

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 14 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656086

研究課題名(和文)単結晶光学素子の複屈折現象解析コードの開発

研究課題名(英文)Development of Birefringence Analysis Code for Single Crystal Optical Elements

研究代表者

宮崎 則幸(Miyazaki, Noriyuki)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・名誉教授

研究者番号：10166150

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：フッ化カルシウム単結晶について、ひずみ速度一定条件下で行った高温圧縮試験結果を用いて、定常クリープ構成式の定式化を行った。この構成式を用いてフッ化カルシウム単結晶のアニール工程後の残留応力を非線形有限要素解析により求め、さらにこの応力値から複屈折計算を行い光路差を計算した。光路差分布についての解析値を実験値と比較した結果、両者に良好な一致が見られ、残留応力評価サブシステムを検証することができた。完成した半導体リソグラフィー用光学素子評価システムを用いて半導体リソグラフィーに用いられている、波長193 nmのArFエキシマレーザー光源用のフッ化カルシウム単結晶窓材の複屈折評価を行った。

研究成果の概要(英文)：Steady state creep constitutive equation was formulated using the experimental data on compressive tests under constant strain rates at elevated temperatures. Residual stress in a calcium fluoride single crystal ingot after ingot annealing was calculated by the nonlinear finite element analysis using the steady state creep constitutive equation. In the birefringence analysis, optical path difference was obtained from the residual stress. The distributions of the optical path difference obtained from the analysis were compared with those of experimental measurements. It is found that analysis results agree well with experimental measurements. Thus the subsystem for residual stress estimation was verified. The birefringence was estimated for a calcium fluoride single crystal chamber window of an ArF excimer laser light source with a wave a length of 193nm used in a semiconductor lithography system.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学 機械材料・材料力学

キーワード：複屈折 残留応力 クリープ変形 有限要素法

1. 研究開始当初の背景

CaF₂ といったフッ化物単結晶は真空紫外光まで高い透過率を有し、真空紫外光に対して高い耐久性を持つことから、半導体リソグラフィ装置の光学素子として、その利用が期待されている。CaF₂ では、直径が 10 インチの大口径の単結晶育成ができるようになっており、レーザー窓材のほかステッパー用のレンズ硝材としての利用も考えられつつある。しかし、フッ化物単結晶をこのように使用する場合の技術的課題は、残留応力による複屈折現象の低減である。残留応力の低減のために、育成後のインゴットのアニール工程が必要不可欠である。しかし、このプロセスには現状では長時間を要する。したがって、効率の良いアニール工程の探索のために、アニール工程における残留応力、およびその結果として生じる複屈折の定量評価（光路差評価）が重要になる。そこで、研究代表者らの研究グループでは、CaF₂ について、アニール工程で生じる残留応力起因複屈折現象を評価する解析コードを開発した。これらの研究においては、アニール工程のみを取り上げている点、および応力フリー温度を仮定し、熱弾性応力解析により残留応力を求めている点が不十分である。実際に用いられる光学素子としての複屈折特性を評価するには、アニール工程だけでなく、その前工程の単結晶育成工程、インゴット切出し工程、および後工程である素子切出し工程も含む全工程の残留応力評価とそれに対応する複屈折の定量評価（光路差評価）が必要である。また、研究代表者らのその後の CaF₂ についての研究により、種々のアニール条件に対して統一した応力フリー温度を選ぶことができず、応力フリー温度を仮定した評価は不適切であり、CaF₂ 単結晶のクリープ構成式を用いた評価が必要であることが判明した。本研究は研究代表者のこのような既往の研究を踏まえて、それを発展させる形で企画されたものである。

2. 研究の目的

CaF₂ といったフッ化物単結晶は、次世代半導体リソグラフィ用の光学素子としての利用が期待されている。このような使用を考えた時の技術的課題は、残留応力による複屈折現象の低減である。本研究では上記フッ化物単結晶を対象として、単結晶育成から素子形成までの全プロセスにおける複屈折現象を定量的に評価するための解析システム（これを半導体リソグラフィ用光学素子評価システムと呼ぶ）を構築することを研究目的とする。そのために、複屈折評価サブシステムと単結晶育成工程、インゴット切出し工程、インゴットアニール工程および素子切出し工程それぞれにおける残留応力評価サブシステムを開発して、これらを組み合わせることにより全工程を包含する半導体リソグラフィ用光学素子評価システムを構成し、実験により開発したシステムを検証する。

3. 研究の方法

- (1) 本科学研究費補助金受け入れ以前に実施したひずみ速度一定条件下で行った高温圧縮試験結果を用いて、定常クリープ構成式の定式化を行う。
- (2) 半導体リソグラフィ用光学素子評価システムを構成する各サブシステムの開発：半導体リソグラフィ用光学素子評価システムは複屈折評価サブシステム、単結晶育成工程における残留応力評価サブシステム、インゴット切出し工程における残留応力評価サブシステム、インゴットアニール工程における残留応力評価サブシステム、素子切出し工程における残留応力評価サブシステムから構成される。これらのうち、研究代表者の既往の研究により、複屈折評価サブシステムは開発済みである。したがって、その他のサブシステムを開発する。
- (3) 各サブシステムを直列に連結して、必要な情報のやり取りをするためのインターフェースを整備することによって、半導体リソグラフィ用光学素子評価システムを完成させる。
- (4) 開発した半導体リソグラフィ用光学素子評価システムを検証するために、フッ化物単結晶製造メーカと共同研究を実施して、インゴットおよび素子の光路差分布の解析値と実験結果を比較する。
- (5) フッ化物単結晶製造メーカと共同研究を実施して、本評価システムを用いて、各工程のプロセス温度、プロセス時間の最適条件を求める解析を実施する。

4. 研究成果

- (1) 本科学研究費補助金受け入れ以前に実施したひずみ速度一定条件下で行ったCaF₂単結晶の高温圧縮試験結果を試験温度が1250°Cの場合について図1に示す。

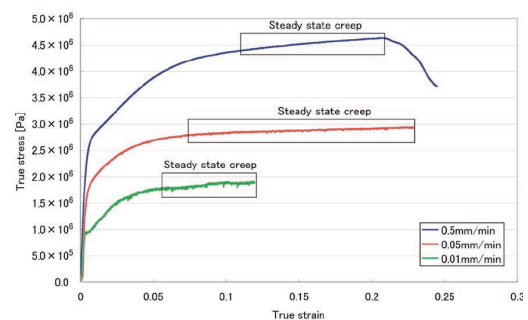


図1 CaF₂単結晶の1250°Cでの応力-ひずみ曲線

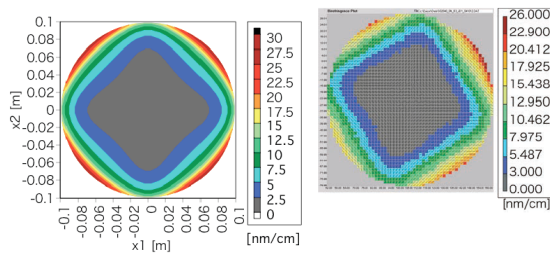
この図より、各一定速度条件下で応力がほぼ一定となる領域が存在することがわかる。この領域は一定応力下でひずみ速度がほぼ一定となる定常クリープ領域である。温度条件が1150°C、1350°Cの場合にも同様に、定常クリープ領域を確認することができた。この

領域におけるひずみ速度と応力の関係から、下記のようなCaF₂単結晶のクリープ構成式を得た。

$$\frac{d\epsilon^c}{dt} = 1.203 \times 10^{-10} \sigma^{3.794} \exp\left(-\frac{8.652 \times 10^{-19}}{kT}\right)$$

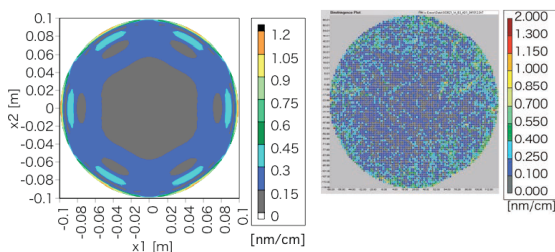
ここで、 ϵ^c はクリープひずみ、 t は時間、 σ は応力、 T は温度、 k はボルツマン定数である。 σ と T の単位はそれぞれ、PaとKである。

(2)残留応力評価サブシステムを検証するために直径200mm、厚さ40mmの円板状の単結晶インゴットのアニール工程終了後の単結晶体の残留応力を解析により求め、さらにこの応力値から複屈折計算を行い、光路差を求めた。また、実際のアニール工程終了後のCaF₂単結晶体について複屈折測定装置を用いて光路差を測定した。光路差について解析と実験を比較することにより、残留応力評価サブシステムの検証を行った。解析は(1)で求めたクリープ構成式を用いた非線形有限要素応力解析により、アニール工程終了後の残留応力を求めた。解析は<001>方向育成単結晶と<111>単結晶について行った。これらの場合について、解析により求めた光路差と実験による測定結果の比較を図2、図3に示す。



(a) 解析結果 (b) 実験結果

図2 光路差分布の解析結果と実験結果の比較：<001>育成単結晶の場合

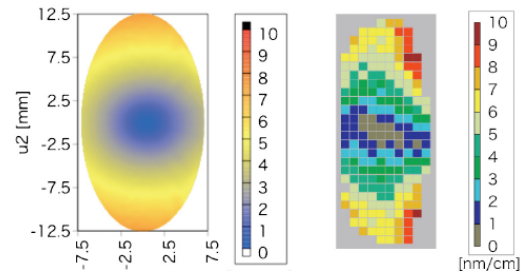


(a) 解析結果 (b) 実験結果

図3 光路差分布の解析結果と実験結果の比較：<111>育成単結晶の場合

上図より、解析結果と実験結果は良好に一致しており、残留応力評価サブシステムを検証することができた。

(3)先端半導体リソグラフィテクノロジーに用いられている、波長193 nmのArFエキシマレーザー光源のチャンバウインドウ材として使用される<111>育成CaF₂単結晶の複屈折をシミュレーションするシステムを開発した。まず、真空紫外領域の波長に対して発生するCaF₂単結晶の真性複屈折を解析に組み込むために、その定式化・定量化を行った。続いて、真性複屈折の発生しない波長633nm領域における光路差を解析した。この解析結果と複屈折測定装置による実験結果との比較を図4に示す。



(a) 解析結果 (b) 実験結果

図4 633nmの光の対する光路差分布

この図より、解析結果は実験結果と良好に一致しており、このことからCaF₂単結晶窓材の使用環境下における応力状態および応力複屈折現象を正しく評価できていることが確認できた。

その後、波長193nm領域において、応力複屈折と真性複屈折を考慮した複屈折解析を行った。これにより、<111>育成単結晶では真性複屈折の有無による変化が大きいことがわかった。さらに、直線偏光度を用いることで、チャンバウインドウの光学性能の評価も行い、回転角60°で入射させた場合が最も効果的であることがわかった。開発した手法を用いて、結晶方位を変化させた解析や、反射率も考慮して入射角を変化させた解析などを行うことで、今後はレーザー装置の設計における最適条件の探索をより効率的に行うことが可能になると考える。

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1件)

①北村優太、宮崎則幸、永倉直人、橋本健宏、正田 勲、フッ化カルシウム単結晶の真性複屈折を考慮した複屈折シミュレーション、日本シミュレーション学会論文誌、査読有り、第4巻、第3号、2013、71-80。

[学会発表] (計3件)

① N. MIYAZAKI, Computational Solid Mechanics Studies on Material Strengths of Single Crystals for Electronic/Optical Use,

APCOM & ISCM 2013 (Invited Lecture),
December 11-13, 2013, Singapore.

② Y. KITAMURA, N. MIYAZAKI, N. NAGAKURA, Y. HASHIMOTO and I. MASADA, Birefringence Simulations of Calcium Fluoride Single Crystal Window with Consideration of Intrinsic Birefringence, 4th International Conference on Computational Methods, (ICCM 2012), November 25-28, 2012, Gold Coast, Australia.

③ 北村優太, 宮崎則幸, 永倉直人, 縄田輝彦、フッ化カルシウム単結晶の真性複屈折を考慮した光学特性解析、日本機械学会第25回計算力学講演会、2012年10月9日～2012年10月11日、神戸市。

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

なし。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮崎則幸 (MIYAZAKI, Noriyuki)
京都大学・大学院工学研究科・名誉教授
研究者番号：10166150