融液成長温度では非線形不活性な高温相 (α 相) が安定相であり、ダイレクトメルト成長による低温相 (β 相) の結晶化を実現させるには通常より一桁以上大きな温度勾配が必要で、育成結晶に大きな熱応力が発生する。それゆえ、これまで当グループで実現しているのは小型の結晶 ($\sim 15\text{mm}$ 直径) に限られ、素子サイズは 5mm 角程度のものであった。一方、今回のパルス 199nm 光発生においては、変換効率を高めるため $6 \times 6 \times 17\text{mm}^3$ という大きな素子が必要となり、単純に当社の結晶成長技術を展開することはできない状況であった。そこで温度環境および育成条件の適正化によって、結晶の大口径化を中心に開発を進めた。

劣化が生じた BBO 素子において 200ppm 以上の高濃度の Na が検出され、従来素子が Na 系フラックスを用いて作製されたことを裏付ける結果となった。これに対し、本開発結晶の不純物成分は全て ppm 以下であった。次に、199nm 発生素子と同一仕様 (寸法、方位など) のサンプルで紫外波長域の線形吸収評価を行った。図11に透過率測定結果を吸収係数に換算した結果を示す。従来素子は 250nm 以下の短波長域に強くブロードな吸収が存在しており、光源波長 199nm における値は 0.5cm^{-1} 以上であった。本開発結晶では 230nm 以下の波長域にバンドギャップからの裾吸収が存在しているが、199～250nm の波長域における吸収係数は従来素子の半分以下であった。紫外域の吸収原因はフラックス不純物が疑われるが、BBO は主に 266nm 光発生素子として開発されてきた経緯があり、本研究で扱う 199nm 光領域の吸収が問題視されなかったと考えられる。

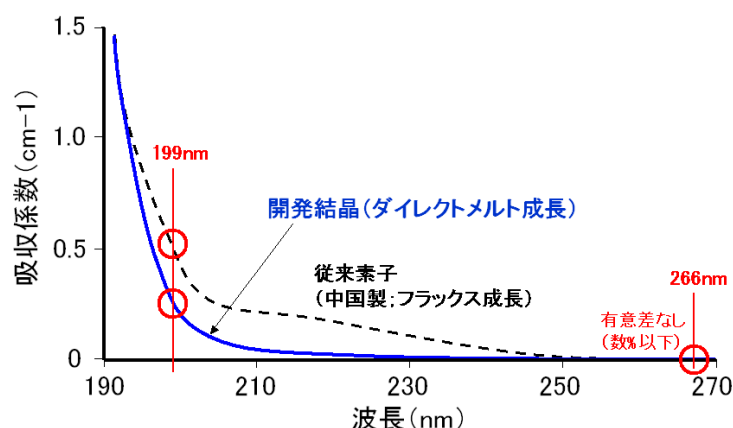


図11 BBO 結晶の紫外域吸収スペクトル

CLBO 結晶の開発で得られた技術知見の活用について検討を行った結果、水溶原料合成法の有効性が確認された。図12に従来の乾式合成法および水溶合成法で得られた原料の粉末 X 線回折評価結果を示す。図中の青線は β 相を、赤線は α 相の回折ピークを示す。従来の乾式合成

による原料では β 相と α 相が混在していたのに対し、水溶合成原料は β 相のみの単相原料であった。過去の育成実験において、育成メルトの β 相単相化が β 相結晶の晶出確度を高めることを確認している。Gibbs 自由エネルギーの考察から、相転移温度以上で低温相を安定成長させるために育成メルトの β 相単相化が必要との知見もある。そのため、水溶原料合成技術は、BBO のダイレクトメルト成長においても有効な手段であるとの結論に至った。

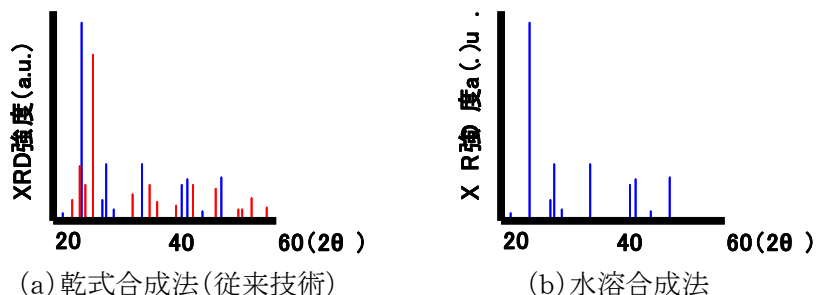
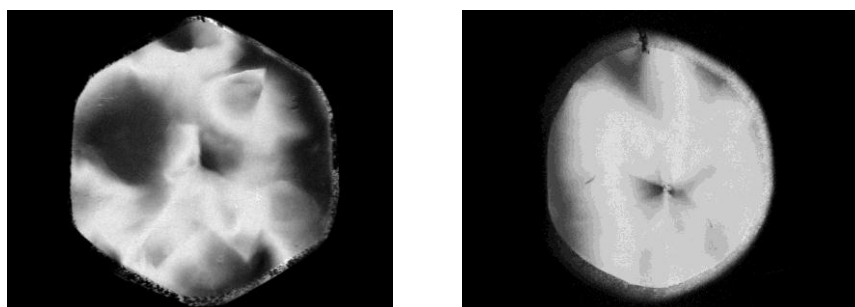


図12 BBO 合成原料の粉末 XRD 結果

高周波加熱と抵抗加熱の2つの加熱方式を用いて結晶育成実験を行った。育成結果をフィードバックすることで温度環境と成長条件の適正化を繰り返し、最終的にクラックや介在物の無い直径 50mm 以上の β 相 BBO の単結晶育成に成功した(図13)。X 線トポグラフによって、得られた結晶断面の均質性を評価した(図14)。従来の乾式合成原料／高周波加熱の条件で育成した結晶には熱応力に起因した強い不均質が存在しているのに対し、水溶合成原料／抵抗加熱方式を適用した結晶は高い均質性を持つことが確認された。X 線トポグラフで濃淡が小さい部分について、X 線ロッキングカーブの測定を行った(図15)。乾式合成原料／高周波加熱結晶の半値幅が 57 秒であったのに対し、水溶合成原料／抵抗加熱結晶は 28 秒と結晶性が優れていることが確認できた。本結果は水溶原料合成と抵抗加熱の適用が結晶の大型化と均質性の改善に有効であることを示している。

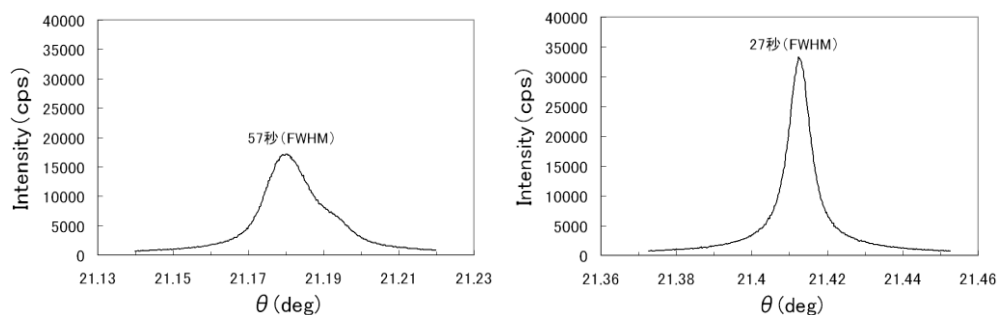


図13 開発 BBO 結晶外観



(a) 乾式合成原料／高周波加熱育成 (b) 水溶合成原料／抵抗加熱育成

図14 X 線トポグラフ測定結果



(a) 乾式合成原料／高周波加熱育成

(b) 水溶合成原料／抵抗加熱育成

図15 X線ロックングカーブ測定結果

フォトマスク欠陥検査装置を製品化した(株)ニューフレアテクノロジーにおいて、開発した BBO 結晶の 199nm 発生評価を行った。光学系は図10の構成で、266nm 光の入力を 1W に固定、199nm 出力が 170mW 程度となるように 782nm 光の入力を 2.5～3W の範囲で調整し、一定入力値での連続運転を行った(図16; (赤線:開発結晶素子、黒線:従来素子))。周期ノイズは室温変動によるもので、素子の劣化とは無関係である。従来素子においては実験開始直後に大きな出力低下が発生し(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。直線近似からスポット当りの出力低下レートは 13mW/hr であった。一方、開発結晶素子においては動作開始直後の出力低下はなく、出力低下レートは 5mW/hr と従来素子の半分以下と大幅に改善されることが明らかになった。本研究開発を通して、199nm 光用 BBO の劣化原因の解明と長寿命素子の実証に成功した。

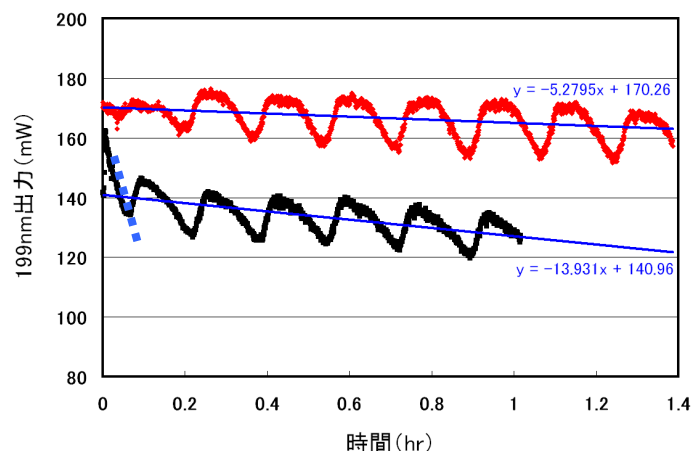


図16 199nm 光発生評価結果(赤線:開発結晶素子、黒線:従来素子)

(2) 研究成果の今後期待される展開

佐々木チームから(株)オキサイド(古川グループ)へは、CLBO の研究成果の技術移管が完了しており、既に実用化に向けた展開を図っている。平成 22 年度に成立した特許第 4619946 号(米国でも権利化)についても技術移転、ライセンス化を終えており、既に本研究成果は実際の製品に応用されている。微細化の一途を辿る半導体業界においてマスク検査技術は益々重要性を増しているが、光源技術の進展に課題が残るのが実状である。深紫外発生を可能とするホウ酸系結晶の研究開発とその実用化は光源技術レベル向上を後押しする重要な成果であり、日本の半導体産業を牽引する強い技術シーズとして期待される。

4. 3 新しい非線形光学結晶の評価 ―連続波 199nm 光源での CLBO 結晶の寿命評価― (アドバンスト・マスク・インスペクション・テクノロジー株式会社 今井グループ)

(1) 研究実施内容及び成果

① 研究のねらい

非線形光学結晶 CLBO の紫外光出力低下 (素子劣化) に与える影響を、連続波 199nm レーザー装置で評価・解析する。佐々木、古川両グループで開発された結晶を順次レーザーに搭載し、199nm 波長変換、長時間運転試験などを行う。性能評価、実用性について詳細な検討を行い、最終目標に掲げた出力 200mW、素子寿命 10,000 時間を目指す。また、結果をフィードバックし、両グループと協力して損傷メカニズムの解明を進める。

② 実施方法

素子劣化の検出感度を高めるため、和周波混合 (sum-frequency generation: SFG) ($1/1064 + 2/488 = 1/199$) 方式の連続波 199nm 光源 (100mW 級出力) を用いた。本装置は実際のマスク欠陥検査用に開発された光源であり、評価はそのまま目標の素子寿命試験の結果となる。基本波の 1064nm 光源は単一周波数で動作するファイバーレーザー、244nm 光源は Ar⁺レーザーの内部共振器 SHG (BBO) を使ったものである。電界強調する 1064nm 外部共振器内に低反射損失の CLBO ブリュースター素子を配置し、199nm 光への変換特性の経時変化を評価した (図17)。本装置は利得が無い共振器で 1064nm 光電界を強調しているため、1064nm 光に対する CLBO 素子の損失変化がそのまま強調されることになり、高感度な劣化評価が可能になる。評価用 CLBO は本装置専用仕様である位相整合方位 (θ, ϕ) = (81.7°, 45°)、断面 5mm×6mm、素子長 15mm のブリュースター素子に加工した。光源装置の仕様から、紫外光発生に使える有効断面積は 4mm×5mm となる。199nm 光発生後に生じる損傷領域は直径約 400μm となるため、素子断面を 10×12=120 スポットに区切り、一定時間毎に自動でスポットを変えながら連続運転する光源となっている。そのため、120 スポット全てが利用できる高均質性 CLBO 素子を前提として、最終目標の 10,000 時間は 1 スポット寿命 3.5 日あるいは 84 時間が目安になる。素子加工した CLBO は半導体製造用の窒素ガス (PN₂、露点 180K) でパージし、乾燥状態 (脱水 CLBO 状態) に保ってから評価した。

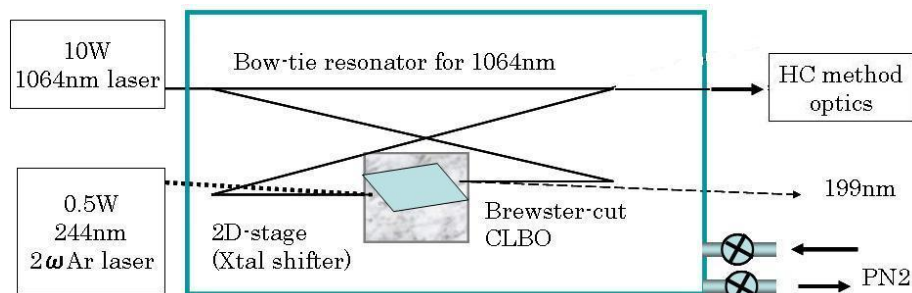


図17 CLBO 評価用 199nm 光源の概念図 (共振器ミラーと光学窓は省略)

③ 研究成果

最初に、一定出力 (100mW) を維持する連続運転時間から寿命を評価した。深紫外光発生装置では波長変換結晶以外の光学部品でも劣化が同時進行するのが一般的で、一意的な評価条件を与えることが難しい。同一条件下での比較試験を行うため、1064nm 入力光の増減により 199nm 出力を一定化する自動出力制御モードを利用した。本評価では素子劣化が深刻化するまで定値運転が保たれるため、出力が急激に低下する。図18に示すように、従来の育成法による結晶 (市販結晶) では 1 日程度の素子寿命であったが、佐々木グループで開発した結晶は 6 日まで素子寿命が伸長し、さらに乾燥雰囲気中で育成した結晶は 1 週間以上の安定動作を示すことが明らかになった。244nm 光入力からの変換効率に関しては、従来結晶は約 50% 程度であったのに対し、本開発結晶は 60% 近くまで向上することも明らかになった。

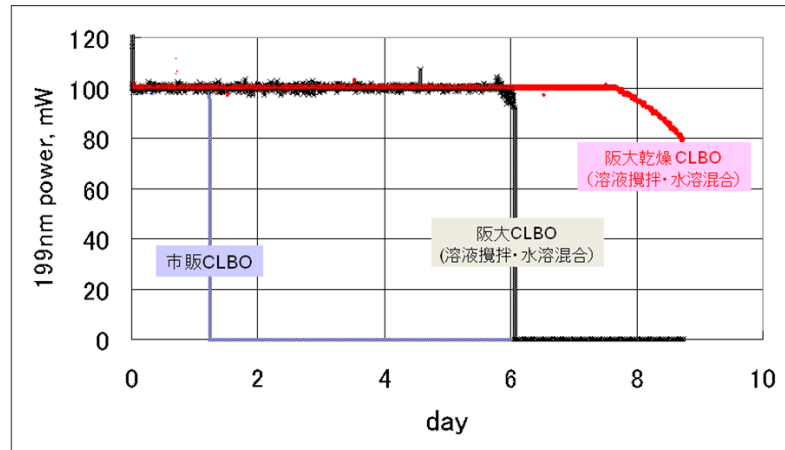


図18 100mW 自動出力制御モードでの寿命試験結果。従来育成法による CLBO の特性 (市販 CLBO) と佐々木グループで開発した CLBO 素子 (阪大 CLBO、阪大乾燥 CLBO) の結果。

次に、1064nm 共振器光の損失を素子内でマッピングして内部均質性を評価した後、入力光を増大させてフリーランニングモードで 200mW 出力の寿命試験を行った。図19に古川グループで開発した CLBO 素子の損失マッピングの評価結果を示す。損失が多い場合は縦軸の数値が低下し、結晶性が不均質な素子では例えば 1.25～2.75 の範囲でスポット毎に値がばらつく。本研究で開発した CLBO は低損失で内部均質性にも優れており、どのスポットでも 199nm 光の発生が可能な状況であった。

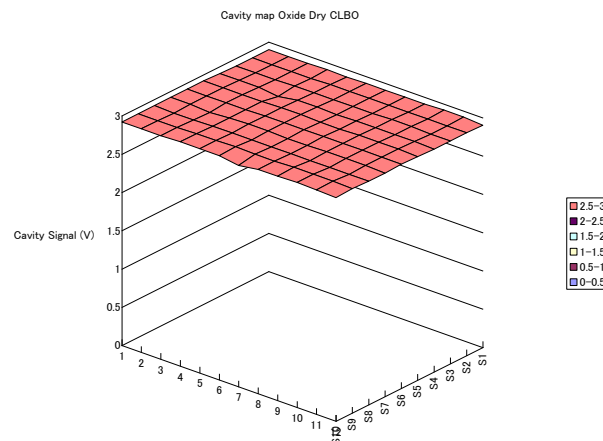


図19 古川グループが開発した CLBO 素子の 1064nm 損失マッピング測定結果

この素子の 200mW 寿命試験の結果を図20に示す。途中3か所で出力値がゼロになっているのは、CLBO 以外の光学素子 (BBO) で損傷が生じ、一時レーザーを停止して光学調整をした結果である。95 時間付近に見られる急激な出力低下は 1064nm 光源の強度低下に起因するもので、強度を元に戻すと 200mW 近くまで出力が回復しており、CLBO 素子の劣化が主要因ではないことがわかる。実験開始から 85 時間まで出力が 200mW を大きく上回っているが、実際の運転モードでは自動制御によって出力が一定に保たれる。紫外光強度の累乗で素子寿命が短くなることから、本実験は過負荷条件で評価したことになるが、この条件下でも 84 時間の 200mW 出力を維持していた。図19の高い均質性を踏まえると、120 スポット合計で最終目標である 10,000 時間以上の素子寿命の結晶を開発できたと結論づけられる。

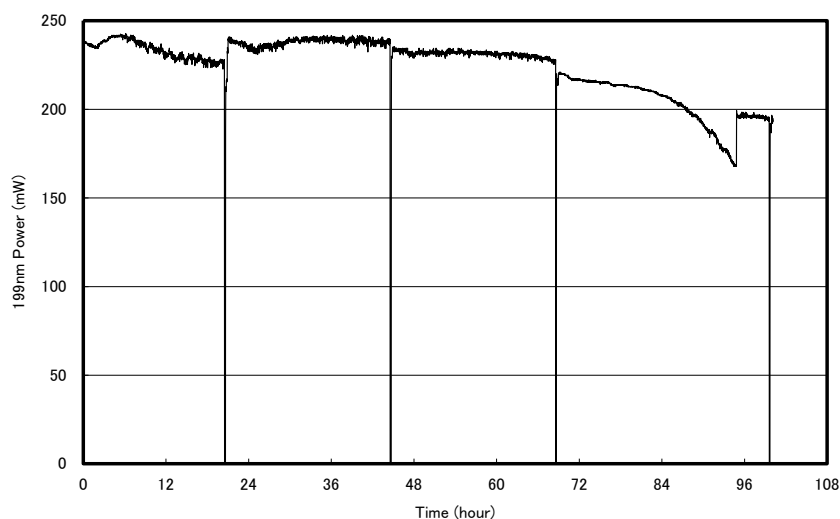


図20 199nm 紫外光 200mW 寿命試験結果

4. 4 波長 170nm 台真空紫外光の発生(大阪大学 佐々木グループ)

(1) 研究実施内容及び成果

4. 4. 1 179nm 真空紫外光発生

① 研究のねらい

マスク検査装置の将来の高性能化を視野に入れ、199nm 光と比べて集光性能に優れる真空紫外光 179nm の発生を研究目標に掲げた。中国の Chen らが開発した非線形光学結晶 $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (KBBF) は Nd:YAG レーザーの 6 倍波(177.3nm)を 3 段の波長変換で発生することから、170nm 台の真空紫外光を発生する結晶として有望視されてきた。しかしながら、現在も結晶厚さは 10mm 以下にとどまっており、依然として結晶成長が課題として残っている。CLBO のような損傷試験や寿命評価を行う状況でないため、工業製品として光源を実現するにはまだかなりの時間を要すると思われる。本研究では波長変換光学系は複雑化するが、大型化が可能な既知のホウ酸系結晶を用いる 179nm 光発生システムをデザインすることとした。最終段の波長変換が実証できれば、選択肢として様々なタイプの励起光源があることから、KBBF 結晶に制約を受けない新しい光源開発を促す起爆剤となることを期待した。

② 実施方法

汎用のナノ秒パルスの Nd 系赤外固体レーザーを基本波光源として、大型化が可能な既存結晶の組み合わせによって、波長 179nm を発生させる独自の光学系設計を試みた。最終段の波長変換に用いる結晶として、 LiB_3O_5 (LBO) と CsB_3O_5 (CBO) を候補に挙げた。LBO は紫外光吸収端波長が 160nm、CBO は 167nm と、ターゲットの 179nm で十分な透明性を有している。LBO に関しては既に結晶育成技術が確立しており、多くの紫外レーザー光源(波長 355nm など)に搭載されている工業製品としての実績がある。CBO はまだ実用化されていないが、当チームで長年育成技術の開発に取り組んでおり、大型結晶の作製条件が確立している。残っていた課題は内部の結晶欠陥で、§ 4. 1. 2 に本プロジェクトで取り組んだ成果をまとめた。

LBO、CBO とともに KBBF に比べて複屈折が小さいため、長波長赤外光と 200nm 近傍の深紫外光との SFG 方式による波長変換が必須条件となる。現行のフォトマスク検査用光源と波長が一致する 199nm 光源をパルス波で構築し、さらに光パラメトリック発振(OPO)で発生させた 1784nm 赤外光との SFG により、179.0nm 光を発生させる方針とした。この $1784\text{nm} + 199\text{nm} \rightarrow 179.0\text{nm}$ に対する、位相整合角、実効非線形光学定数の理論計算値は表3のようになる。理論予測では、CBO は実効非線形光学定数 d_{eff} が大きく、有望な候補と考えられる。

表 3 179nm 発生に関する位相整合特性

Crystal	透過領域 (nm)	位相整合角 θ or ϕ (deg.)	実効非線形光学定数 d_{eff} (pm/V)
LBO(xy) Type I T=20°C	160 ~ 2600	75.0	$d_{32}=0.85$ $d_{\text{eff}}=d_{32}\cos\phi=0.22$
CBO(yz) Type I T=20°C	167 ~ 3000	55.3	$d_{14}=1.10$ $d_{\text{eff}}=d_{14}\sin 2\phi=1.03$

③ 研究成果

Nd 系赤外固体レーザーを基本波として、1784nm 赤外光と 199nm 紫外光の SFG により波長 179.0nm の位相整合を実現させるため、本研究では図21に示す2つの OPO を含む 7 段階の波長変換光学系を独自に設計し、実際に光学系の構築を行った。基本波光源に繰り返し周波数 15kHz、パルス幅 8ns、平均出力 11.5W の 1064nm 固体レーザー (HIPPO、Spectra-Physics 社製) を用いた。波長 1784nm の赤外光(波長可変)を得るために、2 倍波発生(SHG)後の残留基本波を励起光とし、アイドラー共振の PPLN-OPO を構築した。紫外側の波長変換は LBO により 532nm 光を発生 (SHG) させ、このグリーン光を励起光とした KTP-OPO により 978.8nm 赤外光を発振、共振器内に挿入した LBO により内部共振器型 SHG を行い、波長が半分の青色の 489.4nm 光を発生させた(波長可変)。さらに、本研究では高変換効率を実現させるため、共振器を透過した 532nm 励起光を共振器に戻す、ダブルパス励起を行った(図には記載せず)。ダブルパス構成により、出力は 1.5 倍に増強された。次に、青色光から後段の CLBO-SHG で 242.5nm 紫外光を発生させ、さらに基本波との SFG を CLBO で実施して、199.0nm を発生させた。この光学系によって、1784nm 光は平均出力 450mW、199nm 光は平均出力 45mW が得られた。この 2つのパルス光の空間ビームパターンをレンズ系で整形し、パルスの時間タイミングを一致させた後、2 波長のレイリー長が等しくなるような集光条件を採用して 179nm 光の発生を試みた。有力候補であった CBO では 179nm 光の発生(179~180nm の波長域を調査)は確認できなかった。後述する 189nm 光の発生試験の結果から、原因についてはほぼ明らかになった。一方、LBO では位相整合角 $\phi=84^\circ$ において、大気中において図22の視認レベルの 179nm 真空紫外光発生に成功した。本実験結果は過去に報告されている Kato の屈折率分散式からの理論計算値とは大きく異なっていることが明らかになった(図23)。LBO の紫外・赤外の吸収に差し掛かる波長を用いることから、従来の屈折率分散式の精度が低下したためと考えられる。本研究では 179nm 光の出力測定には至っていないが、今後、測定雰囲気、素子長、集光条件を検討することで、出力の向上が期待できる。

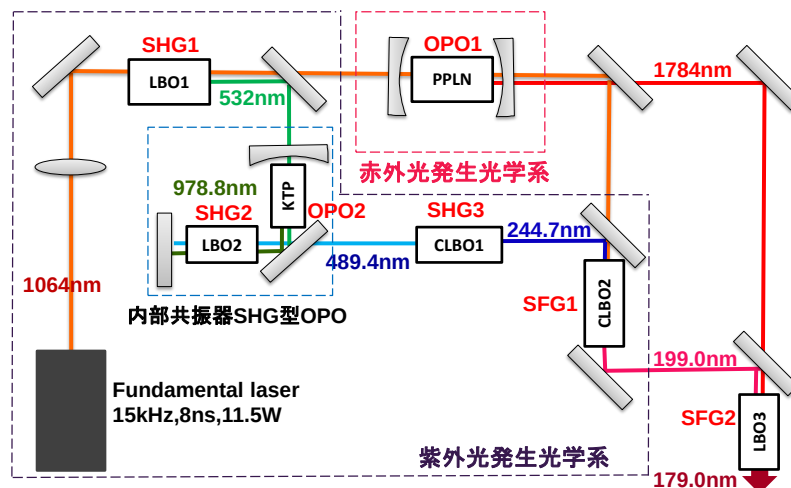


図21 179nm 光発生用光学系

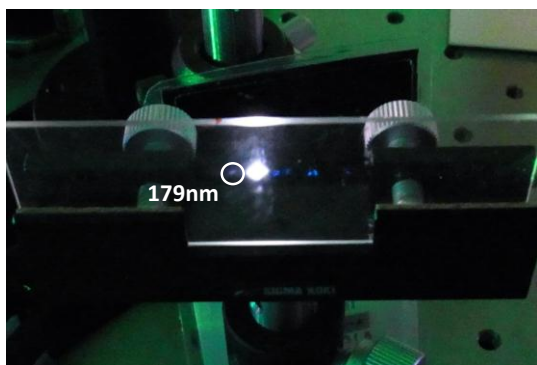


図22 179nm 光発生の様子

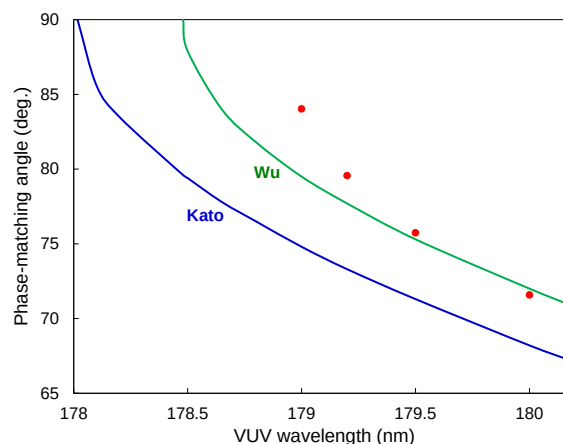


図23 179nm 光近傍の位相整合角度 (LBO)

4. 4. 2 189nm 真空紫外光発生 (新展開)

① 研究のねらい

当初、パルスの 199nm 光と 1784nm 光の光学系を組み上げた後は、179nm 光発生は容易に実現できるものと期待していた。しかしながら、現実には材料の紫外・赤外の吸収端付近の不可視波長を組み合わせ、入射赤外光の 1/10 の波長の光を出すという難易度の高い研究課題であった。特に、吸収端付近の波長は従来の屈折率の理論予測が成り立たず、中間評価の段階で 179nm 発生方位を探し出すのに困難を極めた。179nm 光は位相整合角を中心に 1mrad 程度の狭い角度範囲で発生し、屈折率の理論値からのわずかな違いによって角度は大きく変化し、90° を超えると解が無くなる(位相不整合)という状況であった。そこで、波長が 10nm 長い 189nm 光発生を予備検討項目(新展開)として加え、各結晶の位相整合特性を明らかにした上で、再度 179nm 光に取り組む方針に切り替えた。§ 4. 4. 1の結果は、本研究項目の経験と結果を踏まえた上で初めて実現したものである。ここでは、その時に実施した 189nm 光発生に関する成果をまとめる。ホウ酸系結晶の 189nm 光発生特性はこれまで詳細な報告がなく、本研究は学術誌で掲載される成果となった。また、新しい短波長紫外光の開発ターゲットとして、十分に実現性が高いことを示すことができた。

② 実施方法

これまで報告例が多い Nd:YAG レーザーの 5 倍波(213nm) 光に加え、1697.9nm 光が用意できれば既存の結晶から SFG 過程により 189nm 光の発生が可能となる。最終段の位相整合結晶として、LBO、CBO、CLBO を候補に挙げた。表4は各結晶の屈折率分散式から計算予測される

189nm 発生時の位相整合角と、非線形光学定数をまとめたものである。変換効率に大きく影響する d_{eff} 値の観点では、CBO、CLBO、LBO の順に良好な出力特性が期待できる。

表 4 189nm 発生に関する位相整合特性

Candidate crystals	Transmission range (nm)	Phase-matching type	Calculated phase-matching angle*	Effective nonlinear coefficient (pm/V)
LBO	160~2600	Type I in xy plane	$\varphi=71.0^\circ$	$d_{32}=0.85$, $d_{\text{eff}}=d_{32} \cos\varphi=0.28$
CBO	167~3400	Type I in yz plane	$\theta=54.5^\circ$	$d_{14}=1.10$, $d_{\text{eff}}=d_{14} \sin 2\theta=1.04$
CLBO	180~2750	Type I	$\theta=59.5^\circ$	$d_{36}=0.74$, $d_{\text{eff}}=d_{36} \sin\theta=0.64$

*Phase-matching angles for SFG at 189.1 nm were calculated with the interaction of 212.8 nm and 1697.9 nm.

③ 研究成果

本研究で用いた光学系を図24に示す。基本波光源には繰り返し周波数 10kHz、パルス幅 60ns、平均出力 7W の波長 1064nm のパルスレーザー (Matrix、Coherent 社製) を用い、非線形光学結晶による 5 段階の波長変換を行った。

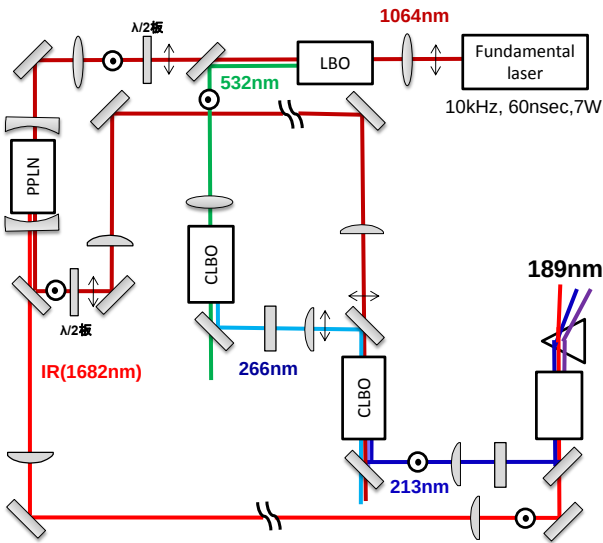


図24 189nm 光発生用光学系

LBO を用いて 2 倍波発生を行い、CLBO を 2 つ用いて 4 倍波、5 倍波を発生させた。2 倍波発生後の残留基本波を利用し、アィドラー光共振の PPLN-OPO を発振させて 1682nm 光を得た (波長可変)。5 倍波発生と最終段の 189nm 光発生部分では、2 つの入射パルスの時間タイミングを一致させる遅延光路を設け、レイリー長が等しくなる集光条件を採用した。この条件で 213nm 光は出力 100mW、1682nm 光は 500mW が得られ、各結晶での波長変換を検討した。LBO 素子では、 $\varphi=76.2^\circ$ の方位で視認レベルの 189nm 光が得られた。CLBO の場合には、 $\theta=61.4^\circ$ において位相整合が確認できた。赤外光の波長を可変して LBO と CLBO の位相整合角を調べた結果を図25に示す。

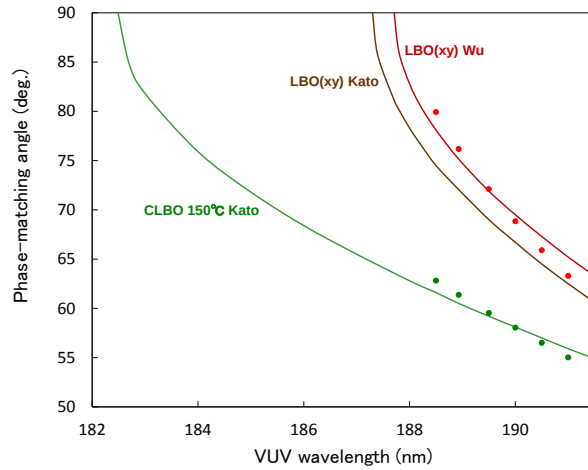


図25 189nm 光近傍の位相整合角度 (LBO、CLBO)

LBO、CLBO は理論の位相整合角と比較的よく一致し、この光学系では LBO の短波長限界は 188nm 付近、CLBO は 183nm 付近であることが分かる。一方、CBO は本方式で過去に 185nm 光発生が実験により確かめられており、189nm 光の位相整合は確実なものと考えていたが、測定結果は図26に示すように大きく異なっていた。非線形光学の研究分野では、Kato の実験結果、屈折率分散式は最も信頼性が高いと認識されているが、本研究で確かめた位相整合の限界波長は 190nm 近傍であり、過去の Kagebayashi らの理論曲線に近い特性を示した。そこで本研究では、波長変換方式のレーザーを組み込んだ独自の分光器を構築し、CBO の屈折率を波長 193nm～1547nm の範囲で再測定した。その結果、次式に示す屈折率分散式を得ることができた。

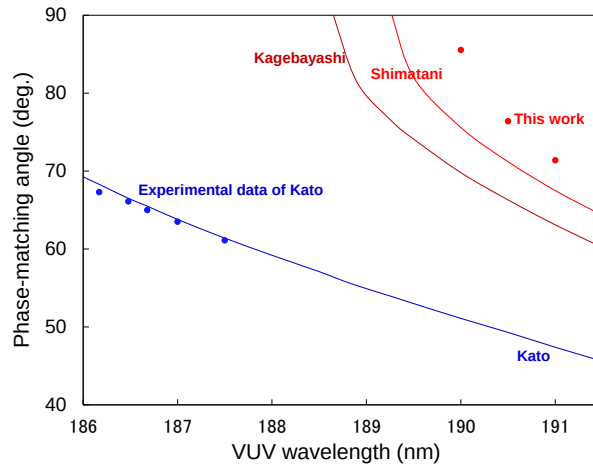


図26 189nm 光近傍の位相整合角度 (CBO)

本研究で求めた CBO の屈折率分散式(λ の単位は μm)

$$n_x^2 = 2.34403 + \frac{0.01172}{\lambda^2 - 0.01240} - 0.00683\lambda^2,$$

$$n_y^2 = 2.40077 + \frac{0.01198}{\lambda^2 - 0.01387} - 0.00926\lambda^2,$$

$$n_e^2 = 2.48737 + \frac{0.01290}{\lambda^2 - 0.01369} - 0.01335\lambda^2.$$

この理論式から得られた計算曲線(Shimatani ら)は、図26に示すように最も実験結果に近いことが明らかになった。CBO 結晶は Kato が評価した開発当初の成長条件と異なっていることから、結晶性(内部欠陥)などの評価と併せてこの違いを議論する必要がある。本研究で導いた屈折率分散式を用いると、179nm は位相不整合となり、実験結果と矛盾しない結果になる。

一方、CLBO は LBO(189nm)、CBO(190nm)に比べて d_{eff} 値が大きいいため、高い変換特性を示すことが明らかになった。図27は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示す。CLBO の素子長は 15mm で、大気中、室温状態で実験を行った。この結果は大気中での真空紫外光の減衰は考慮していない。155mW 入力時に 11.4mW の出力が得られ、213nm 光からの変換効率は 7.3%であった。出力のわずかな飽和傾向は結晶内部の水不純物の影響と考えられるため、加熱・脱水処理を検討することでさらに高い変換効率が期待できる。さらに、CLBO は短波長になる程非線形光学定数が大きくなることから、本光学系では入射赤外光を短くすることで波長 185nm までは実現でき、変換効率も向上すると期待できる。それゆえ、本方式で180nm 台の真空紫外光を発生させる場合は、CLBO が最適な波長変換結晶と考えられる。なお、213nm 光は製品化している一般的な波長で、今後も高出力化が期待できる光源である。赤外光を発生させて SFG をもう一段行くと、変換効率 10%程度で波長が 24nm 短くできることは、短波長光源の開発分野において極めて魅力的な結果と言える。

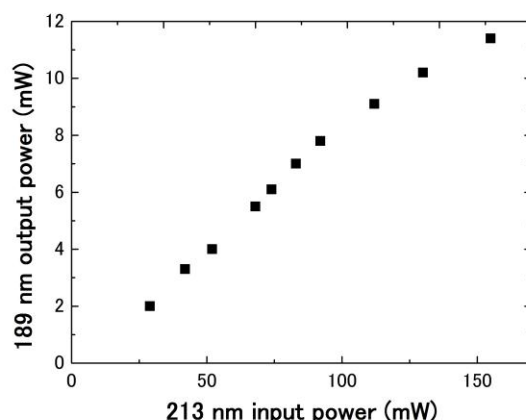


図27 189nm 光出力特性 (15mm CLBO、室温)

(2) 研究成果の今後期待される展開

既存の LBO 結晶を用いて波長 179nm 光を発生できることが示せたので、入射光の赤外光(1784nm)と紫外光(199nm)を得るための光学系を、基本波光源から再考して簡略化できれば、結晶成長が困難な KBBF に比べ、より実用化に近い方式となることを期待している。また、設計波長によって位相整合特性が大きく変わる領域であるため、本結果を踏まえると 180nm 台前半を目標にするのが現実的な製品目標になると言える。

波長 189nm 光の波長変換そのものは昔から知られていた方法であるが、本研究によって初めて実用的な変換効率と出力が得られることが示された。そのため、現行の波長 199nm 光から次の短波長ターゲットとして、本波長変換方式で 184~189nm 光を CLBO 結晶で発生させる研究が今後広がると考えられる。本研究の 189nm 光源を用いた応用研究は、平成 24 年度に科学研究費補助金(挑戦的萌芽研究)として採択され、今後も当グループ内で研究開発を進める予定である。

§ 5 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内(和文)誌 0 件、国際(欧文)誌 11 件)

1. 著者、論文タイトル、掲載誌 巻、号、発行年

- 1.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, 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 CsB_3O_5 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 CsB_3O_5 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 $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ crystals on bulk laser -induced damage threshold and transmittance in the ultraviolet region,” *Applied Optics*, Vol. 48, No.9, pp.1658–1662(2009.3).
- 7.T. Kawamura, M. Yoshimura, Y. Shimizu, M. Nishioka, Y. Fukushima, Y. Kaneda, Y. Kitaoka, Y. Mori, and T. Sasaki, “Crystal growth of $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ in dry atmosphere and from a stoichiometric melt composition,” *Journal of Crystal Growth*, Vol.312, pp.1118–1121 (2009.10).
- 8.T. Kawamura, Y. Shimizu, M. Yoshimura, Y. Fukushima, M. Nishioka, Y. Kaneda, Y. Kitaoka, Y. Mori, and T. Sasaki, “Characterization of $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ Crystal Grown in a Dry Atmosphere,” *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.49. pp.065502–1–4(2010.6).
- 9.Z. Wang, D. Rajesh, M. Yoshimura, H. Shimatani, Y. Kitaoka, Y. Mori, and T. Sasaki, “Enhancement of the CsB_3O_5 (CBO) crystal quality by fast cooling after crystal growth,” *Journal of Crystal Growth*, Vol.318, pp.625–628 (2011.3).
10. C. Qu, M. Yoshimura, J. Tsunoda, K. Zhang, Y. Kaneda, M. Imade, T. Sasaki, and Y. Mori, “Phase-Matching Properties at around 190nm of Various Borate Crystals”, *Applied Physics Express*, Vol.5, No.6, pp.02601–1–3 (2012.5).
11. K. Takachiho, M. Yoshimura, Y. Fukushima, Y. Takahashi, M. Imade, T. Sasaki, and Y. Mori, “Al Doping of $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ for High Resistance to Ultraviolet-Induced Degradation”, *Applied Physics Express*, Vol.6, No.2, pp.022701–1–3, (2013.1).

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

1. 吉村政志, 森勇介, “非線形光学結晶による高調波変換の基礎,” プラズマ・核融合学会誌, Vol.85, No.5, pp.239-242 (2009.5).
2. 吉村政志, 森勇介, “波長域を拡大する非線形光学結晶,” プラズマ・核融合学会誌, Vol.85, No.5, pp.243-246 (2009.5).
3. 吉村政志, 森勇介, 佐々木孝友, “非線形光学結晶 $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ を用いた深紫外コヒーレント光の発生,” 光学, Vol.38, No.8, pp.423-430 (2009.8).
4. 森勇介, 吉村政志, “非線形光学結晶育成技術の現状と動向,” レーザー研究, Vol.38, No.2, pp.84-88 (2010.2).
5. 田中伊知朗, 日下勝弘, 細谷孝明, 大原高志, 栗原和男, 新村信雄, 山田太郎, 友寄克亮, 横山武司, 大西裕季, 大隅孝志, 内田裕久, 鈴木榮一郎, 柏木立己, 宮本晃男, 古川保典, 吉村政志, 河村貴宏, “茨城県生命物質構造解析装置(iBIX)による水素・水和水の構造研究/産業利用,” RADIOISOTOPES, Vol. 60, pp89-97 (2011. 2).
6. 高橋義典, 吉村政志, 森勇介, 佐々木孝友, “非線形光学効果を用いた波長変換材料,” 機能材料, Vol.31, No.3, pp.19-25 (2011.3).
7. 吉村政志, 森勇介, “波長変換用非線形光学結晶,” 光アライアンス, 2011 年 3 月号, pp.53-58 (2011.3).
8. M. Yoshimura, T. Sasaki, and Y. Mori, “Nonlinear Optical Borate Crystals,” Ch.3.2.3 (pp.161-178), Ch.4.2 (pp.266-275), Ch.4.5 (pp.301-309), Wiley-VCH (2012.4).
9. 森勇介, 吉村政志, 佐々木孝友, “イノベーション創出に向けた特許戦略,” 産学官連携ジャーナル, Vol.8, No.9, pp.46-48 (2012.9).

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

① 招待講演 (国内会議 7 件、国際会議 6 件)

1. T. Sasaki, Y. Mori, M. Yoshimura, F. Kawamura, and Y. Kitaoka, “New developments in crystal growth from solutions: oxide, protein, and nitride,” 15th International Conference on Crystal Growth (ICCG-15), Salt Lake City, Aug. 12-17 (2007).
2. Z. Hu, Y. Yue, C. Chen, G. Wang, Z. Xu, M. Yoshimura, Y. Mori, and T. Sasaki, “Growth and NLO properties of a new crystal $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2$ (BABF),” 15th International Conference on Crystal Growth (ICCG-15), Salt Lake City, Aug. 12-17 (2007).
3. M. Yoshimura, Y. Mori, Y. Kaneda, Y. Kitaoka, and T. Sasaki, “Advanced DUV sources by using $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ crystal,” The 15th meeting on Lightwave synthesis, Chiba University, 7/17-18(2008).
4. 河村貴宏, 吉村政志, 北岡康夫, 森勇介, 佐々木孝友, “非線形光学結晶 $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ の育成溶液組成の検討と結晶欠陥評価,” 第 38 回結晶成長国内会議, 仙台市戦災復興記念館, 宮城, 11/4-6(2008).
5. 森勇介, 吉村政志, 金田有史, 河村貴宏, 北岡康夫, 佐々木孝友, “高出力紫外レーザー光発生に向けた非線形光学結晶 $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ 高品質結晶化技術,” 第 56 回応用物理学関係連合講演会, 筑波大学, 3/30-4/2 (2009).
6. M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, Y. Kitaoka, Y. Kaneda, T. Kawamura, and Z.M. Wang, “Coherent UV light generations by using borate crystals,” The Second China-Japan Crystal Growth and Technology Symposium, Osaka, Japan, 2009.7.21-24.
7. 今井信一, 松木一人, 飯田晋, 金田有史, 吉村政志, 森 勇介, 佐々木孝友, 廣橋淳二, 宮本晃男, 古川保典, “CLBO 素子と深紫外光源の高性能化,” レーザー学会学術講演会第 30 回年次大会, 千里ライフサイエンスセンター, 大阪, 2010.2.2-4.
8. 吉村政志, “波長変換とその応用(紫外レーザー、テラヘルツ),” 第 5 回光エレクトロニクスフォーラム, パシフィコ横浜, 神奈川, 2010.4.22.

9. 森勇介, 吉村政志, “非線形光学結晶 CLBO の開発と紫外レーザー応用,” 日本光学会年次学術講演会 Optics & Photonics Japan 2011, Osaka, 2011.11.28-30. 29aAS4
10. Yasunori Furukawa, “Recent trend on frequency conversion components and UV lasers,” LASER-IT Workshop for Advanced High Power Industrial Laser, Gwangju, Korea, 2012/1/13
11. 吉村政志, 森勇介, 佐々木孝友, “ボレート結晶を用いた深紫外・真空紫外光発生,” 日本結晶成長学会バルク成長分科会第 85 回研究会, 大阪大学コンベンションセンター, 大阪, 2012.5.25.
12. M. Yoshimura, Y. Takahashi, T. Sasaki, and Y. Mori, “Development of CsLiB₆O₁₀ for Vacuum-UV Light Generation,” The Third China-Japan Crystal Growth and Technology Symposium, 2012.10.19-21, Hefei, Anhui, China, 10.20.9:45-10:15.
13. 吉村政志, 高橋義典, 佐々木孝友, 森勇介, “非線形光学結晶 CLBO の不純物制御と紫外光発生応用,” レーザー学会学術講演会第 33 回年次大会, 姫路商工会議所, 兵庫, 2013.1.28-30.

② 口頭発表 (国内会議 32 件、国際会議 15 件)

1. 宮園健志, 島谷寛也, 金田有史, 吉村政志, 北岡康夫, 森勇介, 佐々木孝友, “光パラメトリック発振を利用した 244nm 深紫外全固体光源の開発,” 第 68 回応用物理学学会学術講演会, 札幌, 9/4-8 (2007).
2. 本田祥之, 清水庸平, 西岡正統, 吉村政志, 北岡康夫, 森勇介, 佐々木孝友, 宮本晃男, 古川保典, 金田有史, “CsLiB₆O₁₀ 結晶内部の水不純物低減による内部レーザー損傷閾値の向上,” 第 68 回応用物理学学会学術講演会, 札幌, 9/4-8 (2007).
3. 島谷寛也, Rajesh Dodla, 吉村政志, 北岡康夫, 森勇介, 佐々木孝友, “非線形光学結晶 CsB₃O₅ の育成における大型化とレーザー損傷耐性評価,” 結晶成長国内会議 (NCCG-37), 札幌, 11/5-7 (2007).
4. 西岡正統, 清水庸平, 本田祥之, 吉村政志, 金田有史, 北岡康夫, 森勇介, 佐々木孝友, “非線形光学結晶 CsLiB₆O₁₀ の育成溶液組成の検討,” 結晶成長国内会議(NCCG-37), 札幌, 11/5-7 (2007).
5. 西岡正統, 清水庸平, 本田祥之, 吉村政志, 金田有史, 北岡康夫, 森勇介, 佐々木孝友, “非線形光学結晶 CsLiB₆O₁₀ の育成溶液組成の検討,” 第 55 回応用物理学関係連合講演会, 船橋, 3/27-30 (2008).
6. D. Rajesh, T. Eiro, M. Yoshimura, Y. Mori, R. Jayavel, and T. Sasaki, “Investigation of scattering centers in CBO crystals,” 15th International Conference on Crystal Growth (ICCG-15), Salt Lake City, Aug. 12-17 (2007).
7. 宮園健志, 島谷寛也, 金田有史, 吉村政志, 北岡康夫, 森勇介, 佐々木孝友, “全固体 198.5nm 深紫外光源の開発,” 第 55 回応用物理学関係連合講演会, 船橋, 3/27-30 (2008).
8. M. Nishioka, Y. Shimizu, Y. Honda, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, Y. Mori, T. Sasaki, “Investigation of optimal solution composition to grow CsLiB₆O₁₀ crystals,” The 4th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT-4), Miyagi, 5/21-24(2008).
9. H. Shimatani, D. Rajesh, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, Y. Mori, T. Sasaki and R. Jayavel, “Enhancement of laser-induced damage tolerance of CsB₃O₅,” The 4th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT-4), Miyagi, 5/21-24(2008).
10. 清水庸平, 西岡正統, 吉村政志, 河村貴宏, 王増梅, 金田有史, 北岡康夫, 森勇介, 佐々木孝友, “乾燥雰囲気中での非線形光学結晶 CsLiB₆O₁₀ の育成,” 第 69 回応用

- 物理学会学術講演会, 中部大学, 名古屋, 9/2-5(2008).
11. 清水庸平, 河村貴宏, 西岡正統, 吉村政志, 王増梅, 北岡康夫, 森勇介, 佐々木孝友, “乾燥雰囲気下での非線形光学結晶 $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ の育成の検討,” 第 38 回結晶成長国内会議, 仙台市戦災復興記念館, 宮城, 11/4-6(2008).
 12. 廣橋淳二, 金田有史, 宮本晃男, 古川保典, 吉村政志, 森勇介, 佐々木孝友, 今井信一, 松木一人, 飯田晋, “CLBO の紫外光微少吸収の定量測定方法に関する実験的考察,” 第 56 回応用物理学関係連合講演会, 筑波大学, 2009.4.2.
 13. 今井信一, 松木一人, 飯田 晋, 金田有史, 吉村政志, 森勇介, 佐々木孝友, 廣橋淳二, 宮本晃男, 古川保典, “真空紫外光発生用 CLBO の開発と評価,” 第 56 回応用物理学関係連合講演会, 筑波大学, 2009.4.2.
 14. T. Kawamura, M. Yoshimura, Y. Honda, M. Nishioka, Y. Shimizu, Y. Kitaoka, Y. Mori, and T. Sasaki, “Effect of water impurity in $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ crystals on bulk laser-induced damage threshold and transmittance in the ultraviolet region,” Conference on Lasers and Electro-Optics International Quantum Electronics Conference 09(CLEO/IQEC), Maryland, USA, 2009.5.31-6.5.
 15. T. Kawamura, M. Yoshimura, M. Nishioka, Y. Shimizu, Y. Kitaoka, Y. Mori, and T. Sasaki, “Crystal growth of $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ in dry atmosphere and from stoichiometric melt composition,” 17th American Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ACCGE-17), Wisconsin, USA, 2009.8.9-14.
 16. Z. Wang, D. Rajesh, M. Yoshimura, H. Shimatani, T. Kawamura, Y. Kitaoka, Y. Mori, and T. Sasaki, “Enhancement of CsB_3O_5 (CBO) crystal quality,” The 8th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO/Pacific Rim 2009), Shanghai, China, 2009.8.30-9.3.
 17. Y. Shimizu, T. Kawamura, M. Yoshimura, M. Nishioka, N. Shimatani, Z. Wang, Y. Kitaoka, Y. Mori, and T. Sasaki, “Crystal growth of $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ in dry atmosphere,” The 8th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO/Pacific Rim 2009), Shanghai, China, 2009.8.30-9.3.
 18. 清水庸平, 吉村政志, 河村貴宏, 古川保典, 宮本晃男, 今井信一, 北岡康夫, 森勇介, 佐々木孝友, “乾燥雰囲気下で育成した非線形光学結晶 $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ の光学評価,” 第 39 回結晶成長国内会議(NCCG-39), 名古屋大学, 愛知, 2009.11.12-14.
 19. S. Imai, K. Matsuki, N. Kikuri, K. Takayama, O. Iwase, Y. Urata, T. Shinozaki, Y. Wada, and S. Wada, “Highly reliable 198-nm light source for semiconductor inspection based on dual fiber lasers,” SPIE Photonics West 2010, LASE 2010, San Francisco, USA, 2010.1.23-28.
 20. 角田淳, 福島勇児, 溝邊佑介, 清水庸平, 糸井真梨子, 河村貴宏, 吉村政志, 金田有史, 北岡康夫, 森勇介, 佐々木孝友, “非線形光学結晶 CLBO の高品質化技術の開発とレーザー損傷耐性評価,” レーザー学会学術講演会第 30 回年次大会, 千里ライフサイエンスセンター, 大阪, 2010.2.2-4.
 21. 今井信一, 松木一人, 飯田 晋, 金田有史, 吉村政志, 森勇介, 佐々木孝友, 廣橋淳二, 宮本晃男, 古川保典, “真空紫外光発生用 CLBO 素子の長寿命化,” 第 57 回応用物理学関係連合講演会, 東海大学, 2010.3.17-20.
 22. 河村貴宏, 清水庸平, 福島勇児, 溝邊佑介, 吉村政志, 金田有史, 北岡康夫, 森勇介, 佐々木孝友, “非線形光学結晶 $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ の育成雰囲気の検討と評価,” 第 57 回応用物理学関係連合講演会, 東海大学, 2010.3.17-20.
 23. M. Yoshimura, Y. Shimizu, T. Kawamura, K. Matsuki, S. Iida, S. Imai, Y. Kaneda, J. Hirohashi, A. Miyamoto, Y. Furukawa, Y. Kitaoka, Y. Mori, and T. Sasaki, “Characterization of $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ Crystals Grown in Dry Atmosphere,” Conference on Lasers and Electro-Optics/Quantum Electronics and Laser Science Conference 2010 (CLEO/QELS 2010), San Jose, USA, 2010.5.16-21.

24. Y. Mizobe, M. Yoshimura, Y. Shimizu, T. Kawamura, K. Matsuki, S. Iida, S. Imai, Y. Kaneda, J. Hirohashi, A. Miyamoto, Y. Furukawa, Y. Kitaoka, T. Sasaki and Y. Mori, "Characterization of CsLiB₆O₁₀ Crystal Grown in Dry Atmosphere," 2nd Global COE Student Conference on Innovative Electronic Topics SCIENT2010, Osaka, Japan, (2010.7.28-29).
25. Y. Mizobe, M. Yoshimura, Y. Shimizu, T. Kawamura, K. Matsuki, S. Iida, S. Imai, Y. Kaneda, J. Hirohashi, A. Miyamoto, Y. Furukawa, Y. Kitaoka, T. Sasaki, and Y. Mori, "Crystal growth of CsLiB₆O₁₀ in dry atmosphere," The 16th International Conference on Crystal Growth (ICCG-16), Beijing, China, 2010.8.8-13.
26. 福島勇児, 溝邊祐介, 高橋義典, 吉村政志, 金田有史, 北岡康夫, 森勇介, 佐々木孝友, "Al 添加 CsLiB₆O₁₀ の育成と評価," 第 71 回応用物理学会学術講演会, 長崎大学, 2010.9.14-17.
27. 溝邊祐介, 福島勇児, 角田淳, 高橋義典, 吉村政志, 金田有史, 北岡康夫, 森勇介, 佐々木孝友, "CsLiB₆O₁₀ による 266nm 紫外光発生時の経時変化の評価," 第 71 回応用物理学会学術講演会, 長崎大学, 2010.9.14-17.
28. 角田淳, 吉村政志, 金田有史, 北岡康夫, 森勇介, 佐々木孝友, "波長 200nm 以下の全固体真空紫外レーザー光源の開発," レーザー学会学術講演会第 31 回年次大会, 電気通信大学, 2011.1.9-10.
29. 福島勇児, 溝邊祐介, 角田淳, 呂志明, 高橋義典, 吉村政志, 山本和久, 金田有史, 森勇介, 佐々木孝友, "Al 添加 CsLiB₆O₁₀ 結晶の新規開発と全固体真空紫外レーザー光源の長寿命化," レーザー学会学術講演会第 31 回年次大会, 電気通信大学, 2011.1.9-10.
30. 高橋義典, 福島勇児, 金久展子, 溝邊祐介, 呂志明, 吉村政志, 金田有史, 森勇介, 佐々木孝友, "Al 添加 CsLiB₆O₁₀ 結晶構造の検証," 第 58 回応用物理学会学術講演会, 神奈川工科大学, 2011.3.24-27.
31. 呂志明, 福島勇児, 溝邊祐介, 高橋義典, 吉村政志, 金田有史, 森勇介, 佐々木孝友, "Al 添加した CLBO 結晶の紫外光発生特性と電気的特性の評価," 第 58 回応用物理学会学術講演会, 神奈川工科大学, 2011.3.24-27.
32. Z. Lu, Y. Fukushima, Y. Mizobe, Y. Takahashi, M. Yoshimura, Y. Mori, and T. Sasaki, "Crystal Structure and Electrical Properties of Al-doped CLBO," The 5th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT-5), Suntec, Singapore, 2011.6.26-7.1. EE4.1-4
33. Y. Fukushima, M. Yoshimura, Y. Mizobe, Y. Takahashi, Y. Mori, and T. Sasaki, "Growth of Al-doped CLBO Crystal for High-power UV Generation," The 5th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT-5), Suntec, Singapore, 2011.6.26-7.1. EE4.1-5
34. 吉村政志, 角田淳, 金田有史, 佐々木孝友, 森 勇介, "ボレート系結晶を用いた波長 179nm 真空紫外レーザー光の発生," レーザー学会第 414 回研究会, 大阪, 2011.7.8. RTM-11-17
35. 高橋義典, 森谷崇史, 福島勇児, 金久展子, 呂志明, 吉村政志, 金田有史, 佐々木孝友, 森勇介, "単結晶 X 線回折法による CsLiB₆O₁₀ の Al 添加・水不純物の影響の検証," 第 41 回結晶成長国内会議(NCCG-41), つくば, 2011.11.3-5. 03aA07
36. 森谷崇史, 高橋義典, 福島勇児, 高千穂慧, 呂志明, 吉村政志, 金田有史, 佐々木孝友, 森勇介, "乾燥雰囲気下での CLBO 結晶育成と水不純物の低減効果の検証," 第 41 回結晶成長国内会議(NCCG-41), つくば, 2011.11.3-5. 03aA08
37. 吉村政志, 高橋義典, 佐々木孝友, 森勇介, "非線形光学結晶 CLBO の不純物制御と紫外光発生応用," レーザー学会第 420 回研究会, 熱海, 2011.12.8. RTM-11-47
38. 高千穂慧, 福島勇児, 呂志明, 高橋義典, 今出完, 吉村政志, 森勇介, 佐々木孝友, "非線形光学結晶 CsLiB₆O₁₀ の紫外レーザー損傷耐性評価" レーザー学会学術講演会第 32 回年次大会, 仙台, 2012.1.30-2.1. 31pIV.4

39. 曲晨, 吉村政志, 角田淳, 金田有史, 今出完, 佐々木孝友, 森勇介, “ボレート系結晶による 189nm 真空紫外光の発生,” 第 59 回応用物理学会学術講演会, 早稲田大学, 東京, 2012.3.15-18. 17a-E9 - 8
40. 高千穂慧, 福島勇児, 呂志明, 高橋義典, 今出完, 吉村政志, 佐々木孝友, 森勇介, “Al 添加による CsLiB₆O₁₀ 結晶の紫外レーザー損傷耐性向上,” 第 59 回応用物理学会学術講演会, 早稲田大学, 東京, 2012.3.15-18. 17a-E9 -11
41. T. Moritani, M. Yoshimura, Y. Takahashi, Y. Fukushima, Z. Lu, M. Imade, K. Matsuki, S. Iida, S. Imai, Y. Kaneda, T. Sasaki, and Y. Mori, “Characterization of CsLiB₆O₁₀ Crystal Grown in Dry Atmosphere,” The 1st Advanced Lasers & Photon Source Conference (ALPS'12): 先進レーザーと光源技術会議, パシフィコ横浜, 神奈川, 2012.4/26-27. ALPS5-4(4/27)
42. C. Qu, M. Yoshimura, J. Tsunoda, Y. Kaneda, M. Imade, T. Sasaki, and Y. Mori, “189-nm Wavelength Generation with Borate Crystals,” Conference on Laser and Electro-Optics 2012(CLEO2012), San Jose, USA, 2012.5.6-11. CF3A.4(5/11)
43. 高千穂慧, 高橋義典, 今出完, 吉村政志, 佐々木孝友, 森勇介, “非線形光学結晶 CsLiB₆O₁₀ の紫外光経時劣化,” 第 73 回応用物理学会学術講演会, 愛媛大学/松山大学, 2012.9.11-14. 12p-B2-13
44. 高千穂慧, 高橋義典, 今出完, 吉村政志, 佐々木孝友, 森勇介, “Al 添加 CsLiB₆O₁₀ の育成と紫外レーザー損傷耐性評価,” 第 42 回結晶成長国内会議(NCCG-42), 九州大学, 2012.11.9-11. 10aB01
45. 吉村政志, 曲晨, 高千穂慧, 高橋義典, 佐々木孝友, 森勇介, “ボレート系非線形光学結晶を用いた真空紫外光発生,” レーザー学会第 436 回研究会「短波長量子ビーム発生と応用」, 宮崎市民プラザ大会議室, 2012.12.6.
46. 高千穂慧, 高橋義典, 今出完, 吉村政志, 佐々木孝友, 森勇介, “高レーザー損傷耐性 CsLiB₆O₁₀ 結晶の開発,” レーザー学会学術講演会第 33 回年次大会, 姫路商工会議所, 2013.1.28-30. 28aIX-7
47. 増田一稀, 高千穂慧, 高橋義典, 今出完, 吉村政志, 佐々木孝友, 森勇介, “CsLiB₆O₁₀ 結晶の内部の光散乱と光学特性評価,” 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川工科大学, 2013.3.27-30. 30p-C1-6

③ ポスター発表 (国内会議 3 件、国際会議 10 件)

1. 発表者(所属)、タイトル、学会名、場所、月日

1. Rajesh Dodla, 島谷寛也, 吉村政志, 北岡康夫, 森勇介, 佐々木孝友, Jayavel R, “CsB₃O₅ 結晶の育成とレーザー損傷耐性評価,” 第 68 回応用物理学会学術講演会, 札幌, 9/4-8(2007).
2. M. Yoshimura, Y. Honda, Y. Mori, Y. Kitaoka, Y. Kaneda, and T. Sasaki, “Reduction of water molecules in CsLiB₆O₁₀ crystal for high-power UV generation,” 15th International Conference on Crystal Growth (ICCG-15), Salt Lake City, Aug. 12-17 (2007).
3. Y. Kaneda, N. Peyghambarian, K. Miyazono, H. Shimatani, Y. Honda, M. Yoshimura, Y. Mori, Y. Kitaoka, and T. Sasaki, “Optical parametric oscillator with delayed double-pass pump and deep-UV generation by its second harmonic,” OSA Advanced Solid-State Photonics, Nara, Jan. 27-30 (2008).
4. Z.M. Wang, D. Rajesh, M. Yoshimura, H. Shimatani, T. Kawamura, Y. Kitaoka, Y. Mori, and T. Sasaki, “The influence of cooling rate after crystal growth on the CsB₃O₅ (CBO) crystal quality,” 17th American Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ACCGE-17), Wisconsin, USA, 2009.8.9-14.
5. Z. Wang, R. Dodla, M. Yoshimura, H. Shimatani, Y. Kitaoka, Y. Mori, and T. Sasaki,

- “Enhancement the CsB₃O₅(CBO) Crystal Quality by Fast Cooling after Crystal Growth” The 16th International Conference on Crystal Growth(ICCG-16), Beijing, China, 2010.8.8-13.PB252
6. Y. Takahashi, M. Yoshimura, Y. Mizobe, Y. Shimizu, T. Kawamura, Z. Lu, Y. Fukushima, T. Moritani, K. Matsuki, S. Iida, S. Imai, Y. Kaneda, Y. Mori, and T. Sasaki, “Characterization of CsLiB₆O₁₀ crystals grown in dry atmosphere,” The 12th International Symposium on Laser Precision Microfabbrication(LPM2011), Takamatsu, Kagawa, 2011.6.7-10.
 7. 高橋義典, 森谷崇史, 福島勇児, 金久展子, 呂志明, 吉村政志, 金田有史, 佐々木孝友, 森勇介, “CsLiB₆O₁₀ の結晶構造解析による Al 添加・水不純物の影響の検証,” 第 72 回応用物理学会学術講演会, 山形大学, 2011.8.29-9.2.
 8. Z. Lu, Y. Fukushima, K. Zhang, K. Takachiho, Y. Takahashi, M. Yoshimura, A. Miyamoto, Y. Furukawak, T. Sasaki and Y. Mori, “Investigation of the electrical properties of nonlinear optical crystals,” Eco-materials and Eco-innovation for Global Sustainability (ECO-MATES 2011), Osaka, 2011.11-28-30.
 9. C. Qu, J. Tsunoda, Y. Kaneda, M. Yoshimura, T. Sasaki and Y. Mori, “189 nm wavelength generation with borate crystals,” Eco-materials and Eco-innovation for Global Sustainability (ECO-MATES 2011), Osaka, 2011.11-28-30
 10. T. Moritani, Y. Takahashi, Y. Fukushima, Z. Lu, M. Yoshimura, Y. Kaneda, T. Sasaki and Y. Mori, “Investigation of water impurity of CLBO crystal grown in dry atmosphere,” Eco-materials and Eco-innovation for Global Sustainability (ECO-MATES 2011), Osaka, 2011.11-28-30.
 11. C. Qu, M. Yoshimura, J. Tsunoda, Y. Kaneda, M. Imade, T. Sasaki, and Y. Mori, “11.4-mW Power Generation of 189-nm Wavelength by CLBO,” The 1st Advanced Lasers & Photon Source Conference (ALPS’12):先進レーザーと光源技術会議, パシフィコ横浜, 神奈川, 2012.4/26-27, ALPSp2-13(4/26)
 12. K. Takachiho, M. Yoshimura, Y. Fukushima, Z. Lu, Y. Takahashi, T. Sasaki, and Y. Mori, “Al-doping in CsLiB₆O₁₀ for high resistance against UV laser-induced damage,” Conference on Laser and Electro-Optics 2012(CLEO2012), San Jose, USA, 2012.5.6-11. JTh2A.59(5/10)
 13. 増田一稀, “高品質 CLBO 結晶の実現に向けた光散乱評価”, 第 36 回結晶成長討論会, 虹の松原ホテル, 佐賀, 2012.9.26-28. PT9

(4)知財出願

①国内出願 (期間内:7 件、期間前:3 件(*付))

1. 光学材料のレーザー損傷評価方法、神村共住, 中村亮介, 中井貞雄, 佐々木孝友, 森勇介, 吉村政志, 兼松泰男, 吉田國雄、(独)科学技術振興機構、2008.5.30、特願 2008-143602.
2. ボレート系結晶の製造方法とレーザー発振装置、佐々木孝友, 森勇介, 吉村政志, 西岡志行, 福本悟, 松井知代, 佐治隆司、(独)科学技術振興機構、2009.6.29、特願 2009-154224.
3. レーザー光発生装置およびレーザー光発生方法、吉村政志, 金田有史, 森勇介, 国立大学法人大阪大学、2009.10.26、特願 2009-24536.1
4. 非線形光学結晶の製造方法、非線形光学結晶、波長変換光学素子および紫外光照射装置、吉村政志, 森勇介, 佐々木孝友, 北岡康夫, 福島勇児, 溝邊祐介, 国立大学法人大阪大学、2010.8.29、特願 2010-191608.
5. 光学材料のレーザー損傷閾値評価方法、神村共住, 中村亮介, 中井貞雄, 佐々木孝友, 森勇介, 吉村政志, 兼松泰男, 吉田國雄、(独)科学技術振興機構、

2004.9.17、特願 2004-271760、(特許第 4528075、2010.6.11)。

6. ボレート系結晶の製造方法とレーザー発振装置、佐々木孝友、森勇介、吉村政志、西岡志行、福本悟、松井知代、佐治隆司、(独)科学技術振興機構、2004.2.13、特願 2005-502997、(特許第 4619946、2010.11.5)。
7. 波長変換光学素子、波長変換光学素子の製造方法、波長変換装置、紫外線レーザー照射装置およびレーザー加工装置、吉村政志、佐々木孝友、森勇介、西岡志行、桂智毅、小島哲夫、西前順一、国立大学法人大阪大学、三菱電機株式会社、2006.3.18、特願 2006-075753、(特許第 4911494、2012.1.27)。

②海外出願 (期間内:2 件、期間前:4 件(*付))

1. 波長変換光学素子、波長変換光学素子の製造方法、波長変換装置、紫外線レーザー照射装置およびレーザー加工装置、吉村政志、佐々木孝友、森勇介、西岡志行、桂智毅、小島哲夫、西前順一、国立大学法人大阪大学、三菱電機株式会社、米国 2008.9.18、12/233,174、(成立 US7,948,673、2011.5.24)。
2. 非線形光学結晶の製造方法、非線形光学結晶、波長変換光学素子および紫外光照射装置、吉村政志、森勇介、佐々木孝友、北岡康夫、福島勇児、溝邊祐介、国立大学法人大阪大学、2011.8.26、PCT/JP2011/069308。
3. ボレート系結晶の製造方法とレーザー発振装置、佐々木孝友、森勇介、吉村政志、西岡志行、福本悟、松井知代、佐治隆司、(独)科学技術振興機構、米国 2004.2.13、10/545,314、(成立 US7,744,696、2010.6.29)。
桂智毅、小島哲夫、西前順一、国立大学法人大阪大学、三菱電機株式会社、
4. 波長変換光学素子、波長変換光学素子の製造方法、波長変換装置、紫外線レーザー照射装置およびレーザー加工装置、吉村政志、佐々木孝友、森勇介、西岡志行、桂智毅、小島哲夫、西前順一、国立大学法人大阪大学、三菱電機株式会社、中国 2007.3.14、200780006027.X、(成立 ZL200780006027.X、2011.11.29)。
5. ボレート系結晶の製造方法とレーザー発振装置、佐々木孝友、森勇介、吉村政志、西岡志行、福本悟、松井知代、佐治隆司、(独)科学技術振興機構、中国 2004.2.13、200480004188.1、(成立 ZL200480004188.1、2008.1.16)。
6. 波長変換方法、波長変換装置、およびレーザー加工機、小島哲夫、今野進、藤川周一、安井公治、佐々木孝友、森勇介、吉村政志、三菱電機株式会社、独国 2001.12.12、PCT/JP2001/10905、(成立 DE101 95 608、2008.8.7)。

③その他の知的財産権

特になし

(5)受賞・報道等

①受賞

1. 吉村政志、平成 19 年度大阪大学教育・研究功労賞 (2008.1.1)。
2. 吉村政志、“非線形光学結晶の実用化への貢献,” 第 2 回大阪大学近藤賞(技術賞) (2008.4.18)。
3. Takatomo Sasaki, Swiss Award for Crystal Technology “Growth of large KDP and CLBO crystals” The Section of Crystal Growth and Crystal Technology of the Swiss Society of Crystallography (2008.5.20)。
4. 溝邊祐介, “Characterization of CsLiB6O10 Crystal Grown in Dry Atmosphere”, 2nd Global COE Student Conference on Innovative Electronic Topics SCIENT2010, Oral Award(2010.7.29)。

5. 佐々木孝友, “非線形光学結晶の育成と機能性結晶への展開”, 平成 22 年度日本結晶成長学会, 第 5 回業績賞および赤崎勇賞(2010.8.4).
6. (株)オキサイド/(株)光学技研, レーザー学会産業賞奨励賞, (2011.4.20).
7. 吉村政志, 高橋義典, 佐々木孝友, 森勇介, 第 36 回レーザー学会業績賞:進歩賞, レーザー学会, (2012.5).
8. 森勇介, 吉村政志, ドイツ・イノベーション・アワード「ゴットフリード・ワグネル賞 2012」奨励賞, 主催団体名:ドイツ科学・イノベーションフォーラム東京, 在日ドイツ商工会議所, (2012.6).
9. 佐々木孝友, 第 37 回井上春成賞, 井上春成賞委員会, (2012.7.18).

②マスコミ(新聞・TV等)報道
特になし

③その他

〈セミナー発表〉

1. 吉村政志, “波長変換用非線形光学結晶の基礎ー紫外からテラヘルツまでー,” レーザーEXPO2011, パシフィコ横浜, 神奈川, 2011.4.21. LE-6
2. 吉村政志, “波長変換用非線形光学結晶の研究開発動向,” レーザー学会専門委員会「マイクロ固体フォトニクスの新展開」, 大阪府立大学, 大阪, 2011.10.28
3. 吉村政志, 森勇介, 佐々木孝友, “紫外レーザー光源の進展と新規産業創出” 大阪大学光科学センター・りそな中小企業振興財団 技術懇親会「レーザーが拓く超省エネルギー社会」, 大阪大学, 大阪, 2012.2.3
4. 吉村政志, “非線形光学結晶 CLBO の不純物制御と紫外光発生応用,” “ボレート系結晶を用いた波長 179nm 真空紫外レーザー光の発生,” 千葉大学 COE スタートアッププログラムセミナー, 千葉, 2012.2.8

(6)成果展開事例

①実用化に向けての展開

- ・佐々木グループの CLBO 高品質育成技術を JST から(株)オキサイドにライセンス化(平成 20 年 3 月 25 日)
- ・古川グループの技術開発により製品品質になった溶液攪拌・水溶混合 CLBO を、(株)光学技研で製品販売
- ・今井グループで検討してきた CLBO 結晶搭載の 199nm 光タイプのマスク検査装置が、(株)ニューフレアテクノロジーより市場に投入、平成 24 年現在の hp20nm 以下のデバイス用最新機種にも本開発 CLBO 結晶が搭載

②社会還元的な展開活動

特になし

§ 6 結び

グループ内の効率的な連携、加速資金等の予算措置を受け、当初予定していた目標のほぼ全てを達成し、新規展開した研究も期間に見合う成果を挙げて終了することができた。本研究で最も重要な素子である CLBO は具体的な製品として世界中で普及を始めており、今後益々需要が増える見通しである。代表者が1993年に発見した結晶であるが、20年を経てなお最先端の装置で必要とされる状況には本当に感慨深いものがある。本プロジェクト期間中に CLBO が半導体製造ラインで使われたことは何よりの喜びであった。また、CLBO に関する国内外の特許は JST で保有・管理されており、この知財のお蔭で CLBO の製造、素子加工、短波長紫外光源開発に関する国内企業がリードを保っていると考えている。JST 知財関係者のこれまでのご尽力に敬意を表したい。

最後に、佐々木グループ、古川グループ、今井グループの関係者と、JST の本プロジェクト担当者各位に心より感謝を申し上げたい。