

深紫外-真空紫外域光学材料としてのシリカガラス

科学技術振興事業団 ERATO 透明電子活性プロジェクト

梶原 浩一*・生田 順亮・平野 正浩

昭和電線電纜株式会社

大 登 正 敬

東京工業大学応用セラミックス研究所

細 野 秀 雄

Silica glass for deep-ultraviolet and vacuum-ultraviolet optical materials

Koichi Kajihara*, Yoshiaki Ikuta, Masahiro Hirano

Transparent Electro-Active Materials Project, ERATO, JST

Masanori Oto

Showa Electric Wire and Cable Co. Ltd.

Hideo Hosono

Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology

1. はじめに

バンドギャップが大きく良好な紫外域透明性を有し、また高純度の気相合成品を容易に入手できるシリカガラスは、深紫外領域（ $\sim 300\text{--}200\text{ nm}$ ）および真空紫外領域（ $< \sim 200\text{ nm}$ ）の光学材料として魅力的である。半導体素子の高集積化を進めるため、露光装置の光源が、水銀灯から、より波長の短い KrF (5.0 eV, 248 nm), ArF (6.4 eV, 193 nm) エキシマレーザーへと移行しつつある (Fig. 1)。強力なエキシマレーザーパルスの照射によっても透明性の低下しにくいシリカガラスは、KrF, ArF レー

ザーリソグラフィー用光学材料としてほぼ定着した。そして短波長化への強いニーズによって、F₂ レーザーリソグラフィー (7.9 eV, 157 nm) の技術開発が開始された。しかし当初は、7.9 eV の透明性に優れたシリカガラスは見出されておらず、シリカガラスが F₂ レーザーリソグラフィーに適用できるかどうか不明であった¹⁾。

リソグラフィー用光学材料の厚さは数 mm～数 cm であり、そこで問題となるのは、吸収係数が数 cm^{-1} 程度の弱い吸収である。もしこの吸収の原因が、バンドギャップ吸収という材料固有の性質ではなく、欠陥や局所的な結合の乱れといった外因的なものであれば、適切なガラス組成やプロセスの選択によって透明性の向上が期待できる。本稿では、著者らが最近行っている、シリカガラスの真空紫外域透明性を向上

*〒213-0012 川崎市高津区坂戸 3-2-1 KSP C-1232

TEL 044-850-9759

FAX 044-819-2205

E-mail: k-kajihara@net.ksp.or.jp

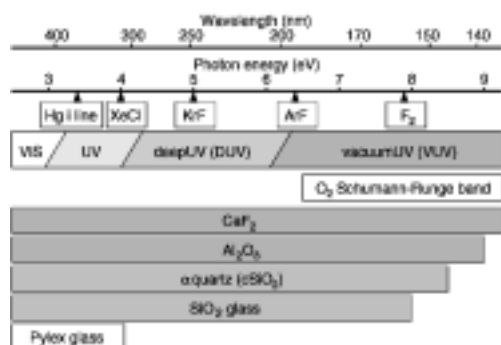


図1 真空紫外光学材料の透明領域とリソグラフィ用光源との関係。

させるための取り組みと、自由な形状に加工できるガラスに最適な応用といえる、深紫外光ファイバーの実現について述べる。

2. シリカガラスの真空紫外域透明性

SiOH 基を $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 程度含んだ Wet シリカガラスは、KrF, ArF レーザーに対する耐光性が良いことが知られている。しかし SiOH 基が 7.4 eV 以上に吸収帯をもつ²⁾ため、Wet シリカガラスは F₂ レーザー光の透過率が小さい (Fig. 2)。一方、SiOH 基を含まない Dry なシリカガラスを作製しようとするとき、脱水処理の過程で Si-Si 結合が形成されやすい。Si-Si 結合は 7.6 eV を中心とした強い吸収帯をもつ³⁾ため、微量に存在しただけでも F₂ レーザー光の透過率が低下してしまう。更に、SiOH 基や Si-Si 結合は、F₂ レーザー照射によって欠陥へと変化しやすく、耐光性を低下させる原因ともなる (Fig. 2 挿入図)。

これらの問題を解決するため、著者らはシリカガラスへのフッ素 (SiF 基) のドーピングを試みた^{4)~6)}。Si-F 結合は Si-O 結合より結合エネルギーが大きく安定で、シリカガラスのバンドギャップ内に吸収帯をもたない。また SiF 基のドーピングによって、SiOH 基と Si-Si 結合とを共に低減することができる。その結果、シリカ

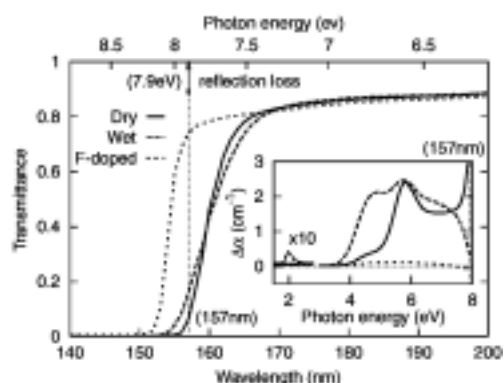


図2 シリカガラスの吸収端付近の透過スペクトル。試料厚さ 5 mm。Dry; SiOH 濃度 $< 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, Wet; SiOH 濃度 $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, F-doped; SiOH 濃度 $< 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, SiF 濃度 $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 。挿入図: F₂ レーザー照射による吸収変化。F₂ レーザー強度 $\sim 8 \text{ mJ cm}^{-2} \text{ pulse}^{-1}$ (3.6×10^5 パルス)。

ガラスの F₂ レーザーに対する透明性と耐光性が大幅に改善された。このガラスは現在 Modified Silica と名付けられ、F₂ レーザー用フォトマスク材料として実用化されている。

シリカガラス中の SiOH 基や Si-Si 結合は、局所的な組成の乱れという意味で、化学的欠陥とみなせる。一方、シリカガラスには、Si-O-Si 結合角の分布という、化学量論性と SiO₄ 頂点共有構造を崩さない乱れが存在する。この乱れは、化学的欠陥の対極として、物理的欠陥と考えることができる。シリカガラス中には、3員環 ((SiO)₃)、4員環 ((SiO)₄) といった、安定角から大きく歪んだ Si-O-Si 結合が存在し、これらの濃度はガラスの仮想温度 (平衡温度) に依存することが知られていた^{7),8)}。3員環、4員環はそれぞれ、Raman スペクトルの D₂, D₁ バンドを与えるので、濃度変化を容易に測定できる^{8),9)}。また、3員環、4員環といった歪んだ Si-O-Si 結合を含まないうえ、結合角にも分布のない α-石英のバンドギャップは、シリカガラスよりも大きい¹⁰⁾。このような背景から、物理的欠陥の寄与も無視できないと予想し、化学的欠陥をほとんど含まないシリ

カガラスにおいて吸収端波長と平衡温度との関係を調べた。すると、平衡温度の増大に伴い、 D_1 , D_2 バンドの強度が増大し、吸収端がレッドシフトした (Fig. 3)¹¹⁾。すなわち、歪んだ Si-O-Si 結合というシリカガラスに固有の乱れも、真空紫外域透明性を低下させていることが初めて示された。歪 Si-O-Si 結合はまた、自身の歪を開放することで欠陥形成する確率が高く、耐光性を低下させる原因となる。

低温熱処理は、歪 Si-O-Si 結合を緩和させるひとつの手段であるが、低温ほど構造緩和が遅いという難点がある。ここで、フッ素ドーブがもたらすもう一つの効果について触れたい。ドーブされた SiF 基は、シリカガラスの網目構造の切断によって、ガラス中の歪を低減させる。同時にガラスの粘度も低下するので、歪の緩和に要する時間も短縮される。フッ素ドーブの作用は、熱処理のような物理的アニールに対して化学的アニールとみなすことができ、この観点からも、シリカガラスの真空紫外域透明性を向上させるのに優れた方法であるといえる。

3. シリカガラス中の水素の作用

その場測定は、緩和が早い欠陥を評価するのに有力である。このような欠陥の例として、シ

リカガラスの主要な欠陥のひとつである非架橋酸素ホール中心 (NBOHC, $\equiv \text{SiO}^\bullet$) が挙げられる¹²⁾。F₂ レーザーの照射による NBOHC の濃度変化を、1.9 eV の固有発光を介して測定するポンプ-プローブ測定系を構築した¹³⁾。プローブ光源として Nd:YAG レーザーの 4 倍波を用い、NBOHC の 4.8 eV 吸収帯を励起した。Fig. 4 に格子間水素の有無が NBOHC の形成と緩和に及ぼす影響を示す。F₂ レーザー照射による NBOHC 形成の効率そのものは、水素含浸の有無にほとんど依存しないが、水素含浸試料では、NBOHC の蓄積がほとんどみられない。すなわち、H₂ は室温でシリカガラス中を自由に移動できること、NBOHC は H₂ によって効果的に除かれることが示された。また、試料温度を変えて NBOHC の濃度変化を測定すれば、シリカガラス中の H₂ や原子状水素 (H⁰) の拡散や反応を定量的に解析することもできる¹⁴⁾。

水素含浸処理は、NBOHC や E' center ($\equiv \text{Si}^\bullet$) など ~4-7 eV の吸収が大きい欠陥を効果的に除くことができるため、KrF, ArF レーザー用シリカガラスの耐光性を向上させるのに有効である。一方、F₂ レーザー用シリカガラスに対しては、Si-Si 結合の形成が H₂ によって促進されるという最近の事実より、水素含浸は好まし

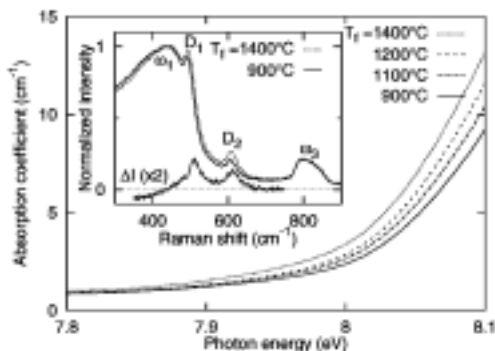


図3 シリカガラスの吸収端と Raman スペクトル (挿入図) の熱処理温度依存性。SiOH 濃度 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。

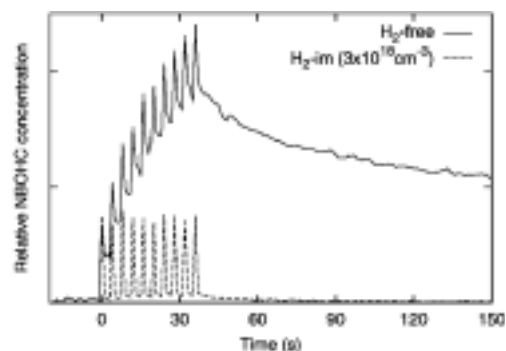


図4 F₂ レーザーを照射した水素含浸、非含浸シリカガラスにおける NBOHC の形成と緩和の様子。F₂ レーザー強度 $\sim 30 \text{ mJ cm}^{-2} \text{ pulse}^{-1}$ 。

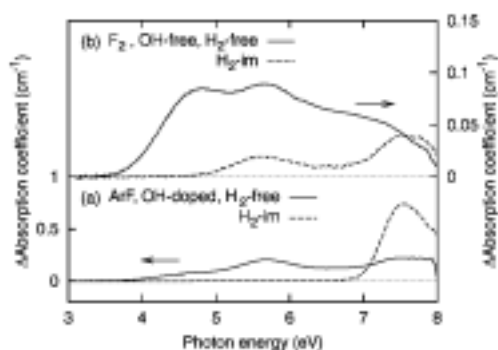


図5 (a)ArFレーザー, (b)F₂レーザーを照射したシリカガラスの吸収変化と水素含浸の効果。ArFレーザー強度 $\sim 30 \text{ mJ cm}^{-2} \text{ pulse}^{-1}$ (1×10^7 パルス), F₂レーザー強度 $\sim 6.7 \text{ mJ cm}^{-2} \text{ pulse}^{-1}$ (2.88×10^6 パルス), 水素含浸試料のH₂濃度 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。

くないと判断される (Fig. 5)¹⁵⁾。

4. 深紫外光ファイバー

細胞やDNAなどの紫外顕微分光が必要とされているバイオテクノロジーの分野や、窒化ガリウムなどの素子の進歩が著しい紫外フォトニクス分野で、深紫外光を透過する光ファイバーの実現が待たれている。従来の光ファイバーの多くはコアにゲルマニウムを含んでおり、紫外光をほとんど透過させることが出来なかった。そこで、これまでに得られた知見のもとに、コアにフッ素ドープシリカを使用し、波長193 nm (6.4 eV)のArFレーザー光を1 mあたり60%透過する光ファイバーを開発した (Fig. 6)¹⁶⁾。しかし、このままでは、レーザー照射によって5.8 eVにピークをもつE' centerが安定に形成されるため、透過率の低下が著しい。そこで、E' centerの蓄積が格子間H₂によって抑えられることに着目し、ファイバーに水素含浸処理を施した。その結果、ArFレーザーを10万パルス照射しても透過率がほとんど低下しない深紫外光ファイバーを作製できた。また、このファイバーは、先端をフッ酸

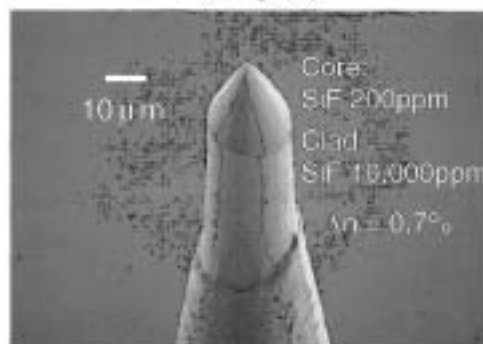
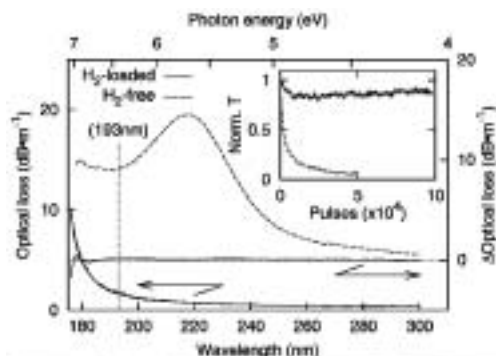


図6 (上)長さ1 mの水素含浸処理および未処理の深紫外光ファイバーの透過スペクトルとArFレーザー照射による吸収変化。ArFレーザー強度 $\sim 50 \text{ mJ cm}^{-2} \text{ pulse}^{-1}$ 。挿入図：規格したArFレーザー透過率の経時変化。(下)フッ酸エッチングによって先端尖鋭化したファイバー。

エッチングによって容易に尖鋭化でき、深紫外近接場顕微鏡 (DUV-SNOM) のプローブとして大変魅力的である。

5. おわりに

シリカガラスを深紫外-真空紫外域光学材料として応用した例として、F₂レーザーリソグラフィ用シリカガラスと、深紫外光ファイバーを取り上げた。これらを実現するうえで鍵となったのは、外因的な弱い吸収をいかにして除くかということであり、フッ素ドープが大きなブレイクスルーとなった。しかし、弱い吸収のすべてを除くことは依然出来ておらず、このことが、基本的に交換されないためスベックに

対する要求の厳しい F₂ レーザー用レンズ材料の実現や、深紫外光ファイバーの特性向上を阻んでいる。何が吸収の原因であるかを突き止め、それをいかに最適なプロセスの開発へフィードバックできるかが、今後の課題である。

参考文献

- 1) T. M. Bloomstein, M. W. Horn, M. Rothschild, R. R. Kunz, S. T. Palmacci and R. B. Goodman, *J. Vac. Sci. Technol. B* 15, 2112 (1997).
- 2) Y. Morimoto, S. Nozawa and H. Hosono, *Phys. Rev. B* 59, 4066 (1999).
- 3) L. Skuja, H. Hosono and M. Hirano, *Proc. SPIE* 4347, 155 (2001).
- 4) 細野秀雄, *応用物理* 69, 415 (2000).
- 5) M. Mizuguchi, L. Skuja, H. Hosono and T. Oga-
wa, *Opt. Lett.* 24, 863 (1999).
- 6) M. Mizuguchi, L. Skuja, H. Hosono and T. Oga-
wa, *J. Vac. Sci. Technol. B* 17, 3280 (1999).
- 7) J. C. Mikkelsen, Jr. and F. L. Galeener, *J. Non-
Cryst. Solids* 37, 71 (1980).
- 8) A. E. Geissberger and F. L. Galeener, *Phys. Rev. B* 28, 3266 (1983).
- 9) F. L. Galeener, *J. Non-Cryst. Solids* 49, 53 (1982).
- 10) I. T. Godmanis, A. N. Trukhin and K. Hübner, *Phys. Status Solidi B* 116, 279 (1983).
- 11) H. Hosono, Y. Ikuta, T. Kinoshita, K. Kajihara and M. Hirano, *Phys. Rev. Lett.* 87, 175501 (2001).
- 12) L. Skuja, *J. Non-Cryst. Solids* 239, 16 (1998).
- 13) K. Kajihara, L. Skuja, M. Hirano and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* 79, 1757 (2001).
- 14) K. Kajihara, L. Skuja, M. Hirano and H. Hosono, *Phys. Rev. Lett.* 89, 135507 (2002).
- 15) Y. Ikuta, K. Kajihara, M. Hirano, S. Kikugawa and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* 80, 3916 (2002).
- 16) M. Oto, S. Kikugawa, N. Sarukura, M. Hirano and H. Hosono, *IEEE Photo. Technol. Lett.* 13, 978 (2001).