

#### (4)-2 極紫外用光学部材の開発

##### (4)-2-1 極紫外用光学ガラス部材の開発

九州大学大学院総合理工学研究院、Michael Muller, 藤野茂、森永健次

###### ①研究概要

本研究では極紫外用光学部材としてガラス部材および単結晶材料の開発を行なった。ガラス材料に関しては  $\text{BeF}_2\text{-AlF}_3$  ガラスのガラスを作製し、真空紫外領域における透過率、ならびに屈折率を測定し、その組成依存性を明らかにした。157nm における透過率は 60% を示した。更なる透過率の向上を達成するためには、出発原料  $\text{BeF}_2$  に含有される OH 基および Fe の含有量を極力低減することが重要であることが明らかとなった。

###### ② フェーズ I 取り組み (H10.4月~H12.3月)

###### ②-1 目的及び目標

近年、半導体産業における LSI の高集積化は著しく、ウエハー上の回路パターン加工工程の際、より微細な線幅を形成するために、光源の更なる短波長化が進んでいる。KrF (248nm) エキシマレーザーを光源とした実用化に続き、現在、ArF (193nm)、F2 (157nm) エキシマレーザーを光源とする微細加工技術の研究開発がさかんに行われている。将来的にはさらなる集積度向上のため、電子線投影方式や極紫外 (13.4nm) を光源とする微細加工技術の開発が要請されている。光リソグラフィ技術における解像度向上の主要因をレンズ構造面から見ると、ステッパーの高 NA (開口数) 化が挙げられる。以上の目的のために、できるだけ短波長の光を透過する材料ならびに紫外域での屈折率制御が求められる。

無機材料として紫外透過能を有する材料はフッ化物単結晶とシリカガラスである。特に、フッ化物単結晶は  $\text{CaF}_2$  を中心にステッパーレンズの材料開発研究が行われている。現在も有望視されている  $\text{CaF}_2$  単結晶であるが、光源の短波長化に伴う、レーザーの高密度化に耐えうる大型かつ品質の高い材料育成技術を確立しなければならない。一方で最近、 $\text{CaF}_2$  単結晶よりも紫外透過能に優れている  $\text{LiCaAlF}_6$  単結晶<sup>1)</sup>の報告例もあり、ステッパーレンズとしての競合材料である。図 4-2-1 に物質の紫外から赤外域における透過窓を示す<sup>2)</sup>。物質の短波長における吸収端はバンドギャップにより決定される。現在、紫外透過光学材料として  $\text{CaF}_2$ 、 $\text{BaF}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{LiF}$  単結晶、およびシリカガラスが使用されている。フッ化物単結晶は特に優れた紫外透過特性を有し、その中でも  $\text{CaF}_2$  単結晶は、 $\text{BaF}_2$ 、 $\text{LiF}$  単結晶と比較して化学的耐久性に優れている<sup>3)</sup> (表 4-2-1)。しかしながら、単結晶をレンズ材として用いるためには、サイズに限りがあり、研磨が困難であるという欠点を有する。一方、ガラスは単結晶と比較して特性は若干劣るものの、生産コストが安く、成形性に富み、容易に大きなサイズを作製することが可能である。更に粒界がなく均一かつ等方性であるため高精密研磨性が得られ、化学組成の幅広い選択による物性の制御が容易であるという優れた性質も有する。

シリカガラス<sup>4), 5)</sup>は、他の多成分系の酸化物ガラスよりも広いバンドギャップをもつため、KrF エキシマレーザー用光学部品として応用されている。シリカガラスは製造工程において酸素欠乏型の点欠陥である Si-Si 結合や不純物の混入による Si-OH 結合が生じる。これらの欠陥や不純物の電子遷移に基づ

いた吸収が真空紫外領域に存在するため、F2 (157nm) レーザー用光学材料として透過率の面で問題が生じる<sup>6)</sup>。この問題を解決するために、シリカガラス中の Si-OH 結合を減少させるためにフッ素ドーピングシリカガラスが開発されている<sup>7)-9)</sup>。

図 4-2-2 にシリカガラス、フッ素ドーピングシリカガラス、CaF<sub>2</sub> 単結晶の真空紫外透過スペクトルを示す。これより、CaF<sub>2</sub> 単結晶はシリカガラスよりも透過率が優れていることがわかる。フッ化物ガラスはシリカガラスよりもバンドギャップが大きいため、優れた極紫外透過特性を有すると考えられる。しかしながら、ガラスの最大の特徴である組成任意性に着目した研究例は少ない。フッ化物ガラスは光透過領域で分類すると紫外線透過に優れた BeF<sub>2</sub> 系、AlF<sub>3</sub> 系および赤外透過が良好な ZrF<sub>4</sub> 系という 3 つのグループに大別することができる。中でも、BeF<sub>2</sub> はバンドギャップも大きく、唯一単独でガラスを形成するフッ化物である。この BeF<sub>2</sub> ガラスは、SiO<sub>2</sub> ガラスと同様に四面体構造を有し、また、低屈折率・低分散性<sup>10)-12)</sup>を示す。表 4-2-2 に BeF<sub>2</sub> ガラスと SiO<sub>2</sub> ガラスの比較<sup>13)</sup>を示す。図 4-2-2 に示されるように BeF<sub>2</sub> 単成分ガラス<sup>14)</sup>の紫外吸収端は 140nm と短波長側に位置するものの、150nm, 160nm を中心に吸収が見受けられ、157nm における透過率は約 20% と良好ではない。紫外線透過能を低下させる要因としてはガラス中に含有される OH 基、不純物元素（主に遷移金属）が挙げられる。出発原料として用いた BeF<sub>2</sub> 中には不純物として遷移金属イオンが数十 ppm 含有されており、また潮解性を示すことから透過率の低下につながったものと考えられる。BeF<sub>2</sub> ガラス単独では出発原料の高純度化処理なしには実用化は望めない。そこでバンドギャップが大きい組成の組み合わせである LiF-BeF<sub>2</sub> 二元系ガラスを検討した。このガラスは MgO-SiO<sub>2</sub> 系ガラスの相似系<sup>15)</sup>でカチオンとアニオンのイオン半径比や状態図が類似している系である。図 4-2-3 に LiF-BeF<sub>2</sub> 系<sup>16), 17)</sup>と MgO-SiO<sub>2</sub> 系の換算温度  $T_r (=T/T_m)$  と粘度の関係を示す。これより LiF-BeF<sub>2</sub> 系ガラスは容易にガラス化することが示される。しかしながら、このガラス系は潮解性、毒性の点では BeF<sub>2</sub> 単成分ガラスよりも改善されたが、実用化には特殊な表面処理が必要であった。BeF<sub>2</sub> 系以外で次に紫外吸収端が短波長でガラス化が容易な系は AlF<sub>3</sub> 系である。AlF<sub>3</sub> は単独でガラスを形成できないものの、SiO<sub>2</sub> 系ガラスよりも短波長の光を透過し、また、フッ化物ガラスの中では化学的耐水性に優れている。

本研究では予備実験として紫外透過能を有するガラス組成のガラス形成能、化学的耐久性試験を行い、得られた成果より極紫外線透過ガラス材料として MgF<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-SrF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub>-BeF<sub>2</sub> 系ガラス (MCSA-Be) について研究を行った。更に紫外透過特性について測定を行い、真空紫外透過用ガラス材料としての最適なガラス組成の探索を行った。また、LiF 単結晶育成のための基礎的実験を行い、真空紫外透過特性について調査した。更に

光学材料の物性として重要な屈折率を最小偏角法により正確に測定し、157nm の屈折率を組成から推定するための組成パラメータについて考察した。

## ②-2 実験方法

出発原料には、BeF<sub>2</sub> (Johnson Matthey 株式会社製、99.9%)、MgF<sub>2</sub> (白辰化学研究所製、99.99%)、CaF<sub>2</sub> (白辰化学研究所製、99.99%)、SrF<sub>2</sub> (白辰化学研究所製、99.99%)、BaF<sub>2</sub> (森田化学工業株式会社

製、昇華精製)、 $\text{AlF}_3$  (森田化学工業株式会社製、99.99%)、 $\text{YF}_3$  (森田化学工業株式会社製、99.99%) を使用した。所定の組成比に秤量、混合した 20-30g の原料でグラッシーカーボンるつぼを用い、十分乾燥させた窒素雰囲気下 (酸素分圧:  $\text{PO}_2=10\text{Pa}$ ) において、850~950°C で 30min 熔融した。ガラス融液をるつぼごと冷却速度 300°C/min で室温まで急冷し、その後ガラス転移温度付近でアニールした。得られたバルクガラスをアルミナ乳鉢と乳棒を用いて粉碎し、粒径を 30~60mesh に揃えたガラス粉末を熱的特性測定用試料とした。一方、LiF 材料の調製は LiF (和光純薬工業株式会社製、98%) をグラッシーカーボンるつぼを用い、十分乾燥させた窒素雰囲気下 (酸素分圧:  $\text{PO}_2=10\text{Pa}$ ) において、900, 950, 1000 および 1050°C で 30min 熔融した。その融体を炉内にて冷却速度 2°C/min で室温まで冷却した。得られたバルクサンプルをそれぞれ厚さ  $2\pm 0.01\text{mm}$  に切削、成形し、両面に対して鏡面研磨した板を赤外および真空紫外透過率測定用試料とし、また、およそ  $6\text{mm}\times 10\text{mm}$  面をもつプリズム状に切削、成形し、2面に対して光学研磨したガラスプリズムを屈折率測定用試料とした。光学研磨は、平均粒径  $16\mu\text{m}$  の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (東北金属化学製) を用いてガラス試料をラッピングした後、ポリッシャとしてピッチ K3 (石油アスファルト/天然アスファルト=4)、砥粒として  $\text{CeO}_2$  (平均粒径 1.50  $\mu\text{m}$ 、ROXK-3、東北金属化学製)、研磨機にオスカー型 AM2-1 (宇田川鉄工製) を用いて行った。

ガラスの熱的安定性を評価するために、ガラス転移温度  $T_g$ 、結晶化温度  $T_x$  を理学電機株式会社製の示差走査熱量計 (DSC 8230) を用いて、窒素雰囲気下、昇温速度 10°C/min の条件下で測定した。赤外域の透過率を島津製作所製の赤外分光光度計 (IR-440) を用いて、大気中、室温にて、2~9 $\mu\text{m}$  の波長域において測定した。真空紫外域の透過率を日本分光株式会社製の真空紫外分光光度計 (VUV200Q) を用いて、室温、真空度 0.133Pa ( $10^{-3}\text{Torr}$ ) 以下の条件で 130~300nm の波長域において測定した。屈折率をカルニュー光学工業株式会社製の精密屈折率測定装置 (GMR-1) を用いて、最小偏角法により小数点第 5 桁まで測定した。測定は 23°C にて Hg、He、H<sub>2</sub>、Cd 光源を用いて、194.10~1710.1nm の波長域で行った。測定誤差は可視域において  $\pm 1\times 10^{-5}$ 、紫外域において  $\pm 2\times 10^{-5}$  であった。

ガラス形成能を簡便に評価する指標として Hruby factor ( $H_r = T_x - T_g / T_m - T_x$ ) を用いて評価した<sup>18)</sup>。ここで、 $T_x$  は結晶化温度、 $T_g$  はガラス転移温度、 $T_m$  は融点である。即ち  $H_r$  が大きい程、ガラス形成能が増大することを意味する。 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{SrF}_2$ 、 $\text{AlF}_3$  の最適組成比を系統的に探索することで、 $T_g$ 、 $T_m$  が低下し、更に  $\text{BeF}_2$  の含有量の増加と共に、結晶化することなしにガラス形成能は向上することが熱分析結果より明らかとなった。

## ②-3 結果及び考察

### ②-3-1 真空紫外透過特性

図 4-2-4 に MCSA-Be ガラス極紫外線透過スペクトルの測定結果の一例を示す。紫外吸収端は 140nm 付近に位置し、 $\text{BeF}_2$  含有量の増加と共に僅かではあるが長波長側にシフトしている。157nm における透過率は  $\text{BeF}_2$  の含有量が 40mol% のガラス (MCSA-40Be) を除いては 60% を示した。フッ化物の中でバンドギャップが最も大きい  $\text{BeF}_2$  含有量の増加と共に透過率は向上すると考えていたが、我々の予想に反して低下する結果となった。この原因としてはガラス中に含有される OH 基や不純物元素 (主に遷移金属) が影響しているものと考えられる。

図 4-2-5 (a) に赤外透過スペクトルの測定結果の一例を示す。KBr 法により測定した  $\text{BeF}_2$  出発原料の測定結果も図 4-2-5 (b) に併せて示す。 $\text{BeF}_2$  の含有量が 20 mol% までは OH 基フリーのガラスを作製することができた。また  $\text{BeF}_2$  の含有量が 30, 40 mol% になると OH 基に基づく吸収が  $2.8\mu\text{m}$  付近に見られた。この原因として、図 4-2-5 (b) に示すように出発原料の段階で  $\text{BeF}_2$  中の一部が F-Be-OH という形で OH 基を取り込み、熔融中においても OH 基が除去されず、ガラス化後も OH 基が残存したものと考えられる。

図 4-2-4 に示した真空紫外透過スペクトルにおいて、紫外吸収端の勾配、つまり  $157\text{nm}$  における透過率の低下に影響を及ぼす小さな吸収が  $160\text{nm}$  と  $200\text{nm}$  付近に存在する。出発原料として用いた  $\text{BeF}_2$  (純度 99.9%, ジョンソンマッセイ株式会社製) 中には不純物として Fe が数十 ppm 含有されているため、本研究で調製したガラス中における Fe の透過率に及ぼす影響について調査した。図 4-2-6 に 10, 20, 40 ppm の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  をそれぞれ添加した MCSA-30Be ガラスの真空紫外透過スペクトルの測定結果を示す。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の添加量の増加と共に紫外吸収端には影響しないものの、 $160\text{nm}$  と  $200\text{nm}$  付近の吸収ピークが増大し、その結果、 $157\text{nm}$  における透過率は低下した。これらの吸収は  $\text{Fe}^{2+}$  イオンの電子遷移吸収によるものであると推察された。紫外吸収端の短波長化と  $157\text{nm}$  における透過率の向上を達成するためには、OH 基および Fe の含有量が極力少ない高純度  $\text{BeF}_2$  出発原料を用いることが重要である (図 4-2-2 参照)。そこで、 $\text{BeF}_2$  出発原料の高純度化精製を試みたが、原料中に含まれる OH 基および Fe 量を低減することはできなかった。

LiF 単結晶を育成する熔融条件を決定するために、熔融温度に対する真空紫外透過特性について調査した。熔融温度が  $900^\circ\text{C}$  以下では、バルク状の試料を得ることができなかった。また、熔融温度が  $1050^\circ\text{C}$  になると着色した。図 4-2-7 に本研究で調製した試料の真空紫外透過スペクトルの測定結果を示す。 $1000^\circ\text{C}$  で熔融した試料の方が  $950^\circ\text{C}$  での試料よりも優れた真空紫外透過特性を示した ( $157\text{nm}$  における透過率 60%)。しかしながら、所望の透過特性は得られず、MCSA-Be ガラスと同様に ppb オーダーの不純物 (Fe 等の遷移金属元素) の影響で、 $130\text{nm}$  波長での透過率が低いことが明らかとなった。透光性の改善には LiF 出発原料の高純度化の検討が必要と思われる。

### ②-3-2 屈折率波長分散特性

屈折率の波長分散特性はステッパレンズの解像度を大きく左右する基礎物性でありながら、ほとんど実測されていないのが現状である。屈折率の測定は様々な手法が用いられるが、精度の高い値 (小数点第 5 桁) を求めるには、プリズムを用いた最小偏角法<sup>19)</sup> が推奨される。特にステッパレンズを設計する際、真空紫外線領域の入射光に対して測定されるガラスプリズムの平面精度は大きく影響されるため、高精度な光学研磨技術<sup>20)</sup> が不可欠となる。本研究においても酸化物ガラスを中心に紫外から赤外域領域の屈折率を最小偏角法により精度よく測定し、組成依存性を明らかにした。更に、これらの実測データを基に屈折率を予測するための組成パラメータを確立することを試みた。

図 4-2-8 に代表例として BCA-P ( $\text{BaF}_2\text{-CaF}_2\text{-AlF}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ )、MCSA-Be ガラスの波長域  $194.10\text{nm}\sim 667.81\text{nm}$  における屈折率波長分散の測定結果の一例をそれぞれ示す。併せてシリカガラス、フッ素ドーパシリカガラス、 $\text{BaF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ , LiF 単結晶のデータも示す。以上の結果より、ガラスの  $194\text{nm}$  における屈折率は、シ

リカガラス>BCA-P>MCSA-Beの順に低い値を示した。BeF<sub>2</sub>は屈折率の低下に寄与する元素であることが確認される。この結果より、BCA-10P, MCSA-10BeガラスはそれぞれCaF<sub>2</sub>, LiF単結晶材料に類似した屈折率分散挙動を示すことから、代替材料として有望である。F<sub>2</sub>レーザー用単結晶光学部材として157nmにおける屈折率の測定はNational Institute of standards technology (米国)において実測が進められている<sup>21)</sup>が、ガラスに関する報告例は皆無である。

本研究で評価したガラス材料の157nmにおける屈折率 $n_{157}$ および屈折率分散 $dn/d\lambda$ の推定は、屈折率分散式に実測した各波長における屈折率データをフィッティングすることにより算出した。その結果を表4-2-3に示す。併せて、LiF, CaF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>のデータも示した。これより、 $dn/d\lambda$ は屈折率の高いものほど、大きくなることがわかった。

157nmならびに194nmにおけるガラスの屈折率が組成より計算で推定することができれば、ステッパーレンズ開発のための材料設計に有用である。Lorentz-Lorenz 式によれば屈折率と物質と関係は次式で与えられる

$$(n^2-1)/(n^2+1) = 4 \pi N_A \alpha / 3 V = R/V \quad (1)$$

ここで、 $n$ は屈折率、 $V$ は分子容(=平均分子量/密度)、 $N_A$ はアボガドロ数、 $\alpha$ は電子分極率である。本研究では組成パラメータとして取り扱いが簡便なモル屈折 $R$ を用いた。これより屈折率は分子容 $V$ の小さいものほど、またモル屈折 $R$ が大きいほど大きくなる。実測したガラスの屈折率、密度および平均分子量を(1)式に代入し、実測したガラス組成におけるモル屈折 $R$ を求めた。図4-2-9に(a)  $n_{194}$ の実測値および(b)  $n_{157}$ の推定値と組成から求めた $R$ の関係をそれぞれ示す。

$$n_{194} = 0.0263R + 1.2994 \quad (2)$$

$$n_{157} = 0.0309R + 1.3161 \quad (3)$$

屈折率は主としてモル屈折率により決定され、それらの関係は上式に示すように一次の実験式で表させた。そこで、各フッ化物の屈折率に対する寄与を明らかにする為、 $R$ を次式に示すように加性則が成り立つと仮定し組成パラメータ $R_m$ を提案した。

$$R = \sum X_m \cdot R_m \quad (4)$$

ここで、 $X_m$ はモル比であり、単成分フッ化物のモル屈折を反映している。表4-2-4に本研究の実測データを基に算出した組成パラメータ $R_m$ を示す。これより、 $R_m$ はフッ化物ガラスの屈折率を組成により設計するための大きな指針となる。

## ②-4 今後の課題

本研究ではガラス形成、紫外透過能いずれも他のフッ化物にはない優位性を有する $\text{BeF}_2$ であるが、出発原料の高純度化精製処理技術の確立が課題である。この問題が解決できれば、真空紫外線領域における光透過率の向上、製造面から単結晶と比較して低コスト、大型化、生産性の高効率化も期待される。

## 参考文献

- (1) K. Shimamura, S. L. Baldochi, I. M. Ranieri, H. Sato, T. Fujita, V. L. Mazzocchi, C. B. R. Parente, C. O. Pavia-Santos, C. V. Santilli, N. Sarukura, and T. Fukuda, *Journal of Crystal Growth* 223 (2001) 383.
- (2) Kingery, Bowen, Uhlman: *セラミックス材料学入門*, 応用編, 小松和蔵、佐多敏之、守吉佑介、北澤宏一、植松敬三共訳、内田老鶴圃新社 (1981) p. 626.
- (3) Solomon Musikant: *Optical Materials*, (Marcel Dekker Inc., New York and Basel. 1985, p98).
- (4) 葛生伸: *石英ガラスの世界*, 工業調査会 (1995)
- (5) *非晶質シリカ材料応用ハンドブック*, 川副博司編集委員長、株式会社リアライズ社、(1999).
- (6) 栗津浩一、*ニューセラミックス*, 5 (1992) 59.
- (7) Y. Ikuta, S. Kikugawa, A. Masui, N. Shimodaira, S. Yoshizawa, and M. Hirano, *Part of the SPIE Conference on Emerging Lithographic Technologies*, SPIE 3676 (1999) 827.
- (8) Charlene M. Smith, and Lisa A. Moore, *Part of the SPIE Conference on Emerging Lithographic Technologies*, SPIE 3676 (1999) 834.
- (9) H. Hosono, M. Mizuguchi, H. Kawazoe, and T. Ogawa, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 2755.
- (10) W. E. Counts, R. Roy and E. F. Osborn, *J. Am. Ceram. Soc.*, 33 (1950) 12.
- (11) M. Imaoka, *Yogyo Kyokai-shi*, 62 (1954) 24.
- (12) W. Vogel and K. Gerth, *Silicatechnik*, 9 (1958) 495.
- (13) C. M. Baldwin, R. M. Almeida, and J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids* 43 (1981) 309.
- (14) W. H. Dumbaugh and D. W. Morgan, *J. Non-Cryst. Solids* 38&39 (1980) 211-216
- (15) 古川和男、大野英雄、*日本金属学会誌* 41 (1977) 450.
- (16) C. T. Moynihan, and S. Cantor, *J. Chem. Phys.* 48 (1968) 114.
- (17) S. Cantor, W. T. Ward, and C. T. Moynihan, *J. Chem. Phys.* 50 (1969) 2874.
- (18) A. Hruby, *Czech. J. Phys.*, B22 (1972) 1187.
- (19) *Experimental Techniques of glass science*, edited by Simmons, C. J. and El-Bayoumi, O. H. :The American Ceramic Society Westerville, Ohio (1993).
- (20) 藤野茂、森永健次、*J. Ceram. Soc. of Japan*, 105 (1997) 48.
- (21) J. H. Burnet, R. Gupta, and U. Griesmann, *Proc. of SPIE, Optical Microlithography, XIII*, SPIE, 4000 (2000) 1503.