

UDC : 666.192 : 246

5. 真空紫外光用合成石英ガラス

Synthetic Silica Glass for Vacuum Ultraviolet Light

生田 順亮*・菊川 信也*・日野 啓吾**・峯松 敏資**・小島 宏**
Yoshiaki Ikuta, Shinya Kikugawa, Keigo Hino, Toshisuke Minematsu and Hiroshi Kojima

There are strong demands for the application of vacuum ultraviolet (VUV) light in semiconductor lithography and dry cleaning of semiconductor and display devices. Synthetic SiO₂ glasses, which have been widely used as the transmissive optical components in the system employed ultraviolet light, are unlikely to be available for the application using VUV light due to its low transmittance in VUV region. However, we recently proposed the modified SiO₂ glass for VUV optics. In this report, the optical transmittance in VUV region and the durability to VUV light of synthetic SiO₂ glass are reviewed. The reductions of the concentrations of impurities and structural defects lead to the improvement of optical transmittance. The H₂ impregnation into synthetic SiO₂ glass, which is appropriate for UV light optics, enhances the ODC formation upon VUV light irradiation and is inappropriate for VUV light optics.

1. 緒 言

水銀ランプ（波長180～400nm）、KrFエキシマレーザ（波長248nm）やArFエキシマレーザ（波長193nm）などの紫外光は、半導体デバイスの露光装置、低温PolySi-TFT LCDのレーザアニール装置、

洗浄装置などにおいて幅広く利用されている。近年これら光学装置の光源は、Xe₂エキシマランプ（波長172nm）やF₂レーザ（波長157nm）などの真空紫外光へと短波長化が進んでいる（Table 1）。具体的には、LCDやPDPなどの各種ディスプレイの製造プロセスに使用されているドライ洗浄装置の光源とし

Table 1 Industrial Applications and Optical Materials of Ultraviolet (UV) and Vacuum UV Lights.

Wavelength	Light Source	Application	Optical material (optical band gap)			
365nm	Mercury lamp	Lithography	Optical Glass	SiO ₂ Glass (8～9eV)	CaF ₂ (10.0eV)	MgF ₂ (11.8eV)
		Polymerization of UV-resin				
307nm	XeCl excimer laser	Laser annealing of TFT-LCD devices				
254nm	Mercury lamp	Dry cleaning				
248nm	KrF excimer laser	Lithography				
		Writing fiber bragg gratings				
193nm	ArF excimer laser	Lithography				
		Refractive eye surgery				
185nm	Mercury lamp	Dry cleaning				
172nm	Xe ₂ excimer lamp	Dry cleaning				
157nm	F ₂ laser	Lithography				
126nm	Ar ₂ laser	?				

*中央研究所 **旭ファインマテリアルズ(株)

て、従来の水銀ランプに替わってより洗浄効果の高いXeエキシマランプの利用が拡大している。また半導体デバイスの露光装置についても、回路寸法の微細化に対応すべく、ArFエキシマレーザに次いでF₂レーザを光源とした露光装置が検討されており、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いる⁽¹⁾⁽²⁾。

合成石英ガラスは、不純物含有量がppbレベルと超高純度である、近赤外域から紫外域にわたる広い波長範囲において高い光透過性を示す、熱膨張係数が $5 \times 10^{-7} / \text{K}$ と小さく寸法安定性に優れる、耐薬品性に優れるなどの特徴を有しており、紫外光を光源とした各種光学装置の主要光学部材として使用されてきた。しかしながらこれまで使用されてきた合成石英ガラスの光吸収端は約170～180nmに位置し、真空紫外域における光透過性は乏しく光学部材として使用できなかった。そこでCaF₂、MgF₂などの弗化物結晶が真空紫外光用光学部材として主に用いられてきた。これら弗化物結晶は切断・研磨などの機械加工が非常に困難である、合成石英ガラスと比較して耐薬品性に乏しい、熱膨張係数が大きい($2 \times 10^{-5} / \text{K}$)などの問題点を有し、真空紫外光の利用拡大に対する障壁の一つであった。

合成石英ガラスの光学バンドギャップは約8～9eVであり、本来は145nm程度の波長域まで光透過性を有するはずである。こうした背景を踏まえ、われわれは、真空紫外域における光透過性や耐光性に対する合成石英ガラスの組成や製造プロセスの影響を検討し、それらの結果を踏まえ真空紫外域においても光学部材として使用可能な合成石英ガラス“AQF”を開発した。本稿では、合成石英ガラスの組成と真空紫外域における光透過性、耐光性との関係について概説し、真空紫外光学部材として好適な合成石英ガラス“AQF”の諸特性を紹介する。

2. 真空紫外域の透過率特性

合成石英ガラスの真空紫外域における光透過性に影響を及ぼす因子として、(i) 不純物、(ii) 構造欠陥の2つを挙げることができる。(i) の不純物には≡SiOH(≡はSi原子1個とO原子3個間の結合を示す)、金属不純物、溶存酸素の3種類がある。≡SiOHは、180nm以下の波長域における光透過性に影響を与える。Fig. 1に≡SiOH含有量の異なる合成石英ガラスの真空紫外域透過率スペクトルを示す。≡SiOH含有量が少ないほど、光吸収端は短波長側へシフトし、波長180nm以下の光透過性は向上する。また金属不純物(特にTiやFeなどの遷移金属、NaやKなどのアルカリ金属、MgやCaなどのアルカリ土類金属)および溶存酸素分子は、波長200nm以下の真空紫外域における光透過性を低下させるため、金属不純物および溶存酸素分子の含有量も極力低減する必要がある。(ii) の構造欠陥については、酸素過剰型欠陥(POL, ≡Si-O-O-Si≡)や酸素欠乏型欠

陥(ODC, ≡Si-Si≡)などの点欠陥を挙げることができる。POLは波長160～180nmにわたってブロードな光吸収帯を有し、ODCは波長163nmを中心とする光吸収帯を有する(Fig. 2)⁽³⁾。特にODCは163nmにおける吸収断面積が $8 \times 10^{-17} \text{cm}^2$ と大きく⁽⁴⁾、真空紫外域における光透過性を著しく低下させる。こうした酸素の過不足に伴う点欠陥以外に、合成石英ガラスを構成する環構造のばらつきも真空紫外域の光透過性に影響を及ぼす。合成石英ガラスは主に六員環構造から構成されているが、この他に三員環あるいは四員環構造なども存在していることが知られており、Si-O-Si結合角は110～150度の範囲で分布を有す⁽⁵⁾。三員環構造および四員環構造は、六員環構造と異なる結合角を有し、三員環構造および四員環状構造を構成するSi-O結合エネルギーは比較的小さく、160nm以下の波長域における光透過性を低下させる⁽⁶⁾⁽⁷⁾。したがって、真空紫外光学部材として合成石英ガラスを用いるためには、不純物および構造欠陥の含有量を極力低減する必要がある。

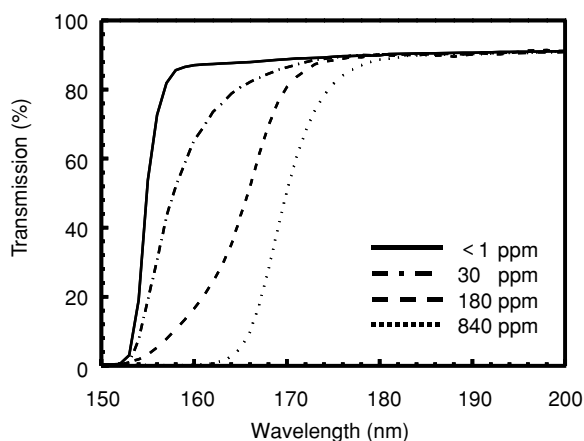


Fig. 1 Transmission spectra in vacuum ultraviolet region of SiO₂ glasses with various concentrations of SiOH. Sample thickness is 6 mm.

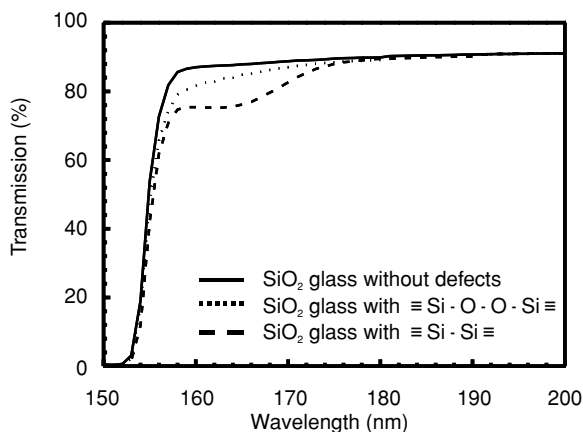


Fig. 2 Transmission spectra in vacuum ultraviolet region of SiO₂ glasses with oxygen related defects. Sample thickness is 6 mm.

上述の不純物および構造欠陥はいずれも合成石英ガラスの製造工程中に混入する、または生成するものであるが、従来から使用されてきた合成石英ガラスは、 $10^{15} \sim 10^{19}$ 個/cm³のオーダーで不純物あるいは構造欠陥のいずれかを含んでおり、それらの光吸収により真空紫外域における光透過性は不十分である。合成石英ガラスの製造方法は、Table 2に示すように3種類に大別できる。半導体露光装置のレンズなどの光学部材として主に用いられてきた合成石英ガラスは、四塩化珪素やアルコキシシランなどの珪素化合物を酸水素火炎中で加水分解することにより石英ガラスを合成しているため、得られたガラス中には $\equiv \text{SiOH}$ が含まれる。VAD法により合成した石英ガラスは数十～数百ppmの $\equiv \text{SiOH}$ を、直接法の場合は数百～数千ppmの $\equiv \text{SiOH}$ を通常含有する。したがって、従来の合成石英ガラスは、 $\equiv \text{SiOH}$ 含有量が高いため、真空紫外光透過性は不十分だった。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、O-H振動による近赤外域での吸収が問題となるため、VAD法により珪素化合物を酸水素火炎で加水分解して得られた多孔質石英ガラスを塩素ガスにて脱水処理を行った後、透明硝子化したものである。それ故、光ファイバー用合成石英ガラスのOH基含有量は1ppm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、同欠陥による光吸収のため波長180nm以下の光透過率は数%以下と低く、真空紫外光用光学部材として使用できない。

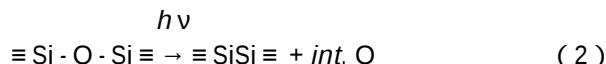
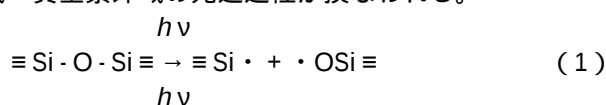
したがって、真空紫外域にて高い光透過性を確保するためには、合成石英ガラス中の不純物および構造欠陥、特に $\equiv \text{SiOH}$ およびODCの含有量を $10^{14} \sim 10^{15}$ 個/cm³以下に抑制する必要があると考えられる。

3. 耐 光 性

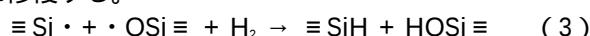
光学部材用合成石英ガラスに対しては、高い初期

光透過性以外に、耐光性（紫外光照射による光源の波長における透過率低下が少ないこと）も要求される。紫外光照射による透過率低下の主因はE' センター、NBOHCやODCなどの点欠陥の生成である。耐光性を確保するためには、2章で述べた2つの要素を極力排除し光吸収を低減する必要があることは言うまでもないが、合成石英ガラス中の水素分子も非常に大きな影響を与える。使用する光源の波長域に応じて合成石英ガラス中の水素分子濃度を適切な範囲に制御する必要がある。

すなわち、合成石英ガラスに紫外光を照射すると、合成石英ガラス中に、式(1)の反応によりNBOHC ($\equiv \text{Si} - \text{O} \cdot$) とE' センター ($\equiv \text{Si} \cdot$) および式(2)の反応によりフレンケル欠陥 (ODCと格子間酸素)^{8) (9)} が生成し、これら点欠陥の生成により紫外域～真空紫外域の光透過性が損なわれる。



KrFエキシマレーザやArFエキシマレーザなどの紫外光を光源とする光学部材用合成石英ガラスの場合は、式(1)によるNBOHC、E' センターの生成が問題となり、耐光性の確保には合成石英ガラス中の水素分子の添加が有効である。NBOHC、E' センターはそれぞれ260nmと180nm、220nmを中心とする波長域に光吸収帯を有しており^{(3) (7)}、180～260nmの紫外域における光透過性を低下させる。合成石英ガラス中に水素分子含有させると、式(3)に示す反応により、NBOHCおよびE' センターをそれぞれ紫外域に吸収を持たない $\equiv \text{SiOH}$ および $\equiv \text{SiH}$ に修復する。



したがって、合成石英ガラス中への水素分子の添加は、紫外光照射による180～260nmの波長域における透過率低下を抑制する効果がある。ArFエキシマレーザやKrFエキシマレーザなどを光源とする光学

Table 2 Production Methods of Synthetic Silica Glass.

Application	Production method	Composition of silica glass
Lithography	Direct method	
	(1) deposit transparent silica glass on substrate*	OH=300~2000 ppm Point defect free
	VAD (Vapor phase axial deposition)	
	(1) deposit porous silica glass on substrate* (2) sinter porous glass to transparent glass	OH=10~1000 ppm Point defect free
Optical fiber	VAD (Vapor phase axial deposition)	OH < 1ppm
	(1) deposit porous silica glass on substrate*	Point defect (ODC)
	(2) dehydrate porous silica glass by Cl ₂ gas	
	(3) sinter porous glass to transparent glass (4) drawing	

*Flame hydrolysis of Si compounds

部材として使用される合成石英ガラスは、一般的に $10^{17} \sim 10^{19}$ 個 / cm^3 の濃度の水素分子を含有しており、十分な耐光性を確保している。

一方、 Xe_2 エキシマランプや F_2 レーザーなどの真空紫外光を光源とする光学部材用合成石英ガラスの場合は、式(2)の反応によるODCの生成が耐光性悪化の主因であり、合成石英ガラスへの水素分子添加は必ずしも有効ではない。合成石英ガラス中に水素分子が含まれない場合は、フレンケル欠陥のほとんどは $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ 結合に戻り(式(2)の逆反応)、紫外光照射によるODC生成はほとんど観察されない。合成石英ガラス中に水素分子が存在すると、フレンケル欠陥の格子間酸素と結びつきOH基を生成させ、式(2)の逆反応の進行を阻害し、結果的にODC生成を促進する⁽¹⁰⁾。さらに合成石英ガラス中の水素分子は前述のように紫外光照射によりNBOHCを $\equiv\text{SiOH}$ に修復するはたらきを有するが、 $\equiv\text{SiOH}$ は波長180nm以下の真空紫外域の光透過性を低下させるため、この点でも真空紫外光用合成石英ガラスへの多量の水素分子添加は好ましくない。Fig. 3に水素含有量の異なる合成石英ガラスに F_2 レーザー照射による吸収スペクトルを定性的に示す。170nm以下の波長域においては、水素フリー合成石英ガラスの方が水素含有合成石英ガラスより吸収係数の増加が小さく、耐光性に優れることがわかる。したがって、真空紫外域で使用する光学部材用合成石英ガラスにおいては、水素分子濃度を 10^{17} 個 / cm^3 以下の適切な範囲に調整する必要がある。

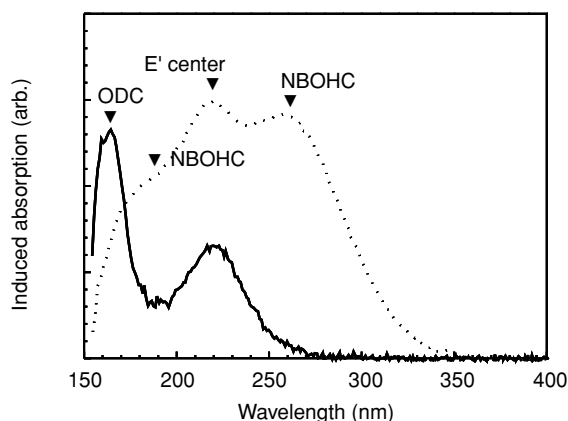


Fig. 3 Induced absorption spectra of H_2 containing SiO_2 glass (solid line) and H_2 free SiO_2 glass (dotted line) upon the F_2 laser irradiation.

4. 真空紫外光学部材用合成石英ガラス

われわれは、合成石英ガラスの組成およ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用合成石英ガラス“AQF”を開発した⁽¹¹⁾。Fig. 4に“AQF”の真空紫外域における透過率スペクトルを示す。吸収端は約152nmに位置し、

波長157~180nmの真空紫外域において優れた光透過性を有する。Fig. 5に F_2 レーザー照射中の157nm透過率変化を示す。 1×10^8 パルスにわたり157nm透過率に変化はなく、 F_2 レーザー用光学部材として十分な耐光性を有していることがわかる。また“AQF”の機械的物性・熱的物性は、従来の合成石英ガラスとほぼ同等であり、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る。

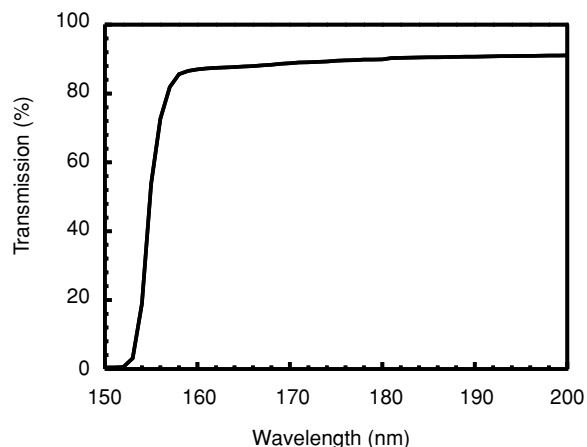


Fig. 4 Transmission spectrum in vacuum ultraviolet region of AQF. Sample thickness is 6.35mm.

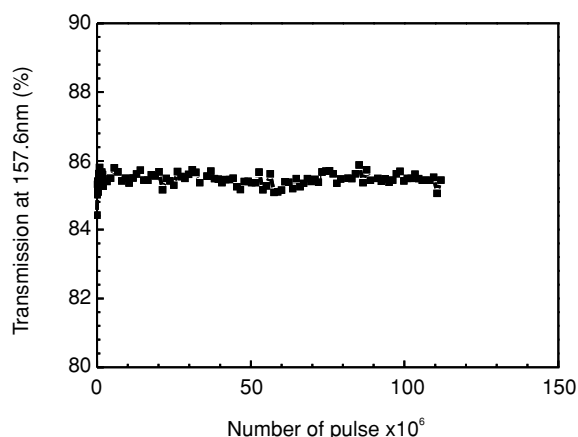


Fig. 5 Changes in transmission at 157nm during F_2 laser irradiation. Sample thickness is 6.35mm. The fluence and repetition rate are $0.125\text{mJ}/\text{cm}^2/\text{pulse}$ and 600Hz, respectively.

5. 結 言

合成石英ガラスの真空紫外域光透過性および耐光性に関する検討を行い、真空紫外光用合成石英ガラスを開発した。開発した真空紫外光用合成石英ガラス“AQF”は十分な光透過性と耐光性を有する。しかしながら、“AQF”の吸収端位置は α クォーツ(約145nm)と比べればまだ長波長側に位置し、構造欠陥(三員環構造や四員環構造)の低減により更な

る光透過性や耐光性の改善が実現できると考えられる。

- 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) M. Rothschild, T. M. Bloomstein, J. E. Curtin, D. K. Downs, T. H. Fedynyshyn, 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)
- (3) L. Skuja, *J. Non-Cryst. Solid*, **239**, 16 (1998)
- (4) H. Hosono, Y. Abe, H. Imai and K. Arai, *Phys. Rev.* **B44**, 12043 (1991)
- (5) F. L. Galeener, *J. Non-Cryst. Solids*, **71**, 373 (1985)
- (6) F. L. Galeener, *J. Non-Cryst. Solids*, **49**, 53 (1982)
- (7) H. Hosono, Y. Ikuta, T. Kinoshita, K. Kajihara and M. Hirano, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 175501 (2001)
- (8) T. E. Tsai and D. L. Griscom, *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 2517 (1991)
- (9) H. Hosono, H. Kawazoe and N. Matsunami, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 317 (1998)
- (10) Y. Ikuta, K. Kajihara, M. Hirano, S. Kikugawa and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 3916 (2002)
- (11) Y. Ikuta, T. Minematsu, K. Hino, H. Kojima, S. Kikugawa and Y. Sasuga, 3rd 157 nm Technical Data Review.