

非線形光学結晶 CsLiB₆O₁₀ の不純物・欠陥制御による高レーザー損傷耐性化

大阪大学大学院工学研究科
電気電子情報工学専攻
機能性材料創製領域 森研究室

高千穂 慧

1. 緒言

近年、高集積度半導体デバイス製造分野において、パターン解像力に優れた紫外レーザー光がウェハやフォトマスクの検査光源等に応用され始めている。現在、非線形光学結晶を用いた波長 199 nm のパルス全固体光源搭載のフォトマスク微小欠陥検査装置を用いることで、hp20 nm ノード以下のデバイス向けマスクの検査、さらには EUV マスクの検査も可能な状況である。1995 年に当研究室の前身である佐々木研究室から発表した CsLiB₆O₁₀ (CLBO) は¹⁾、紫外領域の波長 300 nm 以下への波長変換において高い変換効率とレーザー損傷耐性をもつことから²⁾、現在では Nd:YAG レーザーの 4 倍波 (266 nm) や 5 倍波 (213 nm)、200 nm 以下の紫外光発生素子として世界的な普及を見せている。今後、紫外レーザーの高出力化によりレーザー加工分野の産業展開が期待されているが、CLBO を用いて高繰り返しパルスの 266 nm レーザー光を発生させた際、時間経過とともにビーム形状が経時変化し、出力低下が生じることが課題となっている³⁾。次世代紫外レーザーの開発には出力低下 (劣

化)の抑制手法や高耐性結晶の開発が必要不可欠な状況にあるが、これまで劣化現象に関する詳しい調査は行われていない。そこで、本研究では劣化メカニズムの解析や耐性向上を目的とし、紫外光経時劣化現象の調査に取り組んだ。その結果、紫外光励起の局所的な屈折率変化が CLBO の経時劣化を引き起こしていること、結晶内部の水不純物の除去や高温使用により耐性が向上することが分かった。また、結晶内部の光散乱源を低減することによって耐性が向上することも明らかになった。

2. 実験

非線形光学結晶の光学特性評価としては波長変換を用いる方法が存在するが、本研究では波長変換と劣化現象が同時進行することを避け、波長変換を経ない評価方法を検討した。あらかじめ発生させた 266 nm 紫外光を評価用 CLBO 素子内に集光入射し、透過ビーム形状の経時変化から劣化特性の評価を試みた。なお、本検討に先立ち、波長変換時に入力する 532 nm 緑色光が、後述の劣化現象を引き起こさないことを確認し

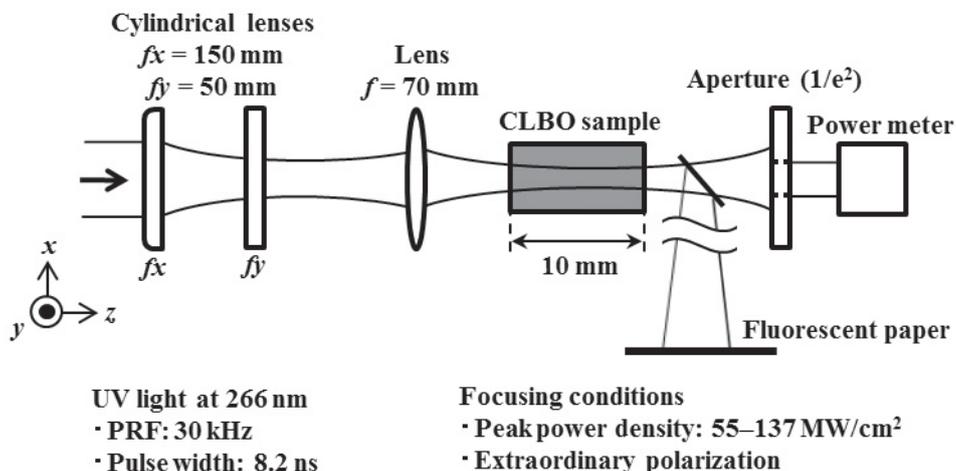


Fig. 1 Schematic of experimental setup for measuring degradation induced by high-repetition-rate UV pulses.

ている。基本波光源 Nd:YVO₄ レーザー（波長 1064 nm、繰り返し周波数 30 kHz）から波長変換により 266 nm 光（パルス幅 8.2 ns）を安定的に発生させ、評価対象とした 4 倍波発生方位（ θ, ϕ ）= (61.9°, 45°) の 10 mm 長 CLBO 素子中央に集光照射（焦点紫外光強度 55-137 MW/cm²）し、経時劣化特性の加速試験を行った（Fig. 1）。照射光の偏光方向は、実際に紫外光を発生する異常光線の偏光方向とした。CLBO 素子は脱水処理を施すことでバルクレーザー損傷閾値や紫外光波長変換効率が向上することが分かっていることから⁴⁾、大気雰囲気下で 150 °C 加熱を 2 日間、その後 Ar ガスフロー下で 150 °C 加熱を 2 日間行った後、Ar ガスフローを継続したまま実験条件の素子温度まで変化させた。CLBO 素子透過後（アパーチャー前）の位置での紫外光透過率（入射端面のフレネル損を考慮して規格化）を評価したところ、Fig. 2 に示すように紫外光照射直後の時点で透過率はいずれの条件（紫外光強度、素子温度）でも 97% 以上であった。そこで、光吸収による熱損失の影響は少ないと考え、集光点から 70 mm 後方に設けたアパーチャー（透過強度 $1/e^2 = 86.5\%$ ）通過後の初期強度を基準に規格化し、その経時変化を測定した。なお、ビームパターンの変化は、集光点から 700 mm 後方の蛍光スクリーン上で観察した。

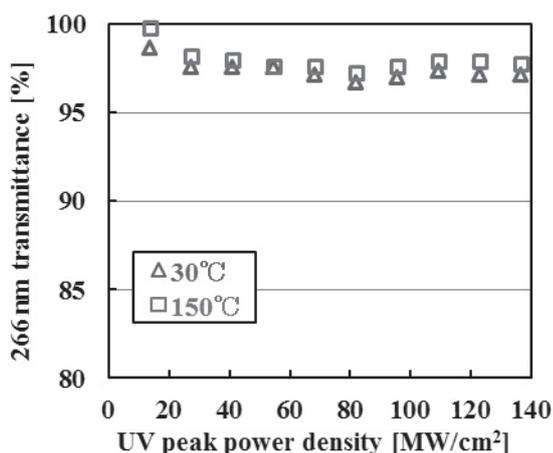


Fig. 2 UV peak power density dependence of 266 nm transmittance. The power detected by power meter without aperture.

3. CLBO 結晶の紫外光経時劣化特性評価

Fig. 3 に素子温度 100 °C、焦点ピークパワー密度 56 MW/cm² で測定した結果を示す。試験開始後しばらくは良好なビーム形状（Fig. 3 (a)）と初期透過率を維持しているが、40 分経過後にはビーム中央部が歪

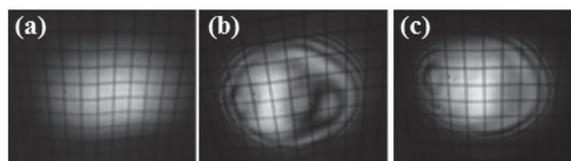
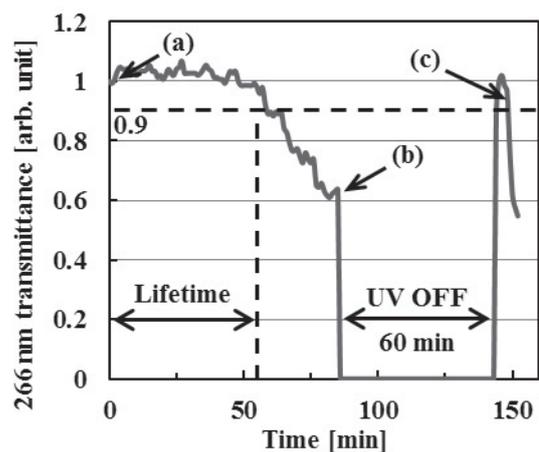


Fig. 3 Top: 266 nm transmitted power degradation through CLBO at 100 °C and aperture. Bottom: Distortion of transmitted UV beam through CLBO after the irradiation of (a) 0, (b) 80, and (c) 150 minutes (after 60 minutes interruption of illumination).

み、周辺領域に干渉縞が形成され始めた（Fig. 3 (b)）。この時、同時にビームの拡がりも観察された。結果として、Fig. 3 に示すような透過率の低下がもたらされた。アパーチャー通過前の全紫外光強度は初期値から変化していないことが確認できており、この劣化現象は吸収中心の形成に寄るものではなく、局所的な屈折率変化が原因となっていることが明らかになった。本研究では、透過率が初期値から 10% 低下するまでの時間を寿命と定義した（Fig. 3）。透過率がいったん低下した後、一時間の中断を挟むと透過率とビームパターンが回復する場合があることを確認した（Fig. 3 (c)）。この結果から、CLBO の劣化現象はバルクレーザー損傷のような永久破壊ではないことが明らかになった。初期の寿命が約 60 分であるのに対し、回復後の寿命は約 5 分と短くなることも確認できているが、原因については当研究室で調査中である。

LiNbO₃ (LN) 結晶において、素子を透過したビームの中央部の強度が時間経過とともに低下し、周辺に干渉縞が発生する現象が報告されている。これはフォトリフラクティブ損傷が原因となって生じた光励起レンズ（light-induced lensing）の 1 つであることが知られている⁵⁾。本研究で観測された CLBO 経時劣化の特徴や文献 6-8 の結果は LN の現象と酷似しており、紫外光によって光励起レンズが形成されたものと解釈している。

LN の場合、素子を昇温することでフォトリフラクティブ損傷耐性が向上することが知られている。また、CLBO の場合、結晶中の水不純物を除去することによってバルクレーザー損傷閾値が向上する⁴⁾。そこで、次に CLBO の劣化耐性に対する素子温度及び水不純物の影響を調査した。本実験では同じ素子を用い、前述の脱水処理を施して乾燥雰囲気を維持した場合と、その後大気暴露を行った場合で寿命試験を行った。Fig. 4 に焦点ピークパワー密度 56 MW/cm^2 で寿命の温度依存性を測定した結果を示す。素子温度の上昇とともに寿命が増加し、脱水処理を施した状態での 150°C の寿命は約 100 分であった。一方、大気暴露を行い水不純物が結晶中に取り込まれた状態の素子は 150°C において寿命が約 20 分であり、脱水処理を施した状態の約 1/5 の寿命であることが明らかになった。この結果は、バルクレーザー損傷閾値の場合と同様に、結晶中の水不純物を除去することで劣化耐性が向上することを示している。

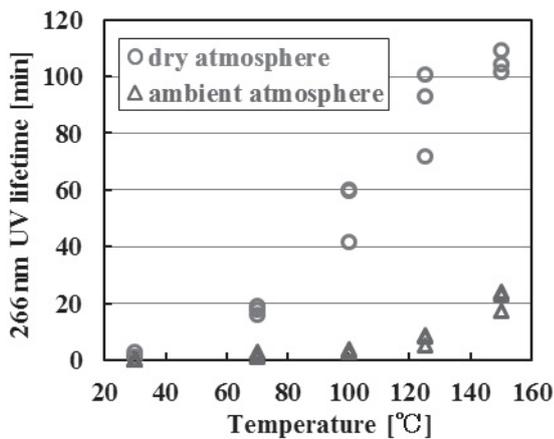


Fig. 4 Dependence of lifetime of CLBO on sample temperature.

4. 高劣化耐性 CLBO 結晶の開発

現在実用化されている CLBO 内部には光散乱源が含まれている。CLBO (a 軸方位素子) へ波長 532 nm のレーザー (平均パワー 30 mW、散乱面に対して垂直偏光) を入射した場合の光散乱の様子を Fig. 5 に示す。光路状散乱は散乱面に対して垂直偏光で散乱強度が最大、水平偏光で散乱強度が最小になるレイリー散乱特有の偏光依存性を持つことから、波長の 1/10 以下 (約 50 nm 以下) の極めて小さな散乱体に寄るものと考えられる。低品質の CLBO では、Fig. 5 (a) のように輝点状散乱と光路状散乱の 2 種類の光散乱が観測される。2006 年以降に当研究室で開発した結晶

育成手法により⁹⁾、輝点状散乱の大幅な低減が可能となった (Fig. 5 (b))。しかし、現在実用化されている CLBO (Fig. 5 (b) と同程度) は、光路状散乱が肉眼でも明確に観察できる品質であった。著者らは、この光路状の光散乱が結晶の不完全性に起因した欠陥であるとの考えに基づき、育成条件の再検討を行った。その結果、上記の平均パワー 30 mW の高強度緑色光を用いても、光路状散乱の視認はほぼ困難な高品質結晶を得ることに成功した (Fig. 5 (c))。

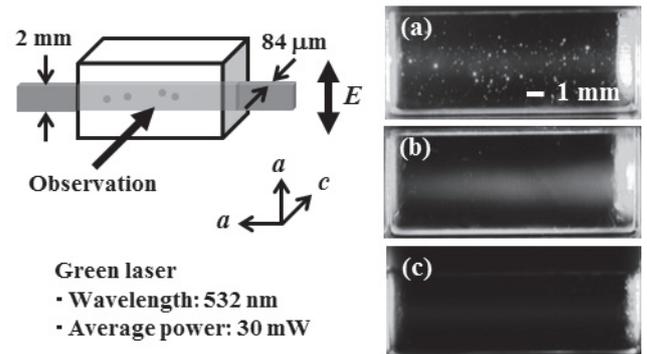


Fig. 5 Observation of light scattering in (a) low-quality, (b) conventional, and (c) newly developed CLBO.

次に、新規開発した CLBO と従来品質の CLBO の劣化耐性を比較した。Fig. 6 に素子温度 150°C で寿命の紫外光強度依存性を調査した結果を示す。本実験条件下では、紫外光強度の減少とともに寿命が増加し、全紫外光強度において新規開発結晶が従来品質結晶より長寿命であることが明らかになった。また、本結果から寿命が一万時間になる劣化閾値を見積もったところ、新規開発結晶では $35\text{--}45 \text{ MW/cm}^2$ となり、従来品質結晶 ($20\text{--}30 \text{ MW/cm}^2$) の約 2 倍の劣化閾値を有することが分かった。すなわち、光路状散乱として観

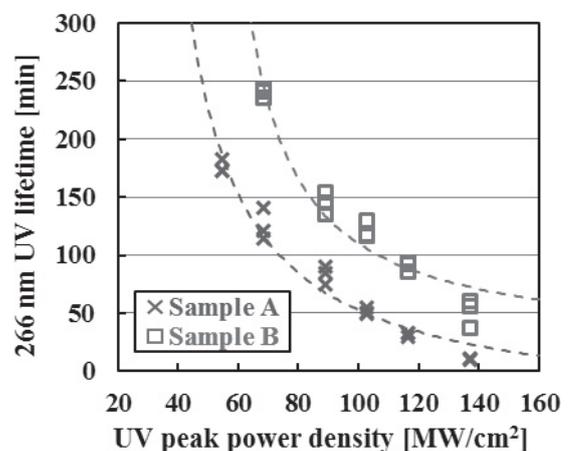


Fig. 6 UV peak power density dependence of the lifetimes of conventional CLBO (Sample A) and newly developed CLBO with fewer light scattering defects (Sample B) at 150°C .

測される結晶中の散乱体を低減することで、劣化耐性が向上することが明らかになった。散乱体を形成している結晶欠陥の同定には至っていないが、この結果は結晶欠陥が局所的な屈折率変化と関係していることを示唆するものであった。

5. 結言

パルス 266 nm 光照射時で生じる CLBO の経時劣化現象について詳しく調査した。本研究の観察結果から、屈折率の局所変化に起因した現象であることが明らかとなった。紫外光照射によって屈折率の歪を与える物理メカニズムの詳細は、現在も調査中である。また、素子温度の昇温や水不純物を除去することで劣化耐性が向上することも明らかになった。

従来品質結晶は、素子温度 150 °C において 20-30 MW/cm² 以上の紫外光強度によって劣化が生じることが分かった。また、光路状散乱として観測される結晶中の散乱体を低減することで、劣化耐性が向上することが明らかになった。本研究で新規開発を行った低光散乱結晶の劣化閾値は従来結晶の約 2 倍である 40-50 MW/cm² と見積られた。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、ご指導を賜りました大阪大学大学院工学研究科電気電子情報工学専攻量子電子デバイス工学部門機能性材料創製領域・森勇介教授に深く感謝致します。

また、直接ご指導頂きました佐々木孝友名誉教授、吉村政志准教授、高橋義典博士に深く感謝致します。

〈参考文献〉

- 1) Y. Mori, I. Kuroda, S. Nakajima, T. Sasaki, and S. Nakai: Appl. Phys. Lett. **67** (1995) 1818.
- 2) T. Sasaki, Y. Mori, M. Yoshimura, Y. K. Yap, and T. Kamimura: Mater. Sci. Eng. A **30** (2000) 1.
- 3) 出来 恭一, 影林 由郎, 北柄 直樹, 堀口 昌宏, Y. K. Yap, 森 勇介, 佐々木孝友, 吉田 國雄: 信学技報 LQE97-74 (1997) 41.
- 4) M. Nishioka, A. Kanoh, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, T. Katsura, T. Kojima and J. Nishimae: Jpn. J. Appl. Phys. **44** (2005) L699.
- 5) Q. W. Song, C. P. Zhang, and P. J. Talbot: Appl. Opt. **32** (1993) 7266.
- 6) K. Takachiho, M. Yoshimura, Y. Fukushima, Y. Takahashi, M. Imade, T. Sasaki, and Y. Mori: Applied Physics Express **6** (2013) 022701.
- 7) 高千穂 慧, 吉村 政志, 増田 一稀, 高橋 義典, 今出 完, 佐々木孝友, 森 勇介: レーザー研究 **41** (2013) 830.
- 8) K. Takachiho, M. Yoshimura, Y. Takahashi, M. Imade, T. Sasaki, and Y. Mori: Optical Materials Express **4** (2014) 559.
- 9) M. Nishioka, A. Kanoh, M. Yoshimura, Y. Mori, and T. Sasaki: J. Cryst. Growth **279** (2005) 76.



株式会社デンソー

現在、株式会社日本自動車部品総合研究所へ出向し、自動車部品やエンジン制御システム関係の研究開発に従事。

(電気電子情報 平成 24 年卒業 26 年前期)