

紫外用光学素子としてのF ドープ・コアフリーYAG 単結晶を開発

平成20年7月28日
独立行政法人物質・材料研究機構

概 要

1. 独立行政法人物質・材料研究機構（理事長：岸 輝雄）光材料センター 光周波数変換グループの島村 清史グループリーダー、ガルシア ビジョラ主任研究員らは、第一電通株式会社（代表取締役社長：城井 正純）新規材料研究部の桑野泰彦グループリーダーと共同で真空紫外領域で高屈折率を有する光学素子としてのフッ素ドープ¹⁾・コア²⁾フリー $Y_3Al_5O_{12}$ 単結晶を開発した。
2. 今回開発した単結晶は、結晶成長条件の適正化によりコアをなくし、更にフッ素 (F) をドープしたイットリウム・アルミニウム・ガーネット ($Y_3Al_5O_{12}$: YAG) である。コアをなくしたことで、屈折率分布が均質なレンズなどの光学素子の製作が可能となり、F のドーピングにより透過率の向上も可能となった。更にはこの結晶は 193nm で 2.1 という大きな屈折率を示した。
3. 紫外・真空紫外領域 (UV/VUV) において、レンズを中心とする光学素子の材料の選択肢は少ない。特に立方晶³⁾系の材料に限定した場合、その数は更に限られるため、産業応用の次世代露光装置⁴⁾等の半導体関連機器、また顕微鏡やカメラなどの光学関連機器においては、UV/VUV で利用可能な新しい光学材料が必要とされてきている。
今回開発した F ドープ・コアフリーYAG の示す特徴は、この材料が UV/VUV における新しい立方晶系の光学材料であり、UV/VUV における材料選択に幅を持たせることが期待される。
4. 本研究成果は 2009 年 3 月開催の応用物理学会春季学術講演会や日本セラミックス協会 春の年会をはじめ、各種の国際会議等で発表を予定している。

研究の背景

紫外・真空紫外領域 (UV/VUV) における、レンズを中心とする光学素子の材料の選択肢は少ない。光学的等方体である立方晶系の材料に限定した場合、その数は更に限られてくる。特に産業応用の次世代露光装置等の半導体関連機器、また顕微鏡、カメラなどの光学関連機器ではこのような光学材料を必要としており、各種の材料が検討されてきた。

このような材料には、透明性が高く、屈折率のバリエーションを選べるなどの特徴が要求される。更に屈折率の均一分布が必要であり、コストも安い方が良いとされる。透明性が高いという点においてフッ化物⁵⁾系材料は有利であるが、立方晶系に属し、かつ比較的容易に単結晶が得られる材料となると、その数は極めて少ないものとなる。更にフッ化物単結晶は一般に屈折率が小さい。それに対し酸化物系材料は、立方晶系に属し、比較的容易に単結晶が得られ、かつ屈折率が大きいと期待される材料という意味では選択肢が広がる。しかしながら、透明性 (特にUV/VUV) となるとその数が限られてくる。最近ではスピネル系材料、ガーネット系材料などが話題となっている。特にガーネット系材料は大型の単結晶が得られる可能性が高いことから、様々な検討がなされている。中でも波長 193nmにおいて、検討の対象となるガーネット系材料の中で最も大きな屈折率 2.1435 を持つとされる $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LuAG) に関して多くの議論がなされているが、透過率の向上や屈折率の均一分布など、いくつか課題も指摘されてきていた。

研究成果の内容

今回開発したのはFドープ・コアフリー $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) 単結晶である。ガーネット系材料の中で透過率がLuAGよりも良くないとされてきたYAG単結晶を改めて見直すことから出発した。LuAGとYAGはどちらも同じガーネット型構造を有する。

レンズ材料としての利用のためには屈折率の均一性が必要であるため、コアフリー化を行った。これは結晶成長条件の適正化により達成した。

次の検討項目は透過率の向上であった。LuAGのように原料や坩堝材、保温材など、結晶育成にかかる部材の高純度化による育成結晶の高純度化、それによる透過率の向上は必ず必要である。それでも酸化物系ガーネットの吸収端が 193nm に近いことから、193nm での透過率向上には何か別の方策が必要であると考えた。そこで今回、酸化物ガーネット結晶である YAG に F をドープしてみたところ、透過率の向上が得られた。高純度化以外の手法で透過率が向上できたことは、高屈折率レンズ材料の開発、中でも酸化物ガーネット結晶を対象とする開発研究にとっては大きなインパクトとなる。

一般に LuAG の屈折率はガーネットの中でも極めて大きいと報告されてきているため、YAG の屈折率も詳細に測定を行った。その結果、193nm における LuAG の屈折率が 2.1435 と報告されているが、今回測定を行った結果、YAG のそれは LuAG と同程度、あるいはわずかに上回る 2.1452 と得られた。

波及効果と今後の展開

今回の F ドープ・コアフリー YAG の開発は、LuAG よりも特性が劣るとされた YAG を見直すことから出発し、結果として LuAG を上回る可能性を秘めた材料の提案をしたものと位置づけられる。この材料の特徴は、透過率が上昇し、屈折率が均一分布したレンズの製作が

可能であるだけでなく、屈折率も 2.1 以上と大きな値を持つ点にある。のみならず、YAG を構成する Y は LuAG を構成する Lu よりも大幅に安価であることも大きな特徴といえるであろう。

今後は結晶成長にかかる各種部材の高純度化による育成結晶の高純度化、F ドーピング量の最適化などによる更なる透過率の向上を目指すとともに、大口径化も進めていく。

こうした F ドープ・コアフリー YAG の特徴は、産業応用の次世代露光装置等の半導体関連機器、また顕微鏡やカメラなどの光学関連機器など、解像度の向上が必要とされ、UV/VUV での光の利用が必須となる分野においては大きなメリットとなる。更に今後、透過率上昇のために F をドープした LuAG を開発することにより、特性、値段、応用など、各種の観点からの材料の選択肢を広げることが可能となるであろう。

今回 YAG の透過率を上昇させた F のドーピングは、LuAG を含め、他の材料系への展開も十分にあり得る。今後、酸化物系の単結晶材料で透過率の上昇が必要な場合の、新しい技術の一つになると期待される。

問い合わせ先：

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1
独立行政法人物質・材料研究機構
広報室 TEL:029-859-2026

研究内容に関すること：

独立行政法人物質・材料研究機構
光材料センター
光周波数変換グループ
島村 清史
TEL : 029-860-4318
FAX : 029-851-6159

E-mail : SHIMAMURA.Kiyoshi@nims.go.jp

【用語解説】

1) ドープ

ドープ (dope) とは単結晶中に不純物を添加することであり、結晶の物性を変化させるために用いられることが多い。例えばサファイア (Al_2O_3) 単結晶はレーザー光を発振しないが、これにTiをドープすることで波長可変レーザーにすることができる。またSi単結晶にPやBなどの元素をドープするとn型やp型の半導体とすることができる。このほかバンドギャップや格子定数など、材料の組み合わせにより様々な物性を変化させることができる。

2) コア

ガーネット型結晶とは化学式で $\text{A}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ (A, Bは陽イオン) で代表される結晶構造をもつ単結晶のこと。天然宝石のガーネットに由来し、それと同様の構造を持つものがガーネット型結晶と呼ばれる。ガーネット型単結晶を引き上げ法 (Czochralski法) で育成する場合、結晶の中心部に屈折率の異なる部分がよく現れる。これは一般にコアと呼ばれるものであり、今回開発したコアフリーとは「コアがない」という意味である。

3) 立方晶

単結晶は原子が規則性を持って配列していることを特徴とするが、その原子配列の規則性、あるいは原子の配置構造のことを結晶構造という。結晶構造の分類の仕方の一つが結晶格子であり、3つの結晶軸、それらの形成する角度で表現され、これは7つの晶系として分類される。その結晶系の中で最も対称性の高いものが立方晶であり、3つの結晶軸はいずれも長さが等しく、それらのなす角度はいずれも 90° である。そのため等軸晶系とも呼ばれ、光学的に等方性である。ダイヤモンドや蛍石、多くのガーネットなどがこれに属する。

4) 露光装置

半導体のデバイスなどを作製する回路パターンなどをレーザー光を用いて現像する装置である。フォトリソグラフィ、ステッパーなどとも呼ばれる。

5) フッ化物

イオン結合性の強い単結晶は+ (プラス) の価数を有する陽イオンと- (マイナス) の価数を有する陰イオンから構成される。ここで陰イオンが酸素Oで構成される結晶を酸化物と呼び、フッ素Fで構成される結晶をフッ化物という。代表的なフッ化物単結晶には蛍石と呼ばれる CaF_2 や、 MgF_2 、 LiYF_4 などがある。



図1 フッ素 (F) ドープ・コアフリーYAG 単結晶。

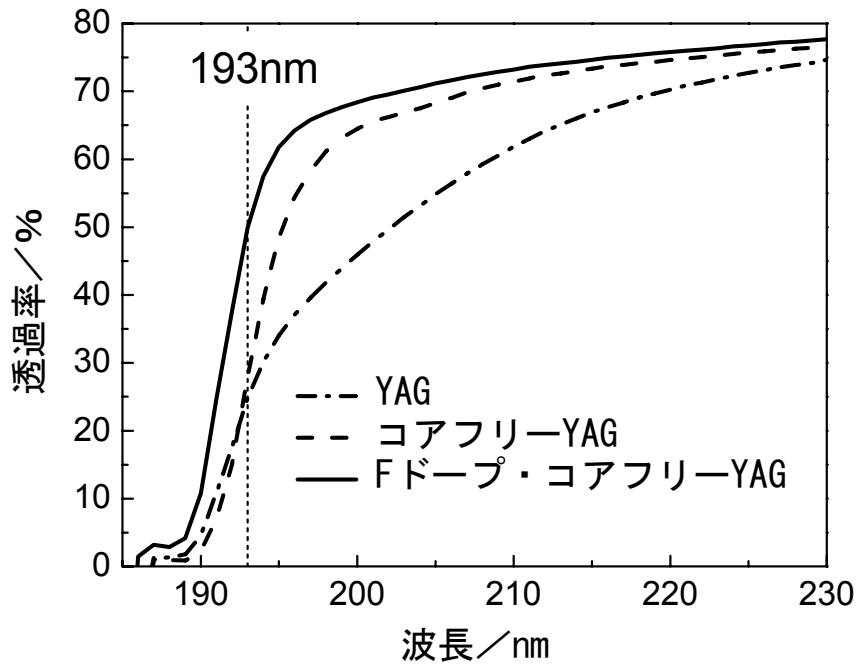


図2 各種 YAG 単結晶の透過率の比較。サンプル厚さ 1mm。

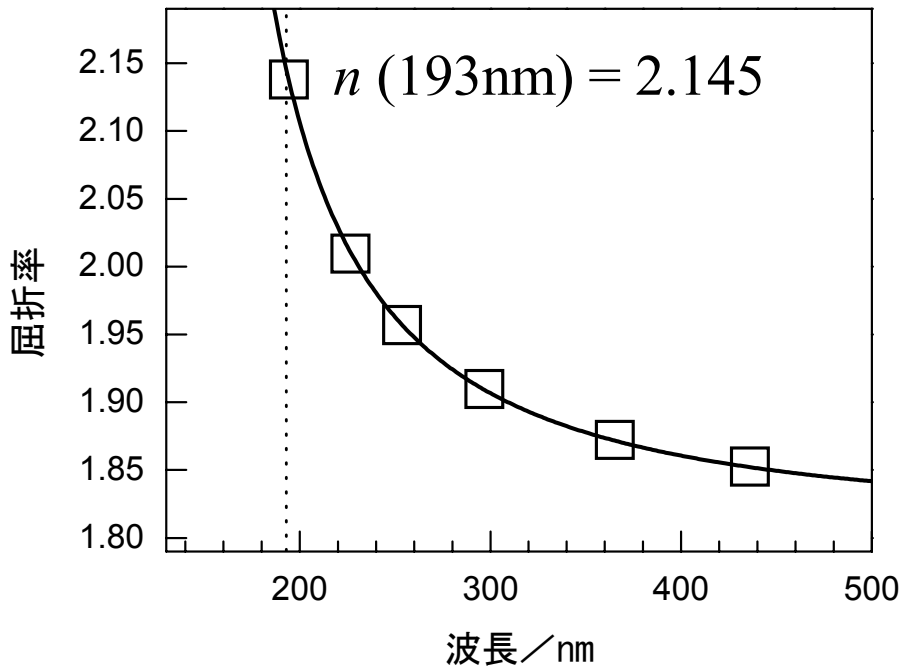


図3 コアフリーYAG 単結晶の屈折率の波長分散。193nm で大きな屈折率を示す。