(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4931928号
(P4931928)
(45)発行日　平成24年5月16日(2012.5.16)　(24)登録日　平成24年2月24日(2012.2.24)

(51)Int.Cl.　　F I
H01L 21/027 (2006.01)　　H01L 21/30 515D
G03F 7/20 (2006.01)　　G03F 7/20 521

請求項の数 4　(全 11 頁)

(21)出願番号　特願2008-532701 (P2008-532701)
(86)(22)出願日　平成18年9月5日(2006.9.5)
(65)公表番号　特表2009-510749 (P2009-510749A)
(43)公表日　平成21年3月12日(2009.3.12)
(86)国際出願番号　PCT/EP2006/065995
(87)国際公開番号　WO2007/039374
(87)国際公開日　平成19年4月12日(2007.4.12)
審査請求日　平成21年4月27日(2009.4.27)
(31)優先権主張番号　11/163,007
(32)優先日　平成17年9月30日(2005.9.30)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　390009531
インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション
ＩＮＴＥＲＮＡＴＩＯＮＡＬ　ＢＵＳＩＮＥＳＳ　ＭＡＳＣＨＩＮＥＳ　ＣＯＲＰＯＲＡＴＩＯＮ
アメリカ合衆国１０５０４　ニューヨーク州　アーモンク　ニュー　オーチャード　ロード
(74)代理人　100108501
弁理士　上野　剛史
(74)代理人　100112690
弁理士　太佐　種一
(74)代理人　100091568
弁理士　市位　嘉宏

最終頁に続く

(54)【発明の名称】保護光学コーティングを有する液浸光リソグラフィ・システム及び該システムの光学素子を形成する方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
光源からの光を合焦するために用いられる液浸リソグラフィ・システムの光学素子を形成する方法であって、前記光学素子は、その表面と前記液浸リソグラフィ・システムによりパターン付けされる物品との間の空間を占める液体と接触するように適合された表面を有し、
前記光学素子の表面において前記液体により分解される分解性材料を含む光学素子を準備するステップと、
前記表面の前記分解性材料を覆って前記光学素子の前記表面を前記液体から保護する保護コーティングであって、前記光に対して透明であり、前記光に曝されたとき安定であり、そして前記液体に曝されたとき安定である保護コーティングを形成するステップと
を含み、
前記液体は水を含み、前記光学素子は、少なくとも１つのアルカリ土類金属のフッ化物を含み、前記保護コーティングを前記形成するステップは、少なくとも１つのアルカリ土類金属の窒化物を形成するステップを含み、
前記保護コーティングを前記形成するステップは、シランを供給したチャンバ内で前記光学素子の前記表面内に窒素をプラズマ注入するステップを含む、
方法。
【請求項２】
前記保護コーティングを前記形成するステップは、前記少なくとも１つのアルカリ土類

金属の前記フッ化物と前記窒化物との混合物を形成するステップをさらに含む、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
前記保護コーティングを前記形成するステップは、前記光学素子をアニールするステップをさらに含む、請求項１に記載の方法。
【請求項４】
前記アニールするステップは、前記光学素子を、１００ナノメートルと２００ナノメートルの間の波長を有する光源に曝すステップを含む、請求項３に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、光リソグラフィ・システムに関し、より具体的には光液浸リソグラフィに用いるシステムの構造体および加工処理法に関する。
【背景技術】
【０００２】
半導体産業の成長に必要な条件の１つは、集積回路（ＩＣ）上により一層小さな構造体を転写（プリント）する能力である。しかし最近、光リソグラフィは、半導体技術のさらなる発展を妨げる可能性のある幾つかの課題に直面している。伝統的な光リソグラフィに代わるものとして、Ｘ線リソグラフィ及び電子ビーム・リソグラフィといった技術に投資がなされてきた。しかしながら、光浸漬リソグラフィは、より小さなサイズの構造体を転写するための改善された半導体技術の要求を潜在的に満足するものとして関心を集めている。
【０００３】
光リソグラフィ・システムを用いて転写することのできる最小の構造体のサイズＷは、次式によって決定される。
（式１）
$W = k_1 \lambda / n \sin\alpha$
式中、k_1は分解能係数であり、λは露光用放射の波長であり、$n \sin\alpha$は界面媒体の開口数（「ＮＡ」）であり、露光用放射はその界面を通してプリント中の構造体に伝達される。
【０００４】
半導体デバイスの開発において最小構造体サイズＷが縮小されるのに伴って、露光用放射の波長も縮小されてきた。しかしながら、さらに減小された波長を有する新しい露光用光源の開発は、そうした減小された波長の光源から光を伝達し合焦させるのに必要な光学系の設計に改良を加える際に多くの課題に直面している。
【０００５】
再び（式１）を見ると、最小サイズＷもまた開口数の関数であることが分かる。最小サイズＷは、開口数が大きくなるにつれて小さくなる。開口数は、$n \sin\alpha$によって定量化され、ここでｎはレンズと転写される構造体との間の界面媒体の屈折率であり、αはレンズの受入れ角である。あらゆる角度の正弦は常に１又はそれ以下であり、屈折率「ｎ」は、空気が界面媒体のときはほぼ１に等しく、空気を別の媒体で置換すると、システムの開口数は増加する。媒体はまた、他の要件を満足する必要がある。例えば、界面媒体は低い吸光度を有する必要があり、フォトレジスト及びレンズ材料に対して適合性を有し、汚染物質を含有せず、全域で均一な厚さを有し、均一な光学的特性を有する必要がある。水は、低い吸光度を有し、均一な媒体をもたらし、ほとんどのフォトレジスト材料と適合する。
【０００６】
しかし、特定のレンズ及び他の光学素子が作られる材料は、水との接触によって劣化する可能性がある。例えば、１９３ナノメートル露光用光源と共に用いられる光学素子が作られる材料であるフッ化カルシウム及びフッ化マグネシウムは、多少水溶性である。この

ような光学素子に接触する水は、それらの光学特性を低下させる。そのため、水は普通、こうした光学素子と共には、浸液として用いられない。

【０００７】

【特許文献１】米国特許公報第２００４／００４３１４９号
【特許文献２】米国特許第４，７８８，０８２号
【特許文献３】米国特許第５，２５６，２０５号
【特許文献４】米国特許第５，３５６，６７２号
【特許文献５】米国特許第５，３５６，６７３号
【特許文献６】米国特許第５，７５９，６３４号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

従って、水を浸液として用いることが可能な光液浸リソグラフィ・システム及びその光学素子を形成する方法を提供することが望まれる。

【課題を解決するための手段】

【０００９】

請求項１に記載の液浸リソグラフィ・システムが提供される。

液浸リソグラフィ・システムにおいて、液体は水を含むことが好ましく、分解性材料はアルカリ土類金属のフッ化物を含み、保護コーティングは、ハフニウム（Ｈｆ）、シリコン（Ｓｉ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、アルミニウム（Ａｌ）及びスカンジウム（Ｓｃ）からなる群から選択される少なくとも１つの元素の酸化物を含む。

【００１０】

例えば、保護コーティングは、酸化物の複数の単層を含むことができ、その中で、第１の単層はフッ化物の上に重なって接触し、他のすべての単層は、少なくとも１つの他の単層の上に重なって接触する。各々の単層は約１オングストロームと約２オングストロームの間の厚さを有し、保護コーティングは約３０オングストロームの厚さを有することが好ましい。公称の波長は、１５７ナノメートル又は１９３ナノメートルであることが好ましい。

【００１１】

本発明の好ましい態様によれば、液体は水を含み、光学素子は少なくとも１つのアルカリ土類金属のフッ化物を含み、保護コーティングは少なくとも１つのアルカリ土類金属の窒化物を含む。

本発明の特定の態様によれば、光学素子はフッ化カルシウムを含み、保護コーティングは窒化カルシウムを含む。

本発明の１つの態様によれば、光学素子はフッ化マグネシウムを含み、保護コーティングは窒化マグネシウムを含む。

本発明の特定の態様によれば、保護コーティングはフッ化物と窒化物の混合物を含む。例えば、保護コーティングは、窒化カルシウムとフッ化カルシウムの混合物を含む。

【００１２】

本発明はまた、独立した方法の請求項に記載される方法を提供する。

好ましくは、光学素子は、アルカリ土類金属のフッ化物を含み、保護コーティングを形成するステップは、ハフニウム（Ｈｆ）、シリコン（Ｓｉ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、アルミニウム（Ａｌ）及びスカンジウム（Ｓｃ）からなる群から選択される少なくとも１つの金属材料の酸化物を、光学素子を酸素源及び金属材料の蒸気源に曝すことによって形成するステップを含む。

【００１３】

好ましくは、保護コーティングを形成するステップは、光学素子の表面のフッ化物と接触する、複数の単層の第１の単層を含む、複数の酸化物の単層を逐次的に形成するステップを含む。

好ましくは、第１の層を形成するステップは、光学素子の表面にヒドロキシル基を形成

するステップと、ヒドロキシル基を金属材料の蒸気源と反応させて酸化物を形成するステップとを含む。一実施例において、ヒドロキシル基は、光学素子の表面のフッ化物を水蒸気に曝すことによって形成される。金属の蒸気源は、金属材料の塩化物を含むことができる。

【００１４】

好ましくは、液体は水を含み、光学素子は少なくとも１つのアルカリ土類金属のフッ化物を含み、保護コーティングを形成するステップは、光学素子の表面上に少なくとも１つのアルカリ土類金属の少なくとも１つの窒化物を形成するステップを含む。

好ましくは、保護コーティングを形成するステップは、フッ化物と窒化物の混合物を形成するステップをさらに含む。

【００１５】

好ましくは、保護コーティングを形成するステップは、光学素子の表面内に窒素をプラズマ注入するステップを含む。好ましくは、保護コーティングを形成するステップは、内部で表面へのプラズマ注入を実施するチャンバにシランを供給するステップをさらに含む。

好ましくは、保護コーティングを形成するステップは、光学素子をアニールするステップを含む。好ましくは、アニールするステップは、光学素子を約１００ナノメートルと約２００ナノメートルの間の波長を有する光源に曝すステップを含む。

【００１６】

好ましくは、保護コーティングを形成するステップは、光学素子の表面をアンモニア源及び少なくとも１つのアルカリ土類金属のジケトナートに曝すステップを含む。

好ましくは、保護コーティングを形成するステップは、複数の単層を逐次的に形成するステップを含み、各々の単層は少なくとも１つのアルカリ土類金属の窒化物を含み、複数の単層は、光学素子の表面のフッ化物と接触する、複数の単層の第１の単層を含む。

【００１７】

好ましくは、保護コーティングを形成するステップは、光学素子の表面に存在するアルカリ土類金属をアジドと反応させるステップと、アジドを分解させて窒化物を形成するステップとを含み、窒化物は、フッ化物中の少なくとも１つのアルカリ土類金属の窒化物を含む。好ましくは、アルカリ土類金属をアジドと反応させるステップと、アジドを分解させるステップとは連続的に繰り返される。

【００１８】

好ましくは、光源からの光を合焦するのに用いられる液浸リソグラフィ・システムの光学素子であって、その表面と液浸リソグラフィ・システムによりパターン付けする物品との間の空間を占める液体と接触するように適合させた表面を有し、液体により分解される分解性材料を含む、光学素子を形成する方法が提供される。こうした方法においては、窒素含有化学種を光学素子の表面上にスプレー堆積させて、表面の分解性材料を覆う保護コーティングを形成するが、この保護コーティングはアルカリ土類金属の窒化物を含み、光に対して透明であり、光に曝されたときに安定であり、そして液体に曝されたときに安定である。

【００１９】

好ましくは、保護コーティングは、熱源、光源及び電子ビーム源からなる群から選択される少なくとも１つのエネルギー源に光学素子を曝すことによって、アニールされる。

好ましくは、光源からの光を合焦するのに使用される液浸リソグラフィ・システムの光学素子であって、その表面と液浸リソグラフィ・システムによりパターン付けする物品との間の空間を占める液体と接触するように適合させた表面を有し、液体により分解される分解性材料を含む、光学素子を形成する方法が提供される。この方法は、光学素子上のアルカリ土類金属の窒化物を含む複数の単層の各々を逐次的に形成して、表面の分解性材料を覆う保護コーティングを形成するステップを含むが、この保護コーティングは光に対して透明であり、光に曝されるとき安定であり、そして液体に曝されるとき安定である。

【発明を実施するための最良の形態】

【００２０】
図１は、本発明の一実施形態による例示的な液浸リソグラフィ・システム１００を示す断面図である。図１に示すように、液浸リソグラフィ・システム１００は、光源１０３及び光学素子１０７を含んだ光学画像形成ステム１０１を含む。フォトマスク又は「マスク」１０５は、光学画像形成システムの基盤（プラットフォーム）上に取り付ける。光源１０３は、半導体ウェハ又はフォトリソグラフィにより画像形成可能な露出表面を有する他の物品のような物品１５０の上に、マスク１０５（「レチクル」と呼ばれることもある）の画像を投影するための光を生成するのに使用される。例証として、光源は、２４８ナノメートル、１９３ナノメートル又は１５７ナノメートルの公称波長を有する光を生成する。光学素子１０７は、マスクの画像を物品１５０の上に投影するのに用いられる。典型的には、光学画像形成システム１０１は、一連の光学素子、例えば合焦レンズ、屈折補正用レンズ、コリメータ、フィルターなどを含み、これらの素子が協働して画像を物品上に投影する。光学素子１０７は、光学画像形成システム１０１の下端部１１０における又はその近傍にある１つのそうした光学素子を表す。図１に示すように、物品１５０に向けられる画像形成光は、光学素子１０７の表面１０９を通して光学画像形成システムを出る。例示的な光学素子１０７は、凸レンズの形態を有する。しかし、光学素子の表面１０９は平面、凹面又は凸面の形状の何れかを有することができる。或いは、表面１０９は、平面部分、凹面部分及び／又は凸面部分の１つ又は複数を含むことができる。
【００２１】
図１は、例えば半導体ウェハ又は他のリソグラフィによりパターン付け可能な物品である物品１５０の感光性表面１５２の上に画像を投影するための液浸リソグラフィ・システム１００の使用法を示す。液浸リソグラフィ・システムは、光学素子１０７の表面１０９と物品１５０との間の空間を占める液体１４０を通して、物品上にマスクの画像を投影する。例証として、液体１４０は物品１５０の表面１５２を完全に覆う。図１に示すように、光学素子１０７の表面１０９は液体と接触する。好ましくは、表面は液体中に沈める、即ち、液体に完全に接触させて、液体が表面１０９の全体の上に存在し、液体が表面１０９と感光性表面１５２との間の空間を完全に満たすようにする。
【００２２】
図２は、浸液１４０が物品全体を覆わずに、光学素子の表面１０９と物品１５０との間の界面領域１４５を満たすだけである、液浸リソグラフィ・システム１００の変形を示す。こうしたシステムにおいて、水は、光学画像形成システム１０１の側面近傍に配置される供給管１６０によってディスペンス（分注）される。画像形成システムに対する物品の移動は、光学画像形成システムと物品の間の界面領域１４５を液体１４０で満たされたままにする。典型的には、液浸リソグラフィ・システム１００はまた、画像形成システムの液体がディスペンスされる縁部とは反対側の光学画像形成システム１０１の縁部にある液体を除去するための、減圧（真空）又は他の力を用いる機構（図示せず）を含む。
【００２３】
好ましい実施形態において、光源は１９３ナノメートルの公称波長を有する光を生成し、光学素子１０７は１９３ナノメートルの波長に対して最適化される。例証的には、光学素子は、アルカリ土類金属のフッ化物のような材料を含むが、これらの金属は、ベリリウム（Ｂｅ）、カルシウム（Ｃａ）、マグネシウム（Ｍｇ）、ストロンチウム（Ｓｒ）及びバリウム（Ｂａ）のＩＩ族元素である。１９３ナノメートルの波長に対する光学素子は、一般にフッ化カルシウムまたはフッ化マグネシウムから作られるが、こうした材料は、１９３ナノメートルの波長に特に適した光学特性を有する。こうした実施形態において、液体１４０は、低費用、入手し易さ及び高い均一性のために、水を含むことが好ましく、基本的に純水からなることがより好ましい。さらに、水の屈折率は１．４３であり、浸液として用いるのに好適である。
【００２４】
しかし、アルカリ土類金属のフッ化物は、水との接触による分解性を有する。例えば、フッ化カルシウム（CaF_2）及びフッ化マグネシウム（MgF_2）は、水のような液体

にある程度まで溶解する。液体から保護するために、光学素子は、フッ化物材料を覆う面１０９における保護コーティングを含む。保護コーティングは、液体（例えば水）と液体には分解する分解性のある光学素子の材料との間の接触を防ぐ。しかし、保護コーティングは、液体と接触したとき、及び物品上に画像を投影するのに用いられる光に曝されたときに耐久性があることが必要である。換言すれば、保護コーティングは、液体に曝されたときに安定であり、そして光源１０３から光学素子１０７を透過する光に曝されたときに安定である。さらに、保護コーティングは、例えば、画像を投影するのに用いる光に対して透明であり、画像に過剰なゆがみをもたらさないなどの良好な光学特性を有する必要がある。従って、保護コーティングは、良好な均一性を有する、即ち、光学素子上の保護コーティングの領域及び厚さにわたって、均一な厚さ並びに屈折率及び吸光度などの均一な特性を有する必要がある。さらに、保護コーティングは、好ましくは光源からの光の波長に好適である、即ち、光学素子１０７を通過する光源１０３からの光を均一に透過させることのできる特性を有する必要がある。

【００２５】

一実施例において、コーティングは、一連の逐次的に堆積させた酸化物の単層を含む。こうした酸化物は、フッ化物材料との良好な適合性と、例えば水などの浸液に対する良好な特性とを有する透明な酸化物であることが好ましい。例えば、こうしたコーティングは、ハフニウム（Ｈｆ）、シリコン（Ｓｉ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、アルミニウム（Ａｌ）及びスカンジウム（Ｓｃ）からなる群から選択される材料の酸化物の、一連の逐次的に堆積させた単層を含むことができる。このような実施例において、堆積させた単層の各々は、約１オングストロームと２オングストロームの間の厚さを有することが好ましい。酸化物の第１の単層は、アルカリ土類金属のフッ化物材料の露出表面上に形成することが好ましい。その後、続いて堆積させた単層の各々は、その特定の単層より前に堆積させた１つ又は複数の単層と接触するように形成する。

【００２６】

例示的なプロセスにおいて、各単層は、光学素子の露出表面に酸素源を供給し、その後、金属、即ち、ハフニウム、シリコン、ジルコニウム及びアルミニウムの１つ又は複数の蒸気源を供給することによって堆積させる。金属蒸気は、表面で酸素と結合して酸化物を形成する。特定の実施形態においては、ヒドロキシル基が光学素子の表面上に形成され、その後、ヒドロキシル基は、金属の蒸気源と反応して酸化物の単層を形成する。例えば、ヒドロキシル基は、光学素子の表面を水蒸気に曝すことにより、フッ化カルシウム又はフッ化マグネシウム材料を含む表面上に形成することができる。その後、ヒドロキシル基は、その表面を金属の塩化物、例えば$HfCl_4$に曝すことにより、金属酸化物に転化させることができる。このようにして、金属酸化物の単層が、フッ化物の表面をヒドロキシル基源及び金属の蒸気源に逐次的に曝すことによって、フッ化カルシウムまたはフッ化マグネシウムの表面上に形成される。同様に、付加的な単層の逐次的な堆積において、各単層は、フッ化物の表面をヒドロキシル基源及び金属の蒸気源に逐次的に曝すことによって、直前に堆積させた金属酸化物層の表面に堆積させる。水に不溶な膜を形成することができる別の方法は、特許文献１に説明されている、酸化シリコン膜のアルミニウム触媒による成長によるものである。そこで説明された技術はまた、酸化ハフニウム、ハフニウムシリケート、酸化ジルコニウム、酸化スカンジウム及び他の類似の化合物を均一に堆積させるのに利用することができる。

【００２７】

別の実施例において、光学素子がアルカリ土類金属のフッ化物のような材料を含むとき、コーティングは、１つ又は複数のアルカリ土類金属の窒化物を含むことができる。このような窒化物は、フッ化物材料との良好な適合性と、例えば水などの浸液に対して良好な特性とを有する透明な窒化物であることが好ましい。特に、こうした窒化物は水に不溶である。このような実施例において、窒化物は、必須ではないが、そのフッ化物が光学素子に含まれるのと同じアルカリ土類金属の窒化物とすることができる。例えば、光学素子がフッ化カルシウム又はフッ化マグネシウムを含むとき、保護コーティングは、カルシウム

、マグネシウム、バリウム又はストロンチウムの１つ又は複数の窒化物を含むことが好ましい。

【００２８】

特定の好ましい実施形態においては、保護コーティングは、光学素子がそのフッ化物を含むものと同じアルカリ土類金属の窒化物を含む。このような実施例においては、窒化物は、光学素子の表面に含まれるアルカリ土類金属のフッ化物を適切な条件下で窒素と反応させて、成長させることが好ましい。具体的には、こうした実施例において、光学素子がフッ化カルシウムのような材料を含むか、又は基本的にそれから構成されるとき、保護コーティングは、窒化カルシウムを含むか、又は基本的にそれから構成することができる。このような実施例の変形において、光学素子がフッ化マグネシウムのような材料を含むか、又は基本的にそれから構成されるとき、保護コーティングは、窒化マグネシウムを含むか、又は基本的にそれから構成することができる。結果として得られる窒化物コーティングの厚さは、約１０ナノメートル（ｎｍ）と５０ｎｍとの間にあることが好ましい。

【００２９】

このような窒化物を作成する例示的なプロセスは、プラズマ液浸イオン注入を含む。こうしたプロセスでは、窒素プラズマを生成するための窒素源として例えば窒素ガス又はアンモニア蒸気を用いて、光学素子の表面内部に窒素化学種を注入する。このようなプロセスにおいては、光学素子の表面のフッ素は、アルカリ土類金属の窒化物を形成する反応の副生物としてのNF_3ガスの形態でフッ素を運び去る窒素によって取り除かれる。

【００３０】

特定の好ましい実施形態においては、窒素プラズマにシラン（SiH_4）成分を加えることが望ましい。光学素子の表面のフッ素は、SiF_4を生成するシリコンによって取り除かれる。シリコンとフッ素との結合は強力で安定である。そのため、このプロセスは、取り除かれたフッ素が光学素子の表面の露出したカルシウム又はマグネシウムとさらに反応することを効果的に防止する。シランは、チャンバ内のガス状の窒素源の濃度に対して約１％と約１０％の間の範囲の濃度で、チャンバ内の混合ガスに対して供給することが好ましい。このようなプロセスは、典型的には窒化シリコンの形態で、光学素子の表面にシリコンの多少の混和をもたらす。混和した窒化シリコンは、さらに保護コーティングを不動態化するように機能する。こうしたプロセスの結果、アルカリ土類金属の窒化物を含んだ１つ又は複数の膜を含み、また窒化シリコンを含むコーティングが形成される。注入プロセスの間、コーティングの均一性は、窒素含有プラズマから光学素子に向けてイオンを動かすのに用いる電場の均一性に依存する。電場は、比較的大きな領域にわたって良好に制御できるので、均一な特性（均一な厚さ、及び組成の場所的均一性）を有するコーティングを、オングストロームのレベルで達成することができる。

【００３１】

プラズマ注入プロセスに続いて、光学素子は、例えば、一定時間、約２００℃と７００℃の間の範囲の温度に光学素子を維持することによって、アニールすることが好ましい。アニール・プロセスは、プラズマ注入プロセスにより生成したコーティングを緻密化してその品質を向上させる。

或いは、コーティングは、例えば、約１００ナノメートル（ｎｍ）と２００ｎｍの間の波長を有する紫外光などの紫外光源に曝すような光学的アニールにより緻密化することができる。

【００３２】

さらに別の実施形態においては、１つ又は複数のアルカリ土類金属の窒化物を含むコーティングを、化学気相堆積によって形成することができる。こうした実施形態においては、アルカリ土類金属、例えばバリウム、ストロンチウム、カルシウム又はマグネシウムの窒化物を含む膜を、アンモニア、及び金属イオンのビス（ベータ・ジケトナート）を含む混合ガスから堆積させる。このようなプロセスの間、金属のジケトナートは、堆積のための金属蒸気源として、そのときチャンバ内に存在するアンモニアガスと共に、約１５０℃と２５０℃の間の温度まで加熱される。金属蒸気は光学素子の表面まで運ばれ、そこでア

ンモニアガスとの反応が起り金属窒化物が堆積する。このプロセスは、同じアルカリ土類金属又は異なるアルカリ土類金属のジケトナートを用いて、一連の膜がコーティングに望ましい厚さに形成されるまで繰り返すことができる。

【００３３】

代替的に、原子層堆積プロセスを用いることができる。原子層堆積は、コーティングが一度に一原子層ずつ約１０から約２０までの原子層の厚さまで形成されるため、高度に均一なコーティングを形成することができる。このような一プロセスにおいて、光学素子は初めにアンモニア蒸気で処理される。この処理は、プラズマの存在下又はプラズマの非存在下において実施することができる。これは、光学素子の表面の「アミノ化」を生じる、即ち、アンモニア分子が光学素子の表面に結合する。その後、上記のようなアルカリ土類金属のジケトナートの蒸気源が、不活性アミン、例えばトリメチルアミンを含むキャリア・ガスによって光学素子の表面に運ばれる。ジケトナートの蒸気に含まれる金属は、表面に結合したアンモニアと反応して金属窒化物の単層を生成する。これらのアンモニア処理及びそれに続く金属ジケトナート処理は、望ましい厚さ、例えば約１０ナノメートルと２０ナノメートルの間の厚さに達するのに十分な金属窒化物の単層を含むコーティングを作成するために、多数回、逐次的に繰り返される。

【００３４】

こうしたプロセスにおいて、コーティングは、カルシウムなどの特定のアルカリ土類金属の窒化物を含んだ幾つかの単層を含み、同時にその他の単層は、別のアルカリ土類金属、例えばマグネシウム、バリウム又はストロンチウムの窒化物を含むように、形成することができる。任意の組み合わせが可能である。或いは、１つ又は複数の単層は、特定の割合で２つ又はそれ以上のアルカリ土類金属の窒化物を含むことができ、別の１つ又は複数の単層は、２つ又はそれ以上のアルカリ土類金属のそのような窒化物を、異なる割合で含むことができる。

【００３５】

特定の好ましい実施形態において、保護コーティングは、光学素子がそのフッ化物を含むアルカリ土類金属の窒化物と、そのアルカリ土類金属の小さな比率（モル・パーセント又は重量パーセント）のフッ化物とを含んだ混合物を含むことができる。最適なモル又は重量パーセントは、光透過性と浸液への膜の溶解度との間で取るべき望ましいバランスに依存する。より高い窒素含量は溶解度を減らすのに望ましい。他方、より高いフッ化物含量は、光透過性を高めるのに望ましい。動作点の選択は、必要とされる透過度と溶解耐性度に依存する。これらの特性はまた、膜の選択された厚さにも依存するので、全ての条件に対して最適な窒化物含量パーセント及びフッ化物含量パーセントを指定することは不可能である。

【００３６】

コーティングされる前の光学素子は、基本的にフッ化カルシウムからなることができる。こうした実施例においては、保護コーティングは、５重量％から２５重量％までのフッ化カルシウムと残りのパーセントの窒化カルシウムとを含有する混合物を含むことができる。このような実施例において、フッ化物は、金属窒化物の堆積の間、チャンバ内にフッ化水素酸（ＨＦ）を供給することによって、アルカリ土類金属の窒化物中に混和させることができる。それらの形成後、窒化物膜は、例えば上記のような熱的又は光学的アニールによって緻密化することができる。

【００３７】

原子層堆積の別の実施例においては、アジ化水素（HN_3）と光学素子の表面に存在するフッ化カルシウム又はフッ化マグネシウムとの反応によって、窒化物の薄層を形成することができる。この反応において、アジドは金属フッ化物と反応して、揮発性副産物としてフッ化水素酸（ＨＦ）を生成し、アジド基を金属に結合する。次いで、アジドは、光学素子を加熱又は光照射することにより分解される。そのときこれは安定な副産物として窒素ガス（N_2）を放出し、反応性ナイトレン（nitrene）の化学種を金属に結合したままにする。次に、ナイトレンは転位して金属窒化物を生成する。アジド処理は、光学素子の

表面上に均一な窒化物コーティングを成長させるために数回繰り返すことができる。その後、窒化物コーティングは、例えば熱的又は光学的アニールによって緻密化することができる。

【００３８】

さらに別の実施形態においては、ジェット気相堆積が、窒化カルシウム又は窒化マグネシウムのコーティングを堆積させるために用いられる。ジェット気相堆積法は、特許文献２、特許文献３、特許文献４、特許文献５、及び特許文献６に説明されている。この実施形態においては、アルカリ土類金属の化学種を含む蒸気が、１つ又は複数の窒素プラズマ又はアンモニア蒸気を含有する雰囲気中において「ジェット」からスプレー堆積させられて、アルカリ土類金属の窒化物膜を直接に生成する。遅い堆積速度において、この方法は、一連の逐次的に堆積させた単層として、高い均一性を有する薄膜をもたらすことができる。こうした方法は、他の状況、例えばトランジスタのゲート誘電体を製造するプロセスに用いられており、約１オングストロームと２オングストロームの間の精度まで制御された厚さで、１０オングストロームから１５オングストロームまでの厚さを有する高度に均一な膜をもたらす。

【００３９】

さらに別の実施形態においては、窒化カルシウム又は窒化マグネシウムを光学素子上にスパッタ堆積させ、次いで熱的又は光学的アニールを行うことができる。スパッタリングによる堆積は、光学素子にわたってコーティングの厚さに生じ得る変動のために、上述の他の方法ほどには望ましくはない。

【００４０】

本発明は、特定の好ましい実施形態によって説明したが、添付の特許請求の範囲によってのみ限定される本発明の範囲から逸脱することなく、これに多くの修正と改良を施すことができることを当業者は理解するであろう。

【図面の簡単な説明】

【００４１】

【図１】本発明の一実施形態による液浸リソグラフィ・システムを示す断面図である。

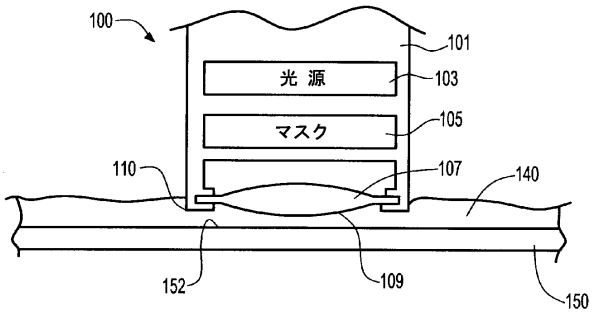
【図２】本発明の別の実施形態による液浸リソグラフィ・システムを示す断面図である。

【符号の説明】

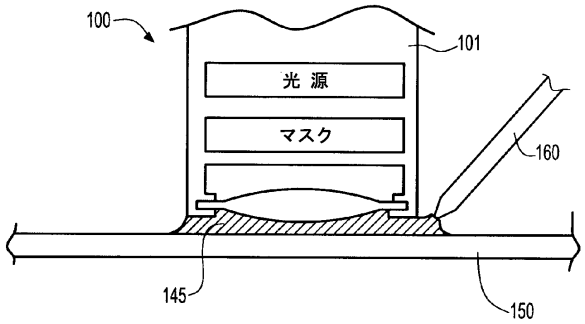
【００４２】

１００：液浸リソグラフィ・システム
１０１：光学画像形成システム
１０３：光源
１０５：マスク
１０７：光学素子
１０９：光学素子の表面
１１０：光学画像形成システムの下端部
１４０：液体
１４５：界面領域
１５０：物品
１５２：感光性表面（物品の表面）
１６０：供給管

【図１】


100
101
光 源
103
マスク
105
110
107
140
152
109
150

【図２】


100
101
光 源
マスク
160
145
150

フロントページの続き

(74)代理人 100086243
弁理士 坂口 博
(72)発明者 ホームズ、スティーブン
アメリカ合衆国 １２０８４ ニューヨーク州 ギルダーランド ギルダー・レーン １０３ アパートメント １１
(72)発明者 古川 俊治
アメリカ合衆国 ０５４５２ バーモント州 エセックス・ジャンクション オークウッド・レーン ９
(72)発明者 コブルガー、チャールズ、サード
アメリカ合衆国 １２０５４ ニューヨーク州 デルマー ローランド・アベニュー ４０
(72)発明者 モウメン、ナイム
アメリカ合衆国 １２５８６ ニューヨーク州 ウォールデン サニーサイド・アベニュー １９

審査官 赤尾 隼人

(56)参考文献 国際公開第２００５／０２０２９８（WO，Ａ１）
特開平０４－２２４１３６（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２９４７０５（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２７０８３５（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－０９３９９７（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－２０２３７５（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－２５８０２８（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－１７１７７０（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－１４１９０２（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－１４２９９８（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－３０９７７７（ＪＰ，Ａ）
特開昭５５－１０２２３７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
H01L 21/027