波長 13 nm 帯域の超高出力高次高調波を用いた ナノメートルスケールレーザプロセッシング

広島大学　大学院先進理工系科学研究科
教授　難波　慎一
（2023 年度 一般研究開発助成 AF-2023203-B2）

キーワード：高次高調波，レーザプロセッシング，ナノ材料加工

１．研究の目的と背景

レーザプロセッシングの加工精度は主にレーザー波長による回折限界で決まる．マイクルメートル以下の超微細加工実現には，極端紫外線や軟 X 線域と言った短波長光源が不可欠である．さらに，加工効率や集光性能の観点から光源は空間コヒーレントであることも重要である．

我々は超短パルスレーザーと希ガスとの相互作用で発生するフルコヒーレント高次高調波（59 次，波長 13.5 nm 付近）の高出力化を進めてきた．この波長域で Mo/Si 多層膜鏡は高い反射率を有するため，複雑な集光光学系を構築による材料プロセッシングができるからである．

これまで開発を進めてきた高次高調波出力(3 nJ)を 10 nJ 以上に高めることができれば，フォトレジストや金属材料超微細プロセシングの応用に十分供することができるが，従来の高調波発生技術では達成することができない．自由電子レーザーも選択肢のひとつであるが，ビームタイム取得の困難さ・利用時間制約の問題があり，実際にレーザープロセッシングを行うには装置の小型化，利便性，その場観測といった高い汎用性が求められる．したがって，超微細レーザープロセッシングに供する小型・高出力コヒーレント極端紫外線や軟 X 線光源が切望されている．

本研究では共同研究者であるウィーン工科大学 Seres 博士が発見した X 線パラメトリック増幅法 [1-7] により高調波を従来の 10 倍以上に高出力化する．さらに，超短パルスレーザーと希ガスの相互作用長を長くし，且つ，高調波の非線形伝搬特性を考慮することで高調波を超高出力化する画期的な技術を開発する．目標とする 13 nn 帯域における高調波出力は 10 nJ 以上であり，実現すれば世界最高出力となる．次に，発生した高次高調波（波長 13.5 nm）を Mo/Si 楕円面鏡を用いて量研機構高崎研で新たに開発した高感度フォトレジストにナノメートル集光し，極端紫外光を用いたレーザプロセッシングによる超微細加工を実現する．

２．実験方法

2.1　高出力高次高調波発生

超短パルス高強度レーザーと希ガス相互作用のためのビームラインを新たに構築した．実施場所は量子技術研究開発機構関西光科学研究所である．代表者である難波はすでに当研究所で 20 年以上の高調波発生の共同研究実績を有している．

図 1 に構築したビームラインを示す．用いた超短パルスレーザーは，中心波長 800 nm の TiS レーザー（パルス幅: 33 fs, 10 Hz, エネルギー: < 100 mJ）である．20 mm 径のビームを 4 m 平凸レンズで集光した際のスポット径(FWHM)とレーリー長はそれぞれ~220 μm, 40 mm であり，集光強度は $< 10^{15}$ W/cm^2 とした．

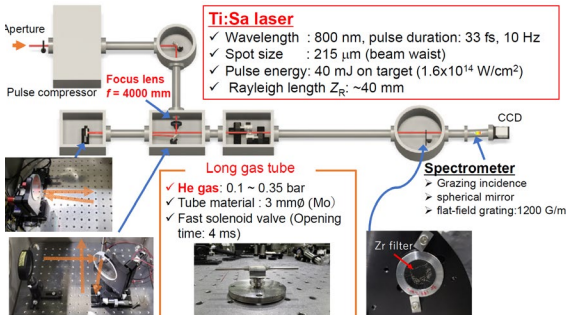


図 1．高次高調波発生のためのビームライン．

フェムト秒レーザーと希ガス(He)との相互作用領域を長くすることで高調波出力を増大させるため，高速電磁バルブ式ロングガスチューブ（Mo 製）を採用し，ヘリウムガスを 5 ms 間チューブ内に導入した．チューブ長さは 20, 40, 80 mm のものを用意した．ノズル背圧はとしてヘリウム 0.2 ~0.5 bar の条件で最適値を探した．また，ビーム径は 16~21 mm の範囲で調べた．その結果，チューブ長さ 80 mm，ガス圧 0.25 bar，レーザービーム径 20 mm が最も高調波出力が高かったため，この条件下で高調波集光実験を行った．図 2 に典型的なスポットサイズ（ガウシアン）と 80 mm ロングガスチューブの写真を示す．なお，10 Hz でガスを導入すると残留ヘリウムガスによる高調波の吸収が無視できなくなる．そのため，ガスジェットチャンバは大容量ターボ分子ポンプで排気し，背圧を 1 Pa 程度に維持した．

高調波のスペクトルは球面鏡を前置鏡とする斜入射分光器(flatfield grating, 1200 grooves/mm)にて計測した．波長校正は Si 吸収端の位置と各次数の波長間隔を調べることで行った．また，13.5 nm 付近に高い反射率を有する Mo/Si 多層膜平面ミラーで高調波を 45 度方向に蹴り出し，高調波ビームサイズを X 線 CCD カメラで計測した．なお，レ

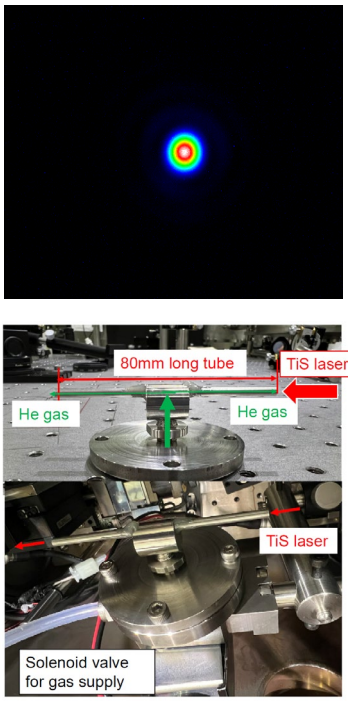


図 2．集光レーザースポットサイズ(~220 μm)（上図）と 80-mm 相互作用ガスチューブ･高速電磁バルブ（下図）の写真.

ーザー基本波は Zr フィルタにてブロックし，波長 13 nm 付近の光のみが透過できるようにした． Zr フィルタの透過率を含む分光システムの絶対感度較正は KEK PF の軟 X 線ビームラインにて行った．Mo/Si 多層膜ミラーの反射率（S 偏光）は図 3 に示す通りであり，この帯域に数本の高調波が存在することになる．

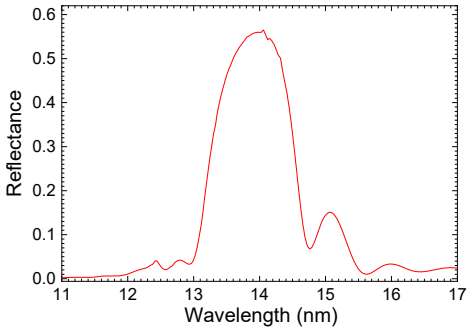
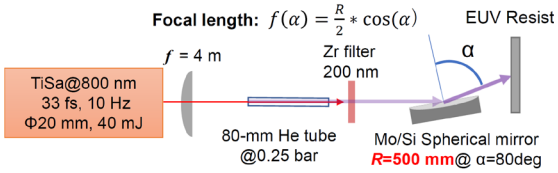


図 3．Mo/Si 多層膜ミラーの反射率.

2.2 波長 13 nm 高調波のナノ集光方法

最初に，フォトレジスト上に 13 nm 帯域高調波（図 3 に示したようにミラーは 13.5 nm 以外の高調波も反射するためここでは帯域と呼ぶことにする）を Mo/Si 凹面鏡 (R=500 mm)で線集光させて線幅を計測する．ここで，反射型球面鏡を斜め入射で使うため（今回の実験では 80 度入射），縦横方向の焦点位置は非点収差の影響で異なる．その結果, 線集光パターンがフォトレジスト上に形成される．これを利用して，EUV 光の集光線幅を評価する．その際の実験配置図を図 4 上図に示す．なお，Mo/Si ミラーは S 偏光しか反射率を有しないため, 紙面平面上のミラー垂直方向からの角度を a とする．この際の焦点距離 f(a)の式も図中に記した.

次に, 多層膜凹面鏡による線集光から多層膜楕円面鏡（トロイダルミラー）に置き換えた点集光を試みる．上記と同様にフォトレジストによる集光スポット形状を評価する．さらに，LiF 結晶に高調波を照射，その後，蛍光顕微鏡で照射部を観測して集光サイズを評価する（図 4 下図）.



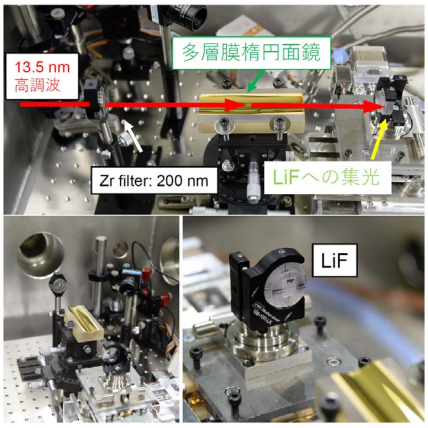


図 4．フォトレジスト（上），LiF 結晶（下）への 13.5 nm 帯域高次高調波集光光学系とビーム形状観測系.

3．実験結果

3.1 高次高調波スペクトルとビーム形状評価

図 5 に位相整合条件を最も満たした際の高調波スペクトル，及び，波長 13.5 nm（59 次付近高調波）のビームパターンを示す．この際の実験条件はレーザーエネルギー 40 mJ，レーザー集光強度 4×10^{14} W/cm^2，ヘリウムガス圧 0.25 bar である．ガスノズル中心とレーザー焦点位置はほぼ同じであるが，レーリー長が長いため±2 mm 程度の範囲内で同じような EUV スペクトル，高調波ビーム形状が得られた．発生する高調波次数の最長波長は Zr フィルタの透過率で決まり，17 nm 程度である．一方，短波長側で観測される最高次数は 93 次(144 eV)で，この値は十分な位相整合条件を満たしている場合の限界値に近い.

高調波ビームの発散角はガスチューブから分光器 CCD までの距離が 7.1 m であること，CCD 面上でのスペクトルの空間拡がり角が 11 mm であることから評価した（球面鏡を用いているので発散角を評価できる点に注意）．その結果，発散角は FWHM で約 1.4 mrad と評価できた．

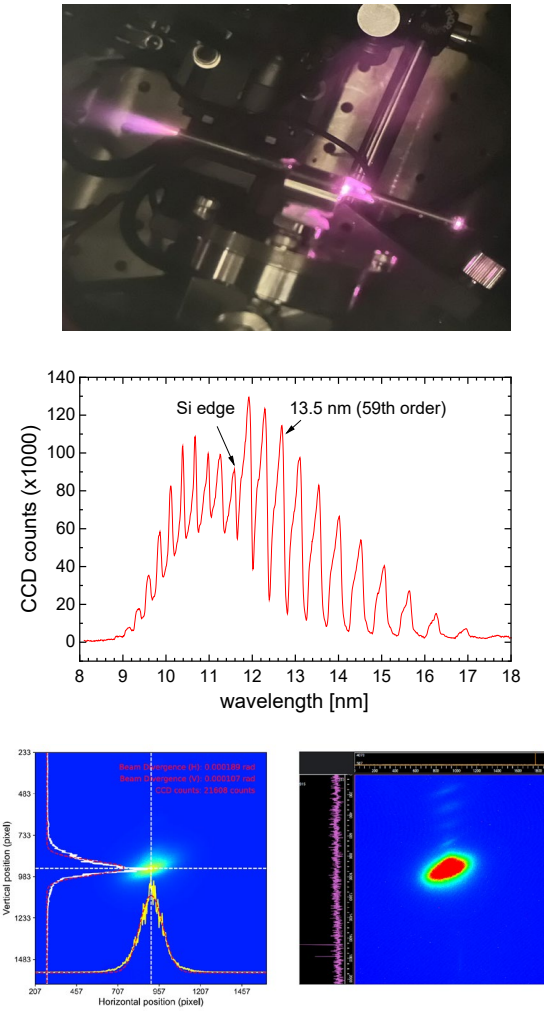


図 5．超短パルスレーザーとヘリウムガス相互作用により発生するプラズマ(上段)．分光器で観測される典型的な高調波スペクトル（中図）と 13.5 nm 帯域高調波のビームパターン（下図）

一方，図 5 下図に示したように，高調波を 45 度反射させてビーム形状を直接計測した結果から，ビーム発散角は 1.1 mrad (FWHM)と評価できた．

露光に寄与する高調波のエネルギーは感度較正が施された光学系を用いて評価した．その結果，図 6 の赤曲線で示したスペクトルの積算エネルギーは約 2.6 nJ/pulse であった．この値は目標とする 10 nJ/pulse には届かなかったが，TiSa の基本波の波長を微調することで，Mo/Si ミラー反射率にマッチした高調波を発生できるため，エネルギーの改善は可能である．なお，現在のレーザーシステムでは基本波波長を変更できないため，高調波高出力化実験はできなかった．位相整合条件は満たしているため，本システムではこの高調波出力が最大であると判断した．

高調波の集光には，Mo/Si 多層膜鏡と Zr フィルタを用いるため，実効的に集光に寄与するのはミラーの反射率とフィルタの透過率により波長選別されることになる．

図 6 に実効的にフォトレジスト等に照射される高調波スペクトル例を示す．緑曲線がヘリウムガスで発生する高次高調波を斜入射分光器で計測したものであるが，ミラー・フィルタ通過後には赤曲線で示したように，13.5 nm 付近の数本の次数の高調波のみとなることが分かる．このスペクトルを次に示す高次高調波集光のために用いた．

3.2　高調波のナノ集光実

3.2.1　Mo/Si 球面鏡を用いた高調波集光結果

Mo/Si 多層膜鏡(曲率 500 mm，入射角 80 度)で Si 基板上の 50 nm 厚フォトレジストに，13.5 nm 帯域高調波を集光した際の線集光イメージを図 7 に示す．フォトレジストの位置を+1.2 mm から-2.0 mm まで 0.4 mm ごとに変えて，集光パターンがどのように変化するのかを調べた．積算ショット数は 200 s で，約 260 μm 間隔開けてそれぞれのパターンを記録した．その結果，-0.4 mm の位置で最も集光幅が狭いパターンを得ることができた．拡大図を図 8 に示す．集光幅 1.8 μm (1/e 幅)，長さ 2.5 mm であり，高調波のエネルギー2.6 nJ であることを考慮すると，レジスト上への照射強度は ~9.26 μJ/cm^2 と評価することができた．高調波のパルス幅は文献[1]ですでに調べており，約 250 as である．フォトレジストをピエゾ駆動ステージに載せれば 100 nm 精度での集光パターンのスキャンが可能であるため，今後ステージ系を用意して最適な集光位置を調べる予定である．

3.2.2　トロイダルミラーを用いた高調波集光結果

図 4 下図に示したトロイダルミラーを用いた高調波点集光実験を試みた．まずはフォトレジスト上への直接露光を行った．その結果を図 9 に示す．露光時間は 1 s である

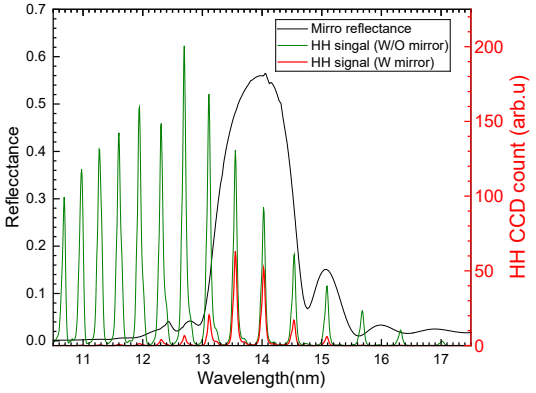


図 6．実効的に反射される高調波スペクトル例．

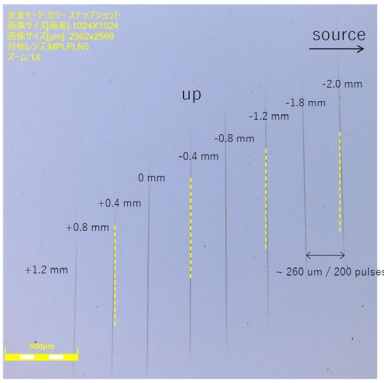


図 7. 13.5 nm 帯域高調波の線集光パターン.

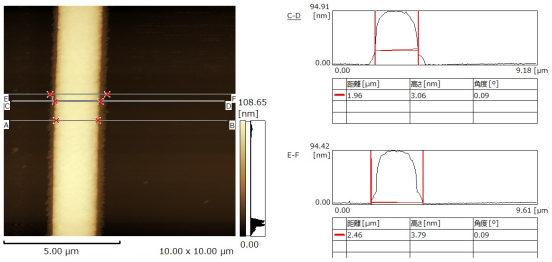


図 8. フォトレジスト位置-0.4 mm でのパターン拡大図. 1/e 幅で 1.8 mm の集光パターンが得られた.

ため, 10 ショットの露光となる. 駆動レーザーのポインティング安定性は極めて高いため, 高調波の空間的な拡がりがないことが分かる. 精密なパターン解析はまだ終わっていないが, 1/e 幅で 1 µm を切る数値であることは確実である. 目標としたのは 100 nm の線幅であったため, あと一桁集光性能を改善させる必要がある. これを達成するには, 超高精度加工された特注トロイダルミラーとピエゾ駆動ステージ系採用, あるいは, K-B ミラーの採用で実現できると考えている.

一方, LiF 結晶に高調波を集光した実験結果を以下に紹介する. まずは, 13.5 nm 帯域高調波の照射により LiF 結晶表面にカラーセンターが形成される. カラーセンターからの発光を蛍光顕微鏡で観察する. 図 10 は下段がテストパターンであり 2 µm/div.であり, これを参考にして集光サイズを評価した. 上段の逆三角形が集光パターンである. 点集光になっていないのは収差の影響であり, 本来は▽の先端のみに集光されるのが理想的な無収差集光パターンである（図中の点線円内）.

露光時間を 3 s から 5 min.まで変えた際の高調波集光ビームパターンを図 11 に示す. 最長露光の 5 min.から分かるように, 収差の影響が極めて大きく△先端部以外にも高調波が拡がって集光されているのが分かる. 先のフォトレジスト露光ではかなりの光子数が照射されないと周囲の

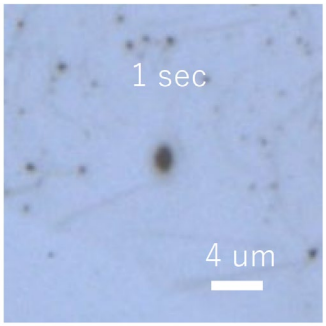


図 9. トロイダルミラーを用いた高調波集光実験（フォトレジストへの 1 秒露光）.

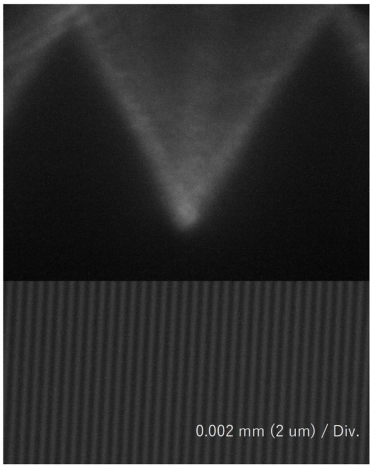


図 10. LiF 結晶へさまざまな露光時間で高調波を集光した際のビームパターンの蛍光顕微鏡像.

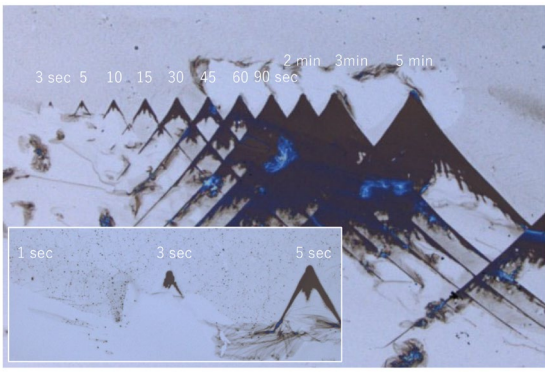


図 11. LiF 結晶へさまざまな露光時間で高調波を集光した際のビームパターンの蛍光顕微鏡像.

様子が分からなかったが, LiF 結晶を用いた場合は遙かに感度が良くなるため, 収差の影響がはっきりと観測されたと考えられる. したがって, 上述したように 100 nm 集光には精度の高いトロイダルミラーの製作が不可欠である.

４．まとめ

本研究では超短パルスレーザーとヘリウムガス相互作用により発生する波長 13.5 nm 帯域の高次高調波の高出力化，及び，ナノ集光による材料加工分野への指針を与えることを目的として実験を行った．掲げた数値目標は 13.5 nm 帯域の高次高調波エネルギー10 nJ/pulse，集光スポットサイズ 100 nm とした．

実験の結果，達成した高調波出力は 2.6 nJ/pulse，集光サイズは 1 μm 以下という数値であった．目標とする数値には至らなかったが，その原因と対処法について有意義な情報が得られた．今後，この経験と知識を活かして数年以内に目標を達成させたいと考えている．

謝　辞

本研究は量子技術研究開発機構関西光科学研究所との共同研究の一環として行われた．同研究所の Dinh Thanhhung 博士，石野雅彦主席研究員，長谷川登主席研究員，錦野将元主席研究員には高調波実験の機会を与えて頂き，レーザーの運転から X 線計測器やフォトレジスト，集光実験で多大な協力を頂きました．また，広島大学大学院生の竹廣侑由君，高樹森君，及び，宇都宮大学東口武史先生と研究室学生には実験実施・解析に多大な協力を頂いた．

なお，本実験は国際共同研究でもあり，ウィーン工科大 Josef Seres 博士には X 線パラメトリック増幅による高調波発生と高出力化への様々なアイデアを頂いた．カタルーニャ工科大学の Carles Serrat 教授には高調波に関するシミュレーションによるサポートで支援して頂いた．関係諸氏には心より感謝申し上げる．

参考文献

1） “Nonlinear propagation effect in x-ray parametric amplification during high harmonic generation”, J. Seres, E. Seres, C. Serrat, T. H. Dinh, N. Hasegawa, M. Ishino, M. Nishikino, K. Nakano, and S. Namba, J. Opt. Soc. America B **34**, 1263-1271 (2023).

2） “Parametric attosecond pulse amplification far from the ionization threshold from high order harmonic generation in He^{+}”, C. Serrat, J. Seres, E. Seres, T. H. Dinh, N. Hasegawa, M. Nishikino, and S. Namba, Opt. Exp. **28**, 24243 (2020).

3） “Extreme-ultraviolet coherent pulse amplification in argon”, C. Serrat, J. Seres, E. Seres and S. Namba, Phys. Rev. A **99**, 063425 (2019).

4） “Attosecond sublevel beating and nonlinear dressing on the 3d-to-5p and 3p-to-4s core transitions at 91.3 eV and 21.0 eV in Krypton”, E. Seres, J. Seres, S. Namba, and C. Serrat, Opt. Exp. **25**, 31775 (2017).

5） “Parametric attosecond pulse amplification far from the ionization threshold from high order harmonic generation in He^{+}”, C. SERRAT, J. SERES, E. SERES, T. H. DINH, N. HASEGAWA, M. NISHIKINO, AND S. NAMBA, Opt. Exp. **28**, 24243 (2020).

6） “Nonlinear propagation effect in x-ray parametric amplification during high harmonic generation”, J. SERES, E. SERES, C. SERRAT, T. H. DINH, N. HASEGAWA, M. ISHINO, M. NISHIKINO, K. NAKANO, AND S. NAMBA, J. Opt. Soc. America B **34**, pp.1263-1271 (2023).

7） “Spectral Shift and Split of Harmonic Lines in Propagation Affected High Harmonic Generation in a Long-Interaction Gas Tube”, J.Seres, E. Seres , C. Serrat , Thanh-Hung Dinh , N. Hasegawa , M. Ishino, M. Nishikino and S. Namba, Atoms **11**, 150 (2023).