

半導体露光装置と光学材料

株式会社ニコン 技術開発本部
第三技術開発部材料2グループ

神保 宏樹

LSI Exposure Equipment and Optical Materials

Hiroki Jinbo

Material R & D Group 2, 3RD R & D Dept. R & D Headquarters Nikon Corporation

1. 半導体露光装置

1-1 解像度と露光装置の変遷

現在、ULSIの高集積化、高機能化はますます急ピッチで進んでいる。1999年秋からKrFエキシマ露光による0.18 μm ルールが、2000年には0.15 μm ルールの量産ラインが立ち上がり、ArFエキシマ露光装置は0.15または0.13 μm ルールで使用され始め、2001年から本格的に量産ラインへの導入が計画されている。

IC製造用の露光装置は、1970年代まではアライナー（コンタクト方式、プロキシミティ方式、ミラープロジェクト方式）が使用されてきた。しかし、集積度が高まった64K以降は、1980年に国産初のステッパ（NSR-1010G、ニコン）が登場して以来、原理的に高解像力に有利なステッパ方式が主流となった（図1、●の上段は集積度、下段は解像度を示す、○はSLAロードマップを参考にした）。さらに、1990年代後半からは、大口径レンズを使用せずに露光面積を拡大できる、分割露光で且つス

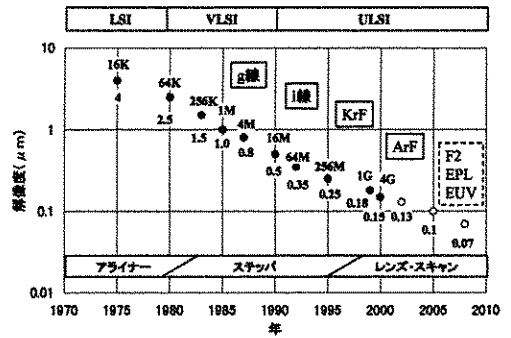


図1 ICの集積度と露光装置の変遷

リットを走査するレンズ・スキャン方式へトレンドが移行しつつある。

1-2 露光装置の概略

ステッパ（STEP AND REPEATの略）はレチクルに描写された集積回路の微細パターンをシリコンウエハ上に転写・露光する縮小投影露光装置である（図2）。レンズ・スキャン方式ではレチクルステージとウエハステージが非常に高精度に同期する。この装置は、光学設計技術、光学材料・レンズ製造技術、精密加工技術、精密測定技術の結晶であり、例えば、 $\phi 200\text{mm}$ のシリコンウエハを載せるステージは、ピッチ約20mmのステップ移動を繰り返す、その所要時間コマ数秒以下、位置停止精

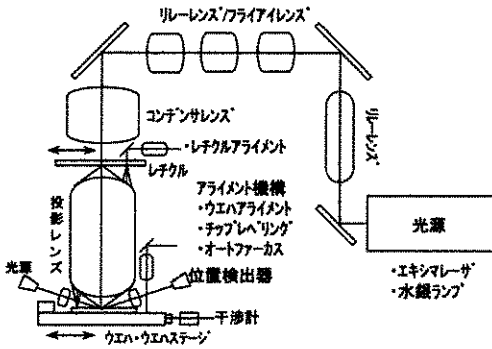


図2 半導体露光装置の概念図

度数ナノメートル以下であり、歴史上最も精密な機械と呼ばれる。

その投影レンズの解像度と焦点深度は、次式(レーリーの式)で表される。

$$\text{解像度} = k1 \cdot \lambda / \text{N.A.}$$

$$\text{焦点深度} = k2 \cdot \lambda / \text{N.A.}^2$$

λ : 波長, N.A.: 開口数, $k1, k2$: 工程係数

解像度の向上には、N.A. を大きくするか、 λ を短くすると良いが、上式からも λ を短くするほうが焦点深度の点で有利である。このため、設計ルール of 微細化に伴い、大口径で短波長の透過特性が良い投影レンズ素材が必要となり、光源の波長は、g 線 (436 nm) から i 線 (365 nm) へ、さらに KrF (248 nm), ArF (193 nm) エキシマレーザへと短波長化が進められている (図1)。

ステッパの光学系は、レチクルを均一に照明する照明光学系、レチクルパターンを高解像に結像する投影光学系、および光学系とレチクル、ウエハなどを精密に位置あわせするアライメント光学系からなる (図2)。

2. 光学材料

2-1 要求仕様

光源が g 線及び i 線の場合、透過損失 (ソーラリゼーション等) が改良された特殊な組成および製法の多成分光学ガラスが開発され使用さ

れている。さらに KrF, ArF エキシマレーザでは、透過特性 (光吸収) の点で合成石英ガラスや CaF_2 (蛍石) 等のフッ化物単結晶が用いられる。

光学部材に光吸収が起こると、そのエネルギーは主に熱エネルギーに変換され、光学部材が膨張したり、屈折率や面の状態が変化し、所定の解像度が得られなくなる。

照明系用光学材料への要求品質は、特に高透過率、高エキシマ耐久性などがあげられる。露光装置の光学系は多数の光学部品の組み合わせにより構成されており、たとえレンズ一枚当たりの透過損失が小さくとも、それが使用レンズ枚数分だけ積算されてしまい、照射面での光量の低下や露光量変動 (DOSE ERROR) につながるため、ウェハの処理枚数 (スループット) の点からも、光学部材に対しては高透過率が要求されている。

一方、投影レンズ用光学材料について SEMATECH は次の要求仕様を公表している。

屈折率均質性	1 ppm 以下
複屈折	1 nm/cm 以下
初期吸収係数	0.0023/cm 以下 (base e)
誘起吸収係数	0.0023/cm 以下 (base e)
コンパクション $\delta n/n$	1 ppm 以下

特に、投影光学系の場合は、波面収差の悪化が、結像性能に大きく影響する為、レンズ素材には、高い屈折率均質性や低歪である事なども要求される。今後の露光装置の投影レンズに要求される総合波面収差によってはさらに厳しい品質管理が必要となるだろう。

2-2 光学材料の計測技術

上記の要求仕様を保証またはこれらの仕様を満たす硝材を開発するためには各種計測技術の開発およびその設備の導入が必須である。エキシマリソ用の光学材料にはその材料の限界に近い性能が要求され、またその計測精度も限界まで高めないと対応できない。

屈折率均質性の測定にはフィゾー干渉計が使用される (図3)。硝材の透過波面を精度良く

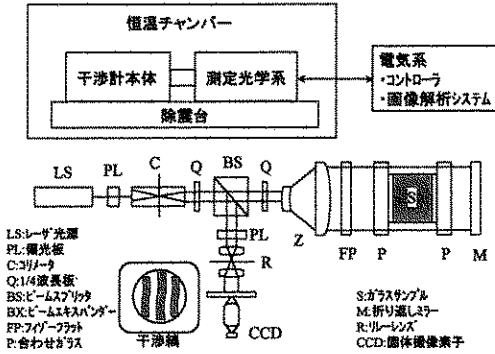


図3 干渉計の装置構成

測定するためには、周辺光学系の整備、温度・振動などの環境整備、サンプル作製精度、データの解析技術など様々な工夫が必要である。少なくとも t40 mm 以上のサンプルであれば 0.1 ppm オーダの精度で測定できなくてはならない。さらにレンズの性能向上のために、材料の透過波面成分を詳細に解析する事で品質の最適化が進んでいる。

また、複屈折測定においては高精度で且つ分布測定可能な自動複屈折測定機^{1),2)}を用いることで 0.1 nm 以下の精密な評価が可能となった。

透過特性の評価は初期透過率とエキシマ誘起吸収に分けて考えられる。初期透過率の評価には分光光度計が使用されるが、市販の測定器の場合サンプル厚さに依存して光束が屈折するため受光素子 (PMT) の感度ムラの影響で内部透過率を正確に測定できない。そのためコリメート光学系を有する分光器を製作するか、受光部に積分球、拡散板を用いるか感度ムラの少ない受光素子を使用する等の工夫が必要である。特に 193 nm の透過率測定にはサンプルの平行度、表面の無機・有機不純物と表面粗さを厳密に管理しないと 0.01%/cm オーダの評価は難しい。一方、誘起吸収の評価にはエキシマ照射中透過率測定機が用いられる。学術的には分光透過率を測定するのによいが、リソ用光学材料として評価する場合、図4に示すようなサ

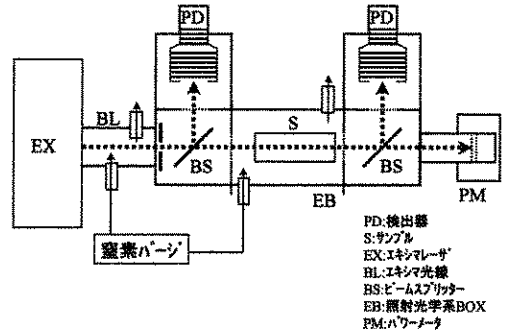


図4 エキシマ照射装置の一例

ンプル入射前後のレーザ光量変化を直接モニターする方がよい。光学系や検出法、データ処理法を最適化することで測定精度を±0.1%程度まで向上でき、数パルス毎やサブ秒オーダーの時間変化の測定にも対応できる。

内部吸収を算出する際は、内部散乱を考慮して次式で算出する。理論透過率とは吸収・散乱ゼロ、反射損失のみの場合の透過率を意味する。

$$\text{内部吸収 (/cm)} = -\ln(\text{透過率/理論透過率}) - \text{内部散乱}$$

この散乱はガラス本来の特性であり、その熱力学的な密度揺らぎに起因する石英ガラスの内部散乱は、193 nm では理論式または実測値から 0.1~0.2%/cm である。

2-3 合成石英ガラス

KrF および ArF エキシマレーザステッパの光学系に主に使用される石英ガラスは、SiCl₄などのシリコン化合物を原料とし酸素水素火炎加水分解法にて製造されるため不純物金属が極めて少なく、一般的に遠紫外域透過率が良い。

石英ガラスの屈折率分布は、主に製法に起因する OH 基、Cl 濃度分布や密度分布 (構造因子) により形成される。現在では、合成時の温度分布制御³⁾や、2次熱処理⁴⁾により φ250 以上の良好な均質性の石英ガラスを得ることができるようになった。合成石英ガラスは一般的に紫外透過特性がよいが、実は製法の微妙な違いにより初期透過特性が異なる。例えば、還元雰囲気

気下の合成や熱処理工程時、ppb オーダーの Na 等の不純物拡散で、非架橋酸素欠陥 ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Na}^+$)⁵⁾ や還元種⁶⁾ が生成すると 180 nm 付近に吸収帯ができ、特に 193 nm の透過率が悪化する為、厳密な管理が必要である。

石英ガラスは、エキシマレーザを照射した際、欠陥前駆体 ($\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$, $\equiv\text{Si}-\text{Cl}$, $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si}\equiv$, O_2)^{7),8)}、及び SiO_2 本質構造 ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$) から⁹⁾、2 光子吸収過程¹⁰⁾ を経て、 $\equiv\text{Si}\cdot$ (E' センター; 215 nm 帯)、 $\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$ (NBOHC または O_3 ; 260 nm 帯) などのカラーセンターを生成し、使用波長の透過率低下の原因となる。この 2 光子吸収に関しては、ガラス中の溶存水素分子を高めること^{11),12)} や OMCTS ((オクタメチルシクロテトラシロキサン) 等の原料を使用して Cl フリーにすることで石英ガラスのエキシマレーザ耐久性を向上できる^{13),14)}。さらに、OH 基濃度の最適化や基本構造の安定化、F ドープによる耐久性向上も提案されている¹⁵⁾。

溶存水素分子濃度を高める為に、高還元性雰囲気下で合成または高温で水素雰囲気熱処理された石英ガラスは、低エネルギーでも照射開始直後に発生する照射初期吸収が問題となる。この現象は、 $\equiv\text{Si}-\text{H}$ が励起されて E' センターに変化することが原因であり、生成量がエネルギー密度にほぼ比例した 1 光子吸収的なふるまいをする。この様な石英ガラスを大量に使用すると光学系の照射変動が大きく光量調整が困難になる。精密な露光量制御には石英ガラスのフォトリッチ特性や照射オン・オフによる時間的な吸収変化¹⁶⁾、緩和現象などの詳細な解析が必要である。

コンパクションとは、エキシマレーザなどで誘起される高密度化現象に起因する屈折率変化、面変化のことである。歴史的には、1966 年に Lell らは中性子線照射による石英ガラスの高密度化現象を報告し、1979 年に Shelby は γ 線照射で水素を含有しない石英ガラスは緻密化し水素を含有する石英ガラスは膨張すると

報告¹⁷⁾している。過去の文献及び実験による調査からコンパクションの抑制には、溶存水素分子濃度の増加、Cl, OH 基濃度の低減、基本構造の安定化が有効と考える¹⁸⁾。

光源の仕様決定や光学設計する上で、硝材の寿命を正確に予測することは非常に重要である。今では、実験および理論的な検討により、正確な誘起吸収やコンパクションの計算が可能である^{19),20),21),22),23)}。理論的には化学反応速度論に基づいた式を用いるのがベストだが経験的に以下の式が用いられる。この式からもパルス幅の影響が顕著であることが分かる。そのため、パルス幅依存性の厳密な調査と光源開発においてはエキシマレーザのパルスストレッチングあるいは連続光に近い光源の検討が急がれるところである。光源の性能によっては硝材へのダメージは計算上ほとんど無視できるレベルまで低減できる。

$$\text{誘起吸収} = \kappa \times (\text{NI}^2/\tau)^\alpha$$

$$\text{コンパクション } \delta n/n = \kappa \times (\text{NI}^2/\tau)^\beta$$

N: パルス数, I: エネルギー密度, τ : パルス幅 (ISP), κ : 不純物濃度や構造因子に支配される定数, β : 0.5 が妥当²³⁾ と考えるが、0.5~0.7 との報告がある²⁰⁾。

参考までに上記の式にて予測した誘起吸収(図 5) とコンパクション (図 6) の予測例を示す。図 5 に示す様に、塩素フリー石英ガラスの飽和吸収量が塩素含有石英ガラスの約半分である

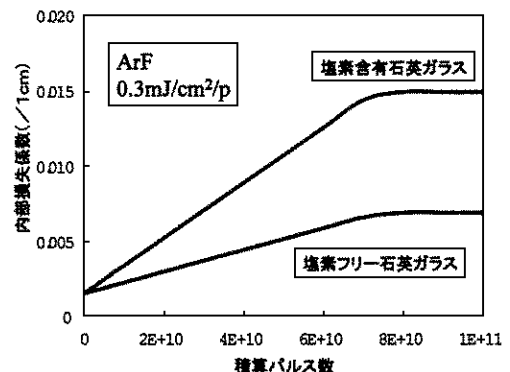


図 5 ArF エキシマ誘起吸収の予測例

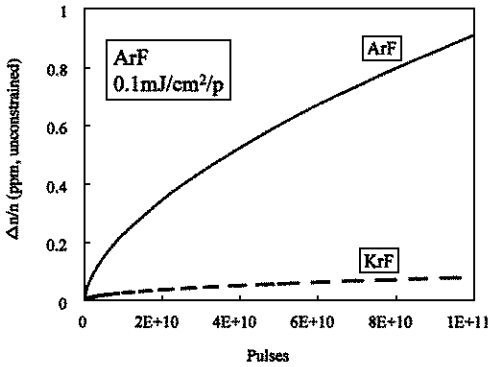


図6 ArF エキシマ誘起コンパクションの予測例 (ArF vs. KrF)

ことから、誘起吸収を抑制するには塩素を低減することが有効である。特に、0.1 mJ/cm²/p オーダーの比較的高いエネルギー領域で使用される照明系の硝材として、塩素フリー石英ガラスの有効性が期待される。また、図6からコンパクションに関してはArFで誘起されるΔn/nがKrFの約10倍²⁴⁾であることが分かる。

2-4 蛍石

蛍石は不純物の低減によりArF耐性を向上でき、石英ガラスよりも基本的に耐久性が高く、エキシマ誘起吸収はエネルギー密度にはほぼ比例して数万～数百万パルスで飽和する特性を有する。そのため、特にArF照明系のエネルギー密度の高い部分に使用される²⁴⁾。また、投影レンズ用に、口径φ200以上で屈折率均質性と複屈折特性を改善するための開発が進められている。欠点は、熱膨張係数が大きいなどその基本特性から精密加工が困難とされていたが加工技術の進歩によりほとんど心配なくなった。ただ、良好な品質で供給できるメーカーが限られているため供給量の不安が常に議論されている。

3. 将来露光技術

現在、EPL (電子線投影露光) や EUVL (極

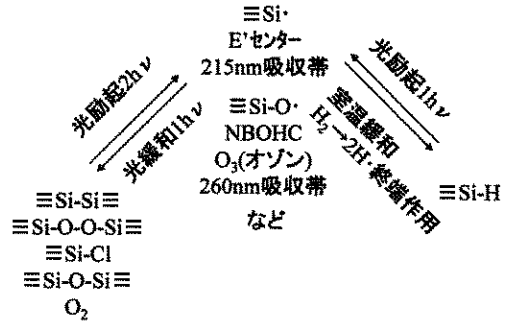


図7 エキシマ照射による吸収生成と緩和過程の概念図

表1 157 リソ用材料の仕様目標値の一例

材料	項目	目標値	条件
CaF ₂	初期吸収(1/cm, base e)	0.0046	
	照射後吸収(1/cm, base e)	0.0069	1×10 ¹¹ pulses @0.5mJ/cm ² /pulse
	屈折率均質性(ppm)	1.0→0.5	
	複屈折(nm/cm)	1.0→0.5	
石英ガラス □6"×1/4"	初期透過率(%)	85	反射損失込み理論値:88.4%
	照射後透過率(%)	84	60×10 ⁶ pulses @0.1mJ/cm ² /pulse
	透過率均質性(%)	±0.25	
	屈折率均質性(ppm)	1.0	
	複屈折(nm)	1.0	

M. Rothschild(MIT/LL),A.K.Bates(IBM/Intl.SEMATECH),Optical Material at 157 nm, ADVANCED LITHOGRAPHY CRITICAL REVIEW, June 7-9, 1999)より抜粋

紫外線露光：波長11~13 nm) とともに0.1 μm ルール以降の候補としてF₂ (157 nm) リソが期待され(図1)、様々な観点からその可能性の検討が始まっている。0.1 μm ルールでは技術的に競合するのは超解像技術を用いたArF露光とも言われる。既に、Intl./SEMATECH主催のWORKSHOPが1999年2月から3回以上開催され、日本でも1999年7月に1回目のVUV Lithography Workshopが開催された。F₂ リソのレンズ材料には蛍石が使用される。また、レチクル材料としては157 nm 付近の透過特性を大幅に改良したModified Fused Silicaが期待されている。蛍石などの結晶材料もVUV域の透過特性に優れるが、熱膨張係数が大きいことと(石英ガラスの約40倍)耐薬品性の点で問題がある。これらの材料の評価はM. Rothschildらのグループ(MIT/LL)が積極的に進めており、既に初期

透過特性, 耐エキシマ性の評価をほぼ完了しており, 特に, OH 基フリー・F ドープ石英ガラスは初期透過率, 耐エキシマ性が目標値 (表 1) を満たしていることでマスク材として注目されている。

4. ま と め

露光装置メーカーは, 品質の良い石英ガラス, 蛍石の特性を正確に評価し, 如何にタイミング良く入手し, その特性を生かした光学設計をやるかが, 優れた光リソグラフィ装置を開発・製造するための大きな鍵となる。また, 材料メーカーは必要な仕様に関する情報を早く正確につかみ, そして必要な計測技術, 製造設備を整備し, 仕様に適合した光学材料を開発し, どれだけ早期に (低コストで) 供給できるかが勝負となる。

参考文献

- 1) 持田悦弘: “位相変調による複屈折測定と応用”, 光学技術コンタクト, 27 (1989) 127-134
- 2) 梅田倫弘, 高和宏行: “横ゼーマンレーザによるガラスレーザディスクの残留応力分布の計測”, C-1, J73-C-I (1990) 652-657
- 3) 高野 潤, 中川和博, 小峯典男, 神保宏樹, 平岩弘之 “石英ガラスの製造方法” 公開特許公報 平 6-234531
- 4) 中村達政 “光学用石英ガラス部材” 特許公報 平 5-35688
- 5) M. Shinbo, H. Hagiwara, Y. Kimura and S. Ariga, *J. Appl. Phys.*, 32 (1993) L671
- 6) 神保宏樹, 小峯典男, 藤原誠志, 平岩弘之, 佐藤栄治, 第 41 回応用物理学関係連合講演会予稿集 28aZa4 (1994)
- 7) D. L. Griscom and E. J. Friebele, *Phys. Rev.*, B34, 7524-33 (1986)
- 8) K. Awazu and H. Kawazoe, *J. Appl. Phys.* 68 (7), 1 Oct. (1990) 3584-3591
- 9) H. Imai, K. Arai, J. Isoya, H. Hosono, Y. Abe and H. Imagawa, *Phys. Rev.* B48, 3116 (1993)
- 10) K. Arai, H. Imai, H. Hosono, Y. Abe, and H. Imagawa, *Appl. Phys. Lett.* 52, 1891 (1988)
- 11) S. Yamagata, *Mineralogical Journal*, 15, 333-342 (1991)
- 12) 小峯典男, 守屋明子, 神保宏樹, 藤原誠志, 佐藤栄治, 第 57 回秋季応用物理学術講演会予稿集 No. 2 9aZR9 (1996)
- 13) 西村裕幸, 藤ノ木朗, “エキシマレーザ用石英ガラス部材の製造方法” 公開特許公報 平 6-199532
- 14) D. R. Sempolinski, T. P. Seward, C. Smith, N. Borrelli, C. Rosplock, *J. Non-Crys. Solids* 230 (1996) 69-77
- 15) 平岩弘之, 藤原誠志, 小峯典男, “真空紫外用石英ガラスの製造方法及び光学部材” 公開特許公報 平 8-75901
- 16) V. Liberman, M. Rothschild, J. H. C. Sedlacek, R. S. Uttaro, A. K. Bates, C. Van Peski, 1999 SPIE Proceeding in Santa Clara, CA on 11-14 March 1999
- 17) J. E. Shelby, *J. Appl. Phys.*, Vol. 50, No. 5, May (1979) 3703-3706
- 18) 小峯典男, 平岩弘之, “紫外線照射により緻密化が抑制された石英ガラス部材” 公開特許公報 平 9-12323
- 19) 神保宏樹, 平岩弘之, “エキシマレーザ照射耐久性の予測方法及び石英ガラス部材” 公開特許公報 平 10-19727
- 20) W. G. Oldham, R. E. Schenker, *Solid State Technology*, April, 95-102. (1997)
- 21) D. C. Allan, C. Smith, N. F. Borrelli, and T. P. Seward III, *J. Opt. Soc. Am.* B14, 1606-1615 (1997)
- 22) R. E. Schenker and William G. Oldham, *J. Appl. Phys.* 82 (3), 1 Aug 1997
- 23) V. Liverman, M. Rothschild, J. H. C. Sedlacek, R. S. Uttaro, A. Grenville, *J. Non-Cryst. Solid* 244 (1999) 159-171
- 24) S. Mori, Third Int. Symposium on 193 nm Lithography Digest of Abstracts (1997)