

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6066634号
(P6066634)

(45) 発行日 平成29年1月25日 (2017. 1. 25)

(24) 登録日 平成29年1月6日 (2017. 1. 6)

(51) Int. Cl.

G 0 2 B 5 / 1 8 (2006. 01)

F 1

G 0 2 B 5 / 1 8

請求項の数 5 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2012-198065 (P2012-198065)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成24年9月10日 (2012. 9. 10)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2013-92754 (P2013-92754A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成25年5月16日 (2013. 5. 16)	(74) 代理人	100110412
審査請求日	平成27年8月18日 (2015. 8. 18)		弁理士 藤元 亮輔
(31) 優先権主張番号	特願2011-222366 (P2011-222366)	(74) 代理人	100104628
(32) 優先日	平成23年10月6日 (2011. 10. 6)		弁理士 水本 敦也
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100121614
			弁理士 平山 倫也
		(72) 発明者	北村 強
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
			ヤノン株式会社内
		(72) 発明者	助川 隆
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
			ヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エシエル型回折格子の製造方法およびエキシマレーザの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

紫外光を発する光源と、

複数の格子を有し、前記複数の格子が並ぶ断面において各格子は非対称な三角形形状を有する反射型のエシエル型回折格子と、

を有するエキシマレーザの製造方法であって、

前記光源の波長、前記波長を有する入射光に対して設定されたブレイズ次数、前記格子の繰り返しピッチ、前記格子の材料の情報、以下の条件式を満足する前記ブレイズ次数の回折効率 a とその一つ低次の回折効率 b の比率である配向比 b/a を取得するステップと、

$$0.025 \leq b/a \leq 0.400$$

前記取得するステップで取得した情報に基づいて、各格子のブレイズ面と格子平面とがなす角であるブレイズ角の初期値が取り得る範囲を提示するステップと、

を有することを特徴とするエキシマレーザの製造方法。

【請求項 2】

複数の格子を有するエシエル型回折格子の製造方法において、

紫外光を発する光源の波長の情報、前記光源からの入射光に対して設定されたブレイズ次数の情報、前記格子の繰り返しピッチの情報、前記格子の材料の情報を取得するステップと、

前記取得するステップで取得した情報を用いて、前記ブレイズ次数の回折効率 a とその

一つ低次の回折効率 b の比率である配向比 b/a が以下の条件式を満足するように、各格子のブレース面と格子平面とがなす角であるブレース角の角度を決定するステップと、
 $0.025 \leq b/a \leq 0.400$

前記ブレース角が該決定された角度となるようにエシエル型回折格子を製造するステップとを有することを特徴とするエシエル型回折格子の製造方法。

【請求項 3】

前記ブレース角の角度を決定するステップにおいて、前記ブレース角を、前記ブレース次数の回折効率を最大にする第 1 のブレース角よりも小さい角度に決定する、ことを特徴とする請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】

前記光源の波長は 193.3 nm であり、前記ブレース次数は 96 次から 114 次の間で設定されることを特徴とする請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 5】

前記光源の波長は 248.4 nm であり、前記ブレース次数は 74 次から 89 次の間で設定されることを特徴とする請求項 2 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エシエル型回折格子、該エシエル型回折格子を使用するエキシマレーザとその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

エキシマレーザ内で波長選択（狭帯域化）に用いられる回折格子は、レーザ共振器を構成する光学部品であるから、高い回折効率を提供すると共に長期使用に耐えられる耐久性を備えることが重要である。この回折格子に適用可能なものとして格子断面上で非対称の三角形形状の格子を有するエシエル型回折格子（ブレース型回折格子）が使用されている。

【0003】

例えば、特許文献 1 は、反射型のエシエル型回折格子の各格子の Al 反射膜に Al_2O_3 を含む保護膜を積層して反射膜を酸化及びそれに伴う反射膜表面の変形から保護する方法を提案している。特許文献 2 は保護膜の厚さを調節し、特許文献 3 は回折格子の溝形状を調節することによって、それぞれレーザインストール時の回折効率の初期値を高める方法を提案している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特許第 4549019 号明細書

【特許文献 2】米国特許出願公開第 2009/0027776 号明細書

【特許文献 3】米国特許出願公開第 2010/0328775 号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

エシエル型回折格子にレーザ光を照射した後では、ブレース次数とそれよりも一つ低い次数との間の回折効率の比率（配向比）が照射前と比べて変化していることが分かった。この変化は格子溝形状が変形していることを示しており、この変形はブレース次数の回折効率を低下させる要因となっている。これに対して、特許文献 2、3 の方法は効果的ではない。

【0006】

そこで、本発明は、長期の使用にわたって回折効率を維持することが可能なエシエル型回折格子、該エシエル型回折格子を使用するエキシマレーザとその製造方法を提供するこ

10

20

30

40

50

とを例示的な目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明のエキシマレーザの製造方法は、紫外光を発する光源と、複数の格子を有し、前記複数の格子が並ぶ断面において各格子は非対称な三角形形状を有する反射型のエシェル型回折格子と、を有するエキシマレーザの製造方法であって、前記光源の波長、前記波長を有する入射光に対して設定されたブレード次数、前記格子の繰り返しピッチ、前記格子の材料の情報、以下の条件式を満足する前記ブレード次数の回折効率 a とその一つ低次の回折効率 b の比率である配向比 b/a を取得するステップと、

$$0.025 \leq b/a \leq 0.400$$

10

前記取得するステップで取得した情報に基づいて、各格子のブレード面と格子平面とがなす角であるブレード角の初期値が取り得る範囲を提示するステップと、を有することを特徴とする。

本発明のエシェル型回折格子の製造方法は、複数の格子を有するエシェル型回折格子の製造方法において、紫外光を発する光源の波長の情報、前記光源からの入射光に対して設定されたブレード次数の情報、前記格子の繰り返しピッチの情報、前記格子の材料の情報を取得するステップと、前記取得するステップで取得した情報を用いて、前記ブレード次数の回折効率 a とその一つ低次の回折効率 b の比率である配向比 b/a が以下の条件式を満足するように、各格子のブレード面と格子平面とがなす角であるブレード角の角度を決定するステップと、

20

$$0.025 \leq b/a \leq 0.400$$

前記ブレード角が該決定された角度となるようにエシェル型回折格子を製造するステップとを有することを特徴とする。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、長期の使用にわたって回折効率を維持することが可能なエシェル型回折格子、該エシェル型回折格子を有するエキシマレーザとその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

30

【図1】本実施形態のエシェル型回折格子の部分拡大断面図である。

【図2】エシェル型回折格子のブレード角度とブレード次数での回折効率との関係を示すグラフである。

【図3】配向比のブレード角依存性を示すグラフである。

【図4】ブレード次数での回折効率及び配向比のブレード角依存性を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0010】

図1(a)は、本実施形態のエシェル型回折格子(ブレード型回折格子)1の部分拡大断面図であり、格子が並ぶ格子断面の一部を示している。エシェル型回折格子1は、ArF(アルゴン-フッ素)エキシマレーザやKrF(クリプトン-フッ素)エキシマレーザなどのエキシマレーザに使用可能である。またこれ以外にも、XeCl(キセノン-塩素)エキシマレーザやXeF(フッ化キセノン)エキシマレーザなどのエキシマレーザに使用可能である。この場合、エシェル型回折格子1は反射ミラーと波長選択機能を有するため、一定の回折効率を維持しないとレーザ機能を失うことになる。以下、ArFエキシマレーザに適用された場合を例として説明する。

40

【0011】

各格子は、図1に示す断面において非対称な三角形形状の短辺を有する面(ファセット)であるブレード面3とブレード面3に隣接して非対称な三角形形状の長辺を有する面(アンチファセット)であるカウンタ面8を有する。本実施形態では、短辺を有するブレード面3がArFエキシマレーザの不図示の光源から193.300nmの波長を有する入

50

射光 2 を最も多く受光する。このように、本実施形態では、短辺を有するブレード面 3 が不図示の光源から波長 193.3 nm の入射光 2 を最も多く受光するが、別の実施形態では長辺を有するカウンタ面 8 が入射光 2 を最も多く受光し、この場合には長辺を有する面がブレード面と呼ばれる。

【0012】

ブレード面 3 が格子平面 4 となす角度はブレード角 5 と呼ばれる。ブレード面 3 がカウンタ面 8 となす角度は頂角 6 と呼ばれる。また、7 は格子の繰り返しピッチである。本発明では、頂角 6 の角度について特に限定されないが、本実施形態では頂角 6 の角度を 90°未満（特に 85°以上 90°未満の範囲内）に設定している。これは、頂角 6 とブレード角 5 の和が光の入射角に 90 度を足したものより大きくなればカウンタ面 8 に入射光 2 が照射されるので、実効的なブレード角 5 と入射角を考慮した際にカウンタ面に光が入射されないようにするためのものである。

10

【0013】

ある入射角である波長でエシェル型回折格子 1 に入射するある使用次数範囲の光のうち回折エネルギー量が最も高い次数は「ブレード次数」と呼ばれている。ブレード次数で回折する回折光と入射光が同一経路をとるように構成されたエシェル型回折格子は「リトロ配置」と呼ばれている。エシェル型回折格子 1 はリトロ配置を有する。このように本発明では、エシェル型回折格子がリトロ配置を有する場合を例として説明するが、本発明はこれに限定されず、例えばツェルニターマウンテング配置を有するエシェル型回折格子に適用されてもよい。

20

【0014】

リトロ配置を有するエシェル型回折格子 1 においては、ブレード次数の入射光の入射角は、図示のように、格子平面 4 に垂直な格子法線（グレーティングノーマル）9 と入射光 2 となす角度に等しい。ブレード面 3 には入射光 2 が垂直に入射してもよいが、本実施形態では、これよりも若干角度をもって入射する。従って、本実施形態では、ブレード次数の角度はブレード角度 5 とは一致しないが、近い値である。

【0015】

リトロ配置を有するエシェル型回折格子 1 においては以下の条件式が成立することが知られている。ここで、 m はブレード次数、 λ は入射光 2 の光源の波長（従って、ここでは、193.3 nm）、 d は繰り返しピッチ 7、 θ はブレード次数の角度である。

30

【0016】

【数 1】

$$m\lambda = 2d \cdot \sin \theta$$

【0017】

数式 1 から、入射光 2 の角度、繰り返しピッチ 7、入射光源の波長を選択すると次数 m が一義的に定まることが分かる。入射光 2 は数式 1 を満たすようにブレード面 3 に入射する。

【0018】

図 1 (b) は、図 1 (a) の構造を示す模式図である。エシェル型回折格子は、ガラス基板 10 の上にエポキシ樹脂やアクリル樹脂などの光硬化性樹脂からなる断面三角形形状の樹脂層 11 を有する。樹脂層 11 の表面にはアルミニウムからなる反射膜層 12 が形成され、反射膜層 12 の上には、反射膜層 12 を酸化などから保護する保護層 13 が形成される。保護層 13 は、 LaF_3 膜、 MgF_2 膜等の誘電体膜から構成される。

40

【0019】

樹脂層 11 は厚さが $2 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 、反射膜層 12 は厚さが 120 nm から 500 nm である。なお、図 1 (b) に示す構造は単なる一例であり、保護層 13 の上に反射膜層が更に積層されたり、保護層 13 が複数の種類の誘電体膜の積層であったりしてもよい。

【0020】

図 2 は、リトロ配置を有するエシェル型回折格子においてブレード角度 5 とブレード

50

次数での回折効率との関係を示すグラフの一例であり、横軸はブレイズ角 $5 (^{\circ})$ 、縦軸はブレイズ次数の回折効率（任意単位）である。

【0021】

図2は、最大の回折効率を1として規格化されている。この計算は厳密結合波理論（Rigorous Coupled Wave Analysis: RCWA）法を用いてコンピュータにより計算された結果である。

【0022】

図2に示すように、ブレイズ角5にはブレイズ次数の回折効率を最大にする角度が存在する。従来のエシェル型回折素子はブレイズ次数効率が高いことが望まれるので、効率が最も高くなる 80.49° がブレイズ角5の初期値として選択されていた。

10

【0023】

80.49° をブレイズ角5の初期値として有する従来のエシェル型回折素子を作製したところ回折効率の初期値は 62.3% であり、レーザー光を照射すると 200 億パルス照射時に回折効率は 34.2% まで低下した。

【0024】

この原因をブレイズ次数 m の回折効率 a とその一つ低次（ $m-1$ ）の回折効率 b の比率である配向比 b/a に着目して鋭意検討した。この結果、エシェル型回折格子は ArF エキシマレーザに使用されるとブレイズ面3の反射膜層あるいはその下に存在する樹脂層そのものに変形を生じ、それに伴い配向比 b/a も増加している事がわかった。

【0025】

20

変形が生じた結果、回折光が飛ぶ方向が変化し、回折効率の低下が起こる。その効率低下及び表面組成変化などの三角形形状以外に起因する効率低下によって、回折効率は低下し、前述の例のように 34.2% まで低下した際にはレーザー使用としての許容範囲から外れてしまう。

【0026】

このように、従来のエシェル型回折格子は初期の回折効率は高いが、レーザーの照射量と共に回折効率が低下して最終的には所望の回折効率の許容範囲から外れてしまうという問題を有する。

【0027】

本実施形態のエシェル型回折格子1は、ブレイズ次数 m の回折効率 a とその一つ低次（ $m-1$ ）の回折効率 b の比率である配向比 b/a が 0.025 （ 2.5% ）以上で 0.400 （ 40% ）以下の値になるように格子の初期形状を決定している。即ち、初期形状においては配向比 b/a は以下の条件式を満足する。これによって、エシェル型回折格子1の寿命を改善している。格子形状は、ブレイズ角5、頂角6、繰り返しピッチ7を含み、ここではブレイズ角5が以下の条件式を満足するように設定されている。

30

【0028】

【数2】

$$0.025 \leq b/a \leq 0.400$$

【0029】

40

配向比の値は、レーザー照射中に変形による効率上昇及び効率低下が生じるように設定されている。上述したように、従来のエシェル型回折格子においては、ブレイズ次数効率を最大にする第1のブレイズ角（ 80.49° ）がブレイズ角5の初期値に設定されていたが、本実施形態ではそれよりも小さい第2のブレイズ角が設定されている。そして、第2のブレイズ角が第1のブレイズ角よりもどの程度小さいかは数式2によって決定される。

【0030】

配向比が 0.025 よりも小さくなると格子変形に伴う効率低下を抑制する効果が低下し、 0.4 を超えると初期の回折効率が大きく低下して平均の回折効率が低下する。この数値範囲は、配向比のブレイズ角依存性を、頂角6、繰り返しピッチ7を変更しながら調べ、実際に使用される頂角6と繰り返しピッチ7の範囲においてエシェル型回折格子1の

50

回折効率の長寿命化が認められる範囲に対応している。

【0031】

図3は、配向比 b/a のブレイズ角依存性の計算結果であり、横軸がブレイズ角 ($^{\circ}$) であり、縦軸が配向比 (単位なし) である。配向比 b/a の最小値 (極小値) を与えるブレイズ角は図2に示すブレイズ次数の回折効率最大値 (極大値) を与える 80.49° である。

【0032】

図3に示す関係からブレイズ角5を設定することで、エシエル型回折格子1の耐久性を改善することができる。配向比 b/a が 0.0889 (8.89%) となるようにブレイズ角5の初期値を 79.80° に設定した。

10

【0033】

レーザ光をブレイズ面3に照射すると変形が生じ、図3においてブレイズ角が増加することに相当する配向比 b/a の変化が生じる。すなわち、ブレイズ角 80.49° 相当よりも小さい領域では配向比 b/a は減少し、ブレイズ角 80.49° 相当よりも大きい領域では配向比 b/a は増加する。

【0034】

図3では、配向比 b/a が 8.89% を与えるブレイズ角の解は2つ存在する。図2を参照すると、本実施例で用いられるアクリル樹脂においてはブレイズ角が 80.49° よりも大きい領域での配向比変化に対応した変形によって回折効率が減少することから、図3においては、 80.49° よりも小さい領域においてブレイズ角5を選択する。

20

【0035】

従来のエシエル型回折格子の初期の回折効率 62.3% は本実施形態のエシエル型回折格子1の初期の回折効率 55.2% よりも高い。しかしながら、本実施形態の 200 億パルス照射時の回折効率は 48.0% となり、従来例の 200 億パルス照射時の回折効率 34.2% を大幅に上回った。例えば、回折効率 35% になるまでのレーザ照射線量は従来の回折格子が 190 億パルスであるのに対して本実施形態のエシエル型回折格子1は 360 億パルスであり、 1.89 倍に耐久性 (寿命) が改善している。以上の現象に関し、図4を用いて説明を行う。従来のエシエル型回折格子では照射に伴う格子変形により回折効率が単調減少する一方で、本実施形態のエシエル型回折格子では照射中に格子変形による回折効率の増加が生じ、結果として照射期間中の最低回折効率が従来のエシエル型回折格子よりも高くなる。これにより、長寿命化が達成される。

30

【0036】

なお、照射中の効率変化量に関して従来例では初期効率 62.3% からその 54.8% にあたる 34.2% まで効率減少が生じており、図2の $80.49^{\circ} + 1.4^{\circ} = 81.89^{\circ}$ の約 70% と対応していないように見える。しかし、これは反射面表面の組成変化など、形状変化以外の要因に起因するものと考えられる。つまり、計算結果と実際の効率変化が完全に一致しない原因は表面酸化など変形とは別の物理現象に起因する効率低下の影響と考える。

【0037】

また、照射の格子変形に関わらず使用されるブレイズ次数は変化せずに一定である。これは、図1(a)に示す入射光2の入射角度が設定された時点でこの角度は一定に維持され、数式1からブレイズ次数 m も一定に維持されるからである。

40

【0038】

格子を構成する材料によっては図2において変形が生じる方向が逆になる (即ち、レーザ照射量が増加するとブレイズ角5が減少する) 場合もある。その際には、図3においてブレイズ角を従来のブレイズ角 (80.49°) よりも大きい領域から選択することで回折格子の長寿命化を達成すればよい。

【0039】

本実施形態は、反射型のエシエル型回折格子1を有するエキシマレーザの製造方法としても機能する。このエキシマレーザは、 193.3 nm 、 248.4 nm 、 308 nm 、

50

または351nmなどの波長を有する紫外光を発する不図示の光源と、エシェル型回折格子1を有する。そして、光源は、数式1を満足するように入射光をブレード面3に入射させる。

【0040】

この製造方法は、幾つかのステップを有し、各ステップは、PCなどのコンピュータ（プロセッサ）に各ステップの機能を実現させるためのプログラム（ソフトウェア）として具現化が可能である。

【0041】

まず、ユーザは、コンピュータの入力部を操作して、数式1の光源の波長（例えば、193.3nm）、ブレード次数m、繰り返しピッチdを入力する。適用可能な光源の波長は、ArFエキシマレーザの193.3nmやKrFエキシマレーザの248.4nmなどである。また、適用可能なブレード次数mの例は、ArFエキシマレーザであれば96次から114次であり、KrFエキシマレーザであれば74次から89次である。

【0042】

次に、ユーザはブレード次数mの回折効率aと次数(m-1)の回折効率bの配向比b/aを決定する。

【0043】

また、ユーザは回折格子の材料（上述した、基材、樹脂層、反射膜層、保護膜層）の情報を入力する。

【0044】

これらの情報が入力（取得）されると、コンピュータは、ブレード角（横軸）と頂角（縦軸）の関係を示した不図示のマップにおいて、設定された配向比とブレード面3の変形の傾向に対応して、取り得る範囲を表示（提示）する。不図示のマップは、コンピュータの不図示のメモリ（記憶装置）に予め格納されている。それに応答して、ユーザは、その範囲内で頂角6とブレード角5を決定（選択）する。

【0045】

なお、頂角6を先に決定した場合には図3に示すグラフからブレード角5を決定してもよい。図3において、ブレード角5を極小値を与えるブレード角80.49°の右側から決定するか左側から決定するかは使用材質の変形の傾向に依存する。

【0046】

その後、最初に刻印された格子をマスターとして、それを樹脂やアルミ層により転写して、構造材となるブランク（基材）に写し取ったレプリカとして使用される。

【実施例1】

【0047】

実施例1のエシェル型回折格子1においては、繰り返しピッチ7を10.7081μm（1mmあたり93.3636本）、ブレード次数を109次、頂角6を85.50°とする。ArFエキシマレーザの光源から発せられる波長193.3nmの光がブレード面3に照射される。エシェル型回折格子1は、ArFエキシマレーザにおいて狭帯域化用の反射型回折素子として用いられ、リトロ配置を有し、入射角と出射角は共に79.60度である。

【0048】

レーザ照射前においてブレード次数である109次の回折効率aとその1次低次側に同時発生する108次の回折効率bの配向比b/aは0.0889となるようにブレード角5を設定した。実施例1のエシェル型回折格子1は図4に示す特性を示した。

【0049】

以上、本実施形態について説明したが、本発明は本実施形態に限定されず、その要旨の範囲内で種々の変形及び変更が可能である。

【産業上の利用可能性】

【0050】

エシェル型回折格子はエキシマレーザの共振器に適用することができる。

10

20

30

40

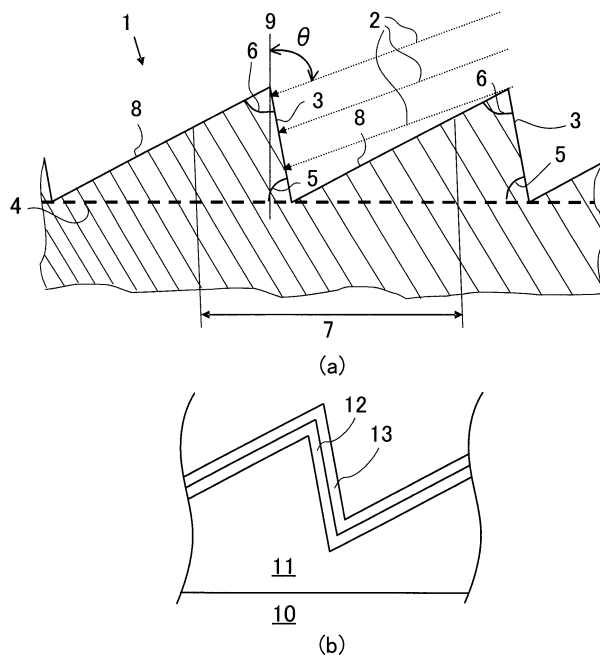
50

【符号の説明】

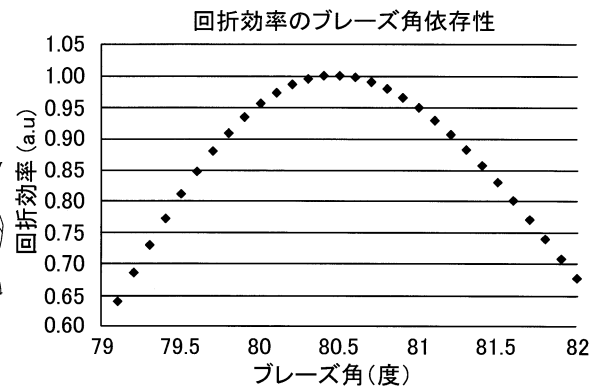
【 0 0 5 1 】

1 ... エシェル型回折格子（ブレード型回折格子）、2 ... 入射角（反射角）、3 ... ブレード面、5 ... ブレード角（パラメータ）、6 ... 頂角（パラメータ）、7 ... 繰り返しピッチ、8 ... カウンタ面、9 ... 格子法線

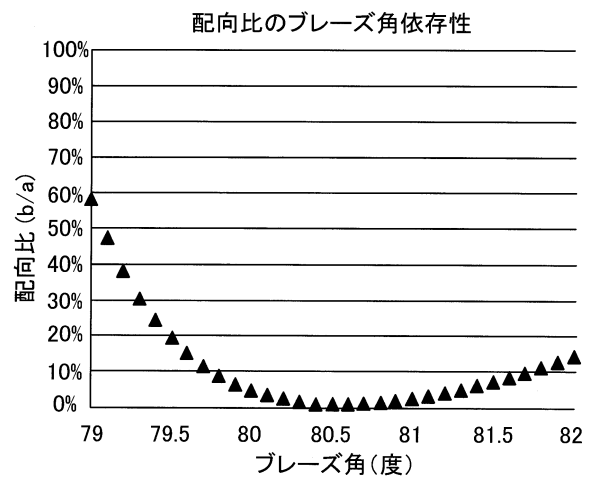
【図 1】



【図 2】

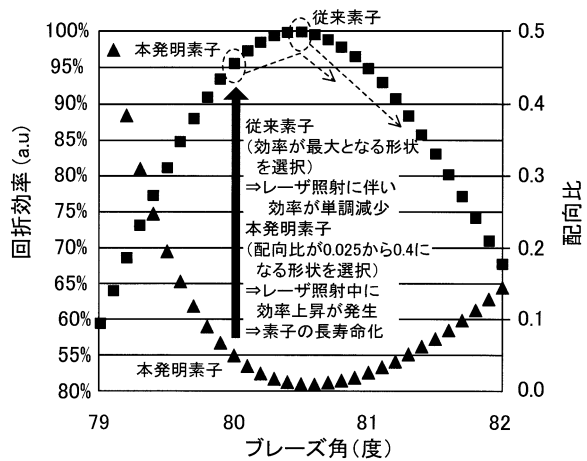


【図 3】



【図 4】

本実施例における回折効率、配向比のブレース角依存性



フロントページの続き

審査官 加藤 昌伸

(56)参考文献 米国特許出願公開第2003/0151816(US,A1)

特許第4549019(JP,B2)

特開2000-089011(JP,A)

特開2000-214315(JP,A)

特開2002-006126(JP,A)

特開平07-261010(JP,A)

米国特許出願公開第2010/0328775(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

G02B 5/18

G02B 5/32