

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 7 部門第 2 区分

【発行日】平成 19 年 3 月 29 日 (2007.3.29)

【公開番号】特開 2001-244188 (P2001-244188A)

【公開日】平成 13 年 9 月 7 日 (2001.9.7)

【出願番号】特願 2000-56618 (P2000-56618)

【国際特許分類】

**H 0 1 L 21/027 (2006.01)**

**C 3 0 B 29/12 (2006.01)**

**G 0 2 B 1/02 (2006.01)**

**G 0 3 F 7/20 (2006.01)**

【F I】

H 0 1 L 21/30 5 1 5 D

C 3 0 B 29/12

G 0 2 B 1/02

G 0 3 F 7/20 5 0 2

【手続補正書】

【提出日】平成 19 年 2 月 14 日 (2007.2.14)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】真空紫外用光学部材およびこれを用いた露光装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 L i C a F<sub>3</sub> 型ペロブスカイト構造のフッ化物結晶を加工して得られた基体を有することを特徴とする露光装置の光学系に用いられる真空紫外用光学部材。

【請求項 2】 透過率の吸収端が 120 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の 露光装置の光学系に用いられる真空紫外用光学部材。

【請求項 3】 真空紫外用光学部材が、レンズ、プリズム、ハーフミラーまたは窓材であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の 露光装置の光学系に用いられる真空紫外用光学部材。

【請求項 4】 請求項 1 ないし 3 いずれか 1 項記載の 露光装置の光学系に用いられる真空紫外用光学部材を搭載する投影光学系を有する露光装置。

【請求項 5】 請求項 1 ないし 3 いずれか 1 項記載の 露光装置の光学系に用いられる真空紫外用光学部材を搭載する光源光学系を有する露光装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、マイクロプロセッサ、メモリ、システム L S I、イメージセンサ、発光素子、表示素子等の半導体デバイスを作製するための露光装置の光源光学系や投影光学系等の光学部品として用いられる真空紫外用光学部材およびこれを用いた露光装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

エキシマレーザは、紫外域で発振する唯一の高出力レーザとして注目されており、電子産業や化学産業やエネルギー産業において応用が期待されている。具体的には金属、樹

脂、ガラス、セラミックス、半導体等の加工や化学反応等に利用されている。近年では、短波長性を生かした超微細リソグラフィー用露光装置等の光源として著しい進展がみられている。

#### 【0003】

リソグラフィー工程では、マスク上に描かれたパターンをレンズでウエハ上に転写する方法（光リソグラフィー）が主流である。一般的に、転写パターンの解像度は、レンズの開口数（NA）、および光の波長の逆数にそれぞれ比例して高くなる。しかしレンズの開口数に関しては製造上の問題があり、解像度を高めるには、光の波長を短くすることが有効である。このため光リソグラフィー用光源として、g線（436nm）からi線（365nm）、さらにはKrFエキシマレーザ（248nm）と短波長化が実現されてきた。

#### 【0004】

特に、KrFエキシマレーザを光源とした縮小投影型の露光装置では、解像度0.23μmが達成されている。

#### 【0005】

KrFエキシマレーザ、あるいはこれよりも短波長、特に200nm以下の波長、いわゆる真空紫外域の光を光源として用いる装置においては、レンズ等の光学材料として、吸収が少なく、かつ大口径で研磨可能な合成石英ガラスが適していると従来は考えられてきた。また結晶では、フッ化リチウム結晶、フッ化マグネシウム結晶およびフッ化カルシウム結晶（蛍石）が提案されている。

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら上記従来技術によれば、フッ化リチウム結晶には著しい潮解性があり、研磨加工が困難であるため実用的ではない。また、フッ化マグネシウム結晶は二軸性結晶のため、光学的異方性の性質を持ち、複屈折現象が生じる。このため、複屈折現象を利用した偏光プリズムなどの偏光素子や、真空系窓材など高い結像性能の要求されない光学部材には使用可能であるが、光リソグラフィーで使用するレンズ、プリズム等の高い結像性能が要求される光学部品の材料としては不適当である。

#### 【0007】

蛍石結晶は、潮解性および光学的異方性は認められず、優れた紫外線透過材料であり、精密光学系に使用可能であると有望視されてきた。しかし蛍石結晶は劈開性が高いという問題がある。

#### 【0008】

光の吸収はバンドギャップの広いものほど起こりにくい。次式は光子のエネルギー換算式である。

#### 【0009】

$$E(\text{eV}) = 1240 / (\text{nm})$$

この式から分かるように、真空紫外域の120nm以下の波長で吸収を防ぐためには10eV以上の広いバンドギャップを有する材料が必要である。そして、結晶構造が光学的異方性の無い立方晶を有する結晶が最適である。また、従来の蛍石の融点は約1400であるが、実用化のためには1000以下の融点をもつ結晶が好ましい。

#### 【0010】

本発明は上記従来技術の有する未解決の課題に鑑みてなされたものであり、潮解性や劈開性がなく、加工が容易で実用性が高く、しかも吸収が少ない高品質な真空紫外用光学部材および露光装置を提供することを目的とするものである。

#### 【0011】

##### 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明の露光装置の光学系に用いられる真空紫外用光学部材は、LiCaF<sub>3</sub>型ペロブスカイト構造のフッ化物結晶を加工して得られた基体を有することを特徴とする。

#### 【0012】

透過率の吸収端が120nm以下であるものでもよい。

【0013】

真空紫外用光学部材が、レンズ、プリズム、ハーフミラーまたは窓材であるとよい。

【0014】

【0015】

【作用】

本発明者は、 $\text{LiCaF}_3$ 型ペロブスカイト構造のフッ化物結晶を成長させると、この結晶は、光学的異方性のない立方晶であり、複屈折率が低く、真空紫外域において吸収が少ないうえに、潮解性や劈開性もないすぐれた光学材料として、露光装置等の光学部材に用いることができるのを見い出した。

【0016】

すなわち、上記の結晶を加工して得られた基体を有するレンズ、ハーフミラー、プリズム、窓材の光学部材を真空紫外域の光を照明光とする露光装置の投影光学系や光源光学系に用いることで、微細化の進んだ光リソグラフィーに対応することができる。

【0017】

また、上記の $\text{LiCaF}_3$ 型ペロブスカイト構造の結晶を蒸着源とする蒸発粒子をレンズ、ハーフミラー、プリズム、窓材の表面に被着させ、フッ化物結晶のコーティングを形成してもよい。

【0018】

【発明の実施の形態】

本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。

【0019】

アルカリ金属(Li, Na, K, Cs)のハライドとアルカリ土類金属およびその他(Ca, Sr, Ba, Mg, Zn)のハライドを1対1で混合して、公知の結晶成長法により、10eV程度の広いバンドギャップを有し、真空紫外域の吸収端が120nm以下である $\text{AMF}_3$ 型ペロブスカイト構造のフッ化物結晶を製作し、該結晶を、レンズ、プリズム、ハーフミラー、窓材の真空紫外用光学部材の基体として加工する。あるいは、上記光学部材の表面に蒸着させてコーティングを形成する。

【0020】

上記結晶の製造工程のフローチャートを図1に示す。

【0021】

(前処理工程)

ステップ1で、出発物質を混合し、ステップ2で単結晶製造工程前の焼結体を作製する。これにより出発物質に含まれる水分をできるだけ多く除去する。

【0022】

(単結晶製造工程)

上記工程で処理した焼結体を、坩堝降下型の成長炉を用いて、1000℃程度まで坩堝を加熱して、熔融させた後、徐々に冷却する(ステップ3)。なお、この徐冷では、1時間あたり0.1~5.0mmの速度で坩堝を引き下げて徐冷することが好ましい。

【0023】

(アニール工程)

成長した単結晶をステップ4でアニール炉を用いて熱処理する。この工程では、坩堝を900~1300℃に加熱する。加熱時間は20時間以上、より好ましくは20~30時間である。

【0024】

こうして得られる単結晶は、酸素を25ppm以下、水、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)そしてクロム(Cr)等の好ましくない不純物量をそれぞれ10ppm以下にすることができる。

【0025】

上記工程により得られた単結晶を、透過率測定を行ない吸収端と複屈折率(歪み)を調

べたうえで、ステップ5でレンズ等の基体の形状に加工する。あるいは、上記のようにして得られた結晶を、蒸着装置を用いて蒸発させて、レンズ等の基体の表面に付着させることにより、コーティングを形成する。

#### 【0026】

図2は、上記のフッ化物結晶をレンズ等の光学部材にコーティングする方法を示す。真空槽202中の蒸着源206上にフッ化物結晶205を載置し、コーティングされる光学部材204をその上方に配置する。真空槽202の真空度は約 $1.33 \times 10^{-3}$  Pa (約 $1 \times 10^{-5}$  Torr)に調整する。次に、蒸着源206を700~1200に加熱し、フッ化物結晶205を蒸発させ、基板加熱ヒータ203により100~200に加熱した光学部材204の表面に薄膜を形成する。このようにして、フッ化物結晶によるコーティングが形成される。

#### 【0027】

図3は、上記のフッ化物結晶を基体とする光学部材またはこの結晶でコーティングした光学部材が用いられた露光装置を示す。露光装置としては、レンズ光学系を用いた縮小投影型露光装置、レンズ式等倍投影型露光装置が挙げられる。特にウエハ全面を露光するために、ウエハの1小区画(フィールド)を露光してはウエハを1ステップ移動させて隣の1フィールドを露光する、いわゆるステップアンドリピート方式を採用したステッパーが望ましい。また、マイクロスキャン方式の露光装置にも好適に用いられることはいうまでもない。

#### 【0028】

図3において光源光学系321と露光部322は、それぞれ別個独立に構成されている。すなわち、両者は物理的に分離状態にある。

#### 【0029】

光源光学系321は、光源323、例えば、エキシマレーザのような高出力の大型光源と、ミラー324と、凹レンズ325と、凸レンズ326を有している。凹レンズ325および凸レンズ326は、ビームエキスパンダーとしての役割を持っており、レーザのビーム径をおおよそオプティカルインテグレータ328の大きさに拡げるものである。

#### 【0030】

また、ミラー327がレチクル331上を均一に照明するためのオプティカルインテグレータ328の上流側に設けられており、光源光学系321は、光源323からオプティカルインテグレータ328までで構成されている。

#### 【0031】

露光部は、ミラー329、コンデンサレンズ330を有し、オプティカルインテグレータ328から出射した光束をコリメートする。

#### 【0032】

その下に、回路パターンが描かれているレチクル331、レチクル331を吸着保持するレチクルホルダ331a、レチクルパターンを投影する投影光学系332、レチクルパターンが焼き付けられるウエハ333、XYステージ334が配設されている。XYステージ334は、ウエハ333を吸着保持し、かつ、ステップアンドリピートで焼き付けを行なう際にXY方向に移動する。

#### 【0033】

上記露光部322は、光学系の一部であるミラー329から定盤335上のXYステージ334までで構成されている。さらに、TTLアライメントに用いられるアライメント手段336、図示しないオートフォーカス機構、ウエハ搬送機構等が配設される。

#### 【0034】

図4は、露光装置の投影光学系を示す。このレンズアセンブリは、L1~L11の11枚のレンズを互いに接着することなく組み合わせて構成されている。

#### 【0035】

本実施の形態は、図3、図4に示すレンズやミラーの基体を構成する母材として、あるいは、これらのレンズやミラーの表面に設けられる反射防止膜または増反射膜等のコーテ

イング材として上記のフッ化物結晶を用いる。

【0036】

図5は、上記露光装置の光源として用いられるエキシマレーザ発振器の構成を示す。図5の(a)のエキシマレーザ発振器は、エキシマレーザを発光させ共振させる装置で、2つの窓材501を有するプラズマチューブ583と、このプラズマチューブ583から出たエキシマレーザを絞る絞り穴582と、エキシマレーザの波長を短波長化させるためのプリズム584と、エキシマレーザを反射させるための反射鏡581から構成される。

【0037】

また、図5の(b)のエキシマレーザ発振器は、2つの窓材601を有するプラズマチューブ683と、このプラズマチューブ683から出たエキシマレーザを絞る絞り穴682と、エキシマレーザの波長を短波長化させるためのエタロン685と、エキシマレーザを反射させるための反射鏡681から構成される。

【0038】

本実施の形態によるフッ化物結晶を、上記のプリズムや窓材、エタロン等として加工し、エキシマレーザ発振器に搭載すれば、プリズムやエタロン等を介してエキシマレーザの波長幅をより狭くすることができる。換言すれば、エキシマレーザを短波長化することができる。

【0039】

本実施の形態による露光装置を用いて、レチクルのパターンをウエハに転写することで、微細化の進んだ半導体デバイス等を容易に製造できる。

【0040】

(実施例1)

フッ化リチウムとフッ化カルシウムを1対1のモル比で混合した。

【0041】

この混合物を精製炉の坩堝に入れて900℃に加熱したのち、冷却し、焼結してLiCaF<sub>3</sub>焼結体を得た。

【0042】

次に上記焼結体を単結晶成長炉の坩堝に入れた。炉内は真空度 $6 \times 10^{-4}$  Torrとし、室温から1000℃まで昇温させ、真空度を $2 \times 10^{-6}$  Torr、温度1000℃として11時間保った。

【0043】

次に、坩堝にLiCaF<sub>3</sub>の種結晶を接触させ、1mm/hの速度で引き上げた。続いて、アニール炉の坩堝に成長させたLiCaF<sub>3</sub>単結晶を入れ、炉内を排気して坩堝の温度を室温から800℃に速度100℃/hで上昇させたのち、20時間800℃に保持した。そして6℃/hの速度で徐冷し、室温まで冷却した。この作業を5回繰り返して行なった。

【0044】

得られた結晶の真空紫外域の吸収端と複屈折率の平均値を求めた。吸収端は120nm以下であり、複屈折率の平均値は約20nm/cmであった。

【0045】

(実施例2)

フッ化リチウムとフッ化ストロンチウムを1対1のモル比で混合した。

【0046】

この混合物を精製炉の坩堝に入れて900℃に加熱したのち、冷却し、焼結してLiSrF<sub>3</sub>焼結体を得た。

【0047】

次に上記焼結体を単結晶成長炉の坩堝に入れた。炉内は真空度 $6 \times 10^{-4}$  Torrとし、室温から1000℃まで昇温させ、真空度を $2 \times 10^{-6}$  Torr、温度1000℃として11時間保った。

【0048】

次に、坩堝に  $\text{LiSrF}_3$  の種結晶を接触させ、 $1\text{ mm/h}$  の速度で引き上げた。続いて、アニール炉の坩堝に成長させた  $\text{LiSrF}_3$  単結晶を入れ、炉内を排気して坩堝の温度を室温から  $800$  に速度  $100$  /h で上昇させたのち、 $20$  時間  $800$  に保持した。そして  $6$  /h の速度で徐冷し、室温まで冷却した。この作業を  $5$  回繰り返して行なった。

【0049】

得られた結晶の真空紫外域の吸収端と複屈折率の平均値を求めた。透過率の吸収端は  $120\text{ nm}$  以下であり、複屈折率の平均値は約  $20\text{ nm/cm}$  であった。

【0050】

(実施例3)

フッ化リチウムとフッ化バリウムを  $1$  対  $1$  のモル比で混合した。

【0051】

この混合物を精製炉の坩堝に入れて  $900$  に加熱したのち、冷却し、焼結して  $\text{LiBaF}_3$  焼結体を得た。

【0052】

次に上記焼結体を単結晶成長炉の坩堝に入れた。炉内は真空度  $6 \times 10^{-4}\text{ Torr}$  とし、室温から  $1000$  まで昇温させ、真空度を  $2 \times 10^{-6}\text{ Torr}$ 、温度  $1000$  とし、 $11$  時間保った。

【0053】

次に、坩堝に  $\text{LiBaF}_3$  の種結晶を接触させ、 $1\text{ mm/h}$  の速度で引き上げた。続いて、アニール炉の坩堝に成長させた  $\text{LiBaF}_3$  単結晶を入れ、炉内を排気して坩堝の温度を室温から  $800$  に速度  $100$  /h で上昇させたのち、 $20$  時間  $800$  に保持した。そして  $6$  /h の速度で徐冷し、室温まで冷却した。この作業を  $5$  回繰り返して行なった。

【0054】

得られた結晶の真空紫外域の吸収端と複屈折率の平均値を求めた。吸収端は  $120\text{ nm}$  以下であり、複屈折率の平均値は約  $20\text{ nm/cm}$  であった。

【0055】

(実施例4)

フッ化リチウムとフッ化マグネシウムを  $1$  対  $1$  のモル比で混合した。

【0056】

この混合物を精製炉の坩堝に入れて  $900$  に加熱したのち、冷却し、焼結して  $\text{LiMgF}_3$  焼結体を得た。

【0057】

次に上記焼結体を単結晶成長炉の坩堝に入れた。炉内は真空度  $6 \times 10^{-4}\text{ Torr}$  とし、室温から  $1000$  まで昇温させ、真空度を  $2 \times 10^{-6}\text{ Torr}$ 、温度  $1000$  とし、 $11$  時間保った。

【0058】

次に、坩堝に  $\text{LiMgF}_3$  の種結晶を接触させ、 $1\text{ mm/h}$  の速度で引き上げた。続いて、アニール炉の坩堝に成長させた  $\text{LiMgF}_3$  単結晶を入れ、炉内を排気して坩堝の温度を室温から  $800$  に速度  $100$  /h で上昇させたのち、 $20$  時間  $800$  に保持した。そして  $6$  /h の速度で徐冷し、室温まで冷却した。この作業を  $5$  回繰り返して行なった。

【0059】

得られた結晶の真空紫外域の吸収端と複屈折率の平均値を求めた。透過率の吸収端は  $120\text{ nm}$  以下であり、複屈折率の平均値は約  $20\text{ nm/cm}$  であった。

【0060】

(実施例5)

フッ化リチウムとフッ化亜鉛を  $1$  対  $1$  のモル比で混合した。

【0061】

この混合物を精製炉の坩堝に入れて900 に加熱したのち、冷却し、焼結して $\text{LiZnF}_3$  焼結体を得た。

【0062】

次に上記焼結体を単結晶成長炉の坩堝に入れた。炉内は真空度 $6 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ とし、室温から1000 まで昇温させ、真空度を $2 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 、温度1000 として11時間保った。

【0063】

次に、坩堝に $\text{LiZnF}_3$  の種結晶を接触させ、 $1 \text{ mm/h}$ の速度で引き上げた。続いて、アニール炉の坩堝に成長させた $\text{LiZnF}_3$  単結晶を入れ、炉内を排気して坩堝の温度を室温から800 に速度100 /hで上昇させたのち、20時間800 に保持した。そして6 /hの速度で徐冷し、室温まで冷却した。この作業を5回繰り返して行なった。

【0064】

得られた結晶の真空紫外域の吸収端と複屈折率の平均値を求めた。吸収端は120 nm以下であり、複屈折率の平均値は約20 nm/cmであった。

【0065】

(実施例6)

フッ化ナトリウムとフッ化カルシウムを1対1のモル比で混合した。

【0066】

この混合物を精製炉の坩堝に入れて900 に加熱したのち、冷却し、焼結して $\text{NaCaF}_3$  焼結体を得た。

【0067】

次に上記焼結体を単結晶成長炉の坩堝に入れた。炉内は真空度 $6 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ とし、室温から1000 まで昇温させ、真空度を $2 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 、温度1000 として11時間保った。

【0068】

次に、坩堝に $\text{NaCaF}_3$  の種結晶を接触させ、 $1 \text{ mm/h}$ の速度で引き上げた。続いて、アニール炉の坩堝に成長させた $\text{NaCaF}_3$  単結晶を入れ、炉内を排気して坩堝の温度を室温から800 に速度100 /hで上昇させたのち、20時間800 に保持した。そして6 /hの速度で徐冷し、室温まで冷却した。この作業を5回繰り返して行なった。

【0069】

得られた結晶の真空紫外域の吸収端と複屈折率の平均値を求めた。吸収端は120 nm以下であり、複屈折率の平均値は約20 nm/cmであった。

【0070】

(実施例7)

フッ化ナトリウムとフッ化ストロンチウムを1対1のモル比で混合した。

【0071】

この混合物を精製炉の坩堝に入れて900 に加熱したのち、冷却し、焼結して $\text{NaSrF}_3$  焼結体を得た。

【0072】

次に上記焼結体を単結晶成長炉の坩堝に入れた。炉内は真空度 $6 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ とし、室温から1000 まで昇温させ、真空度を $2 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 、温度1000 として11時間保った。

【0073】

次に、坩堝に $\text{NaSrF}_3$  の種結晶を接触させ、 $1 \text{ mm/h}$ の速度で引き上げた。続いて、アニール炉の坩堝に成長させた $\text{NaSrF}_3$  単結晶を入れ、炉内を排気して坩堝の温度を室温から800 に速度100 /hで上昇させたのち、20時間800 に保持した。そして6 /hの速度で徐冷し、室温まで冷却した。この作業を5回繰り返して行なった。

## 【0074】

得られた結晶の真空紫外域の吸収端と複屈折率の平均値を求めた。吸収端は120 nm以下であり、複屈折率の平均値は約20 nm/cmであった。

## 【0075】

(実施例8)

フッ化ナトリウムとフッ化バリウムを1対1のモル比で混合した。

## 【0076】

この混合物を精製炉の坩堝に入れて900 に加熱したのち、冷却し、焼結してNaBaF<sub>3</sub>焼結体を得た。

## 【0077】

次に上記焼結体を単結晶成長炉の坩堝に入れた。炉内は真空度 $6 \times 10^{-4}$  Torrとし、室温から1000 まで昇温させ、真空度を $2 \times 10^{-6}$  Torr、温度1000 として11時間保った。

## 【0078】

次に、坩堝にNaBaF<sub>3</sub>の種結晶を接触させ、1 mm/hの速度で引き上げた。続いて、アニール炉の坩堝に成長させたNaBaF<sub>3</sub>単結晶を入れ、炉内を排気して坩堝の温度を室温から800 に速度100 /hで上昇させたのち、20時間800 に保持した。そして6 /hの速度で徐冷し、室温まで冷却した。この作業を5回繰り返して行なった。

## 【0079】

得られた結晶の真空紫外域の吸収端と複屈折率の平均値を求めた。吸収端は120 nm以下であり、複屈折率の平均値は約20 nm/cmであった。

## 【0080】

(実施例9)

フッ化ナトリウムとフッ化マグネシウムを1対1のモル比で混合した。

## 【0081】

この混合物を精製炉の坩堝に入れて900 に加熱したのち、冷却し、焼結してNaMgF<sub>3</sub>焼結体を得た。

## 【0082】

次に上記焼結体を単結晶成長炉の坩堝に入れた。炉内は真空度 $6 \times 10^{-4}$  Torrとし、室温から1000 まで昇温させ、真空度を $2 \times 10^{-6}$  Torr、温度1000 として11時間保った。

## 【0083】

次に、坩堝にNaMgF<sub>3</sub>の種結晶を接触させ、1 mm/hの速度で引き上げた。続いて、アニール炉の坩堝に成長させたNaMgF<sub>3</sub>単結晶を入れ、炉内を排気して坩堝の温度を室温から800 に速度100 /hで上昇させたのち、20時間800 に保持した。そして6 /hの速度で徐冷し、室温まで冷却した。この作業を5回繰り返して行なった。

## 【0084】

得られた結晶の真空紫外域の吸収端と複屈折率の平均値を求めた。吸収端は120 nm以下であり、複屈折率の平均値は約20 nm/cmであった。

## 【0085】

(実施例10)

フッ化ナトリウムとフッ化亜鉛を1対1のモル比で混合した。

## 【0086】

この混合物を精製炉の坩堝に入れて900 に加熱したのち、冷却し、焼結してNaNF<sub>3</sub>焼結体を得た。

## 【0087】

次に上記焼結体を単結晶成長炉の坩堝に入れた。炉内は真空度 $6 \times 10^{-4}$  Torrとし、室温から1000 まで昇温させ、真空度を $2 \times 10^{-6}$  Torr、温度1000



として11時間保った。

【0088】

次に、坩堝に $\text{NaZnF}_3$ の種結晶を接触させ、 $1\text{ mm/h}$ の速度で引き上げた。続いて、アニール炉の坩堝に成長させた $\text{NaZnF}_3$ 単結晶を入れ、炉内を排気して坩堝の温度を室温から $800^\circ\text{C}$ に速度 $100^\circ\text{C/h}$ で上昇させたのち、20時間 $800^\circ\text{C}$ に保持した。そして $6^\circ\text{C/h}$ の速度で徐冷し、室温まで冷却した。この作業を5回繰り返して行なった。

【0089】

得られた結晶の真空紫外域の吸収端と複屈折率の平均値を求めた。吸収端は $120\text{ nm}$ 以下であり、複屈折率の平均値は約 $20\text{ nm/cm}$ であった。

【0090】

(実施例11)

フッ化セシウムとフッ化カルシウムを1対1のモル比で混合した。

【0091】

この混合物を精製炉の坩堝に入れて $900^\circ\text{C}$ に加熱したのち、冷却し、焼結して $\text{CsCaF}_3$ 焼結体を得た。

【0092】

次に上記焼結体を単結晶成長炉の坩堝に入れた。炉内は真空度 $6 \times 10^{-4}\text{ Torr}$ とし、室温から $1000^\circ\text{C}$ まで昇温させ、真空度を $2 \times 10^{-6}\text{ Torr}$ 、温度 $1000^\circ\text{C}$ として11時間保った。

【0093】

次に、坩堝に $\text{CsCaF}_3$ の種結晶を接触させ、 $1\text{ mm/h}$ の速度で引き上げた。続いて、アニール炉の坩堝に成長させた $\text{CsCaF}_3$ 単結晶を入れ、炉内を排気して坩堝の温度を室温から $800^\circ\text{C}$ に速度 $100^\circ\text{C/h}$ で上昇させたのち、20時間 $800^\circ\text{C}$ に保持した。そして $6^\circ\text{C/h}$ の速度で徐冷し、室温まで冷却した。この作業を5回繰り返して行なった。

【0094】

得られた結晶の真空紫外域の吸収端と複屈折率の平均値を求めた。吸収端は $120\text{ nm}$ 以下であり、複屈折率の平均値は約 $20\text{ nm/cm}$ であった。

【0095】

(実施例12)

フッ化セシウムとフッ化ストロンチウムを1対1のモル比で混合した。

【0096】

この混合物を精製炉の坩堝に入れて $900^\circ\text{C}$ に加熱したのち、冷却し、焼結して $\text{CsSrF}_3$ 焼結体を得た。

【0097】

次に上記焼結体を単結晶成長炉の坩堝に入れた。炉内は真空度 $6 \times 10^{-4}\text{ Torr}$ とし、室温から $1000^\circ\text{C}$ まで昇温させ、真空度を $2 \times 10^{-6}\text{ Torr}$ 、温度 $1000^\circ\text{C}$ として11時間保った。

【0098】

次に、坩堝に $\text{CsSrF}_3$ の種結晶を接触させ、 $1\text{ mm/h}$ の速度で引き上げた。続いて、アニール炉の坩堝に成長させた $\text{CsSrF}_3$ 単結晶を入れ、炉内を排気して坩堝の温度を室温から $800^\circ\text{C}$ に速度 $100^\circ\text{C/h}$ で上昇させたのち、20時間 $800^\circ\text{C}$ に保持した。そして $6^\circ\text{C/h}$ の速度で徐冷し、室温まで冷却した。この作業を5回繰り返して行なった。

【0099】

得られた結晶の真空紫外域の吸収端と複屈折率の平均値を求めた。吸収端は $120\text{ nm}$ 以下であり、複屈折率の平均値は約 $20\text{ nm/cm}$ であった。

【0100】

(実施例13)

フッ化セシウムとフッ化バリウムを 1 対 1 のモル比で混合した。

【0101】

この混合物を精製炉の坩堝に入れて 900 に加熱したのち、冷却し、焼結して CsBaF<sub>3</sub> 焼結体を得た。

【0102】

次に上記焼結体を単結晶成長炉の坩堝に入れた。炉内は真空度  $6 \times 10^{-4}$  Torr とし、室温から 1000 まで昇温させ、真空度を  $2 \times 10^{-6}$  Torr、温度 1000 とし、11 時間保った。

【0103】

次に、坩堝に CsBaF<sub>3</sub> の種結晶を接触させ、1 mm/h の速度で引き上げた。続いて、アニール炉の坩堝に成長させた CsBaF<sub>3</sub> 単結晶を入れ、炉内を排気して坩堝の温度を室温から 800 に速度 100 /h で上昇させたのち、20 時間 800 に保持した。そして 6 /h の速度で徐冷し、室温まで冷却した。この作業を 5 回繰り返して行なった。

【0104】

得られた結晶の真空紫外域の吸収端と複屈折率の平均値を求めた。吸収端は 120 nm 以下であり、複屈折率の平均値は約 20 nm/cm であった。

【0105】

(実施例 14)

フッ化セシウムとフッ化マグネシウムを 1 対 1 のモル比で混合した。

【0106】

この混合物を精製炉の坩堝に入れて 900 に加熱したのち、冷却し、焼結して CsMgF<sub>3</sub> 焼結体を得た。

【0107】

次に上記焼結体を単結晶成長炉の坩堝に入れた。炉内は真空度  $6 \times 10^{-4}$  Torr とし、室温から 1000 まで昇温させ、真空度を  $2 \times 10^{-6}$  Torr、温度 1000 とし、11 時間保った。

【0108】

次に、坩堝に CsMgF<sub>3</sub> の種結晶を接触させ、1 mm/h の速度で引き上げた。続いて、アニール炉の坩堝に成長させた CsMgF<sub>3</sub> 単結晶を入れ、炉内を排気して坩堝の温度を室温から 800 に速度 100 /h で上昇させたのち、20 時間 800 に保持した。そして 6 /h の速度で徐冷し、室温まで冷却した。この作業を 5 回繰り返して行なった。

【0109】

得られた結晶の真空紫外域の吸収端と複屈折率の平均値を求めた。吸収端は 120 nm 以下であり、複屈折率の平均値は約 20 nm/cm であった。

【0110】

(実施例 15)

フッ化セシウムとフッ化亜鉛を 1 対 1 のモル比で混合した。

【0111】

この混合物を精製炉の坩堝に入れて 900 に加熱したのち、冷却し、焼結して CsZnF<sub>3</sub> 焼結体を得た。

【0112】

次に上記焼結体を単結晶成長炉の坩堝に入れた。炉内は真空度  $6 \times 10^{-4}$  Torr とし、室温から 1000 まで昇温させ、真空度を  $2 \times 10^{-6}$  Torr、温度 1000 とし、11 時間保った。

【0113】

次に、坩堝に CsZnF<sub>3</sub> の種結晶を接触させ、1 mm/h の速度で引き上げた。続いて、アニール炉の坩堝に成長させた CsZnF<sub>3</sub> 単結晶を入れ、炉内を排気して坩堝の温度を室温から 800 に速度 100 /h で上昇させたのち、20 時間 800 に保持し

た。そして 6 / h の速度で徐冷し、室温まで冷却した。この作業を 5 回繰り返して行なった。

【 0 1 1 4 】

得られた結晶の真空紫外域の吸収端と複屈折率の平均値を求めた。吸収端は 1 2 0 n m 以下であり、複屈折率の平均値は約 2 0 n m / c m であった。

【 0 1 1 5 】

( 実施例 1 6 )

フッ化カリウムとフッ化バリウムを 1 対 1 のモル比で混合した。

【 0 1 1 6 】

この混合物を精製炉の坩堝に入れて 9 0 0 に加熱したのち、冷却し、焼結して K B a F<sub>3</sub> 焼結体を得た。

【 0 1 1 7 】

次に上記焼結体を単結晶成長炉の坩堝に入れた。炉内は真空度  $6 \times 10^{-4}$  T o r r とし、室温から 1 0 0 0 まで昇温させ、真空度を  $2 \times 10^{-6}$  T o r r 、温度 1 0 0 0 とし、1 1 時間保った。

【 0 1 1 8 】

次に、坩堝に K B a F<sub>3</sub> の種結晶を接触させ、1 m m / h の速度で引き上げた。続いて、アニール炉の坩堝に成長させた K B a F<sub>3</sub> 単結晶を入れ、炉内を排気して坩堝の温度を室温から 8 0 0 に速度 1 0 0 / h で上昇させたのち、2 0 時間 8 0 0 に保持した。そして 6 / h の速度で徐冷し、室温まで冷却した。この作業を 5 回繰り返して行なった。

【 0 1 1 9 】

得られた結晶の真空紫外域の吸収端と複屈折率の平均値を求めた。吸収端は 1 2 0 n m 以下であり、複屈折率の平均値は約 2 0 n m / c m であった。

【 0 1 2 0 】

( 実施例 1 7 )

フッ化カリウムとフッ化亜鉛を 1 対 1 のモル比で混合した。

【 0 1 2 1 】

この混合物を精製炉の坩堝に入れて 9 0 0 に加熱したのち、冷却し、焼結して K Z n F<sub>3</sub> 焼結体を得た。

【 0 1 2 2 】

次に上記焼結体を単結晶成長炉の坩堝に入れた。炉内は真空度  $6 \times 10^{-4}$  T o r r とし、室温から 1 0 0 0 まで昇温させ、真空度を  $2 \times 10^{-6}$  T o r r 、温度 1 0 0 0 とし、1 1 時間保った。

【 0 1 2 3 】

次に、坩堝に K Z n F<sub>3</sub> の種結晶を接触させ、1 m m / h の速度で引き上げた。続いて、アニール炉の坩堝に成長させた K Z n F<sub>3</sub> 単結晶を入れ、炉内を排気して坩堝の温度を室温から 8 0 0 に速度 1 0 0 / h で上昇させたのち、2 0 時間 8 0 0 に保持した。そして 6 / h の速度で徐冷し、室温まで冷却した。この作業を 5 回繰り返して行なった。

【 0 1 2 4 】

得られた結晶の真空紫外域の吸収端と複屈折率の平均値を求めた。吸収端は 1 2 0 n m 以下であり、複屈折率の平均値は約 2 0 n m / c m であった。

【 0 1 2 5 】

上記のフッ化物結晶からなる真空紫外用光学材料は、いずれも潮解性、劈開性が低く、高エネルギー光を繰り返し照射した場合でも高い耐久性を有し、しかも、真空紫外の吸収端が 1 2 0 n m 以下であり、複屈折率（歪み）の少ない光学材料である。これらを、エキシマレーザ用の真空紫外用光学部材、特にエキシマレーザを用いたフォトリソグラフィ用の露光装置の光源光学系や投影光学系のレンズ等の基体やコーティング材として用いることで、転写精度が高く、耐久性にすぐれた露光装置を実現できる。

## 【 0 1 2 6 】

次に上記の露光装置によるデバイス製造方法の参考例を説明する。図6は半導体デバイス（ICやLSI等の半導体チップ、あるいは液晶パネルやCCD等）の製造フローを示す。ステップ1（回路設計）では半導体デバイスの回路設計を行なう。ステップ2（マスク製作）では設計した回路パターンを形成した原版であるマスクを製作する。ステップ3（ウエハ製造）ではシリコン等の材料を用いてウエハを製造する。ステップ4（ウエハプロセス）は前工程と呼ばれ、上記用意したマスクとウエハを用いて、前記露光装置によるリソグラフィ技術によってウエハ上に実際の回路を形成する。ステップ5（組立）は後工程と呼ばれ、ステップ4によって作製されたウエハを用いて半導体チップ化する工程であり、アッセンブリ工程（ダイシング、ボンディング）、パッケージング工程（チップ封入）等の工程を含む。ステップ6（検査）ではステップ5で作製された半導体デバイスの動作確認テスト、耐久性テスト等の検査を行なう。こうした工程を経て半導体デバイスが完成し、これが出荷（ステップ7）される。

## 【 0 1 2 7 】

図7は上記ウエハプロセスの詳細なフローを示す。ステップ11（酸化）ではウエハの表面を酸化させる。ステップ12（CVD）ではウエハ表面に絶縁膜を形成する。ステップ13（電極形成）ではウエハ上に電極を蒸着によって形成する。ステップ14（イオン打ち込み）ではウエハにイオンを打ち込む。ステップ15（レジスト処理）ではウエハに感光剤を塗布する。ステップ16（露光）では上記説明した露光装置によってマスクの回路パターンをウエハに焼付露光する。ステップ17（現像）では露光したウエハを現像する。ステップ18（エッチング）では現像したレジスト像以外の部分を削り取る。ステップ19（レジスト剥離）ではエッチングが済んで不要となったレジストを取り除く。これらのステップを繰り返し行なうことによって、ウエハ上に多重に回路パターンが形成される。本参考例の製造方法を用いれば、従来は製造が難しかった高集積度の半導体デバイスを製造することができる。

## 【 0 1 2 8 】

## 【 発明の効果 】

本発明は上述のとおり構成されているので、次に記載するような効果を奏する。

## 【 0 1 2 9 】

潮解性、劈開性が低く、耐久性にすぐれた  $\text{LiCaF}_3$  型のフッ化物結晶を加工して得られた基体を有することで、真空紫外域における吸収が少なく、複屈折率が低く、しかも耐久性にすぐれた 露光装置の光学系に用いられる真空紫外用光学部材を実現できる。

## 【 0 1 3 0 】

また、レンズ、プリズム、ハーフミラー、窓材等の光学部品のコーティング材として上記のフッ化物結晶を用いることで、真空紫外域の吸収を低減し、耐久性等を向上させることもできる。

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 図 1 】

真空紫外用光学部材の製造工程を示すフローチャートである。

## 【 図 2 】

フッ化物結晶を光学部材にコーティングする装置を示す図である。

## 【 図 3 】

露光装置を説明する図である。

## 【 図 4 】

露光装置の投影光学系を示す図である。

## 【 図 5 】

露光装置の光源であるレーザ発振器を示す図である。

## 【 図 6 】

半導体デバイス製造工程を示すフローチャートである。

## 【 図 7 】

ウエハプロセスを示すフローチャートである。

【符号の説明】

2 0 1	蒸着装置
2 0 2	真空槽
2 0 3	基板加熱ヒータ
2 0 4	光学部材
2 0 5	フッ化物結晶
2 0 6	蒸着源
3 2 1	光源光学系
3 2 2	露光部
3 2 3	照明光源
3 2 4	ミラー
3 2 5	凹レンズ
3 2 6	凸レンズ
3 2 7	ミラー
3 2 8	オプティカルインテグレーター
3 2 9	ミラー
3 3 0	コンデンサーレンズ
3 3 1	レチクル
3 3 1 a	レチクルホルダ
3 3 2	投影光学系
3 3 3	ウエハ
3 3 4	X Y ステージ
3 3 5	定盤
3 3 6	アライメント手段
L 1 ~ L 1 1	レンズ
5 0 1、6 0 1	窓材
5 8 1、6 8 1	反射鏡
5 8 2、6 8 2	絞り穴
5 8 3、6 8 3	プラズマチューブ
5 8 4	プリズム
6 8 5	エタロン