

解説

最近の短波長用レンズ材料

村原 正 隆

東海大学工学部電気工学科 〒259-12 平塚市北金目 1117

(1991年5月10日受理)

Optical Lens Materials for Using in UV Region

Masataka MURAHARA

Department of Electrical Engineering, Tokai University,
1117, Kitakaname, Hiratsuka 259-12

1. はじめに

半導体集積回路の高密度化に伴い、リソグラフィー用光源は水銀ランプから KrF エキシマレーザーへ、そして更なる微細化の要求に応えるため、より波長の短い ArF エキシマレーザーへと進んできた。このような短波長化の波はレンズやレチクル材料にも押し寄せ、これまで予期しなかったさまざまな問題が起こってきている。光源波長での透過率をとくに念頭に置いて吟味した材料で設計製作した光学系、納入時には確かに仕様を満す物であったはずなのだが、使用しているうちにレンズ内部にカラーセンターが生じたり、発光を呈する例が多くなってきた。しかも困ったことに、それらの現象を呈した材料は光源の波長域で透過率が著しく減少することが多い。このことは単なる露光量の減衰に止まらず、光吸収とそれに伴う発熱により、材料内部の屈折率変化をも誘発し、投影パターンの分解能にも多大の影響を与えるものと考えられる。

高価な光学系を作って数ヶ月も経たないうちに、このような現象が出てきたのでは損害が多すぎる。材料段階でそれを予知できないだろうか。さらに進めてこれらの現象が生じないような材料を作ることができないだろうか。このような目的で始めた研究。まだまだ未解決の問題も多いが、本稿では今までに得られた知見を中心に、エキシマレーザー用光学材料の問題点とその対策について述べてみたい。

2. エキシマレーザー用光学材料

エキシマレーザーは表1に示すように希ガスとハロゲンガスとの組合せによって約 50 nm ごとに短波長の光を出してくれる。その中でも 249nm の KrF と 193nm の ArF エキシマレーザー光が最も利用価値が高い。それらのレーザー光は従来の Hg ランプの g 線 (436nm) や i 線 (365nm) よりも短波長で、しかもエネルギー密度は桁はずれに高い。これらエキシマレーザー光を透過する光学材料は図1に示すように LiF, MgF₂, CaF₂ などハロゲン結晶とサファイアや合成石英などの酸化物ガラスに限定される。ハロゲンガスをレーザー媒質としているエキシマレーザーでは、共振器やビーム取り出し窓にはハロゲン化合物結晶が用いられる。しかし装置から大気中に出た後の光学材料としては透過率が高い材料であれば何でも良い。ところが微細パターン形成を目的としたレンズ系では屈折率や材料内部の歪みが結像時の分解能に大きく影響する。このような観点からは等方性材料である石英ガラスが有望であろう。

この石英ガラスは一般の光学ガラスに比べて硬い。しかし加工法は光学ガラスと同じであり、ハロゲン結晶やサファイアに比べても安価である。この石英ガラスは図2に示すように天然の水晶粉を溶融した溶融石英ガラスと Si 系材料ガスを酸素素炎中で合成した石英ガラスと大別される¹⁾。さらにそれらは無水と有水に分類される。溶融石英の場合無水をタイプ I、有水をタイプ II、合成石英では有水をタイプ III、無水をタイプ IV と呼んでいる。そしてどちらの石英とも有水のものが光学材料とし

で広く使われている。酸水素炎中で水晶粉を熔融して作ったタイプIIは、図1に示すように300nm付近から吸収が始まるため紫外用光学材料には適さない。他方OH基を1,000ppm程度含むタイプIIIは200nm付近でも透過率が高く、紫外域での好材料である¹⁾。

3. 合成石英ガラスの光学特性

冒頭でも述べたように材料によってはエキシマレーザーを照射し続けると透過率が減少するものがある²⁾。そして特異な吸収帯が形成され、それに伴い特定波長の発光を呈するようになる。これらのメカニズムを解明することは吸収の起こる要因を特定することにつながる³⁻⁹⁾。そこで製造条件の異なる試料を2種類、すなわち水素過剰下で合成したサンプルI (OH=800ppm)と、酸素過剰下で合成したサンプルII (OH=1,200ppm)を

表1 エキシマレーザーの発振波長とガスの組合せ

	F	Cl	Br
Xe	350	308	282
Kr	249	222	
Ar	193	175	
F	157		

wavelength : nm

それぞれ試供体とした。

3.1 エキシマレーザー光の透過特性

図3に示すように試料の前方と後方にハーフミラーを介して光検知器を置き、両者の受光量を演算し、各パルスごとの透過率をコンピューターに入力し、その変化光量と露光パルス数との関係を表示する¹⁰⁾。図4に示すように照射光がKrFエキシマレーザー(249nm)の場合はいずれの試料でも透過率の減少は見られなかった。ところが193nmのArFエキシマレーザー光を照射すると、各試料とも照射を重ねるにつれて透過率は減少する。とくに水素過剰で合成したサンプルIでの減衰は顕著である。しかも図5に示すように照射エネルギー密度

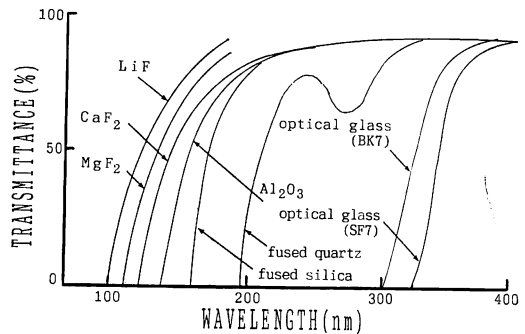


図1 短波長域での各種光学材料の透過率

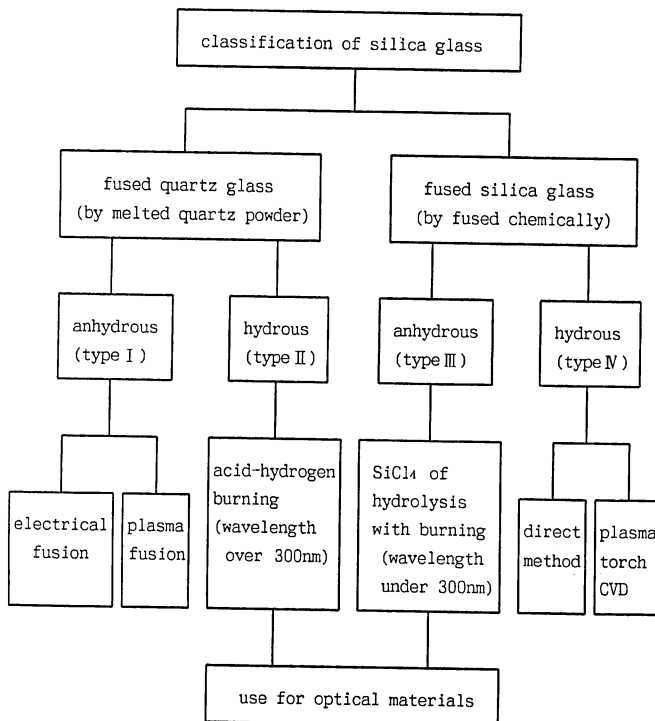


図2 石英ガラスの製造分類

が高くなると透過率は著しく減少する。ArF エキシマレーザ光を照射する前は、そのレーザ波長 193nm に吸収帯は存在しなかったはずなのに、レーザエネルギー密度が高くなるにつれて、何故に吸収が大きくなるのだろうか。

3.2 エキシマレーザ光による誘起吸収

前節で述べたようにサンプル I に ArF レーザ光を照射すると透過率が減少する。この理由を明らかにするために図 6 に示すように ArF レーザ光を試料に照射し、それと同時にレーザ光の光軸と垂直な方向から D₂ ランプ光束を照射させ、その透過光のスペクトルを測光した¹¹⁾。図 7 はサンプル I (OH=800 ppm) にエネルギー密度 200 mJ/cm², 3,000 ショットの ArF レーザ光

を照射 30 秒後に測定した吸収スペクトルである。これによると 215 nm に吸収帯が出現したことがわかる。前節でも述べたように ArF レーザ照射時に、これほどまで透過率が減衰することはほとんど知られていない。この理由は、おそらく、短時間内に吸収の回復が起こっているために、ある程度の時間経過後の計測ではそれを見ることができなかったためであろう。

そこでレーザ照射を止めた直後からの 215 nm の透過率変化と時間経過の関係を調べた (図 8)。これによ

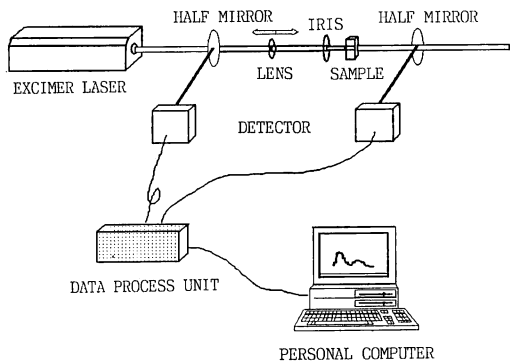


図 3 透過率測定装置

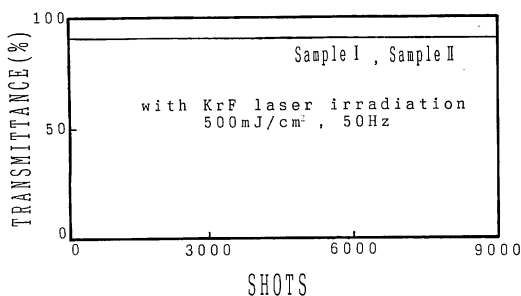


図 4 KrF エキシマレーザ照射量と透過率の関係

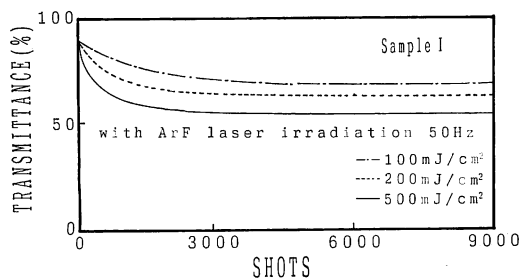


図 5 ArF エキシマレーザ照射量と透過率の関係

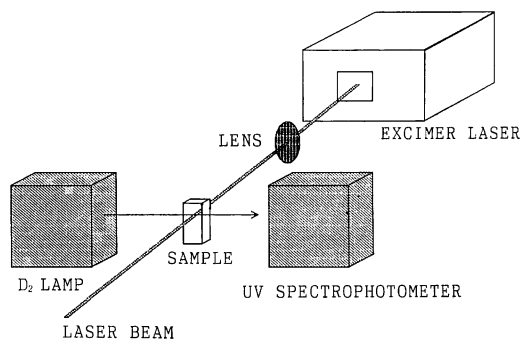


図 6 エキシマレーザ光による誘起吸収スペクトル測定装置

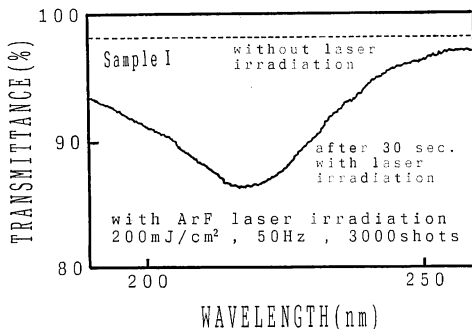


図 7 ArF エキシマレーザ照射履歴有無による吸収スペクトル変化

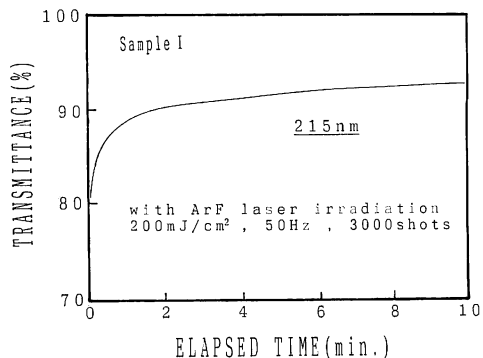


図 8 215nm の吸収回復と経過時間の関係

るとレーザー照射を止めて1分後に急速に吸収の回復がみられることがわかる³⁾。

3.3 エキシマレーザー光による誘起発光

レーザー光を照射したときに赤色発光を呈する材料の中にはエキシマレーザー波長域に吸収を生じているものが多いと、先に述べたが、その因果関係を調べるために、図9に示すような発光スペクトル測定装置を試作した。この装置は分光器の出力側にイメージインテンシファイアー付きの CCD リニアセンサーを置き、約 100nm の帯域幅の発光スペクトル強度を、励起レーザー光の各パルスごとに瞬間測光し、順次メモリーするような構成になっている^{3,12)}。

とくに赤色発光の顕著な酸素過剰の条件下で合成したサンプルIIは、図10に示すように KrF レーザー照射時には 650nm の発光のみが著しい^{3,8)}。それに対し、ArF レーザー照射時には、650nm のほかに 300nm 付近にも強い発光が見られる。この二つの発光は、レーザー照射を重ねていくにつれて、650nm の発光強度は増大し、300nm 付近の発光の方は減少する傾向にある。

一方、水素過剰の条件下で合成したサンプルIでは、650nm に赤色発光は見られないが、280nm に発光がみ

られ、この発光は、レーザーパルスを重ねるに従って強くなり、一定値に近づく³⁾。

4. 酸素濃度が材料に与える影響

H₂ 過剰下で製造したサンプル I (OH=800 ppm) と O₂ が過剰下で製造したサンプル II (OH=1,200 ppm) の吸収および発光現象から両者を比較した。前項の測定結果を図11にまとめる。

H₂ 過剰の試料では図12に示すように 215nm の吸収と 280nm の発光とが対応している。他方 O₂ 過剰な試料では経験的ではあるが 260nm および 630nm の吸収と 650nm の発光が対応している。またこの酸素濃度を製造条件を厳密に制御して試料を作成し、それぞれの発光スペクトルを測定してみると図13に示すように、OH 濃度が増加するにつれて、650nm の赤色発光は増大する。これに反比例するかのようには 280nm の発光は減少する¹³⁾。これらの事実より 280nm と 650nm の発光も製造時の酸素と大きく関係していることが明らかである。すなわち試料中の酸素をいかにコントロールする

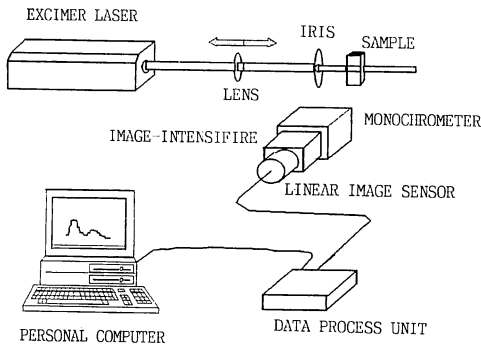


図9 微弱蛍光瞬間測光スペクトル分析装置

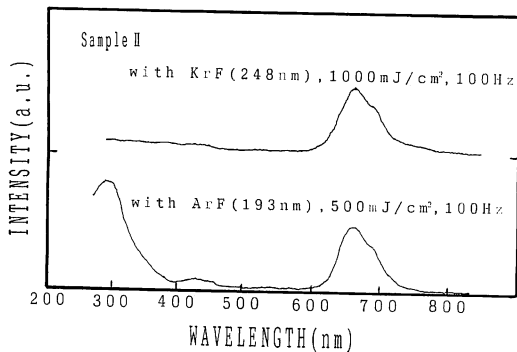


図10 KrF および ArF エキシマレーザーを照射した時の発光スペクトル比較

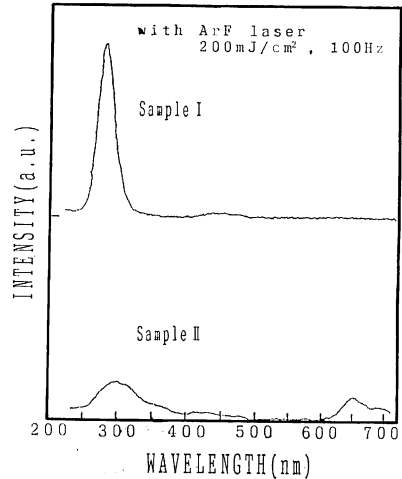


図11 水素過剰下で合成した試料と酸素過剰下で合成した試料の発光スペクトル比較

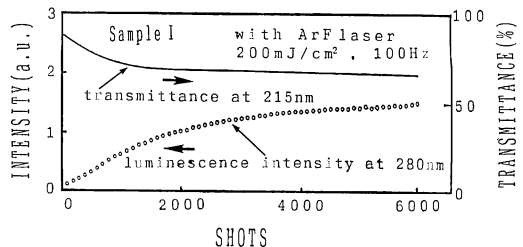


図12 ArF エキシマレーザー照射を重ねた時の 215nm の吸収と 280nm の発光の相関性

かにメカニズム解明の鍵があるようである。一方、図5に示したようにレーザー照射中の透過率減少の原因は215nmの吸収帯発生にありそうである。この吸収帯はE'センター(≡Si・)と呼ばれている^{14,15)}。このE'センター発生のメカニズムを解明することが透過率の減衰を抑える鍵となりそうである。そこでE'センターをコントロールするために試料の各種ガス雰囲気での熱処理を考えた。

5. 熱処理による材料の改質

水銀ランプで励起して赤色発光を呈した材料を熱処理すると、一時的にその発光が消えることが知られている。しかしこの熱処理だけでは再度のレーザー照射によって再び発光が現れる。前項でも述べたように200nm付近での吸収には酸素もしくは水素が関与している。そこでこれらのガス雰囲気中で熱処理することによって、E'センターの発現を抑えるような材料改質を試みた。図14に示すように管状炉の中に石英製炉心管を置き、この中に試料を入れ、そこにH₂, O₂, Heなどの雰囲気ガスを流し、900°Cで2時間熱処理を行う¹⁶⁾。

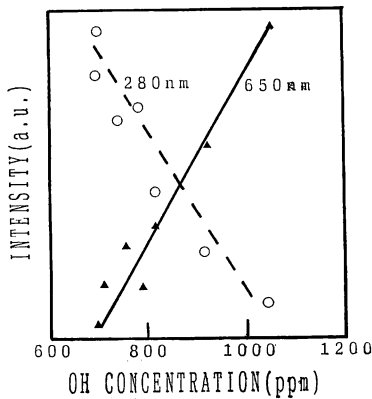


図13 OH濃度の変化と280nmおよび650nmの発光強度の相関性

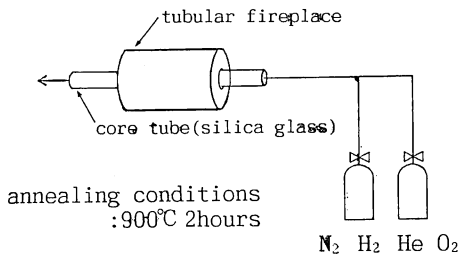


図14 合成石英ガラスの各種ガス雰囲気での熱処理工程

5.1 雰囲気熱処理が発光におよぼす影響

水素過剰の条件下で製造したサンプルIは図15に示すように280nmに強い発光を有している。これをH₂雰囲気中で熱処理すると、さらに発光は助長される。反対にO₂雰囲気中で熱処理するとここでの発光は減衰する。しかし同時に650nmの赤色発光が発現するようになる。そこで内存するH₂を追い出す目的で、He雰囲気中で熱処理を施したところ、650nmの発光は発現せず、しかも280nmの発光も減少した³⁾。

他方、酸素過剰の条件下で製造したサンプルIIは、サンプルIと比較して300nmでの発光は弱いが650nmの赤色発光は顕著であった。またこの試料をH₂雰囲気中で熱処理すると650nmの発光は消滅するが300nmの発光は強くなった。O₂やHe雰囲気中で熱処理を施した試料では300および650nmでの発光が共に強くなる傾向にあることが明らかになった³⁾。

5.2 雰囲気熱処理が透過率におよぼす影響

前節で水素過剰下で製造した試料(サンプルI)をHe雰囲気中で熱処理すると発光が減衰することについて述べた。それと同一条件下で熱処理を行った試料を図3に示した装置を用いて、ArFエキシマレーザー照射が透過率におよぼす影響について調べた(図16)。サンプルIにArFエキシマレーザー照射(500mJ/cm²)を重ねると透過率が減衰する。ところがこれをHe雰囲気中で熱処理すると透過率の減衰が極端に抑えられる。一方酸素過剰下で製造したサンプルIIをHe雰囲気中で熱処理するとかえって透過率が減衰することが明らかになった³⁾。

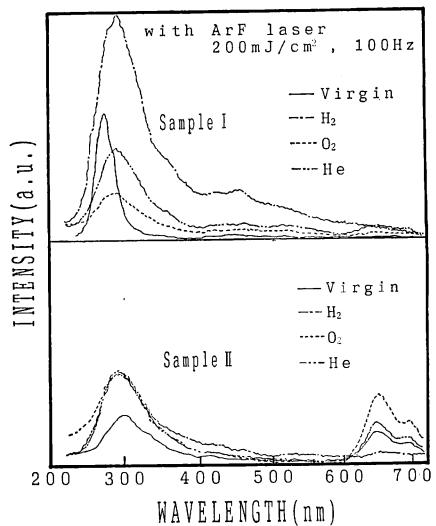


図15 各種ガス雰囲気での熱処理と発光スペクトルの関係

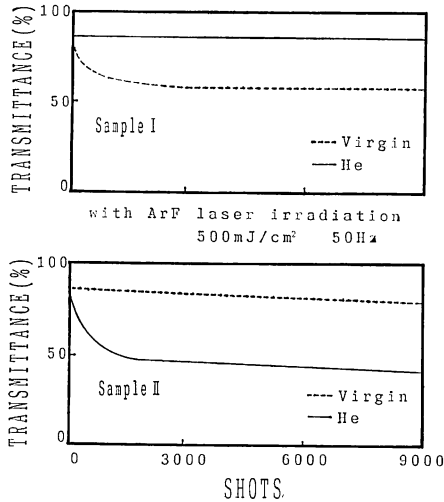
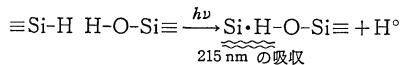


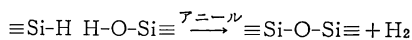
図 16 水素過剰下で合成した試料と酸素過剰下で合成した試料を He 熱処理した時の ArF エキシマレーザー光透過特性

6. 吸光および発光のメカニズム

前述したように 280 nm の発光帯と 215 nm の吸収帯は対応し、材料内部に混存する酸素と水素のバランスがそれらの発現に大きく影響していることが明らかとなった。とくに O₂ および He 雰囲気中で熱処理を行ったサンプル I に見られる 280 nm での発光強度減衰の原因は、O₂ によるガラス内部の水素引抜き反応によるものと考えられる。また He の作用はこのガスがガラス網目中に深く浸透し、かつ、He の強い熱伝達性によって効果的に内部を加熱し、その部分の水素を追い出す効果が働いたものとする。すなわち ArF レーザー照射時のソラリゼーションは以下の構造式のように行われ、



これによって 215 nm の吸収 ($\equiv\text{Si}\cdot\text{H}$) が発現する。さらにこれを He 雰囲気中で熱処理すると上記構造式から水素分子がとれて、



のように H₂ が遊離する。この H₂ を He が試料外に拡散させるものと推定している³⁾。

7. おわりに

ArF エキシマレーザー光を長時間照射しても、恒久的に吸収を生じないような合成石英ガラスを作る目的で始めた研究の一端を述べた。とくに水素過剰下で合成した石英ガラスを He 雰囲気中で熱処理することによって ArF レーザー光に耐性のある光学材料を生み出す可能性がでてきた。さらに研究を進めることによって恒久的なエキシマレーザー用光学材料が生み出されてくる日もそう遠くないものとする。

文 献

- 1) R. Brückner: J. Non-Cryst. Solids, **5** (1970) 123.
- 2) Y. Nakamura: J. Non-Cryst. Solids, **105** (1988) 105.
- 3) 葛生 伸, 小松由和, 村原正隆: “合成石英ガラスのエキシマレーザー用光学材料特性”, レーザー研究, **19**, 2 (1991) 33-40.
- 4) D. L. Griscom: J. Non-Cryst. Solids, **73** (1985) 51.
- 5) J. Stathis and W. A. Kastner: Phys. Rev., **B35** (1987) 2972.
- 6) H. Imai: Proc. “The Physics and Technology of a-SiO₂,” (Les Arcs, France, 1987).
- 7) N. Kuzuu, Y. Komatsu and M. Murahara: “Luminescence measurement of fused silica in the presence of excimer laser radiation,” M. R. S. Proc., **172** (1990) 119-124.
- 8) 長沢可也: New Glass, **4** (1989) 51.
- 9) 粟津浩一: New Glass, **5** (1990) 12.
- 10) 松本康孝, 小松由和, 葛生 伸, 村原正隆: 第 51 回秋季応用物理学学会学術講演会, 28a-ZG-5 (1990) p. 514.
- 11) 小松由和, 松本康孝, 葛生 伸, 村原正隆: 第 38 回春季応用物理学関係連合講演会, 30a-S-8 (1991) p. 767.
- 12) 小松由和, 高橋 亮, 兼山 明, 小林 仁, 葛生 伸, 西沢茂郎, 村原正隆: 第 49 回秋季応用物理学学術講演会, 7p-ZB-6 (1988) p. 768.
- 13) 辻 佳子, 小松由和, 新保 優, 村原正隆: 第 51 回秋季応用物理学学術講演会, 27p-MF-8 (1990) p. 716.
- 14) C. M. Nelson and R. A. Weeks: J. Am. Ceram. Soc., **43** (1960) 396.
- 15) K. L. Yip and W. B. Foulter: Phys. Rev., **B11** (1975) 2327.
- 16) 小松由和, 葛生 伸, 瀬川和宏, 村原正隆: 第 50 回秋季応用物理学学術講演会, 27p-R-12 (1989) p. 696.