

【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_2)、フッ化ランタン (LaF_3)、フッ化アルミニウム (AlF_3)、フッ化ガドリニウム (GdF_3) 及びフッ化ネオジウム (NdF_3) 等のフッ化物が用いられている。また、基材には、蛍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ECR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 2 0 0 1 - 2 7 9 4 3 7 号公報

【特許文献 2】特開平 1 1 - 2 2 3 7 0 7 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】0 0 0 9

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 0 9】

光学素子 1 0 0 は、4 0 0 n mより短波長 (4 0 0 n m以下)の光を透過するために用いられ、基材 1 0 5 と、第 1 の薄膜 1 1 0 と、第 2 の薄膜 1 2 0 とを有する。本実施形態では、光学素子 1 0 0 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】0 0 1 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 1 6】

第 2 の薄膜 1 2 0 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 1 2 0 は、第 1 の薄膜 1 1 0 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 1 2 0 に使用される材料としては、フッ化マグネシウム (MgF_2)、フッ化アルミニウム (AlF_3)、フッ化ガドリニウム (GdF_3)、フッ化イットリウム (YF_3)、フッ化ランタン (LaF_3)、フッ化ネオジウム (NdF_3)、フッ化鉛 (PbF_2) 又はフッ化ストロンチウム (SrF_2) 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 1 2 0 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】0 0 1 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 1 8】

成膜装置 2 0 0 は、基材 1 0 5 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 2 0 0 は、チャンバー 2 1 0 と、排気部 2 2 0 と、基板ホルダー 2 3 0 と、膜厚計 2 4 0 と、ガス導入機構 2 5 0 と、シャッター 2 6 0 と、シールド 2 7 0 と、駆動部 2 8 0 と、電源部 2 8 5 と、制御部 2 9 0 とを有する。なお、成膜装置 2 0 0 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】0 0 2 0

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 2 0】

排気部 2 2 0 は、チャンバー 2 1 0 の内部 (チャンバー内部) を真空排気する。排気部 2 2 0 は、排気口 2 1 2 によってチャンバー 2 1 0 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使用される。また、排気部 2 2 0 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 H₂ 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、F₂、O₂、N₂ 及び NH₃ 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 内部が数 Pa 乃至数 10 Pa 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 F₂ の導入量が、ガス流量センサーによって O₂ や N₂ 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 193 nm の光に対する前記第 1 の膜の膜吸収が、膜厚 100 nm 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 100 V 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、蛍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、2rpm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、 1×10^{-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_2 、 N_2 及び NH_3 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_2 と、 F_2 /総ガス流量<0.05となる量の F_2 を導入する。更に、条件1の成膜方法は、 F_2 /総ガス流量>0.2になるように F_2 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_2 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_3 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_2 を成膜する。

【手続補正 13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0041】

条件4の成膜方法は、ターゲット300としてAlとMg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Al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_2 と、 F_2 / 総ガス流量 < 0.05 となる量の F_2 を導入する。更に、条件1の成膜方法は、 F_2 / 総ガス流量 > 0.2 になるように F_2 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Mg F_2 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La F_3 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Mg F_2 を成膜する。

【手続補正 14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0047】

光源部312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248nmのKrFエキシマレーザー、波長約153nmの F_2 エキシマレーザーなどを使用することができる。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312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312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 15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0053

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0053】

露光において、光源部312から発せられた光束（露光光）は、照明光学系314によりマスク320を、例えば、ケーラー照明する。マスク320を通過してマスクパターンを反映する光は投影光学系330によりプレート340に結像される。露光装置300が使用する照明光学系314及び投影光学系330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300は、第2の薄膜120と基材105の膜剥れが防止でき、新しい基材105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300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300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。