

真空紫外線用合成石英ガラス

旭硝子株式会社 半導体装置部材事業部

生田 順亮・峯松 敏資・日野 啓吾・小島 宏・菊川 信也・貴家 泰長

Synthetic Silica Glass for vacuum ultra violet optics

Y. Ikuta, T. Minematsu, K. Hino, H. Kojima, S Kikugawa and Y. Sasuga

ASAHI GLASS CO. LTD., Semiconductor Devices and Materials Division

1. 緒 言

合成石英ガラスは、近赤外域から紫外域までの広い波長域にわたり高い光透過性を持ち、熱膨張係数が極めて小さく寸法安定性に優れる、高純度であるなどの特徴を有し、これまで水銀ランプ、KrF エキシマレーザ（波長 248 nm）や ArF エキシマレーザ（波長 193 nm）などを光源とした各種光学装置の光学部材として使用されてきました。さらに近年、表 1 に示すように、光学装置の光源は短波長化が進み、Xe₂ エキシマランプ（波長 172 nm）や F₂ レーザ（波長 157 nm）といった真空紫外域の光の利用が始まりつつあります。特に半導体リソグラフィ分野においては、ArF リソグラフィに次ぐ将来の露光光源として F₂ レーザが検討されており、レーザ、露光装置、フォトマスク、光学材料、レジストなどの研究開発が活発化しております¹⁾。

しかしながら真空紫外域においては、合成石英ガラスは光透過性に乏しく光学部材としての使用は困難であると従来考えられ、CaF₂、MgF₂、BaF₂、LiF などの弗化物結晶の検討・利

用が進められてきました。但しこれら弗化物結晶は、光透過性には優れるものの、切断・研磨などの機械加工が難しく、合成石英ガラスと比較して耐薬品性に乏しい、熱膨張係数が約 40 倍と大きいなどの問題を有し、リソグラフィなど産業分野への真空紫外光の応用拡大に対してひとつの障壁となっておりました。

そこで本稿では、合成石英ガラスの真空紫外域における透過特性と組成との関係について概説し、弊社で真空紫外光用光学部材として新たに開発致しました合成石英ガラス“AQF”の諸特性をご紹介します。

2. 合成石英ガラスの真空紫外域の透過率特性と従来の合成石英ガラス

合成石英ガラスの真空紫外線透過性に影響を及ぼす主な因子としては、(i)合成石英ガラス中に含まれる≡SiOH 基（≡は O 原子との結合を示します）、(ii)合成石英ガラス中に含まれる酸素欠乏型欠陥（≡Si-Si≡）の 2 つを挙げることができます。具体的には、合成石英ガラス中の SiOH 基は、真空紫外域に吸収を有しているため、図 1 に示すように、OH 基含有量が少ないほど、光吸収端の位置は短波長側へシフトし、波長 180 nm 以下の光透過率が向上しま

〒221-8755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1150 番地
TEL 045-374-8783
FAX 045-374-8887
E-mail: ikuta@agc.co.jp

表1 UV光の応用分野と光学材料

波長	光源	産業上の利用分野	光学材料 (括弧内の数値は結合エネルギー)				
			光学ガラス	合成石英 SiO ₂ (8.9)	螢石 CaF ₂ (10.0)	MgF ₂ (11.8)	LiF
365nm (3.4eV)	高圧水銀ランプ	・リソグラフィ ・UV樹脂の硬化	吸収用: >300nm >170nm >125nm >105nm	合成石英 SiO ₂ (8.9)	螢石 CaF ₂ (10.0)	MgF ₂ (11.8)	LiF
254nm (4.9eV)	低圧水銀ランプ	・洗浄 ・光CVDなどの光励起プロセス					
248nm (5.0eV)	KrFエキシマレーザー	・リソグラフィ ・微細加工 ・Poly-Si TFTアニール ・ファイバークレーティング ・光CVDなどの光励起プロセス ・医療用					
193nm (6.4eV)	ArFエキシマレーザー	・リソグラフィ ・微細加工 (Machining)					
172nm (7.2eV)	Xe ₂ エキシマランプ	・洗浄 ・光CVDなどの光励起プロセス					
157nm (7.9eV)	F ₂ レーザー	・リソグラフィ ・微細加工 (Machining)					
121nm (10.2eV)	Ar ₂ エキシマレーザー	・リソグラフィ?					

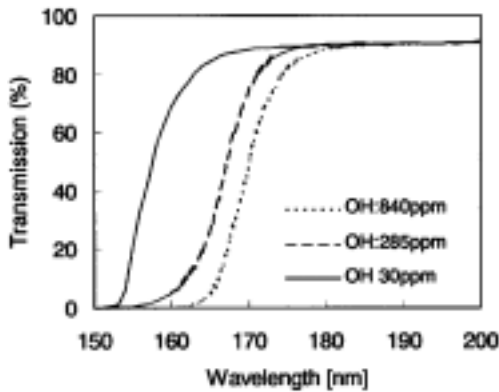


図1 合成石英ガラス中のOH基濃度と真空紫外光透過性 (試料厚み 6.35 mm)

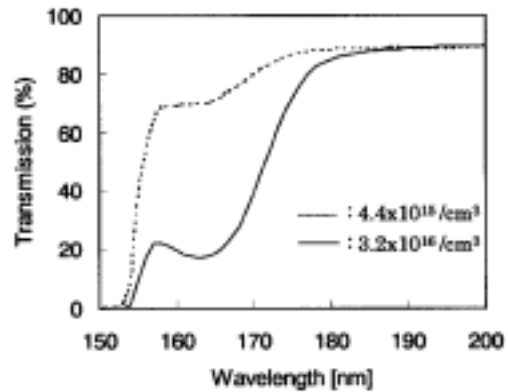


図2 合成石英ガラス中の酸素欠乏型欠陥濃度と真空紫外光透過性 (試料厚み 6.35 mm)
(図中の数値は酸素欠乏型欠陥濃度を示します。OH基濃度はいずれも1 ppm未満。)

す。また合成石英ガラス中の酸素欠乏型欠陥 (≡Si-Si≡) は、図2に示すように波長163 nmを中心とした吸収帯を有し、しかもその吸収断面積はと $8 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ と比較的大きいため²⁾、酸素欠乏型欠陥が存在すると、150 nm~180 nmにおける光透過率が低下するだけでなく²⁾、耐光性低下の一因ともなります。

従って、真空紫外域において使用される光学部材として合成石英ガラスを適用するために

は、「無水」かつ「酸素欠乏型欠陥フリー」である必要があります。

しかしながら光学部材や通信用光ファイバ部材などに用いられてきた従来の合成石英ガラスは、表2に示すように用途・製造方法から3種類に大別できますが、いずれも上記2つの要求を同時に満足せず、真空紫外光用光学部材

表2 従来の合成石英ガラス

主な用途	製造方法	組成	
		OH基濃度 [ppm]	酸素欠乏型欠陥の有無
リソグラフィ用光学部材	直接法 SiCl ₄ などの原料を火炎加水分解 → 合成石英ガラス体	数百～1000	無し
	VAD法(スート法) SiCl ₄ などの原料を火炎加水分解 → 多孔質合成石英ガラス体 → 合成石英ガラス体	数十～数百	無し
通信用光ファイバー部材	VAD法(スート法) SiCl ₄ などの原料を火炎加水分解 → 多孔質合成石英ガラス体 → 塩素脱水 → 合成石英ガラス体	<1	有り

としては不向きでした。すなわち、g線～ArFエキシマレーザ用光学部材として用いられてきた合成石英ガラスは、そのOH基含有量が、VAD法の場合には数十～数百ppm、直接法の場合には数百～1000ppmと多く、真空紫外光透過性が不十分でした。一方、通信用光ファイバーに用いられている合成石英ガラスは、塩素脱水処理を含むプロセスにより通常作製されるため、OH基含有量は数ppm以下と極めて少ないものの、脱水処理時に多量の酸素欠乏型欠陥が生成し、波長180nm以下の光透過率は数%以下と低く、そのまま適用できるレベルではありませんでした。

3. 合成石英ガラス“AQF”

そこで当社では、合成石英ガラスの組成及びプロセスの両面から検討を行い、真空紫外域において使用される光学部材向けに合成石英ガラス“AQF”を新たに開発いたしました³⁾。図3に“AQF”の真空紫外域における透過率スペクトルを示します。吸収端は約152nmに位置し、真空紫外域において優れた光透過性を示し、さらに耐光性にも優れ、広範な波長域で光学部材として使用できると考えております。また“AQF”の機械的特性・熱的特性を当社の

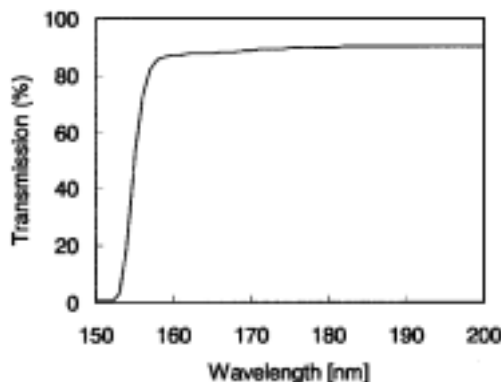


図3 “AQF”の真空紫外域透過率スペクトル(試料厚み6.35mm)

従来品と比較して表3に示します。“AQF”の機械的物性・熱的物性は、従来の合成石英ガラスとはほぼ同等であり、切断・研磨・洗浄なども全く従来と同様の方法により実施することができます。

参考文献

- 1) M. Rothschild, T. M. Bloomstein, J. E. Curtin, D. K. Downs, T. H. Fedynshyn, D. E. Hardy, R. R. Kunz, V. Liberman, J. H. C. Sedlacek, R. S. Uttaro, A. K. Bates and C. V. Peski, J. Vac. Sci. Technol. B 17, 3262 (1999).
- 2) H. Imai, K. Arai, H. Imagawa, H. Hosono and Y.

表3 “AQF”の機械的・熱的特性

項目		AQF	AQ*
密度 at 25°C	[g/cm ³]	2.2	2.2
熱伝導率 at 25°C	[W/m/K]	1.38	1.38
熱膨張係数 at 25°C	[1/K]	4.3×10 ⁻⁷	4.3×10 ⁻⁷
熱容量 at 25°C	[W/g/K]	0.75	0.75
ヤング率	[GPa]	72.6	72.6
せん断応力	[GPa]	31.2	31.4
ポアソン比	[-]	0.16	0.16
研磨性		“AQ”と同じ	—

*弊社従来品。

- Abe, Phys. Rev., B38, 12772 (1988).
 3) Y. Ikuta, T. Minematsu, K. Hino, H. Kojima, S.

Kikugawa and Y. Sasuga, 3rd 157 nm Technical
 Data Review.