

Czochralski法による 大口径フッ化カルシウム(CaF₂)単結晶育成

Growth of Large Calcium Fluoride Crystal by Czochralski Method

柳 裕之
Hiroyuki YANAGI

(株)トクヤマ R&D部門 CF-10Gr

問合せ/ヤナギ ヒロユキ 〒150-8383 東京都渋谷区渋谷3-3-1 TEL 03-3499-8484 FAX 03-3499-8967
E-mail/h-yanagi@tokuyama.co.jp

1 はじめに

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．超 LSI 技術研究組合の研究成果として生まれたステッパーは，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．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，大型単結晶の引き上げに成功し，安定的なレンズ硝材提供への道を開いた．本稿では，ステッパーレンズ硝材としての CaF₂ 単結晶について述べてみたい．

2 ステッパーとレンズ硝材

開発スピードの要求度が高い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，0.07 μ m までの回路形成で 4Gbit 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（波長：157nm）ステッパーである．F2 エキシマレーザ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線であるが，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，高均質といった高品質性が要求される．さらに，高解像力に有利となる光源の短波長化と共に，より開口数の大きい大口径のレンズが必要となる．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 エキシマレーザでは，合成石英ガラスに加え，部分的にフッ化カルシウム (CaF₂) 単結晶が用いられている．合成石英ガラスは高光透過率で精度の高い加工が可能であるが，波長 157nm の F2 エキシマレーザに対しては光吸収率が高いためレンズ硝材として適さない．F2 エキシマレーザに対しては，130nm 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 単結晶は等軸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安定的に育成するのはこれまで難しいとされてきた．

解説

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
EPL	投影型電子ビーム	
EUV	軟 X 線縮小投影露光	

3 ステッパーレンズ硝材としての CaF₂ 単結晶

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く。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。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、一方、製法由来として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、応力分布が結晶内に残って複屈折が誘起される。このことにより、ステッパー用として有効な大口径結晶を効率よく取得できる割合は高くなく、歩留まりは 10~20%程度と推定される。すなわち、BS 法による大型結晶化はレンズの大口径化を可能にしたが、結晶品質の面と大型レンズの生産効率の点で実用化に対して課題を残しているといえる。

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 レーザステッパー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 Czochralski 法（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、F2 レーザステッパー用 CaF₂ 大口径レンズ硝材としての可能性に挑戦した。

4 Czochralski 法による CaF₂ 単結晶育成

Czochralski（CZ 法）は、るつぼ内に原料を入れて溶解させ、シード（種結晶）を熔融液面に接触させて単結晶を回転引き上げながら育成（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、大型単結晶の引き上げにはより大型で高価な装置が必要となる。このような理由から、装置開発が本研究のひとつの大きなポイントであり、装置メーカーとの共同開発体制構築に早くから着手したことが本研究を大きく推進した。今回使用した装置の概略を図 1 に示す。

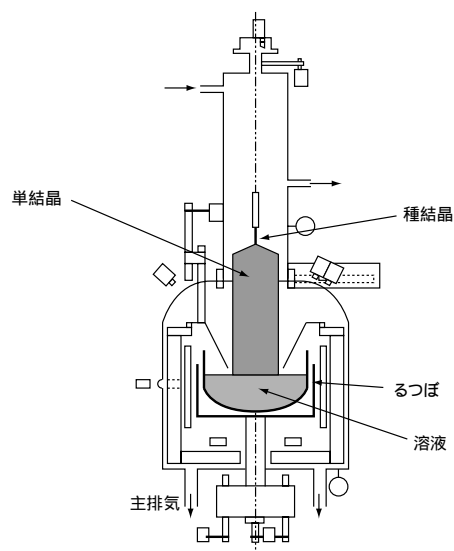


図 1 Czochralski 法 単結晶育成製造装置

内径 360mm 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、1600℃までの温度コントロールおよび 10⁻⁴Pa 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小さい温度勾配になるように設計した。

原料として高純度フッ化カルシウムパウダーを予め熔融処理を行ったものを用い、種結晶は大型結晶の重量を高温下で保持することや劈（へき）開性を考慮した形状のものを用いた。

上記条件により育成を行い、直胴部の直径が



図 2 CaF_2 (フッ化カルシウム) 大型単結晶

8~10inch で無色透明な (111) 方位の単結晶を安定的に引上げること成功した (図 2)。

引き上げられた CaF_2 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 (低歪み)
- ・目視での無気泡

が観察された。CZ 法ではつぼの影響を受けにくいいため結晶は均質になり易く、原料多結晶からの単結晶化が比較的容易である。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 (図 3)。

今後、CZ 法結晶に適したアニール処理を施すことにより、更に高品位な結晶が得られると期待される。

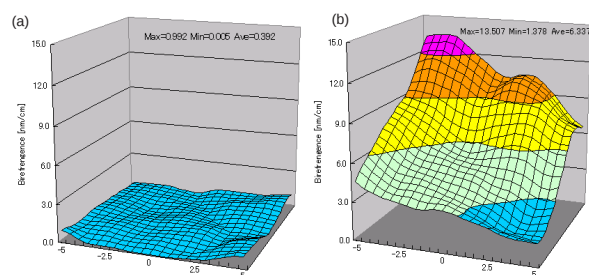


図 3 CZ 法、BS 法により作製した CaF_2 結晶の複屈折分布

(a) CZ 法 (今回開発) (b) BS 法 (従来法) (当社比)
試料: アニール前結晶 (100mmφ×30mm), Light Source: He-Xe 265nm

CZ 法による CaF_2 単結晶作製では、結晶面の制御が可能であることから再現性が良好で、安定的かつ高品質な結晶の効率的育成が可能である。従って、これまでの BS 法による CaF_2 大型単結晶では困難であった大型レンズの作製歩留まりを 50~90% にまで引き上げられる可能性が示唆された。

以上より、F2 エキシマレーザーステッパ用レンズ硝材としての CaF_2 大型単結晶育成技術は実用可能レベルに達したものであり、F2 エキシマレーザーステッパの普及に大きく貢献していくものと考えられる。

5 おわりに

半導体露光技術は、次世代の有望技術として期待されているナノテクノロジーのコア技術であり、デバイスの微細化加工とともに進化してきた。微細化加工に対応するべく光源の短波長化が進み、これに伴うステッパレンズの高品質化、大口径化等、様々な技術が進歩した。光源の切り替えにより照明系・マスク・投影光学系が進化し、その制御技術も進化している。g 線、i 線に始まり、KrF、ArF を経て次世代量産で主流となると考えられている F2 エキシマレーザといった紫外露光技術の他にも半導体露光技術では電子 EUV 露光、EPL、MEBDW、PX 露光などがあり、さらには LEEPL、ナノインプリント、近接場露光、DLP といった様々な技術開発が行なわれている。

半導体露光技術は大きな変革期にあると言えるだろう。その中で、どの技術が製造プロセスの主流となるかは、単に高集積化に伴う微細化の程度だけでなく、コストとも大きく係わっている。需要と供給のバランス、すなわち生産効率に大きく左右されるということである。この点においても、安定的な CaF_2 大型単結晶引き上げの成功は、市場要求はもとより、次世代 F2 エキシマレーザーステッパの実用化・普及の大きな基盤材料となったことを示唆するものである。今後は事業化を目指し技術検討を重ねていくとともに、技術的な深化を目指し、さらに大型の単結晶育成を試行していく予定である。

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。