

研究種目：若手研究（B）	
研究期間：2008～2009	
課題番号：20760261	
研究課題名（和文）	直線集束ビーム超音波材料解析システムを用いた超低膨張ガラスのゼロCTE温度の評価
研究課題名（英文）	Precise Evaluation of Zero-CTE Temperature of Ultra-Low-Expansion Glass Using the Line-Focus-Beam Ultrasonic Material Characterization System
研究代表者	
	荒川 元孝 (ARAKAWA MOTOTAKA)
	東北大学・大学院工学研究科・助教
	研究者番号：00333865

## 研究成果の概要（和文）：

TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>超低膨張ガラスの線膨張係数(CTE)がゼロとなる温度（ゼロCTE温度）は、TiO<sub>2</sub>濃度のみでなく、仮想温度やOH濃度によっても変化する。直線集束ビーム超音波材料解析システムによりTiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>超低膨張ガラスのゼロCTE温度を評価するための検量線、すなわちゼロCTE温度、TiO<sub>2</sub>濃度、仮想温度、OH濃度と音響特性（漏洩弾性表面波速度、縦波音速、横波音速、密度）との間の関係を求めた。

## 研究成果の概要（英文）：

Zero-CTE temperatures, temperatures at which coefficients of thermal expansion (CTE) become zero,  $T(\text{zero-CTE})$ , of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> ultra-low-expansion glasses depend not only on the TiO<sub>2</sub> concentrations  $C(\text{TiO}_2)$  but also on the fictive temperatures  $T_f$  and the OH concentrations  $C(\text{OH})$ . Calibration lines, viz., interrelationships among  $T(\text{zero-CTE})$ ,  $C(\text{TiO}_2)$ ,  $T_f$ ,  $C(\text{OH})$ , and acoustic properties (leaky surface acoustic wave velocity, longitudinal velocity, shear velocity, and density), were obtained to evaluate  $T(\text{zero-CTE})$  of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> ultra-low-expansion glasses by the line-focus-beam ultrasonic material characterization system.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・計測工学

キーワード：計測工学、超音波計測工学

## 1. 研究開始当初の背景

室温付近で線膨張係数 (Coefficient of Thermal Expansion: CTE) がほとんどゼロとなる超低膨張ガラスは、大型天体望遠鏡（すばるなど）のミラー材料など熱膨張によ

るわずかな歪みが問題となるものや極限環境（宇宙など）下における計測器（例えば、Laser Interferometer Space Antenna (LISA) などの宇宙重力波望遠鏡）など特殊用途に利用されてきた。最近では、次世代リソ

グラフィ技術として、極端紫外線リソグラフィ (Extreme Ultraviolet Lithography: EUVL) システムの開発が行われており、そのフォトマスクや光学ミラー用の基体材料として、所望の温度において CTE が  $0 \pm 5$  ppb/K 以内となる超低膨張ガラスが要求されている。しかし、市販の超低膨張ガラスはこのスペックを満たしておらず、国内外のいくつかのガラスメーカーにより、そのガラスの開発が進められている。

所望の特性を有するガラスを開発するためにはその評価、ならびに評価結果を製造プロセスへのフィードバックすることが不可欠となる。本研究代表者らは、材料表面の音響特性を非破壊・非接触的に定量計測できる直線集束ビーム超音波材料解析 (Line-Focus-Beam Ultraasonic Material Characterization: LFB-UMC) システムを中心システムとした超音波マイクロスペクトロスコピー (Ultrasonic Micro-Spectroscopy: UMS) 技術に関する基礎研究及びその材料評価への応用に関する研究を進めている。最近、UMS 技術を用いた超低膨張ガラスの評価法の提案を行っている。例えば、本技術を市販の超低膨張ガラス基板の評価に適用した結果、従来法では測定できなかった試料表面の脈理に起因する特性変化が捉えられた。この脈理はガラス中の  $\text{TiO}_2$  濃度分布に起因するもので、CTE の違いに対応する。

最新装置を用いた従来法の CTE 評価技術と UMS 技術により計測される漏洩弾性表面波 (Leaky Surface Acoustic Wave: LSAW) 速度を用いた CTE 評価法とを比較した場合、従来法の中で最高精度のものでも、 $\pm 2$  ppb/K ( $\pm 2\sigma$ ,  $\sigma$  : 標準偏差) [Y. Takeichi et al., Proc. SPIE, **6151**, 61511Z-1 (2006).] と精度が十分ではない。また、この方法は、評価専用のサイズに試料を加工する必要があるため破壊的であり、二次元分布計測も行えない。さらに、温度を変化させたときのわずかな長さの変化 (サブナノメートルオーダー) を測定しなければならないため、温度を安定させるまでに非常に時間がかかる。一方、材料の音響特性 (弾性特性) は、化学特性 (例えば  $\text{TiO}_2$  濃度) を介して物理特性 (CTE) に密接に関係付けられるため、試料表面の音響特性の二次元分布を非破壊・非接触で高精度に計測可能な UMS 技術は超低膨張ガラスの有力な評価手法と考える。

## 2. 研究の目的

$\text{SiO}_2$  ガラスに  $\text{TiO}_2$  をドープした  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  超低膨張ガラスの CTE 特性は、 $\text{TiO}_2$  濃度により調整される。しかし、ガラス作製プロセスに依存して含まれる OH 基、およびガラスの熱履歴 (仮想温度) も CTE 特性に少なからず

影響を与える。本研究では添加物および不純物 ( $\text{TiO}_2$ , OH) の濃度、およびガラスの作製条件 (仮想温度) と弾性特性 (音速) との間の正確な関係を求めることにより、LFB-UMC システムにより CTE がゼロとなる温度 (ゼロ CTE 温度) を制御するための条件を明らかにする。

本研究は、超低膨張ガラスの CTE の温度特性を直線集束ビーム超音波材料解析 (LFB-UMC) システムにより評価するための検量線、すなわち、CTE、化学組成比 ( $\text{TiO}_2$  濃度、OH 濃度) と熱履歴 (仮想温度)、そして UMS 技術により計測される音響特性 (音速) との間の正確な関係を求め、所望の温度においてゼロ CTE となる超低膨張ガラスの作製条件を明らかにすることを目的とする。

## 3. 研究の方法

### (1) 検量線の作成

#### ① 合成石英ガラス

市販の合成石英ガラスに対して、音響特性 (縦波音速、横波音速、LSAW 速度、密度)、Cl 濃度、OH 濃度の測定を行い、合成石英ガラスの音響特性の仮想温度、Cl 濃度、OH 濃度依存性を求めた。

#### ② $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ ガラス

市販の  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  ガラスのゼロ CTE 温度評価のための検量線、すなわち、ゼロ CTE 温度と  $\text{TiO}_2$  濃度、仮想温度、OH 濃度、音響特性との間の関係を求めた。

### (2) ゼロ CTE 条件の検討

(1) で得られた検量線をもとに、ゼロ CTE 条件の検討を行った。

## 4. 研究成果

### (1) 検量線の作成

#### ① $\text{SiO}_2$ ガラス

ロットの異なる市販の VAD 法により作製された合成石英ガラスである ED-B および ED-C (日本石英ガラス社製) を 3 枚ずつ用意した (それぞれ A、B、C とする)。また、音響特性に対する OH 濃度の影響を検討するために、市販の直接法により作製された合成石英ガラスである C-7980 (Corning 社製)、P-10 (信越石英社製)、T-4040 (東芝セラミックス社製)、N-ES (日本石英ガラス社製) を用いた。カタログによれば、いずれの試料も OH および Cl 以外の不純物 (Al, Ca, Na, Ti など) は 0.01 wtppm 以下となっている。ED-B には OH が 10 wtppm、ED-C には Cl が 1500 wtppm、直接法では OH が 800-1000 wtppm 程度存在する。

バルク波 (縦波、横波) 音速 ( $V_l$ ,  $V_s$ ) の測定は平面超音波材料解析 (PW-UMC) システムにより、LSAW 速度 ( $V_{\text{LSAW}}$ ) の測定は LFB-UMC シス

テムにより  $f = 225$  MHzにおいて行った。密度 ( $\rho$ )はアルキメデスの原理に基づいて測定した。OH濃度  $\{C(\text{OH})\}$ は、赤外吸収分光法により得られる  $3700 \text{ cm}^{-1}$  付近のピークの吸光度との関係 [K. M. Davis et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **203**, 27 (1996).]により、Cl濃度  $\{C(\text{Cl})\}$ は蛍光X線分析法により求めた。

VAD法および直接法試料間で、明確な速度および密度の差が検出された。この実験結果から試料間の音響特性の差はCl、OH濃度および仮想温度が異なることに起因すると考えられる。

純粋な合成石英ガラスの密度と仮想温度との関係 [H. Kakiuchida et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **353**, 568 (2007).]を用いて、ED-B(A、B、C)の密度測定値から、 $T_f$ はそれぞれ  $1034^\circ\text{C}$ 、 $1081^\circ\text{C}$ 、 $1079^\circ\text{C}$ と求まり、最大仮想温度差は  $47^\circ\text{C}$ となる。 $T_f$ と  $V_l$ 、 $V_s$ 、 $V_{\text{LSAW}}$ との関係を図1に示す。近似直線の傾きを、図中に示した。図1(a)の傾きと  $\rho$ とCl濃度との関係 [H. Kakiuchida et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **353**, 568 (2007).]を用いて、ED-C(A、B、C)の  $\rho$ と  $C(\text{Cl})$ からED-B(C)の  $T_f(1079^\circ\text{C})$ を基準として仮の  $T_f$ を求め、バルク波音速とCl濃度に対する傾きと各試料の仮想温度を最小二乗法により計算した。Cl濃度と  $V_l$ 、 $V_s$ 、 $V_{\text{LSAW}}$ 、 $\rho$ との関係を図2に示す。直接法試料の測定値に対して、上記で求めたCl濃度と音響特性との傾きによりCl濃度の影響を補正した。OH濃度と密度の関係  $\{-2.11 \times 10^{-6} (\text{kg/m}^3/\text{wtppm})\}$  [J. E. Shelby, *J. Non-Cryst. Solids*, **349**, 331 (2004).]を用いて、同様に、音響特性のOH濃度に対する傾き、および各試料の  $T_f$ を求めた(図3)。

$\rho$ 、 $V_l$ 、 $V_s$ 、 $V_{\text{LSAW}}$ の測定精度をそれぞれ  $\pm 0.1 \text{ kg/m}^3$ 、 $\pm 0.1 \text{ m/s}$ 、 $\pm 0.1 \text{ m/s}$ 、 $\pm 0.3 \text{ m/s}$ として、 $T_f$ 、 $C(\text{Cl})$ および  $C(\text{OH})$ に対する感度と分解能を求めた。音響特性の中で最も分解能が高かった  $V_l$ 測定による分解能は、それぞれ  $\pm 0.6^\circ\text{C}$ 、 $\pm 20 \text{ wtppm}$ 、 $\pm 3.1 \text{ wtppm}$ となった。従来の評価法では、 $T_f$ 、 $C(\text{Cl})$ 、 $C(\text{OH})$ の測定精度は、それぞれ  $\pm 15^\circ\text{C}$ 、 $\pm 200 \text{ wtppm}$ 、 $\pm 30 \text{ wtppm}$ である。音響特性の中で最も分解能が高かった  $V_l$ 測定による分解能は従来法と比べて、それぞれ25倍、10倍、10倍高く、音響特性が合成石英ガラス材料の評価に有用であることがわかった。

## ②TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>超低膨張ガラス

TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>超低膨張ガラスにおけるTiO<sub>2</sub>濃度  $C(\text{TiO}_2)$  [wt%]と  $V_{\text{LSAW}}$  [m/s]の間には、以下の関係式が成り立つ [M. Arakawa et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 4511 (2006).]。

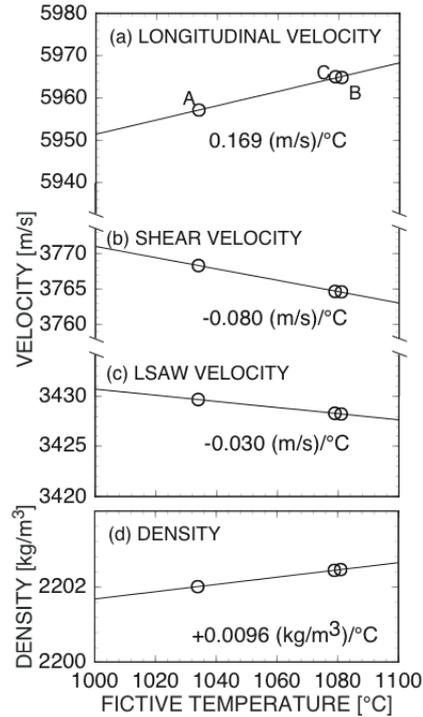


図1 市販 SiO<sub>2</sub> ガラスの音響特性の仮想温度依存性

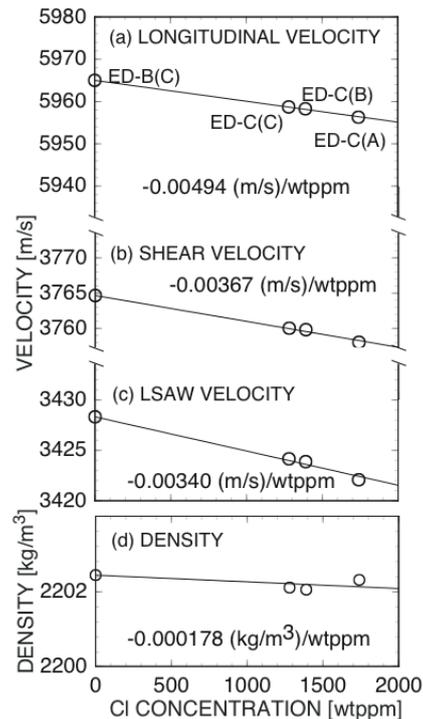


図2 市販 SiO<sub>2</sub> ガラスの音響特性の塩素濃度依存性 ( $T_f = 1079^\circ\text{C}$ )

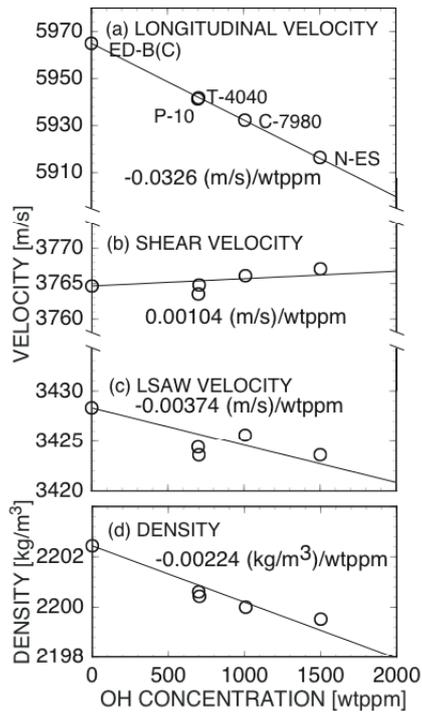


図3 市販SiO<sub>2</sub>ガラスの音響特性のOH濃度依存性 ( $T_f = 1079^\circ\text{C}$ )

$$C(\text{TiO}_2) = -0.0669 \times V_{\text{LSAW}} + 228.3 \quad (1)$$

TiO<sub>2</sub>濃度変化に起因する  $T(\text{zero-CTE})$  と  $V_{\text{LSAW}}$  の関係を求めるために、市販のTiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>超低膨張ガラスから50 mm×35 mm×10 mmの試料を用意した。50 mm×35 mmの面に対して、LSAW速度の測定を行った。また、産業技術総合研究所の光ヘテロダイナミック方式の熱膨張計により、5-35°Cの範囲で50 mmの長さ方向にCTEの測定を行った。 $V_{\text{LSAW}}$ とゼロCTE温度  $T(\text{zero-CTE})$  [°C]の関係は以下のように求められた。

$$T(\text{zero-CTE}) = -2.67 \times V_{\text{LSAW}} + 8827 \quad (2)$$

LSAW速度の測定精度は  $f = 225 \text{ MHz}$ において  $\pm 0.17 \text{ m/s}$  ( $\pm 2\sigma$ ,  $\sigma$ 標準偏差)であり、 $T(\text{zero-CTE})$ に対する分解能は  $\pm 0.4^\circ\text{C}$ に相当する。

次に、仮想温度変化に起因する  $T(\text{zero-CTE})$ と音響特性の関係を探るために、C-7972インゴットを3つ(A, B, C)用意した。均質化前の特性を調べるために、それらの両端から5 mm<sup>2</sup>の基板を1枚ずつ切り出した。インゴットの残りの部分に対して、均質化処理[藤ノ木朗他, 特開平 7-267662]を行い、インゴットHA, HB, HCを得た。イン

ゴットHA, HBに対して、それぞれ900°Cと970°C熱処理を行った。また、インゴットHCに対しては、 $T(\text{zero-CTE})$ が25°C付近となるように、940°Cでその内部から10 mm<sup>2</sup>の基板を切り出した。

はじめに、均質化処理を行っていない基板に対して、LSAW速度分布を測定した。脈理に起因する周期的なLSAW速度分布がみられた。インゴットA, B, Cに対しては、LSAW速度の平均値はそれぞれ3308.51 m/s、3309.15 m/s、3307.60 m/sとなり、最大速度差  $\Delta V_{\text{LSAW}}$ は7.12 m/s、8.54 m/s、3.80 m/sとなった。これらの速度差は、それぞれ30.8 ppb/K、37.0 ppb/K、16.5 ppb/KのCTE分布  $\Delta CTE$ に相当する。

次に、均質化したインゴットHA, HB, HCの長手方向と垂直に切り出した基板に対してLSAW速度の二次元分布を測定した。平均値は3307.23 m/s、3306.65 m/s、3304.51 m/s、 $\Delta V_{\text{LSAW}}$ は0.90 m/s、0.59 m/s、0.59 m/sとなり、 $\Delta CTE$ は3.9 ppb/K、2.6 ppb/K、2.6 ppb/Kとなった。縦波音速は、5747.49 m/s、5755.61 m/s、5748.52 m/s、密度は2198.49 kg/m<sup>3</sup>、2199.09 kg/m<sup>3</sup>、2198.87 kg/m<sup>3</sup>となった。また、光ヘテロダイナミック熱膨張計によりCTE特性を測定した結果、ゼロCTE温度は、それぞれ6.0°C、32.7°C、23.2°Cとなった。熱処理(仮想温度)により、室温近傍でゼロCTE温度を制御可能であることがわかった。また、 $V_{\text{LSAW}}$ 、 $V_1$ 、 $\rho$ の測定精度は、 $\pm 0.17 \text{ m/s}$ 、 $\pm 0.03 \text{ m/s}$ 、 $\pm 0.06 \text{ kg/m}^3$ であり、仮想温度の変化に起因する  $T(\text{zero-CTE})$ の分解能は7.7°C、0.10°C、2.7°Cと求まり、 $V_1$ の分解能が高いことがわかった。 $C(\text{TiO}_2)$ が7.09 wt%、 $C(\text{OH})$ が950 wtppmで一定の場合には、 $T_f$ 変化に起因して  $T(\text{zero-CTE})$ と  $V_1$ は以下のような関係がある。

$$T(\text{zero-CTE}) = 3.29 \times V_1 - 18893 \quad (3)$$

## (2) ゼロCTE条件の検討

EUVLシステムの量産機においては、EUV光源の出力が115-400 Wと非常に高くなるといわれている。このとき、マスクや各段のミラーに要求されるゼロCTE温度は異なると予想され、また、初段のミラーにおいては、高い  $T(\text{zero-CTE})$ を有する素材が要求される。

(1)で求めた結果をもとに、市販のTiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>超低膨張ガラスの製造条件をベースにゼロCTE条件を見積もった。この結果を図4に示す。TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>ガラスは、TiO<sub>2</sub>濃度が0.05-9 wt%のときに、SiO<sub>2</sub>ガラス中のSiとTiが置換される。 $C(\text{TiO}_2)$ が7-9 wt%のときに、

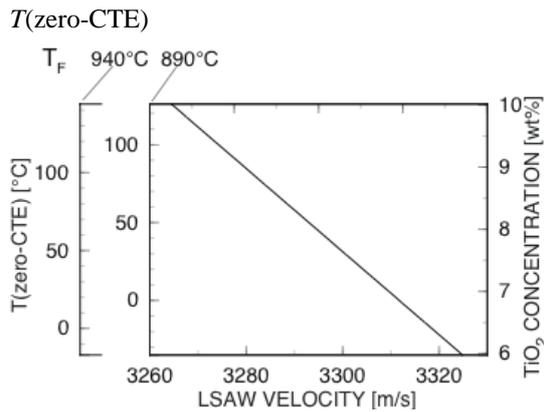


図4 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>ガラスのゼロCTE温度、TiO<sub>2</sub>濃度とLSAW速度の関係

は6-85°Cとなる。市販のガラスの仮想温度は890°C程度であり、ある程度の大きさの均質な素材を得ることが可能な条件として、この温度よりも50°C高い940°Cで熱処理を行った場合、より高いT(zero-CTE) (103°C)の素材を得ることが可能である。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

- ① J. Kushibiki, M. Arakawa, Y. Ohashi, T. Sannomiya, and Y. Maruyama, "Development of an ultrasonic system for super-precise measurement of zero-CTE temperature of EUVL-grade TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> ultra-low-expansion glasses," Proc. SPIE, Vol. 7636, pp. 76362M-1 – 76362M-8 (2010). (査読有)
- ② M. Arakawa, H. Shimamura, and J. Kushibiki, "Evaluation of synthetic silica glasses by the ultrasonic microspectroscopy technology," IEEE Ultrason. Symp. Proc., pp. 1559-1562 (2009). (査読無)
- ③ J. Kushibiki and M. Arakawa, "Precise evaluation of zero-CTE temperature of EUVL-grade TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> ultra-low-expansion glass using the line-focus-beam ultrasonic material characterization system," Proc. SPIE, Vol. 7271, pp. 72713D-1 – 72713D-6 (2010). (査読有)

[学会発表] (計22件)

- ① J. Kushibiki, M. Arakawa, Y. Ohashi, T. Sannomiya, and Y. Maruyama, "Development of an ultrasonic system for

super-precise measurement of zero-CTE temperature of EUVL-grade TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> ultra-low-expansion glasses," SPIE Advanced Lithography, 2010年2月24日, サンノゼ, アメリカ

- ② J. Kushibiki and M. Arakawa, "Precise evaluation of zero-CTE temperature of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> ultra-low-expansion glass using the line-focus-beam ultrasonic material characterization system," IEEE Ultrasonics Symposium, 2009年9月23日, ローマ, イタリア
- ③ M. Arakawa, H. Shimamura, and J. Kushibiki, "Evaluation of synthetic silica glasses by the ultrasonic microspectroscopy technology," IEEE Ultrasonics Symposium, 2009年9月21日, ローマ, イタリア
- ④ J. Kushibiki and M. Arakawa, "Accurate evaluation of CTE characteristics of ultra-low-expansion glasses for optical frequency standards by the LFB-UMC system," European Frequency and Time Forum International Frequency Control Symposium, 2009年4月23日, ブサンソン, フランス
- ⑤ J. Kushibiki and M. Arakawa, "Precise evaluation of zero-CTE temperature of EUVL-grade TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> ultra-low-expansion glass using the line-focus-beam ultrasonic material characterization system," SPIE Advanced Lithography, 2009年2月26日, サンノゼ, アメリカ
- ⑥ J. Kushibiki and M. Arakawa, "A super-precise evaluation method of zero-CTE temperature of EUVL-grade TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> ultra-low-expansion glass using the LFB ultrasonic material characterization system," 2008 International Symposium on Extreme Ultraviolet Lithography, 2008年9月29日, レイクタホ, アメリカ

[その他]

ホームページ等

<http://www.ecei.tohoku.ac.jp/kushi/>

#### 6. 研究組織

##### (1)研究代表者

荒川 元孝 (ARAKAWA MOTOTAKA)

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：00333865

##### (2)研究分担者

なし

##### (3)連携研究者

なし