

話題の技術

CZ法によるステッパーレンズ用 フッ化カルシウム単結晶の育成

(株)トクヤマ 研究開発部門 柳 裕之 氏

半導体チップの高性能化、高集積化に伴い、半導体リソグラフィ技術においてはさらなる微細化加工が要求されている。この微細化加工を担うのがステッパー（縮小投影型露光装置）である。ステッパーは、1980年代初頭より目覚ましい成長を遂げ、現在では微細化のコア技術として不可欠となっている。



柳 裕之 氏

より微細化を追求するステッパーには、より解像度の高いレンズが必須となる。当社では、次世代F₂エキシマレーザーステッパーのレンズ硝材のキーマテリアルであるフッ化カルシウム(CaF₂)において、大型単結晶の引上げに成功し、安定的なレンズ硝材提供への道を開いた。本稿では、Czochralski法(以下、CZ法)によるCaF₂単結晶の基本的な特性について紹介する。

1. ステッパーとレンズ硝材

ロードマップに沿ったオンタイムの技術開発を要求される半導体リソグラフィ技術において、ArFに続く次世代ステッパーとして位置付けられているのが、65 nmノードの回路形成で4 Gbit以上のメモリ容量を実現化するとされるF₂(フッ素)エキシマレーザー(波長: 157 nm)ステッパーである。F₂エキシマレーザーは半導体露光技術において光学系では限界域とされている真空紫外光であるが、光リソグラフィに特徴的な高いスループットにより量産性が期待されている。

一方、ステッパーの要となるのがレンズ性能である。レンズの直径は数インチから12インチ、厚みは数cmであり、1台のステッパーに組み込まれているレンズは数十枚、レンズの総重量は数十キロにおよぶ。レンズ硝材には、それぞれの光源に対応する高純度で高光透過率、高均質といった高精度の光学物性が要求される。さらに、高解像力を実現する高開口数化のために、より大口径のレンズが必要となる。表1に示したように、レンズ硝材は光源によって異なり、現在主流となっているKrFエキシマレーザーステッパーには合成石英ガラスがレンズ硝材として使用されている。また、ArF

エキシマレーザーでは、合成石英ガラスに加え、部分的にCaF₂単結晶が用いられている。合成石英ガラスは波長157 nmのF₂エキシマレーザーに対しては光吸収率が高いため適さない。そこで、130 nm近傍まで真空紫外光透過率を有するCaF₂単結晶が用いられる。CaF₂単結晶は立方晶系に属する結晶であるが、10インチ級以上の大口径のレンズに対応する完全な大型単結晶を歩留まりよく育成するのはこれまで難しいとされてきた。

表1 露光光源およびレンズ材料(硝材)の世代変化

光源	光学系部品硝材	備考
KrF 248nm	合成石英	
ArF 193nm	合成石英	最低透過波長: 180nm
	CaF ₂	同上 : 120nm
F ₂ 157nm	CaF ₂	同上 : 120nm Second Material BaF ₂ LiCaAlF ₆

2. 硝材としてのCaF₂単結晶の製造方法

CaF₂単結晶は従来から顕微鏡、望遠鏡等のレンズとして使用されてきたが、これらは、当初天然の蛍石から切り出されたものを用いていた。しかし、近年では、ほぼ人工の単結晶が用いられるようになっている。CaF₂単結晶は、これまでBridgman-Stockbarger法(以下、BS法)とよばれる製法によって作製されてきた。図1にBS法とCZ法装置の概略図を示す。ヒーター、カーボン部材およびカーボン製ルツボによって構成される点ではほぼ同じであるが、ルツボ軸を引下げながら結晶成長させるのがBS法であり、るつぼから種結晶を引上げながら結晶成長させるのがCZ法である。

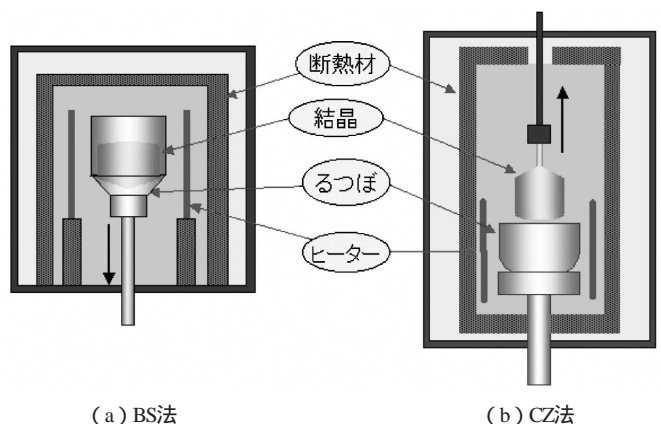


図1 CaF₂単結晶作製用炉の構造

BS法は結晶育成装置が比較的安価であり、大口径の単結晶も比較的容易に育成可能で、これまで作製されてきたCaF₂大型単結晶も同法によるものである。BS

法はるつぼの中に原料を入れて溶解させ、るつぼを下げながらるつぼ底から単結晶を育成させていく。このため、るつぼのサイズ調整によって大口径化は比較的容易であるが、結晶面の方位制御が困難で、育成時に無理な応力がかかるため、結晶内に複屈折が誘起される。このことにより、作製された大型単結晶からステッパ用として有効な大型レンズ用の結晶面を効率よく取得できる割合は低く、歩留まりは10~20%程度と推定される。

CaF₂大型単結晶が高品質で安定供給され、コスト競争力を有すれば、F₂レーザーステッパが実用化され次世代半導体製造装置の普及に弾みがつくものと期待される。そこで、新たにシリコン単結晶の作製方法として一般的なCZ法をCaF₂結晶育成方法に用いて大型単結晶の育成を試みた。

3. Czochralski法によるCaF₂単結晶育成

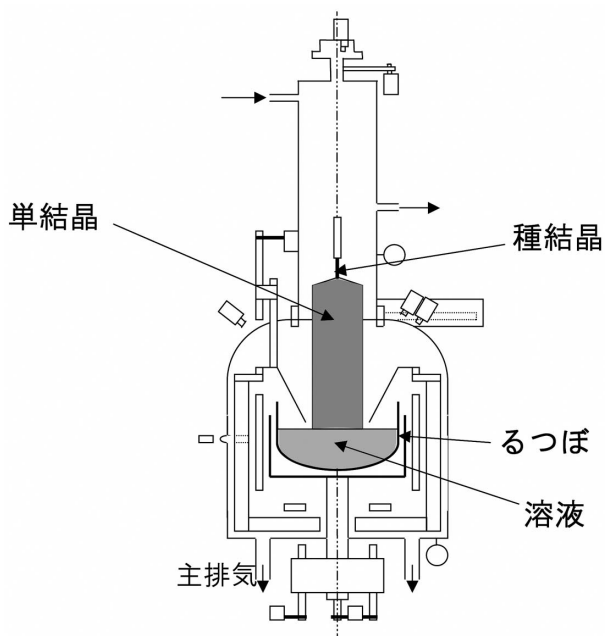


図2 CZ法大型単結晶作製装置

CZ法は、るつぼ内に原料を入れて熔融させ、シード(種結晶)を熔融液面に接触させて単結晶を回転上げながら育成(結晶化)をしていく方法である。CZ法では、結晶方位を特定し結晶化させることが可能なため、目的とする結晶面の育成が容易である。一方、BS法とは結晶育成装置の構造が大きく異なり複雑であるため、大型単結晶の引上げにはより大型で高価な装置が必要となる。今回使用した装置の概略を図2に示す。内径360 mmのるつぼを収容可能な3ゾーン抵抗加熱方式の大型CZ法育成装置である。本装置は、1,600 までの温度コントロールおよび 10^{-4} Paの真空排気が可能であ

り、シード軸とるつぼの昇降および回転の精密な制御が可能である。ホットゾーン構成は結晶の低歪化を考慮し、シミュレーション技術を駆使して適切な温度勾配になるように設計した。

本装置を用いて、試行錯誤の実験の末、図3に示す8インチクラスの大口徑単結晶が得られた。



図3 CaF₂大型単結晶の写真

引上げられたCaF₂単結晶では、

- ・インゴット全体が単結晶化
- ・外面が高透明
- ・高強度(切断加工時)
- ・目視での無気泡

が確認された。レンズに用いた際に最も重要となる性質である複屈折分布について測定した結果、アニール前(育成直後)の単結晶としてはかなり小さな複屈折分布となっていることが明らかとなった。今後、CZ法結晶に適したアニール処理を施すことにより、更に高品質な結晶が得られると期待される。

4. おわりに

CZ法による単結晶育成は再現性が良好で、安定的かつ高品質な結晶の効率的育成が可能である。また、結晶成長面を自由に制御できるため、目的とするレンズの結晶面に合わせた効率的な結晶製造が可能となる。従って、これまで困難であった大型レンズの製造歩留まりを向上できる可能性が示唆された。現在、ユーザーへのサンプルワークを開始して、製造方法の最適化を検討中である。

謝辞

本開発は、東北大学福田承生教授の全面的なご指導のもと、原料・光学・装置を担当する各メーカーのご協力により実現したものである。ここに記して関係者各位に謝意を表します。