

フォトマスク用基板からみたシリカガラス

クアーズテック(株) 研究開発部

深沢 祐司

Silica Glass for Photomask Substrates

Yuji Fukasawa

Research and Development Group, CoorsTek KK

1. はじめに

シリカガラス (SiO₂) は、高透過率性、耐薬品性、耐熱性などに優れており、半導体産業ではフォトマスク用基板としての用途がある。フォトマスクは、露光装置を用いてシリコンウェーハに半導体回路を転写する際の原版となるものであり、投影露光の解像度はレイリーの式であらわされる^[1]。

レイリーの式： R (解像度) = $k_1 \cdot \lambda / NA$

ここで、 k_1 は比例定数、 λ は露光波長、 NA は開口数である。

半導体の微細化 (高い解像度) が進むと露光装置で使用される波長は紫外域となり、KrF 光源 (248nm) 以降では紫外透過性に優れるシリカガラスが用いられるようになってきた。国際

的なロードマップ (International Technology Roadmap for Semiconductors:ITRS および International Roadmap for Devices and Systems:IRDS) では一貫して、半導体回路の微細化が提示されており、フォトマスク用のシリカガラス基板もその時代の最先端の露光波長や方法 (図1) にあわせるように特性を改善してきている。

本稿では、半導体産業を支える重要な材料であるシリカガラスについて、フォトマスク基板の視点から、求められてきた特性とその発展、および今後の研究開発への期待について述べる。

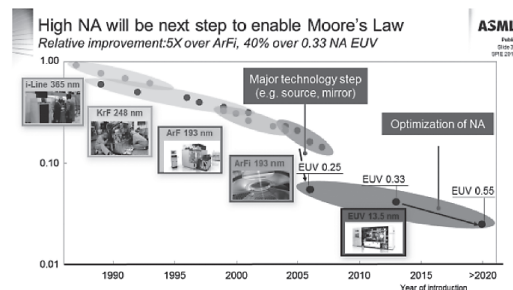


図1 露光波長の変遷^[2]

〒 448-8665
 愛知県刈谷市小垣江町南藤 1
 TEL 0566-21-3795
 FAX 0566-21-3763
 E-mail: yuji_fukasawa@coorstek.com

2. フォトマスク用シリカガラス基板の特性とその発展

フォトマスクは露光する光を透過させる必要があるため、使用波長において高透過率であることが重要である(図2)。このため、透過率に影響を及ぼすシリカガラス中の不純物はppb以下であることが求められる。その他にもシリカガラスに必要とされる特性があり、その一部について、露光波長や露光方法に分けて紹介する。

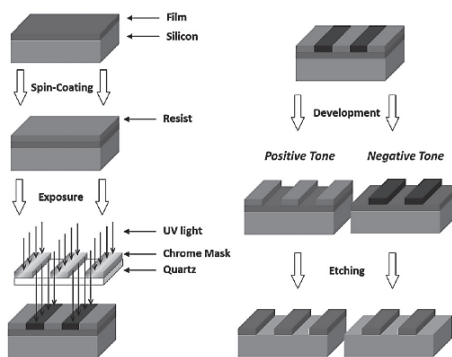
① KrF 露光・ArF 露光

1990年代から登場したKrF光源(248nm)およびArF光源(193nm)では、光のエネルギーが大きいためガラス構造の切断が起きることが報告されている^[3]。これら反応からは200nm付近で吸収係数をもつE'センター(-Si・)や非架橋酸素(-Si-O・:NBOHC)などの構造欠陥が生じるため、使用中の透過率の低下が懸念事項であった。これらの欠陥は、水素を含む≡Si-Hや、酸素が過剰な≡Si-O-O-Si≡のような前駆体が関係しており^[3]、このような構造をできるだけ回避するようにガラスを製造することが必要である。

② ArF 液浸露光

2000年代からはArF液浸露光が登場した。液浸露光とは、露光装置のレンズの最下面とシリコンウェーハの間に液体(純水)を入れ、その中で光が透過することで解像度を向上させる手法である。詳細は割愛^[4]するが、大気中(屈折率 $n=1$)を透過するよりも、純水中($n=1.44$)を透過する方が、シリコンウェーハへの入射角 θ が大きくなり、そのためNAを大きくすることができる(図3)。しかし、入射角が大きくなることにより、光に偏光が生じると結像時のコントラストが悪化する問題が指摘されている。このため、シリカガラス基板にも光の透過時に偏光を生じさせないように低複屈折であることが求められる^[5]。

ガラスの複屈折は製造工程で生じる残留応力に起因しており、アニールが重要な工程である。ガラスを粘性流動が生じる温度域で熱処理をすると、その温度での平衡状態に向かって構造が変化する。アニールとは、ガラスに粘性流動を生じさせることで、構造を緩和し、残留応力の低減を行う手法である。シリカガラスは極めて均一な構造であることから、緩和過程は単一指教関数で表すことができる。しかし、何らかの不純物が存在すると、単一指教関数から外れることも報告されている^[6]。



Generalized diagram of the optical lithography process. The process starts in upper left and goes top-to-bottom and then the right side top-to-bottom. Resist is spin coated onto a substrate consisting of a silicon wafer and other deposited films. The resist is patterned through a mask to selectively expose areas on the resist and then the wafer is commonly baked on a hot plate. Development generates the three-dimensional relief pattern in the resist and that pattern is transferred into the substrate through an etch process.

図2 露光プロセスの概念図^[1]

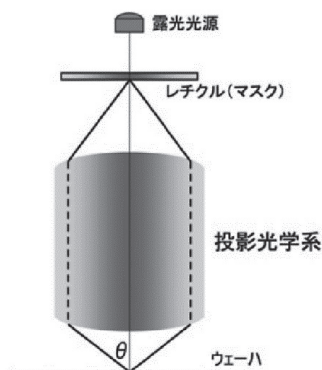


図3 NAの説明図^[4]

③極短紫外線 (EUV) 露光

近年, ArF 液浸露光に変わる手法として極短紫外線 (EUV) 露光法, またはナノインプリントリソグラフィ (NIL) 法が採用され始めており, フォトマスクは従来の光透過型から, 反射型または接触型へと変化している。IRDS では, 今後の半導体の微細化技術について, ロジック素子では EUV 露光, メモリー素子では NIL が言及されている^[7]。

EUV 露光とは, 露光波長に 13.5nm の極短紫外光を用いることで微細化を達成する手法である。しかし, シリカガラスなどのフォトマスクの構成材料には 13.5nm の光透過性はないため, 透過型ではなく反射型の構成となる^[8]。また, EUV 光による熱変形を回避するため, シリカガラスよりも小さい極低熱膨張性が求められている^[9]。いわゆるゼロ熱膨張ガラスは, Schultz と Smyth により SiO₂-TiO₂系ガラスが報告されており^[10], 現在の EUV 用フォトマスク基板には SiO₂-TiO₂系ガラスが使用されている。このようなガラスの特徴としては, 密度が小さく, 構造に空隙が多いことが挙げられ, 構造に空隙が多いと熱振動が生じた場合に伸縮振動以外にも変角・回転振動が生じて低熱膨張に寄与すると考えられている^[11]。さらにフォトマスクの使用温度で安定して低熱膨張を実現すべく, TiO₂を導入する以外にも, アニールなどを加味してガラスの構造を制御する技術が用いられている。

④ナノインプリントリソグラフィ法

NIL は従来のリソグラフィとは異なり^[1], テンプレートと呼ばれるマスク材をシリコンウェーハ上に接触させて, 等倍転写する技術である。このため, 転写の良し悪しはテンプレートの特性に大きく影響を受ける。現在は従来型のシリカガラスが用いられているようであるが, 位置合わせ精度などをより高精度に制御するために, 新たな特性が求められる可能性がある。

3. 注目されるガラスの開発動向

以上, 述べてきたようにシリカガラスは Si と O の 2 種類の元素からなる単純な材料のように見えるが, フォトマスク用基板に限ってみても, 水素や酸素過剰の存在による欠陥, アニールによる構造緩和, TiO₂ の導入などの手法が用いられ, 必ずしも 2 成分のみで形成されているガラスではない。また, これら微量な成分の組成がガラスの特性に大きく寄与をしている。

最近, 材料設計という意味合いでは, マテリアルズ・インフォマティクスと呼ばれるデータ科学を用いた材料の探索手法が注目されており^[12], 令和元年度の特許出願技術動向調査^[13]でも取り上げられ, 概要の説明がされている。ガラスの分野でも, 様々な研究事例が登場しており^[14], 高強度ガラスの組成探索のためにヤング率を対象としたものや^[15], ベイズ最適化と INTERGLAD のデータベースを用いて高屈折率ガラスを効率的に探索する方法が報告されている^[16]。従来は実験中心であったシリカガラスの特性の探索も, このような新たな手法により触発され, 研究開発が進むことで, 今後も半導体産業を支えていく材料であり続けることが期待される。

- [1] R. A. Lawson and A. P.G. Robinson; *Frontiers of Nanoscience*, 11, 1 (2016).
- [2] M. A. van de Kerkhof *et al.*; *Solid-State Electronics*, 155, 20 (2019).
- [3] 大木義路, 長沢可也; *応用物理*, 60, 708 (1991).
- [4] 高橋一雄; *露光装置技術発展の系統化調査* (国立科学博物館), 117 (2006).
- [5] M. van de Kerkhof *et al.*; *Proceedings of SPIE*, 6154, 615444-1 (2006).
- [6] 斎藤和也, 垣内田洋, 生嶋明; *NEW GLASS*, 15, 14 (2000).
- [7] *International Roadmap for Devices and Systems (2020 Edition)*, Lithography Chapter.
- [8] K. Kevin and S. Wurm; *C. R. Physique*, 7, 875 (2006).
- [9] SEMI standard P37-1102.
- [10] P. C. Schultz and H. T. Smyth; *Amorphous*

Materials, chapter 44, 453 (1970).

- [11] ニューガラスハンドブック委員会; ニューガラスハンドブック, 10.3 節, (1991) 丸善.
- [12] 伊藤聡; セラミックス, 54, 504 (2019).
- [13] 特許庁; 令和元年度 特許出願技術動向調査「マテリアルズ・インフォマティクス」.
- [14] H. Liua *et al.*; J. Non-Cryst. Solids; X, 4, 100036 (2019).
- [15] M. C. Onbaşlı *et al.*; Handbook of Materials Modeling, 1 (2020), https://doi.org/10.1007/978-3-319-50257-1_100-1.
- [16] K. Nakamura *et al.*; J. Ceram. Soc. Jpn., 128, 569 (2020).