

【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6部門第2区分

【発行日】平成19年7月19日(2007.7.19)

【公開番号】特開2005-345826(P2005-345826A)

【公開日】平成17年12月15日(2005.12.15)

【年通号数】公開・登録公報2005-049

【出願番号】特願2004-166290(P2004-166290)

【国際特許分類】

*G 0 2 B 1/11 (2006.01)*

*C 2 3 C 14/06 (2006.01)*

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

【F I】

*G 0 2 B 1/10 A*

*C 2 3 C 14/06 P*

*H 0 1 L 21/30 5 1 5 D*

【手続補正書】

【提出日】平成19年5月31日(2007.5.31)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 0 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 0 1】

本発明は、一般には、基材上に光学薄膜が形成された光学素子、光学装置、成膜方法、成膜装置及びデバイス製造方法に関する。特に、スパッタを利用し、フッ素を含む多層膜が形成された光学素子、光学装置、成膜方法、成膜装置及びデバイス製造方法に好適である。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 0 3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 0 3】

一般的に、400nmより短波長に用いられる光学素子は、光に対して吸収の大きい膜物質や耐レーザ性の低い膜物質によって光学薄膜が構成された場合、吸収による光量損失、吸収発熱による基板面変化や膜破壊等が起こりやすくなる。そのため、光学薄膜には、光に対して吸収の低い及び耐レーザ性の高い膜物質を用いる。例えば、フッ化マグネシウム(MgF<sub>2</sub>)、フッ化ランタン(LaF<sub>3</sub>)、フッ化アルミニウム(AlF<sub>3</sub>)、フッ化ガドリニウム(GdF<sub>3</sub>)及びフッ化ネオジウム(NdF<sub>3</sub>)等のフッ化物が用いられている。また、基材には、萤石などのフッ素化合物結晶や石英ガラス等が用いられる。膜の光学素子への成膜方法は、主に蒸発系と、スパッタ系とに分類される。蒸発系は、真空蒸着、分子線蒸着、イオンプレーティング及びイオンビーム蒸着などの方法が含まれ、薄膜となる物質(フッ素)を加熱して蒸発させ、蒸発温度より低い温度の基板表面で凝固、固化させてフッ化物薄膜にする方法である。スパッタ系は、コンベンショナル・スパッタリング、マグネットロン・スパッタリング、イオンビーム・スパッタリング及びE C Rスパッタリングなどの方法が含まれ、まず、高エネルギーのフッ素原子や分子を放電によってターゲットに衝突させる。そして、ターゲット表面から原子を叩き出して、叩き出された原子を光学素子(基板)に堆積させてフッ化物薄膜を形成させる方法である(例えば、特

許文献 1 及び 2 を参照のこと)。

【特許文献 1】特開 2001-279437 号公報

【特許文献 2】特開平 11-223707 号公報

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

光学素子 100 は、400 nm より短波長 (400 nm 以下) の光を透過するために用いられ、基材 105 と、第 1 の薄膜 110 と、第 2 の薄膜 120 とを有する。本実施形態では、光学素子 100 として、レンズを使用しているが、回折格子、プリズムとしても使用できる。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0016】

第 2 の薄膜 120 は、ある波長の光だけを透過あるいは反射する機能を有する。また、第 2 の薄膜 120 は、第 1 の薄膜 110 の表面上 (第 1 の薄膜上) に略円弧形状に形成され、フッ化物を材料としている。例えば、第 2 の薄膜 120 に使用される材料としては、フッ化マグネシウム (MgF<sub>2</sub>)、フッ化アルミニウム (AlF<sub>3</sub>)、フッ化ガドリニウム (GdF<sub>3</sub>)、フッ化イットリウム (YF<sub>3</sub>)、フッ化ランタン (LaF<sub>3</sub>)、フッ化ネオジウム (NdF<sub>3</sub>)、フッ化鉛 (PbF<sub>2</sub>) 又はフッ化ストロンチウム (SrF<sub>2</sub>) などが望ましい。フッ化物からなる材料は、特に、膜での光の吸収が低いため、光量損失を減じ、スループットを向上させることが可能となり、生産性が高くなる。また、第 2 の薄膜 120 は、膜剥がれによる光学性能の低下がなくなるので、スループットを向上させることが可能となる。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0018】

成膜装置 200 は、基材 105 に多層膜を施す (積層する) ためのものである。また、成膜装置 200 は、チャンバー 210 と、排気部 220 と、基板ホルダー 230 と、膜厚計 240 と、ガス導入機構 250 と、シャッター 260 と、シールド 270 と、駆動部 280 と、電源部 285 と、制御部 290 とを有する。なお、成膜装置 200 は、本実施形態ではスパッタを使用した構造を用いて説明するが、蒸発系の成膜装置にも適用可能である。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0020】

排気部 220 は、チャンバー 210 の内部 (チャンバー内部) を真空排気する。排気部 220 は、排気口 212 によってチャンバー 210 と連通しており、粗引き排気系と高真空排気系を組み合わせて使用される。また、排気部 220 は、処理をする材料の特性、膜

に要求される特性、処理量などに応じて、適したポンプの種類、排気速度を決定して設計される。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0023】

ガス導入機構250は、ガスをチャンバー210内部に導入する。ガス導入機構250は、ターゲット側導入機構252と、基板側導入機構254とを有しており、ガス導入口253及び255を介してチャンバー210と連通している。ターゲット側導入機構252は、He、Ar、Kr、Xe及びH<sub>2</sub>等の少なくとも一種類を含むがガスをチャンバー210内部に導入する。また、ターゲット側導入機構252は、ターゲット300側に形成される。基板側ガス導入機構254は、F<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>及びNH<sub>3</sub>等の少なくとも一種類を含むガスをチャンバー210内部に導入する。また、基板側導入機構254は、光学素子（基板）100側に形成される。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0028】

制御部290は、排気部220と、ガス導入機構250と、駆動部280と、電源部285とを制御する。制御部290は、排気部220に対して、チャンバー210内部が數Pa乃至數10Pa程度の雰囲気を維持するように制御する。また、制御部290は、ガス導入機構250に対して、第1の薄膜110の成膜時にF<sub>2</sub>の導入量が、ガス流量センサーによってO<sub>2</sub>やN<sub>2</sub>等の反応ガスを含むチャンバー210内部の総ガス流量の10%以下になるように制御する。それにより、製造される第1の薄膜110は、酸化物又は窒化物などを含む膜全体のフッ素の含有量が15%以下にすることができ、波長約193nmの光に対する前記第1の膜の膜吸収が、膜厚100nmあたり0.2%以下にすることができる。その結果、第1の薄膜110は、基材105との膜剥れが防止でき、スループットを向上させ、生産性を高くすることが可能である。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0032】

ここで、スパッタ蒸着法とは、まず、不活性ガス雰囲気中において、光学素子（基板）とターゲットの間に数100Vの電圧を印加し、低圧気体放電（グロー放電）を起こす。そして、イオン化した不活性ガスをターゲットに向かって加速させて、飛散したターゲットの金属や化合物を光学素子（基板）の表面に蒸着させるという方法である。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0033】

まず、成膜装置200のチャンバー210内にターゲットとなる基板ホルダー230に基材105をセットする（ステップ1002）。この場合、ターゲット300は、例えば

、Mg、La、Al、Nd等の金属材料からなり、基材105は、例えば、石英ガラス、萤石等の材料からなる。駆動部280が、基板ホルダー230をターゲット300と相対する位置になるように調節し、例えば、2 rpmで基板ホルダー230が回転開始する（ステップ1004）。図示しない排気用バルブを開き、排気部220を起動させ、チャンバー210内のガス圧を、例えば、 $1 \times 10^{-6}$  Torr以下の真空状態にする（ステップ1006）。その後、ターゲット側導入機構252がスパッタリングガスをガス導入口253を介してチャンバー210へ導入し、ターゲット300を放電する（ステップ1008）。この場合、例えば、スパッタリングガスとして、He、Ar、Kr及びXe等が使用される。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0034】

基材105を収納するチャンバー210内に窒素又は酸素からなるガスと、チャンバー210内部の気体に対して10%以下に制御されたフッ素（フッ素ガス）とを導入して、基材105上に第1の薄膜110を形成する（ステップ1010）。この場合、窒素又は酸素からなるガスは、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>及びNH<sub>3</sub>などが使用され、基板側導入機構254によってガス導入口255を介してチャンバー210へ導入される。また、フッ素は、基板側導入機構254によってガス導入口255を介してチャンバー210へ導入される。制御部290によって、第1の薄膜110の膜厚が2nm以上なるようにシャッター260の開閉速度及び絞り等を制御する（ステップ1012）。また、同時に制御部290は、第1の薄膜110の温度が50以下になるように、排気部220と、ガス導入機構250と、駆動部280と、電源部285と、図示しない冷却機構を制御する。第1の薄膜110が2nm以上の膜厚になると、チャンバー210内部のターゲット300を交換し、窒素又は酸素からなるガスを排気する。その後、チャンバー210内にフッ素からなるガスを導入し、第1の薄膜110上に第2の薄膜120を形成する（ステップ1014）。それによって、第2の薄膜120を形成することができる。かかる成膜方法1000によれば、酸化物又は窒化物からなる材料は、成膜工程の際に、フッ素や水素を含むプラズマが発生しないので基材105表面をエッチングしない。そのため、基材105表面は、凹凸にならず、基材105表面に第1の薄膜110が成膜されても、密着性がよく、剥がれにくい。また、フッ化物からなるガスを導入することにより、膜吸収率は低くすることができる。それによって、波長約193nmの光に対する第1の薄膜110の膜吸収は、膜厚100nmあたり0.2%以下にすることができる。その結果、第1の薄膜110を形成した基材105は、新しい基材105と交換することが減少するため、スループットを向上させ、生産性を高くすることが可能である。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0040】

条件3の成膜方法は、第一層目の薄膜のターゲット材料としてMgを使用し、ガス導入口253からArを導入し、ガス導入口255から膜吸収を低減する十分な量のO<sub>2</sub>と、F<sub>2</sub>/総ガス流量<0.05となる量のF<sub>2</sub>を導入する。更に、条件1の成膜方法は、F<sub>2</sub>/総ガス流量>0.2になるようにF<sub>2</sub>を導入する。そして、第二層目の薄膜のターゲット材料にMgを使用してMgF<sub>2</sub>を成膜し、第三層目の薄膜のターゲット材料にLaを使用してLaF<sub>3</sub>を成膜し、第四層目の薄膜のターゲット材料にMgを使用してMgF<sub>2</sub>を成膜する。

**【手続補正 1 3】****【補正対象書類名】明細書****【補正対象項目名】0 0 4 1****【補正方法】変更****【補正の内容】****【0 0 4 1】**

条件 4 の成膜方法は、ターゲット 3 0 0 として A 1 と M g の 2 種類を使用して行う。条件 4 の成膜方法は、第一層目の薄膜のターゲット材料として A 1 を使用し、ガス導入口 2 5 3 から A r を導入し、ガス導入口 2 5 5 から膜吸収を低減する十分な量の O<sub>2</sub> と、 F<sub>2</sub> / 総ガス流量 < 0 . 0 5 となる量の F<sub>2</sub> を導入する。更に、条件 1 の成膜方法は、 F<sub>2</sub> / 総ガス流量 > 0 . 2 になるように F<sub>2</sub> を導入する。そして、第二層目の薄膜のターゲット材料に M g を使用して M g F<sub>2</sub> を成膜し、第三層目の薄膜のターゲット材料に L a を使用して L a F<sub>3</sub> を成膜し、第四層目の薄膜のターゲット材料に M g を使用して M g F<sub>2</sub> を成膜する。

**【手続補正 1 4】****【補正対象書類名】明細書****【補正対象項目名】0 0 4 7****【補正方法】変更****【補正の内容】****【0 0 4 7】**

光源部 3 1 2 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 1 9 3 nm の Ar F エキシマレーザー、波長約 2 4 8 nm の Kr F エキシマレーザー、波長約 1 5 3 nm の F<sub>2</sub> エキシマレーザーなどを使用することができます。しかし、レーザーの種類はエキシマレーザーに限定されず、そのレーザーの個数も限定されない。また、光源部 3 1 2 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束を所望のビーム形状に整形する光束整形光学系、コヒーレントなレーザー光束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。また、光源部 3 1 2 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などのランプも使用可能である。

**【手続補正 1 5】****【補正対象書類名】明細書****【補正対象項目名】0 0 5 3****【補正方法】変更****【補正の内容】****【0 0 5 3】**

露光において、光源部 3 1 2 から発せられた光束(露光光)は、照明光学系 3 1 4 によりマスク 3 2 0 を、例えば、ケーラー照明する。マスク 3 2 0 を通過してマスクパターンを反映する光は投影光学系 3 3 0 によりプレート 3 4 0 に結像される。露光装置 3 0 0 が使用する照明光学系 3 1 4 及び投影光学系 3 3 0 は、本発明の第 1 及び第 2 の薄膜が付与された光学素子を含んでいる。そのため、露光装置 3 0 0 は、第 2 の薄膜 1 2 0 と基材 1 0 5 の膜剥れが防止でき、新しい基材 1 0 5 と交換することが減少するので、スループットを向上させ、生産性を高くすることが可能である。更に、露光装置 3 0 0 は、膜剥がれによる光学性能の低下がなく、光量損失を減じることが可能となる。その結果、露光装置 3 0 0 は、高い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。