

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3639807号
(P3639807)

(45) 発行日 平成17年4月20日(2005.4.20)

(24) 登録日 平成17年1月21日(2005.1.21)

(51) Int. Cl.⁷

F I

G O 2 B 1/02

G O 2 B 1/02

C 3 O B 29/12

C 3 O B 29/12

G O 2 B 13/00

G O 2 B 13/00

G O 3 F 7/20

G O 3 F 7/20 5 O 2

H O 1 L 21/027

H O 1 L 21/30 5 I 5 D

請求項の数 4 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2001-244970 (P2001-244970)
 (22) 出願日 平成13年7月6日(2001.7.6)
 (65) 公開番号 特開2003-131002 (P2003-131002A)
 (43) 公開日 平成15年5月8日(2003.5.8)
 審査請求日 平成14年5月28日(2002.5.28)
 (31) 優先権主張番号 特願2001-234254 (P2001-234254)
 (32) 優先日 平成13年6月27日(2001.6.27)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74) 代理人 100110412
 弁理士 藤元 亮輔
 (72) 発明者 竹内 誠二
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
 ヤノン株式会社内
 (72) 発明者 呷野 靖行
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
 ヤノン株式会社内

審査官 吉野 公夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学素子及び製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

等軸晶系結晶である光学素子を有し、レチクルのパターンを被処理体に投影する投影光学系において、

前記光学素子の $[0 \ 0 \ 1]$ 軸及びそれと等価な軸($[0 \ 0 \ -1]$ 軸、 $[0 \ 1 \ 0]$ 軸、 $[0 \ -1 \ 0]$ 軸、 $[1 \ 0 \ 0]$ 軸、及び、 $[-1 \ 0 \ 0]$ 軸)のうち一つの第1の軸と、前記投影光学系の光軸のなす角度が、 10° 未満であり、

前記光学素子の $[0 \ 0 \ 1]$ 軸及びそれと等価な軸であって前記第1の軸と垂直な複数の第2の軸が、前記レチクルのパターンの周期方向に対して、 10° 以上ずれていることを特徴とする投影光学系。

【請求項2】

前記等軸晶系結晶は、弗化カルシウムであることを特徴とする請求項1記載の投影光学系。

【請求項3】

光源からの波長 200nm 以下の光でレチクルを照明する照明光学系と、前記レチクルのパターンを被処理体に投影する請求項1又は2に記載の投影光学系を有することを特徴とする露光装置。

【請求項4】

請求項3記載の露光装置を用いて被処理体を露光するステップと、前記露光された被処理体を現像するステップを有することを特徴とするデバイス製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、一般には、光学素子に係り、特に、真空紫外域から遠紫外光までの短波長範囲において用いられる弗化カルシウム (CaF_2)、弗化バリウム (BaF_2)、弗化ストロンチウム (SrF_2) 等の等軸晶系結晶よりなる光学素子及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年の電子機器の小型及び薄型化の要請から電子機器に搭載される半導体素子の微細化への要求は益々高くなっており、かかる要求を満足するために露光解像度を高める提案が様々なされている。露光光源の波長を短くすることは解像度の向上に有効な一手段であるため、近年では、露光光源はKrFエキシマレーザー（波長約248nm）からArFエキシマレーザー（波長約193nm）になるうとしており、 F_2 エキシマレーザー（波長約157nm）の実用化も進んでいる。弗化カルシウム単結晶 (CaF_2) は、かかる波長域の光の透過率（即ち、内部透過率）が高いために露光光学系に使用されるレンズや回折格子などの光学素子の光学材料として最適である。また、弗化バリウム単結晶 (BaF_2) や弗化ストロンチウム単結晶 (SrF_2) も透過率が高いため、応用が検討されている。

【0003】

弗化カルシウム単結晶は、従来から、（「ブリッジマン法」としても知られる）坩堝降下法によって製造されている。かかる方法は、結晶性物質の原料を坩堝内に充填し、ヒーターによる加熱により融解させた原料を坩堝を降下させて冷却することによって結晶化する方法である。この際、坩堝の下部に成長させたい面方位を持つ成長の起点となる種結晶を配置することによって、成長する結晶の面方位を制御している。弗化カルシウムは、一般的に、結晶方位 $[1\ 1\ 1]$ 軸に垂直な $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ 面の壁開面が扱い易く、更に $[1\ 1\ 1]$ 軸方向の光線に関し光弾性による複屈折の影響が少ないという長所を有する。その製造に際し弗化カルシウムは、 $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ 面に配向する種結晶を用いてかかる面方位に制御されて成長させる、又は、結晶の $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ 面を切り出すことにより所望の光学素子に形成され、 $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ 面を光線入射面とする光学素子として実現されていた。これより、かかる光学素子よりなる光学系の光軸は $[1\ 1\ 1]$ 軸と一致され、光学素子（又は光学系）の光学特性を向上に寄与していた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、弗化カルシウムは、理想的な応力歪みがない結晶が成長できたとしても、使用する波長が短くなると潜在的な複屈折（真性（intrinsic）複屈折）が無視できなくなり、かかる真性複屈折が光学素子の光学特性、ひいては露光装置の結像性能を悪化させるという問題を有する。このことは2001年5月にDana Pointにて開催された、2nd International Symposium on 157nm LithographyにおいてBurnettらによって発表された。弗化カルシウムの真性複屈折の最大値は、彼らの実験値を参照するに、波長157nmで最大6.5nm/cmであり、かかる最大値を示す方向は $[1\ 1\ 0]$ 軸方向など12の方向に存在する。

【0005】

従来の露光装置、特に投影光学系において、上述した $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ 面を用いる光学素子は、光軸である $[1\ 1\ 1]$ 軸と最大の複屈折を示す $[1\ 1\ 0]$ 軸が35.26°しか離れていない。例えば、弗化カルシウムにおいて $[1\ 1\ 0]$ 軸を通る光束のNAは波長193nmでは0.87、波長157nmにおいては0.90である。特に、近年の露光装置においては、解像度の向上に起因し投影光学系のNAは増大傾向にあり、かかるNAは0.65から0.80のものが主流となっている。よって、光線の最大角が最大となるウェハ側に近い投影光学系の光学素子では、 $[1\ 1\ 0]$ 軸に近い真性複屈折の値が大きなところを光線が通過してしまう。これにより、従来の露光装置では結像性能よ

10

20

30

40

50

く露光することが困難となる。

【0006】

【課題を解決するための手段】

そこで、本発明は、高NAにおける真性複屈折の影響を低減可能な光学素子及び製造方法、露光装置及びデバイス製造方法を提供することを例示的目的とする。

【0007】

以下、説明は特に弗化カルシウムにおいて記載するが、同じ結晶性質を有する等軸晶系の結晶である、弗化バリウムと弗化ストロンチウムに関しても同様のことが言える。

【0008】

上記目的を達成するために、本発明の一側面としての光学素子は、等軸晶系結晶の結晶方位に関する $[0 \ 0 \ 1]$ 軸と光軸とのなす角度が 10° 未満（好ましくは 0° ）である。

10

【0009】

また、本発明の一側面としての光学素子は、等軸晶系結晶の結晶方位に関する $[0 \ 0 \ 1]$ 軸と、用いられる光学系の光軸とのなす角度が 10° 未満（好ましくは 0° ）である。

【0010】

かかる光学素子によれば、弗化カルシウム結晶の結晶方位に関する $[0 \ 0 \ 1]$ 軸と光軸とのなす角度が 10° 未満である。かかる光学素子によれば、真性複屈折は $[0 \ 0 \ 1]$ 軸から 45° 傾いたときに最大値となる。よって、結晶面内での光線の角度と真性複屈折に関し $[1 \ 1 \ 1]$ 軸に光軸を一致させた場合と $[0 \ 0 \ 1]$ 軸に光軸を一致させた場合とを比べると、 $[0 \ 0 \ 1]$ 軸に光軸を一致させた方が真性複屈折のピークとなる角度を遠くすることができる。従って、 $<0 \ 0 \ 1>$ 面の光学素子、即ち、光軸と $[0 \ 0 \ 1]$ 軸を一致させた光学素子100の方が、高NAに対して結像性能を悪化させない。また、 $[0 \ 0 \ 1]$ 軸に光軸を一致させた場合、真性複屈折ピークは臨界角より外側に存在する。光学素子の出射面が平面であるときには、たとえ高NAであったとしても複屈折がピークとなることを防止している。本発明の光学素子100は、光線の光軸と $[0 \ 0 \ 1]$ 軸とが厳密に一致することを要求しない。しかし、光学素子100は光軸と $[0 \ 0 \ 1]$ 軸とのなす角度が少なくとも 10° 未満となるように構成される必要がある。これにより、従来の $[1 \ 1 \ 1]$ 軸に光軸を一致させた場合と実質的に同様な真性複屈折量と結晶内での光線の角度の関係となることを防ぐことができる。また、かかる角度は、真性複屈折のピークが臨界角内に入ることを防ぐことができる。なお、臨界角は光線の出射側の面が平面に近い場合の指標である。

20

30

【0011】

更に、本発明の別の側面としての光学素子の製造方法は、等軸晶系結晶を成長させる工程と、前記成長された等軸晶系結晶から光学素子を成形する工程とを有し、前記成長工程は、成長する結晶の面方位が $<0 \ 0 \ 1>$ 面となるように成長を制御する工程を有する。もしくは、等軸晶系結晶を成長させる工程と、前記成長された等軸晶系結晶から光学素子を成形する工程とを有し、前記成形ステップは、前記成長された等軸晶系結晶を $<0 \ 0 \ 1>$ 面に関し切り出すことを特徴とする。かかる光学素子の製造方法によれば、光線の光軸が弗化カルシウムの $[0 \ 0 \ 1]$ 軸と一致する光学素子を製造可能であり、光学特性に優れた光学素子を提供することができる。かかる光学素子の製造方法は、上述した光学素子の製造方法に好適である。

40

【0012】

更に、本発明の別の側面としての光学素子は、上述の製造方法により製造される。かかる製造方法により製造される光学素子によれば、上述の光学素子と同様な作用を奏する。なお、前記光学素子は、前記光学素子は、前記等軸晶系結晶の結晶方位に関する $[0 \ 0 \ 1]$ 軸と当該光学素子の光軸とのなす角度が 10° 未満となることが好ましい。

【0013】

以上説明した光学素子において、前記等軸晶系結晶は弗化カルシウム、弗化バリウム又は

50

弗化ストロンチウムである。

【 0 0 1 4 】

更に、本発明の別の側面としての投影光学系は、上述したいずれかの光学素子を有する。かかる投影光学系によれば、上述した光学素子を有し同様の作用を奏する。よって、かかる投影光学系は、結像性能の向上を達成可能である。

【 0 0 1 5 】

更に、本発明の別の側面としての縮小投影光学系は、上述したいずれかの光学素子を像側の光学部材に有する。かかる縮小投影光学系によれば、上述した光学素子を有し同様の作用を奏すると共に、縮小投影光学系では NA が 1 番大きくなるところは像側であって、かかる光学部材に本発明を使用することで、結像性能を上げることができる。

10

【 0 0 1 6 】

更に、本発明の別の側面としての投影光学系は、光線と光軸のなす最大角度が光学素子内で 25° 以上となる光学部材が上述したいずれかの光学素子を有する。かかる投影光学系によれば、上述した光学素子を有し同様の作用を奏すると共に、 25° 以上、即ち NA が 0.65 以上の投影光学系に好適である。

【 0 0 1 7 】

更に、本発明の別の側面としての投影光学系は、上述した光学素子を有する投影光学系において、 $[0 \ 0 \ 1]$ 軸と垂直な $[0 \ 1 \ 0]$ 軸が、投影する物体のパターンの特徴的な方向に対して 10° 以上ずれている。かかる投影光学系によれば、物体のパターンの特徴的な方向と、光学素子における光軸周りの真性複屈折のピーク方向をずらすことが可能であり、結像性能をあげることができる。前記物体の特徴的な方向は、前記物体の一方向に関し 0° 、 45° 、又は 90° である。

20

【 0 0 1 8 】

更に、本発明の別の側面としての投影光学系は、上述した光学素子を n 個有し、一の光学素子の $[0 \ 0 \ 1]$ 軸と垂直な $[0 \ 1 \ 0]$ 軸がそれと異なる光学素子の $[0 \ 0 \ 1]$ 軸と垂直な $[0 \ 1 \ 0]$ 軸とが互いに $90/n \pm 10^\circ$ 以内であるように n 個の前記光学素子を光軸回りにずらして配置する。かかる投影光学系によれば、 n 個以上の光学素子における光軸周りの真性複屈折のピーク方向をずらすことで、良好な結像性能を得ることができる。

【 0 0 1 9 】

更に、本発明の別の側面としての光学系は、真性 (i n t r i n s i c) 複屈折を持つ光学素子を少なくとも一つ有する光学系であって、

30

当該光学系における複屈折を n 、使用波長を λ とした際に、結像に寄与する全ての光束に対し当該光学系における複屈折の大きさが $n < \lambda / 4$ を満たすことを特徴とする。かかる光学系によれば、等軸晶系結晶の結晶方位に関する軸と光軸の関係により光学系全体の真性複屈折の大きさを $\lambda / 4$ 以下とするので、結像性能に優れる。かかる光学系は、前記複屈折 n は応力による複屈折を有し、当該応力複屈折がほぼ 0 であり、前記真性複屈折が $\lambda / 4$ より小さい。前記複屈折 n は、 $n < \lambda / 10$ を更に満たしてもよい。また、前記複屈折 n は、 $n < \lambda / 20$ を更に満たしてもよい。前記光学素子はそれぞれ等軸晶系結晶より成り、前記光学素子の結晶方位の軸と光軸との関係が、前記光学系における真性複屈折が $\lambda / 4$ 以下、好ましくは $\lambda / 10$ 以下となるように設定してある。なお、かかる光学系を有する投影光学系も本発明の一部として機能する。

40

【 0 0 2 0 】

更に、本発明の別の側面としての光学系は、等軸晶系結晶の結晶方位に関する $[1 \ 1 \ 0]$ 軸と光軸とがなす角が 10 度未満である (好ましくは 0 度) 複数の光学素子を有する光学系において、2 以上の前記光学素子の前記 $[1 \ 1 \ 0]$ 軸に直交する一の軸の相対角度が異なる。かかる光学系は、当該光学系に入射した光線に関し、光学素子で進んできた (又は、遅れてきた) 偏光成分の位相を $[1 \ 1 \ 0]$ 軸と直交する一の軸の相対角度が異なる光学素子で遅らせる (又は、進ませる) ことにより、かかる偏光成分の位相のずれをキャンセルし真性複屈折の影響を低減することができる。前記 2 以上の光学素子は、

50

当該光学素子を前記 $[1 \ 1 \ 0]$ 軸と直交する面に関して分割した光学部材と置換可能である。前記光学系が2の前記光学素子を含む場合、当該2の光学素子の前記 $[1 \ 1 \ 0]$ 軸に直交する軸の相対角度は、 90° である。前記2の光学素子は、厚みが等しい平行平板又は厚みが等しいレンズである。かかる光学系の前記等軸晶系結晶はフッ化物であることを特徴とする。前記等軸晶系結晶は弗化カルシウム、弗化バリウム又は弗化ストロンチウムであることを特徴とする。

【0021】

更に、本発明の別の側面として投影光学系は、上記の $[1 \ 1 \ 0]$ 軸と光軸が一致した2以上の光学素子よりなる光学系を有する。更に、本発明の別の側面として縮小投影光学系は、等軸晶系結晶を光学素子として有する縮小投影光学系において、マージナル光線の角度が前記光学素子内で 24.6° 以上となる像側の2以上の前記光学素子に対し請求項21乃至25のうちいずれか一項記載の光学系を有する。かかる投影光学系は上述の光学系を有し、同様の作用を相する。かかる投影光学系の前記2以上の光学素子を除いた光学素子は、等軸晶系結晶の結晶方位に関する $[1 \ 1 \ 1]$ 軸と光軸とが成す角が 10° 未満である。又は、前記投影光学系の前記2以上の光学素子を除いた光学素子は、等軸晶系結晶の結晶方位に関する $[0 \ 0 \ 1]$ 軸と光軸とが成す角が 10° 未満である。または、前記投影光学系の前記2以上の光学素子を除いた光学素子は、等軸晶系結晶の結晶方位に関する $[1 \ 1 \ 1]$ 軸又は $[0 \ 0 \ 1]$ 軸と光軸とが成す角が 10° 未満である。また、かかる投影光学系は、上述の $[0 \ 0 \ 1]$ 軸の光学素子を m 個有し、該 m 個の光学素子のうち n ($< m$) 個の光学素子の前記 $[0 \ 0 \ 1]$ 軸はほぼ一致しており、該個の光学素子のうち $m - n$ 個の光学素子の前記 $[0 \ 0 \ 1]$ 軸はほぼ一致し且つ前記 n 個の光学素子の前記 $[0 \ 0 \ 1]$ 軸と直交しており、前記 n 個の光学素子の厚み(軸上肉厚)の合計と前記 $m - n$ 個の光学素子の厚みの合計の差は 10 mm 以内である。かかる光学系において、前記投影光学系の前記2以上の光学素子を除いた光学素子の前記光軸に直交する軸の相対角度を変化させることにより真性複屈折を低減することを特徴としている。

【0022】

上述の光学系は、波長が 200 nm 以下の光源を用いる。前記光源はArFエキシマレーザー又は F_2 エキシマレーザーである。

【0023】

更に、本発明の別の側面としての光学素子は、レンズ、回折格子、平行平板、光学膜体及びそれらの複合体の一つである上述した光学素子又は光学系である。かかる光学素子によれば、上述した光学素子と同様の作用を奏する。

【0024】

更に、本発明の別の側面としての露光装置は、紫外光、遠紫外光及び真空紫外光を露光光として利用し、当該露光光を、上記の光学系を介して被処理体に投影して当該被処理体を露光する。かかる露光装置によれば、上述した光学素子を含み、結像性能よく露光することが可能である。

【0025】

更に、本発明の別の側面としてのデバイス製造方法は、かかる露光装置を用いて前記被処理体を投影露光するステップと、前記投影露光された前記被処理体に所定のプロセスを行うステップとを有する。かかる露光装置によれば、上述した露光装置と同様の作用を奏する。また、かかる露光装置を使用したデバイス製造方法並びに結果物としてのデバイスも本発明の一側面として機能する。

【0026】

本発明の他の目的及び更なる特徴は以下添付図面を参照して説明される好ましい実施例によって明らかにされるであろう。

【0027】

【発明の実施の形態】

本発明者らは、等軸晶系結晶の結晶方位を吟味し真性複屈折に関し鋭意検討した結果、か

10

20

30

40

50

かる等軸晶系結晶よりなる光学素子では従来のように $[1 \ 1 \ 1]$ 軸と光軸を一致させる場合よりも、 $[0 \ 0 \ 1]$ 軸と光軸を一致させる方が真性複屈折の影響を低減できることを発見した。なお、以下の説明では等軸晶系結晶として例示的に弗化カルシウム(CaF_2)を用いて説明を行うが、これに限定されるものではない。同じ結晶性質を有する等軸晶系の結晶である、弗化バリウムと弗化ストロンチウムに関しても同様のことが言えるものである。

【0028】

以下、図1乃至図5を参照するに、かかる理由と共に本発明の光学素子100及びかかる光学素子100を適用可能した投影光学系200について説明する。ここで、図1は、本発明の光学素子100を示す模式図である。図2は、図1に示す光学素子100を適用した投影光学系200を示す概略側面図である。図3は、波長157nmにおける弗化カルシウムの真性複屈折量とその方位を3次元的に示したシミュレーション結果である。図4は、図3に示す $[0 \ 0 \ 1]$ 軸及び $[1 \ 0 \ 0]$ 軸を通る平面内における真性複屈折量とその方位を2次元的に示したシミュレーション結果、並びに $[0 \ 0 \ 1]$ 軸に光軸を合わせた場合のかかる光軸と真性複屈折ピークまでの角度を示した図である。図5は、結晶面内での光線の角度と真性複屈折の関係を示した図である。図3及び図4において、原点からの距離が真性複屈折量を示している。なお、図3に示される真性複屈折は各象限において対称性を有するものであり、以下の説明では主に第1象限に関して説明を展開する。よって、その他の象限においても同様な結果となるため本明細書では重複する説明は省略する。なお、上段にて $[0 \ 0 \ 1]$ 軸と光軸を一致させる方が真性複屈折の影響を低減できると述べたが、上述した真性複屈折の対称性より、 $[0 \ 1 \ 0]$ 軸、 $[1 \ 0 \ 0]$ 軸であっても同様な $[0 \ 0 \ 1]$ 軸と同様な作用及び効果を奏するものである。よって、本明細書中に表現される $[0 \ 0 \ 1]$ 軸は、 $[1 \ 0 \ 0]$ 軸及び $[0 \ 1 \ 0]$ 軸など残り5個の軸に代替可能であり、本明細書では $[0 \ 0 \ 1]$ 軸はこれら6つの軸を総括するものであることに理解されたい。

【0029】

図3に良く示されるように、 CaF_2 単結晶は $[1 \ 1 \ 1]$ 軸における真性複屈折は小さく、かかる観点からすると $[1 \ 1 \ 1]$ 軸が光軸と一致するようにレンズなどの光学素子を成形することは有効である。しかし、 CaF_2 は、例えば、 $[1 \ 1 \ 0]$ 軸をはじめ対称的に12方向に真性複屈折がピーク(6.5nm/cm、Burnettらによる実験値)を示している。例えば、投影光学系において、近年の高NA化にともないNAは拡大傾向にある。 CaF_2 の $\langle 1 \ 1 \ 1 \rangle$ 面は、 $[1 \ 1 \ 1]$ 軸に一致する光線に関し複屈折は非常に小さな値となるが、 $[1 \ 1 \ 1]$ 軸から光線が傾いた場合(即ち、NAが大きくなった場合)、上述したように傾きが35.26°で真性複屈折のピークに位置してしまう。 CaF_2 の波長157nmにおける臨界角は39.9°程度であり、高NAの光学系に適用される光学素子に $[1 \ 1 \ 1]$ 軸を適用したならば光線の最大角部分が真性複屈折のピーク近傍になってしまい、かかる光学素子を有する投影光学系は結像性能を悪化させてしまい好ましくない。

【0030】

そこで、図1に良く示されるように、本発明の光学素子100は結晶方位に関し $[0 \ 0 \ 1]$ 軸と光軸Oとを一致させることを特徴としている。 $[0 \ 0 \ 1]$ 軸は、 $[1 \ 1 \ 1]$ 軸と同様、かかる軸における真性複屈折の値が小さい。また、 $[0 \ 0 \ 1]$ 軸が光軸Oとなるように構成された光学素子100では、図4に良く示されるように、真性複屈折は $[0 \ 0 \ 1]$ 軸から45°傾いたときに最大値となっている。そこで、図3に示すように、結晶面内での光線の角度と真性複屈折に関し $[1 \ 1 \ 1]$ 軸に光線の光軸を一致させた場合と $[0 \ 0 \ 1]$ 軸に光線光軸を一致させた場合とを比べるとピークまでの距離は35.26°<45°となり、 $[0 \ 0 \ 1]$ 軸に素子(又は光学系)の光軸を一致させた方が真性複屈折のピークとなる角度が遠くなっている。従って、 $\langle 0 \ 0 \ 1 \rangle$ 面、即ち、光軸Oと $[0 \ 0 \ 1]$ 軸を一致させた光学素子100の方が、高NAに対して結像性能を悪化させないことになる。また、 $[1 \ 1 \ 1]$ 軸に光軸を一致させた場合は

、かかる真性複屈折ピークは臨界角より内側に存在するが、 $[0 \ 0 \ 1]$ 軸に光軸を一致させた場合、真性複屈折ピークは臨界角より外側に存在する。従って、 $[0 \ 0 \ 1]$ 軸を使用することは、高NAの光学系において複屈折がピークとなることを防止することができる。更には、NAが0.65、0.7、0.8であっても、 $[0 \ 0 \ 1]$ 軸に光軸が一致するようにした光学素子100の方は真性複屈折が小さな値を示していることが理解される。

【0031】

なお、本発明の光学素子100において、 $[0 \ 0 \ 1]$ 軸と光線の光軸Oを一致させるように光学素子100を製造したとしても、実際は製造誤差などにより結晶の $[0 \ 0 \ 1]$ 軸が光学素子100の光軸Oと完全に一致しないことがある。よって、本発明の光学素子100は、光線の光軸Oと $[0 \ 0 \ 1]$ 軸とが厳密に一致することを要求しない。しかし、以下に示す理由により、光学素子100は光軸Oと $[0 \ 0 \ 1]$ 軸とのなす角度が少なくとも 10° 未満となるように構成される必要がある。これは、図5より説明可能であるが、仮に光学素子100の光軸が $[0 \ 0 \ 1]$ 軸に対して 10° 傾いていた場合、かかる光学素子100に光線を光軸Oと平行となるよう光を入射させたとする。しかし実際には、かかる光学素子100に垂直に入射した光軸は、予め $[0 \ 0 \ 1]$ 軸と光線の光軸Oとが 10° の角度差がつけられていることになる（例えば、図4の光軸が左側に 10° 傾いているものとする）。この場合、光学素子100は、図5に示す実線を相対的に左に 10° だけずらさなければ真の真性複屈折に相当しない。このとき、実線と破線はほぼ一致し、従来の $[1 \ 1 \ 1]$ 軸に光線の光軸を一致させた場合と実質的に同様な真性複屈折量と結晶内での光線の角度の関係となってしまう。（なお、仮に図4の光軸が右側に 10° 傾いた場合は、図5に示す実線を右に 10° だけずらさなければ正しい真性複屈折にならない。このとき、図5中左側に位置する真性複屈折のピークが臨界角内に入ってきてしまい、これも同様に好ましくない。）また、 $[0 \ 0 \ 1]$ 軸と光軸Oが 10° 以上ずれた場合には、光軸Oと真性複屈折ピークが近い値となり、当然このまじくしない。そこで、本発明はかかる弊害を防止すべく、また、製造誤差を考慮して、光学素子100の $[0 \ 0 \ 1]$ 軸と光軸Oとのなす角度が 10° 以内となるように制限している。

【0032】

図2に示すように、かかる光学素子100は投影光学系200に好適であり、特に、投影光学系の倍率が縮小の場合には、投影光学系の像面P側の位置する光学部材L1に適用されることが好ましい。なお、図2に示すように、投影光学系200には4枚の光学部材L1乃至L4より構成されており、本実施形態において、像面P側から1枚目の光学部材L1に光学素子100を適用している。しかし、かかる投影光学系200の光学部材L1乃至L4の数は例示的でありこれに限定されるものでない。また、投影光学系200は、像面P側で高NAであるなら、像面P側から2枚目の光学部材L2にも光学素子100を適用しても良い。上述したように、かかる部分に位置する光学部材は光線と光軸Oのなす最大角が光学部材内で大きくなるからであり、より特定的には、かかる最大角が 25° 以上となる光学部材に関して光学素子100を使用することが良い。 25° はNAが0.65に対応し、本発明はNA0.65以上の高NAに対して好適である。

【0033】

なお、図3、図6及び図7を参照するに、かかる光学素子100の $\langle 0 \ 0 \ 1 \rangle$ 面において、光軸O回りに 90° 間隔に直交する2方向として真性複屈折のピークが存在している。ここで、図6は、図3に示すシミュレーション結果を $[0 \ 0 \ 1]$ 軸方向から見たときの真性複屈折を示すシミュレーション結果である。図7は、光軸回りの方位角に対する真性複屈折を示した図である。なお、図14を参照するに、 $\langle 1 \ 1 \ 1 \rangle$ 面における光軸回りの真性複屈折は 120° 間隔でピークが出現する。ここで、図14は、図7に示す図に $\langle 1 \ 1 \ 1 \rangle$ 面における光軸回りの方位角に対する真性複屈折を加えた図である。図に良く示されるように、光軸回りの方位角に対する真性複屈折は $\langle 1 \ 1 \ 1 \rangle$ 面よりも $\langle 0 \ 0 \ 1 \rangle$ 面のほうが相対的に低い値を示し、かかる点からも本発明の光学素子100は真性複屈折の影響を受けにくいことが理解できる。

10

20

30

40

50

【0034】

一方、図8を参照するに、投影光学系が結像する物体Mのパターンは、典型的に、0、45、90°などの特徴的な角度のパターンを多用することが多い。ここで、図8は、図2に示す投影光学系200を示す概略斜視図である。なお、図8において、投影光学系200の光学部材の一部はその図示を省略されている。このような特徴的なパターンは、例えば、物体Mの一方向（例えば、y方向）を基準に、パターンが0°、45°又は90°となるように形成されるパターン、又は、これらのパターンを複数組み合わせるパターンである。図8には、y方向を基準に0°となるパターンとして描かれている。投影光学系200がかかるパターンを結像する場合、真性複屈折の2方向のうちいずれか一方の方向と物体Mのパターンを結像する光束の光路とが一致すると、結像性能が悪化してしまう。よって、本発明の光学素子100を有する投影光学系200は、真性複屈折のピークのうちいずれか一つとかかるパターン方向とが一致しないように10°以上ずらして光学部材L1を配置することが望ましい。

10

【0035】

また、投影光学系200において、2の光学部材L1及びL2に光学素子100を適用するのであれば、図9に示すように、かかる光学部材L1及びL2のうちいずれか一方の[0 0 1]軸と直交する[0 1 0]軸（又は、[1 0 0]軸）が他方の[0 1 0]軸（又は、[1 0 0]軸）が光軸周りに45°ずらして配置されていることが好ましい。ここで、図9は、図2に示す投影光学系200の例示的一態様を示した概略斜視図である。図8において、投影光学系200の光学部材の一部はその図示を省略されている。これは、2の光学素子100を有する投影光学系200では、直交する2方向として現れる真性複屈折のピークが重ならない方が、投影光学系200の光学特性を上げることができるからである。なお、投影光学系200が、光学素子100をn個有するのであれば、一の光学素子の[0 0 1]軸と垂直な[0 1 0]軸がそれと異なる光学素子の[0 0 1]軸と垂直な[0 1 0]軸とが互いに90/n±10°以内であるようにn個の前記光学素子を光軸回りにずらして配置すればよい。

20

【0036】

また、本発明者が更に鋭意検討した結果、上述の[0 0 1]軸と光軸を一致させる方法と同様、図15に示されるように真性複屈折のピーク（例えば、[1 1 0]軸）と光軸を一致させる場合であっても真性複屈折の影響を低減可能であることを発見した。ここで、図15は、図3に示すシミュレーション結果を[1 1 0]軸方向から見たときの真性複屈折を示すシミュレーション結果である。なお、本明細書では真性複屈折のピークの現れる軸として[1 1 0]軸を用いて説明を展開するが、本発明がこれに限定されるものではない。上述したように真性複屈折は12方向にピークを示すものであって、本実施形態では例示的に[1 1 0]軸を用いているに過ぎない。よって、本明細書中に表現される[1 1 0]軸は、[1 0 1]軸及び[0 1 1]軸等の他の11の軸と置換されても良く、[1 1 0]軸はそれら12の軸を総括するものであることに理解されたい。

30

【0037】

以下、図16及び図17を参照するに、光軸と[1 1 0]軸を一致させた場合に真性複屈折が低減する理由と共に、本発明の別の一態様としての光学系300について説明する。ここで、図16は、本発明の光学系300を示す模式図である。図17は、図16に示す光学系300の概略断面図である。光学系300は2枚の光学素子（平行平板）310及び320とを有し、この2枚の平行平板310及び320の組み合わせにより真性複屈折を低減可能であることを特徴としている。より詳細には、平行平板310及び320は同一の平行平板（即ち、結晶方位に関し同一の方位性並びに同一の厚さを有する）であり、平行平板310及び320は結晶方位に関する[1 1 0]軸が平行平板310及び320の光軸（ここでは、板310、320の面に立てた垂線と一致）と一致するように構成される。

40

【0038】

50

このような平行平板 3 1 0 及び 3 2 0 において、光学系 3 0 0 はかかる平行平板 3 1 0 及び 3 2 0 の $[1 \quad 1 \quad 0]$ 軸が光軸 0 と一致するように配置されている。更に、平行平板 3 1 0 と平行平板 3 2 0 は、光軸と一致した $[1 \quad 1 \quad 0]$ 軸に垂直な一の軸、例えば、 $[0 \quad 0 \quad 1]$ 軸が平行平板 3 1 0 及び 3 2 0 において相対角度を変化させて配置されている（なお、 $[0 \quad 0 \quad 1]$ 軸も例示的であり、 $[1 \quad 1 \quad 0]$ 軸に垂直な軸はこれに限定されるものではない。）。図 1 6 に良く示されるように、本実施形態において平行平板 3 1 0 と平行平板 3 2 0 は各々の $[0 \quad 0 \quad 1]$ 軸が直交する、即ち、 $[0 \quad 0 \quad 1]$ 軸の相対角度が 90° となるように配置されている。

【0039】

かかる構成において、光学系 3 0 0 は当該光学系 3 0 0 に入射した光線に関し、平行平板 3 1 0 で進んできた（又は、遅れてきた）偏光成分の位相を平行平板 3 2 0 で遅らせる（又は、進ませる）ことにより、かかる偏光成分の位相のずれをキャンセルし真性複屈折の影響を低減している。より詳細には、複屈折には必ず方向があり、それには真相軸と遅相軸がある。進相軸とは、光が進む進行方向と進相軸がなす面、その面内で振動する電界成分をもつ偏光がそれと直交する偏光に対して媒質（本実施形態では、光学素子）を通ることにより位相が進むことである。一方、遅相軸はこれと逆の現象であり、媒質（本実施形態では、光学素子）を通ることにより位相が遅れることである。即ち、一の平行平板 3 1 0 を通過するだけでは偏光成分の位相のずれ、即ち真性複屈折が現れてしまう。しかし、もう一つの平行平板 3 2 0 をかかる平行平板 3 1 0 に対して真相軸と遅相軸が逆転するように、即ち、 $[1 \quad 1 \quad 0]$ 軸に直交する軸が直交するように設けることによりかかる位相のずれをキャンセルしている。

【0040】

図 1 8 を参照するに、 $[1 \quad 1 \quad 0]$ 軸を光軸方向とした 2 枚の平行平板 3 1 0 及び 3 2 0 に関し、光軸周りに相対角度を変化させることでかかる 2 枚の平行平板 3 1 0 及び 3 2 0 よりなる光学系 3 0 0 の総合的な真性複屈折を減少させることが理解されるであろう。ここで、図 1 8 は、 $[1 \quad 1 \quad 0]$ 軸を光軸方向とした 2 枚の平行平板の光軸周りの相対角度を変化させた場合に発生する真性複屈折を示すシミュレーション結果である。なお、2 枚の平行平板の厚さは 1 cm であり、使用した波長は 157 nm の場合について示している。図 1 8 を参照するに、2 枚の平行平板の光軸周りの相対角を変化させることで、かかる 2 平行平板における真性複屈折が減少することが容易に理解され、また、相対角度が 45° 以上（ 90° 未満）では真性複屈折は一枚の平行平板を使用したときよりも減少している。更に、2 枚の平行平板は、 $[1 \quad 1 \quad 0]$ 軸に直交する一の軸（例えば、 $[0 \quad 0 \quad 1]$ 軸）の相対角度を 90° とすることで真性複屈折の大きさが最小（ 0 nm/cm ）とすることができる。

【0041】

また、かかる光学系 3 0 0 の一断面について考えると、一の平行平板が $[1 \quad 0 \quad 0]$ 、 $[1 \quad 1 \quad 0]$ 、 $[0 \quad 1 \quad 0]$ 軸を含む断面である場合、他方の平行平板は $[0 \quad 0 \quad 1]$ 、 $[1 \quad 1 \quad 0]$ 、 $[0 \quad 0 \quad -1]$ 軸を含む断面となる。この光学系 3 0 0 の断面について、光線のうち光軸 0 から傾いて入射する光線の成分に関しても本発明の光学系 3 0 0 は真性複屈折の影響を低減している。図 1 9 に、 $[1 \quad 0 \quad 0]$ 、 $[1 \quad 1 \quad 0]$ 、 $[0 \quad 1 \quad 0]$ 軸を含む断面と、 $[0 \quad 0 \quad 1]$ 、 $[1 \quad 1 \quad 0]$ 、 $[0 \quad 0 \quad -1]$ 軸を含む断面に関し、光軸が $[1 \quad 1 \quad 0]$ 軸から傾いた場合の真性複屈折の大きさを示す。図 1 9 を参照するに、光軸から光線が傾いた場合、各々の断面に関し真性複屈折の値は -30 乃至 30° の範囲でほぼ一致している。しかし、図 1 9 では、真性複屈折は絶対値を示したものであって、 $[0 \quad 0 \quad 1]$ 、 $[1 \quad 1 \quad 0]$ 、 $[0 \quad 0 \quad -1]$ 軸を含む断面の真性複屈折の量は -35.26° 乃至 35.26° では符号が反転している。即ち、かかる -30 乃至 30° の範囲内では、光軸 0 から光線が傾いた場合であっても、かかる 2 の平行平板 3 1 0 及び 3 2 0 により真性複屈折をキャンセル可能であることを示している。なお、 30° （より詳細には、 30.9° ）は NA が 0.8 に対応し、本発明の光学系 3 0 0 は NA 0.8 以上の高 NA の光学系に関して好適であることを示唆している。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 2 】

このように、本発明の光学系 3 0 0 は、真性複屈折のピークの軸、即ち、 $[1\ 1\ 0]$ 軸が光軸と一致とするものの、2 枚の平行平板 3 1 0 及び 3 2 0 を組み合わせることで光学系 3 0 0 における真性複屈折を低減している。したがって、かかる光学系 3 0 0 であっても結像性能の向上を達成することができる。また、高 N A の光学系においても、光学系 3 0 0 は充分有効であることが検証された。

【 0 0 4 3 】

なお、光学系 3 0 0 は、本実施形態において例示的に 2 枚の平行平板 3 1 0 及び 3 2 0 より構成されるが、光学系 3 0 0 を構成する光学素子の数において限定を有するものではない。光学系 3 0 0 は 2 以上の、平行平板やレンズや回折光学素子等の光学素子により構成されても良い。しかしながら、光学系 3 0 0 は上述したように偏光成分の位相の差がキャンセル、即ち、光学系 3 0 0 における真性複屈折が相対的に低減されるようにこれら光学素子の $[1\ 1\ 0]$ 軸と直交する一の軸 $[0\ 0\ 1]$ 軸の相対角度を変化させて配置しなければならないことに留意する必要がある。

【 0 0 4 4 】

例えば、図 2 0 によく示されるように、3 枚の平行平板よりなる光学系 3 0 0 A は、図 1 6 及び図 1 7 に示す平行平板 3 2 0 (又は、平行平板 3 1 0) を 2 枚に分割することで構成することができる。ここで、図 2 0 は、図 1 6 及び図 1 7 に示す光学系 3 0 0 の変形例としての光学系 3 0 0 A を示した模式図である。図 1 9 において、平行平板 3 2 0 A 及び 3 2 0 B は図 1 6 及び図 1 7 に示す平行平板 3 2 0 を $[1\ 1\ 0]$ 軸と垂直な面に関し分割したものであり、図 2 0 では例示的にその厚みを平行平板 3 2 0 の半分としている。これにより、平行平板 3 2 0 A 及び 3 2 0 B は、平行平板 3 1 0 に対して $[1\ 1\ 0]$ 軸と直交する一の軸 (例えば、 $[0\ 0\ 1]$ 軸) の相対角度を変化させるとともに、平行平板 3 2 0 A 及び 3 2 0 B において平行平板 3 2 0 と同等の作用を奏する。なお、図 2 0 では、平行平板 3 2 0 A 及び 3 2 0 B は平行平板 3 1 0 を挟むように構成されているが、平行平板 3 2 0 A 及び 3 2 0 B は平行平板 3 1 0 のどちらか一方に連続して配置されても良い。このような構成であっても、光学系 3 0 0 A における偏光成分の位相差をキャンセル可能であり、光学系 3 0 0 と同様の効果を得ることができる。なお、光学系 3 0 0 に追加的にもう一枚の平行平板 (平行平板 3 1 0 及び 3 2 0 と同一の結晶方位並びに厚みを有する) を $[1\ 1\ 0]$ 軸が光軸と一致するように設けて、3 枚の平行平板よりなる光学系を構成することも可能である。しかし、かかる光学系では、偏光成分の位相差が最小となるように 3 枚の平行平板の $[1\ 1\ 0]$ 軸に直交する一の軸 (例えば、 $[0\ 0\ 1]$ 軸) の相対角度を変化させて構成すること必要がある。

【 0 0 4 5 】

また、光学系 3 0 0 が 4 枚以上の n (n : 偶数) 枚の平行平板より構成される系 3 0 0 B (不図示) であれば、上述した平行平板 3 1 0 及び 3 2 0 を 1 ペアとして、かかる 1 ペアを $n/2$ 個使用して光学系構成すればよい。更に、光学系 3 0 0 が 5 枚以上の m (m : 奇数) 枚の平行平板より構成されるのであれば、上述した平行平板 3 1 0 及び 3 2 0 を 1 ペアとしてかかる 1 ペアを $(m-3)/2$ 個使用すると共に、残りの 3 枚の平行平板に関し上述した組み合わせを適用し光学系を構成すればよい。

【 0 0 4 6 】

以上の実施例では光学系 3 0 0 A、3 0 0 B の複数の光学素子として平行平板を例示したが、このような実施形態は、これらの光学素子として、レンズ、回折光学素子の場合も同様に成立し、又、平行平板を含めてこれら複数種の光学素子の複合体で光学系を組む場合にも成立する。

本発明の光学系 3 0 0 は、上述した光学素子 1 0 0 と同様に、投影光学系 4 0 0 に好適である。なお、投影光学系 4 0 0 は、例示的に、4 枚の光学部材 L 1 乃至 L 4 より構成されており、再び図 2 を用いて説明する。なお、図 2 に示す投影光学系 2 0 0 の光学部材 L 1 乃至 L 4 の数は例示的でありこれに限定されるものでない。本発明の投影光学系 4 0 0 は、投影光学系の倍率が縮小の場合には、投影光学系 4 0 0 の像面 P 側に位置する光学部材

10

20

30

40

50

L 1 及び L 2 に光学系 3 0 0 の平行平板 3 1 0 及び 3 2 0 が適用される。但し、光学系 3 0 0 を平行平板 3 1 0 及び 3 2 0 の 1 ペアで一つと考えるのであれば、図 2 に示す光学部材 L 1 に対して光学系 3 0 0 が適用されると考えても良い。なお、投影光学系 4 0 0 では、図 2 に示す光学部材 L 1 及び L 2 は平行平板として実現されることが好ましい。また、投影光学系 2 0 0 は、像面 P 側で高 N A であるなら、像面 P 側から 3 枚目以上の光学部材 L 3 にも光学系 3 0 0 を適用しても良い。上述したように、かかる部分に位置する光学部材は光線と光軸 O のなす最大角が光学部材内で大きくなるからであり、より特定的には、かかる最大角が 2 5 ° 以上となる光学部材に関して光学系 3 0 0 を適用することが良い。2 5 ° は N A が 0 . 6 5 に対応し、本発明は N A 0 . 6 5 以上の高 N A に対して好適である。これにより、マージナル光線（投影光学系 4 0 0 のうち最も光軸より離れた光線）であつても結像性能を悪化させず、投影光学系 4 0 0 の光学特性の向上に寄与する。

10

【 0 0 4 7 】

また、投影光学系 4 0 0 を構成する光学部材のうち、光学系 3 0 0 が適用されていない光学部材 L 3 及び L 4 に関しては、上述した [1 0 0] 軸を光軸と一致させた光学素子、又は、[1 1 1] 軸を光軸と一致させた光学素子、又は、これらの組み合わせより光学素子を用いることが好ましい。この場合、上述したように、光軸（即ち、[1 0 0] 軸又は [1 1 1] 軸）と直交する軸の相対角度を変化させて、投影光学系 4 0 0 の真性複屈折が小さくなるように調節する（例えば、光学素子を光軸周りに回転させる）ことが好ましい。但し、投影光学系 4 0 0 を構成する光学部材 L 1 乃至 L 4 が 2 の光学系 3 0 0 より実現される場合であっても、これと同様に、真性複屈折が小さくなるように光学系 3 0 0 同士を相対的に調節しても良い。

20

【 0 0 4 8 】

上述した光学系 3 0 0 並びに投影光学系 2 0 0 及び 4 0 0 のような光学系において、かかる光学系全体の複屈折（複屈折による波面間のずれ）が使用波長の 1 / 4 以上になると、複屈折（応力複屈折及び真性複屈折を含む）により結像状態が悪くなるという欠点を有する。例えば、波長 = 1 5 7 n m の F₂ エキシマレーザにおいて、光学系全体を通した複屈折の大きさはほぼ 4 0 n m 以下となるようにしなければ、良好な結像状態を得ることができない。光学系全体の複屈折は、例えば、干渉実験、及び市販の複屈折測定装置により測定可能であり、かかる光学系を調整することが望ましい。

【 0 0 4 9 】

30

以下、坩堝降下法を利用した本発明の C a F₂ 結晶及び光学素子 1 0 0 の製造方法 1 0 0 0 について説明する。但し、本発明は坩堝降下法に限定されるものではない。図 1 0 に、本発明の C a F₂ を使用した光学素子 1 0 0 の製造方法のフローチャートを示す。まず、原料として高純度 C a F₂ の合成原料を用意して、C a F₂ 原料とスカベンジャーとを混合する（ステップ 1 1 0 0）。高純度 C a F₂ の合成原料は炭酸カルシウムをフッ酸で処理することによって製造する。本発明は C a F₂ 原石をフッ酸で処理して不純物（例えば、S i O₂）を除去する方法を排除するものではないが、高純度 C a F₂ は原石と違って粉末であり、嵩密度が（約 1 0 乃至約 2 0 μ と）非常に少ないので好ましい。なお、C a F₂ 原料とスカベンジャーとを容器（又は坩堝）を混合する時は容器を回転して均一な混合を確保することが好ましい。

40

【 0 0 5 0 】

スカベンジャーとしては、弗化亜鉛、弗化カドミウム、弗化マンガン、弗化ビスマス、弗化ナトリウム、弗化リチウム等、成長させる弗化物より酸素と結合し易いものが望ましい。弗化物原料中に混じっている酸化物と反応して気化し易い酸化物となる物質が選択される。とりわけ弗化亜鉛が望ましいものである。

【 0 0 5 1 】

こうして得られた弗化カルシウムの粉末とスカベンジャーの混合物に対して精製処理がなされる（ステップ 1 2 0 0）。精製処理は、不純物（例えば、炭酸）を除去して弗化カルシウムを高純度化する工程であり、脱水、スカベンジング反応、スカベンジャー生成物の除去、溶融及び固化の作用を含む。精製処理においては、混合物は精製炉の坩堝の中に入

50

れられる。その後、ヒーターに通電して坩堝内の混合物を加熱し、脱水を行う。

【0052】

次に、精製した結晶を2次原料として、図示しない結晶成長炉において弗化カルシウムの単結晶を成長させる(ステップ1300)。成長方法は結晶の大きさや使用目的に応じて適当な方法を選択するが、例えば、ブリッジマン法を用いて坩堝を徐々に引き下げ冷却して単結晶を成長させることができる。この際、坩堝の下部に成長させたい面方位、即ち $\langle 001 \rangle$ 面を持つ成長の起点となる種結晶を配置することによって、成長する結晶の面方位を制御する(ステップ1310)必要がある。

【0053】

その後、ヒーターに通電して坩堝内の弗化カルシウム原料(結晶)を約1390乃至1450 程度まで加熱し、弗化カルシウム結晶を完全に溶融する。その後、徐々に坩堝を0.1乃至5.0 mm/hの速度で降下させて(所定の温度勾配を通過させ、)溶融した弗化カルシウム結晶を徐冷して種結晶を基にして単結晶を成長させる。 10

【0054】

続いて、結晶成長したフッ化物単結晶をアニール炉で熱処理する(アニール工程)(ステップ1400)。アニール工程は、成長した弗化カルシウム単結晶を熱処理し、結晶の割れを引き起こす歪みを除去する工程である。成長した単結晶はアニール炉のチャンバーに収納された坩堝内に入れる。

【0055】

アニール工程では、坩堝を約900 乃至約1000 に均熱的に加熱して、固体のまま弗化カルシウム結晶の歪を除去する。加熱温度を約1140 以上にすると構造変化などを引き起こしてしまうので好ましくはない。加熱時間は約20時間以上、より好ましくは、約20乃至約30時間である。アニール工程では、アニールを経ることによって結晶の転位が減る。その後、歪がなくなった状態を維持しながら弗化カルシウム結晶の温度を室温に戻す。 20

【0056】

その後、弗化カルシウム結晶を必要とされる光学素子100に成形する(ステップ1500)。光学素子100は、レンズ、回折格子、透明平行平板、光学膜体及びそれらの複合体、例えば、レンズ、マルチレンズ、レンズアレイ、レンチキュラーレンズ、非球面レンズ、回折格子及びそれらの複合体を含む。また、光学素子100は、単体のレンズ等に加えて(例えば、フォーカス制御用の)光センサーなどを含む。必要に応じて、反射防止膜をフッ化物結晶の光学物品表面に設けるとよい。反射防止膜としては、フッ化マグネシウムや酸化アルミニウム、酸化タンタルが好適に用いられ、これらは抵抗加熱による蒸着や電子ビーム蒸着やスパッタリングなどで形成できる。 30

【0057】

なお、本実施形態においては、面方位を考慮して弗化カルシウム結晶を作成したが、かかる方法に限定されるものではない。例えば、弗化カルシウム結晶をブリッジマン法により製造する場合に、成長方位に優位性をなくし、結晶成長毎に弗化カルシウムの水平面がランダムな面となるように製造しても良い。この場合、結晶成長により得られた弗化カルシウム結晶から、或は、結晶成長により得られ、さらにアニール処理した弗化カルシウム結晶から、 $\langle 001 \rangle$ 面が平行2平面となるようにかかる弗化カルシウム結晶を切り出し、その後かかる部材を熱処理することによりその光学特性を向上させるでも良い。 40

【0058】

かかる工程において、 $\langle 001 \rangle$ 面が平行平面となるように弗化カルシウム結晶を切り出すことを特徴としている。これにより上述した真性複屈折を考慮した光学素子100を製造することができる。

【0059】

また、光学系300に適用可能な光学素子(平行平板310及び320)は、図10に示すステップ1300で坩堝の下部に成長させたい面方位、即ち $\langle 110 \rangle$ 面を持つ成長の起点となる種結晶を配置することによって、成長する結晶の面方位を制御する、又は 50

、＜１ １ ０＞面が平行２平面となるように弗化カルシウム結晶を切り出すことでもよい。なお、光学素子の製造方法は、上述した通りであって、ここでの詳細な説明は省略する。

【００６０】

以下、図１３を参照して、本発明の例示的な露光装置１について説明する。ここで、図１３は、本発明の例示的な露光装置１の概略断面図である。露光装置１は、図１３に示すように、照明装置１０と、レチクル２０と、投影光学系３０と、プレート４０と、ステージ４５とを有する。露光装置１は、ステップアンドリピート方式又はステップアンドスキャン方式でレチクル２０に形成された回路パターンをプレート４０に露光する走査型投影露光装置である。

10

【００６１】

照明装置１０は転写用の回路パターンが形成されたレチクル２０を照明し、光源部１２と照明光学系１４とを有する。

【００６２】

光源部１２は、例えば、光源としてレーザーを使用する。レーザーは、波長約１９３ｎｍのＡｒＦエキシマレーザー、波長約１５７ｎｍのＦ₂エキシマレーザーなどを使用することができるが、レーザーの種類はエキシマレーザーに限定されず、例えば、ＹＡＧレーザーを使用してもよいし、そのレーザーの個数も限定されない。光源部１２にレーザーが使用される場合、レーザー光源からの平行光線を所望のビーム形状に整形する光線整形光学系、コヒーレントなレーザー光線をインコヒーレント化するインコヒーレント化光学系を使用することが好ましい。但し、光源部１２に使用可能な光源はレーザーに限定されるものではなく、一又は複数の水銀ランプやキセノンランプなどのランプも使用可能である。

20

【００６３】

照明光学系１４はマスク２０を照明する光学系であり、レンズ、ミラー、ライトインテグレーター、絞り等を含む。例えば、コンデンサーレンズ、ハエの目レンズ、開口絞り、コンデンサーレンズ、スリット、結像光学系の順で整列する等である。照明光学系１４は、軸上光、軸外光を問わず使用することができる。ライトインテグレーターは、ハエの目レンズや２組のシリンドリカルレンズアレイ（又はレンチキュラーレンズ）板を重ねることによって構成されるインテグレーター等を含むが、光学ロッドや回折素子に置換される場合もある。

30

【００６４】

レチクル２０の上には転写されるべき回路パターン（又は像）が形成され、図示しないレチクルステージに支持及び駆動される。図示しないレチクルステージは、これまた図示を省略した駆動系の作用によりレチクル面に沿って二次元的に移動可能である。なお、レチクルステージの位置座標は、例えば、図示しないレチクル移動鏡を用いた干渉計によって計測され且つ位置制御されるように構成されている。レチクル２０から発せられた回折光は投影光学系３０を通りプレート４０上に投影される。プレート４０はウェハや液晶基板などの被処理体でありレジストが塗布されている。レチクル２０とプレート４０とは共役の関係にある。走査型投影露光装置の場合は、マスク２０とプレート４０を走査することによりマスク２０のパターンをプレート４０上に転写する。ステッパー（ステップアンドリピート露光方式の露光装置）の場合はマスク２０とプレート４０を静止させた状態で露光が行われる。

40

【００６５】

投影光学系３０は、１／５乃至１／２の倍率を有し、レチクル２０の回路パターンの縮小像をプレート４０上に投影する。投影光学系３０は、良像域が軸外の円弧である反射屈折系より成り、レチクル２０側及びプレート４０側において、実質的にテレセントリックとなっている。投影光学系３０における複数の屈折光学素子（レンズ、透明板）の全てが蛍石（弗化カルシウム）より成る。露光装置１において投影光学系３０は、上述した投影光学系２００又は４００を適用することが好ましく、かかる投影光学系３０は従来の投影光学系よりも結像状態を良好なものとすることができる。なお、投影光学系３０の最もプレ

50

ート４０側の光学素子は透明平行平板であり、収差補正上必要に応じて水平面から傾けて設けられる。但し、本発明の投影光学系３０は、この他に複数のレンズ素子と少なくとも一枚の凹面鏡とを有する光学系（カタディオプトリック光学系）、複数のレンズ素子と少なくとも一枚のキノフォームなどの回折光学素子とを有する光学系等を使用することができる。色収差の補正が必要な場合には、互いに分散値（アッベ値）の異なるガラス材からなる複数のレンズ素子を使用したり、回折光学素子をレンズ素子と逆方向の分散が生じるように構成したりする。

【００６６】

プレート４０にはフォトレジストが塗布されている。フォトレジスト塗布工程は、前処理と、密着性向上剤塗布処理と、フォトレジスト塗布処理と、プリベーク処理とを含む。前処理は洗浄、乾燥などを含む。密着性向上剤塗布処理は、フォトレジストと下地との密着性を高めるための表面改質（即ち、界面活性剤塗布による疎水性化）処理であり、HMDS（Hexamethyl-disilazane）などの有機膜をコート又は蒸気処理する。プリベークはベーキング（焼成）工程であるが現像後のそれよりもソフトであり、溶剤を除去する。

10

【００６７】

ステージ４５はプレート４０を支持する。ステージ４５は、当業界で周知のいかなる構成をも適用することができるので、ここでは詳しい構造及び動作の説明は省略する。例えば、ステージ４５は図示しない駆動系の作用によりプレート４０面に沿って二次元的に移動可能であり、その位置座標は図示しないプレート移動鏡を用いた干渉計によって計測され且つ位置制御されるように構成されている。レチクル２０とプレート４０は、例えば、走査型投影露光装置の場合には、同期走査され、ステージ４５と図示しないレチクルステージの位置は、例えば、レーザー干渉計などにより監視され、両者は一定の速度比率で駆動される。ステージ４５は、例えば、ダンパを介して床等の上に支持されるステージ定盤上に設けられ、レチクルステージ及び投影光学系３０は例えば、鏡筒定盤は床等に載置されたベースフレーム上にダンパ等を介して支持される図示しない鏡筒定盤上に設けられる。

20

【００６８】

露光において、光源部１２から発せられた光線は、照明光学系１４によりレチクル２０を、例えば、ケーラー照明する。レチクル２０を通過してマスクパターンを反映する光は投影光学系３０によりプレート４０に結像される。露光装置１が使用する投影光学系３０は、本発明の光学素子１００を含んで紫外光、遠紫外光及び真空紫外光を高い透過率で透過すると共に屈折率均質性や複屈折率が少ないので、高い解像度とスループットで経済性よくデバイス（半導体素子、LCD素子、撮像素子（CCDなど）、薄膜磁気ヘッドなど）を提供することができる。

30

【００６９】

次に、図１１及び図１２を参照して、上述の露光装置１を利用したデバイスの製造方法の実施例を説明する。図１１は、デバイス（ICやLSIなどの半導体チップ、LCD、CCD等）の製造を説明するためのフローチャートである。ここでは、半導体チップの製造を例に説明する。ステップ１０１（回路設計）ではデバイスの回路設計を行う。ステップ１０２（マスク製作）では、設計した回路パターンを形成したマスクを製作する。ステップ１０３（ウェハ製造）ではシリコンなどの材料を用いてウェハを製造する。ステップ１０４（ウェハプロセス）は前工程と呼ばれ、マスクとウェハを用いてリソグラフィ技術によってウェハ上に実際の回路を形成する。ステップ１０５（組み立て）は後工程と呼ばれ、ステップ１０４によって作成されたウェハを用いて半導体チップ化する工程であり、アセンブリ工程（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１０６（検査）では、ステップ１０５で作成された半導体デバイスの動作確認テスト、耐久性テストなどの検査を行う。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１０７）される。

40

【００７０】

図１２は、ステップ１０４のウェハプロセスの詳細なフローチャートである。ステップ１

50

1 1 (酸化)ではウェハの表面を酸化させる。ステップ1 1 2 (CVD)では、ウェハの表面に絶縁膜を形成する。ステップ1 1 3 (電極形成)では、ウェハ上に電極を蒸着などによって形成する。ステップ1 1 4 (イオン打ち込み)ではウェハにイオンを打ち込む。ステップ1 1 5 (レジスト処理)ではウェハに感光剤を塗布する。ステップ1 1 6 (露光)では、露光装置1によってマスクの回路パターンをウェハに露光する。ステップ1 1 7 (現像)では、露光したウェハを現像する。ステップ1 1 8 (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1 1 9 (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うことによってウェハ上に多重に回路パターンが形成される。本実施例の製造方法によれば従来よりも高品位のデバイスを製造することができる。

10

【0071】

以上、本発明の好ましい実施例について説明したが、本発明はこれらの実施例に限定されないことはいうまでもなく、その要旨の範囲内で種々の変形及び変更が可能である。

【0072】

【発明の効果】

本発明の光学素子及び製造方法によれば、かかる光学素子によれば、真性複屈折率に関し $[1 \ 1 \ 1]$ 軸に光軸を一致させた場合と $[0 \ 0 \ 1]$ 軸に光軸を一致させた場合とを比べると、 $[0 \ 0 \ 1]$ 軸に光軸を一致させた方が真性複屈折のピークとなる角度を遠くすることができる。従って、 $\langle 0 \ 0 \ 1 \rangle$ 面、即ち、光軸と $[0 \ 0 \ 1]$ 軸を一致させた光学素子100の方が、高NAに対して結像性能を悪化させない。また、 $[0 \ 0 \ 1]$ 軸に光軸を一致させた場合、真性複屈折ピークは臨界角より外側に存在し、たとえ高NAであったとしても複屈折がピークとなることを防止することができる。

20

【0073】

また、本発明の他の光学系は、真性複屈折を持つ光学素子を少なくとも一つ有する光学系における複屈折を n 、使用波長を λ とした際に、結像に寄与する全ての光束に対し当該光学系における複屈折の大きさが $n < \lambda / 4$ を満たすので、光学系の結像性能の向上を達成することができる。

【0074】

また、本発明の別の光学系は、真性複屈折のピークの軸、即ち、 $[1 \ 1 \ 0]$ 軸が光軸と一致とするものの、2枚の平行平板を組み合わせることでかかる光学系における真性複屈折を低減している。したがって、このような光学系であっても結像性能の向上を達成することができる。

30

【0075】

また、本発明の光学系を有する投影光学系、並びに、かかる光学素子を含む露光装置及びかかる投影光学系を有する露光装置は結像性能に優れ、高品位なデバイスをスループットなどの露光性能良く提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の光学素子を示す模式図である。

【図2】 図1に示す光学素子を適用した投影光学系を示す概略側面図である。

【図3】 波長157nmにおける弗化カルシウムの真性複屈折とその方位を3次元的に示したシミュレーション結果である。

40

【図4】 図3に示す $[0 \ 0 \ 1]$ 軸及び $[0 \ 1 \ 0]$ 軸を通る平面内における真性複屈折とその方位を2次元的に示したシミュレーション結果、並びに $[0 \ 0 \ 1]$ 軸に光軸を合わせた場合のかかる光軸と真性複屈折ピークまでの角度を示した図である。

【図5】 結晶面内での光線の角度と真性複屈折の関係を示した図である。

【図6】 図3に示すシミュレーション結果を $[0 \ 0 \ 1]$ 軸方向から見たときの真性複屈折を示すシミュレーション結果である。

【図7】 光軸回りの方角角に対する真性複屈折を示した図である。

【図8】 図2に示す投影光学系を示す概略斜視図である。

【図9】 図2に示す投影光学系の例示的一態様を示した概略斜視図である。

50

【図 10】 本発明の CaF_2 を使用した光学素子の製造方法のフローチャートを示す。

【図 11】 デバイス（IC や LSI などの半導体チップ、LCD、CCD 等）の製造を説明するためのフローチャートである。

【図 12】 図 11 に示すステップ 104 のウェハプロセスの詳細なフローチャートである。

【図 13】 本発明の例示的な露光装置の概略断面図である。

【図 14】 図 7 に示す図に $\langle 1 \ 1 \ 1 \rangle$ 面における光軸回りの方位角に対する真性複屈折を加えた図である。

【図 15】 図 3 に示すシミュレーション結果を $[1 \ 1 \ 0]$ 軸方向から見たときの真性複屈折を示すシミュレーション結果である。

10

【図 16】 本発明の光学系を示す模式図である。

【図 17】 図 16 に示す光学系の概略断面図である。

【図 18】 $[1 \ 1 \ 0]$ 軸を光軸方向とした 2 枚の平行平板の光軸周りの相対角度を変化させた場合に発生する真性複屈折を示すシミュレーション結果である。

【図 19】 $[1 \ 0 \ 0]$ 、 $[1 \ 1 \ 0]$ 、 $[0 \ 1 \ 0]$ 軸を含む断面と、 $[0 \ 0 \ 1]$ 、 $[1 \ 1 \ 0]$ 、 $[0 \ 0 \ -1]$ 軸を含む断面に関し、光軸が $[1 \ 1 \ 0]$ 軸から傾いた場合の真性複屈折の大きさを示す。

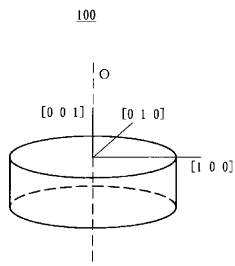
【図 20】 図 16 及び図 17 に示す光学系 300 の変形例としての光学系 300A を示した模式図である。

【符号の説明】

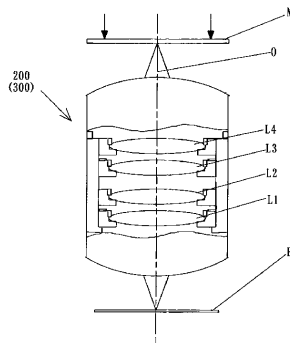
20

1	露光装置
10	照明装置
20	レチクル
30	投影光学系
40	プレート
45	ステージ
100	光学素子
200	投影光学系

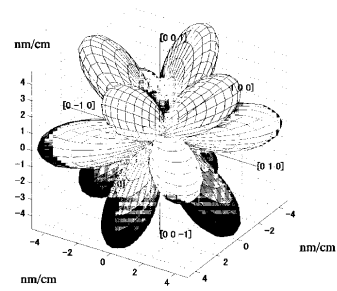
【図 1】



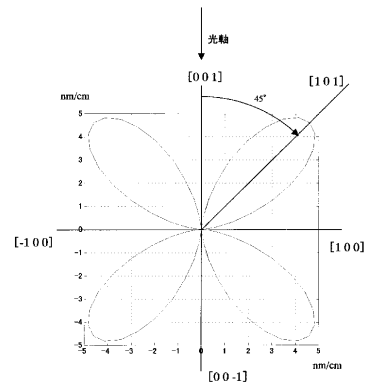
【図 2】



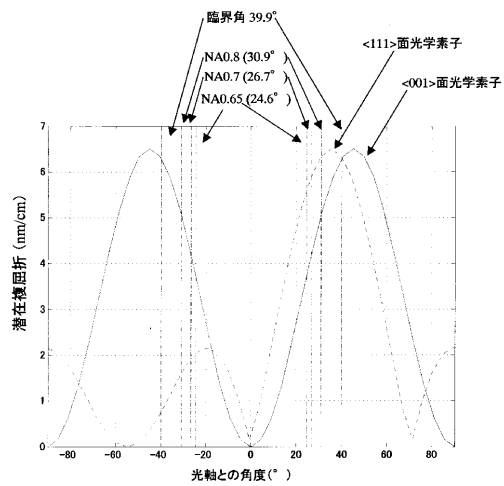
【図 3】



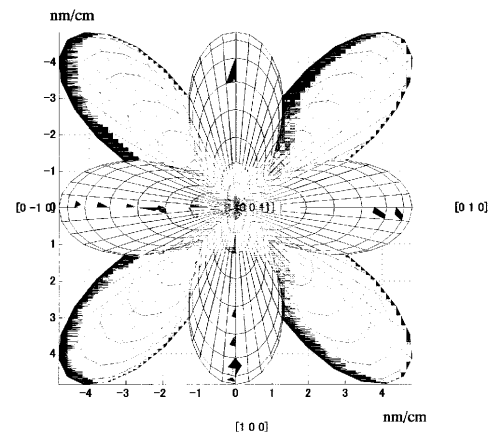
【図 4】



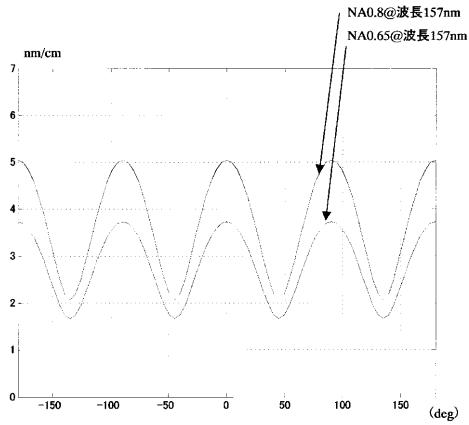
【図 5】



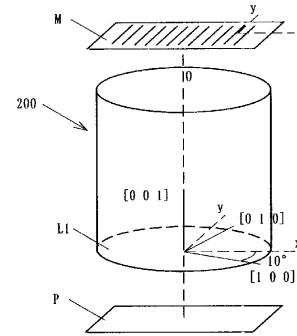
【図 6】



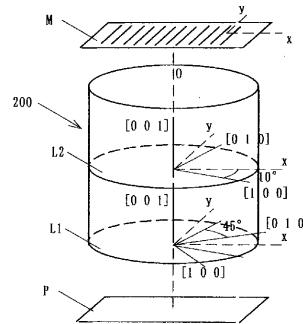
【図 7】



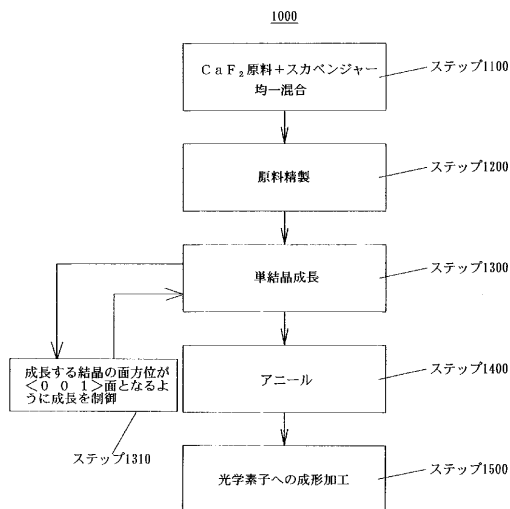
【図 8】



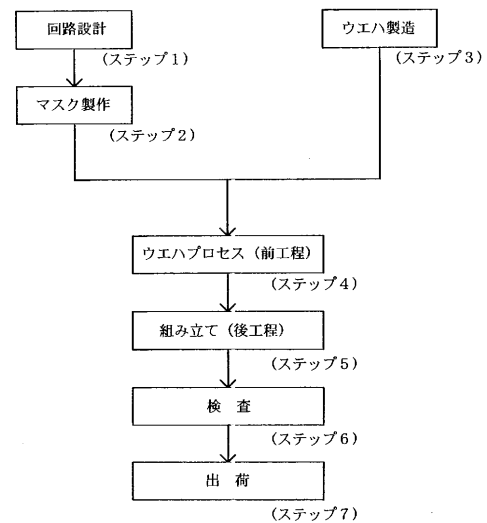
【図 9】



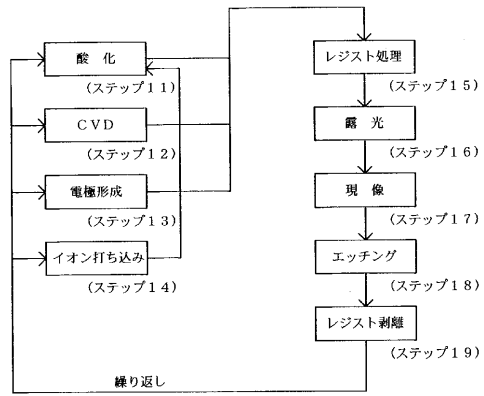
【図 10】



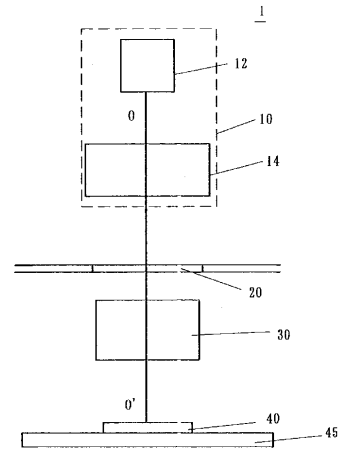
【図 11】



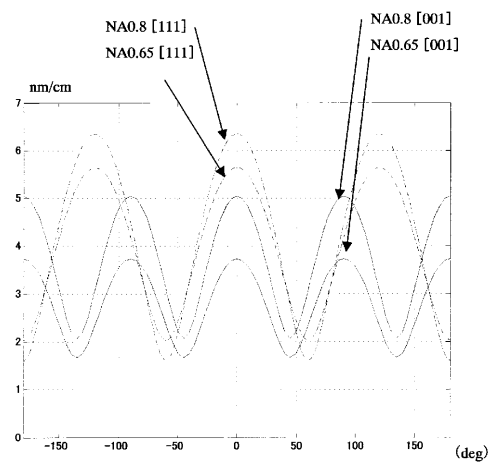
【図 1 2】



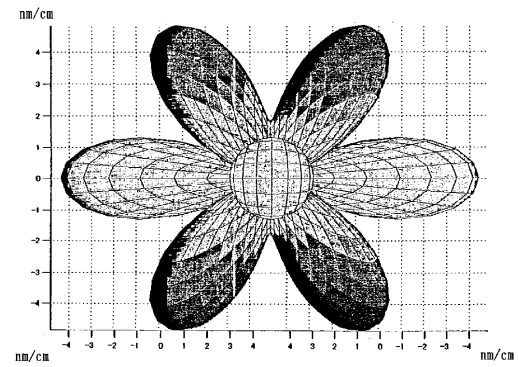
【図 1 3】



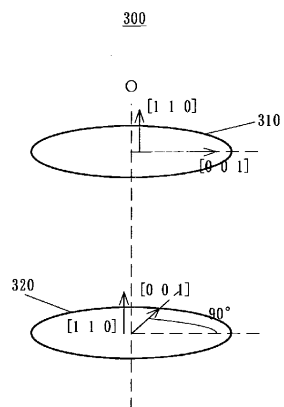
【図 1 4】



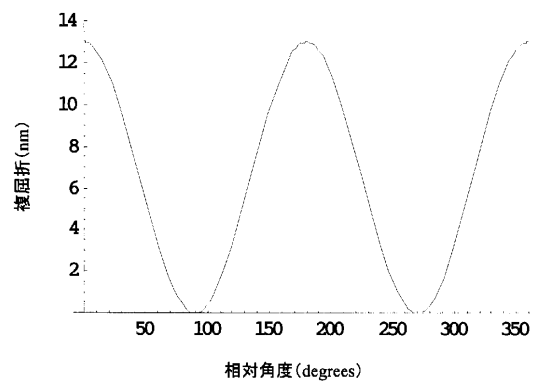
【図 1 5】



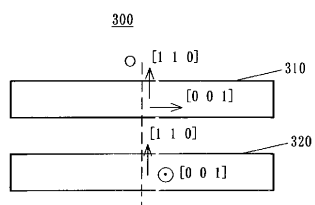
【図 16】



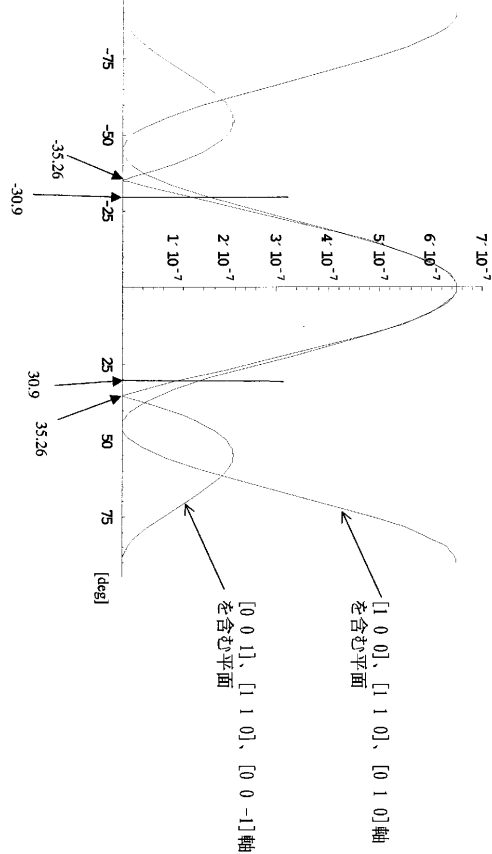
【図 18】



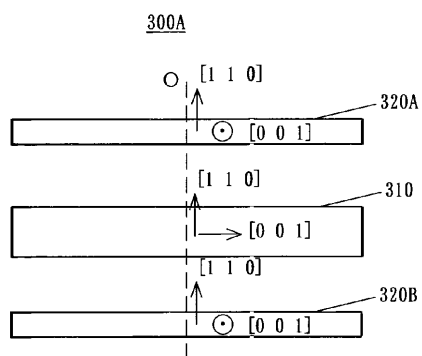
【図 17】



【図 19】



【図 20】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2003-050349(JP,A)
特表2004-526331(JP,A)
PHYSICAL REVIEW B, Vol.64, 241102-1~4
O p l u s E, 2002年 7月, 764-773

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
G02B 1/02
G03F 7/20 502