(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3689524号

(P3689524)

(45)発行日　平成17年8月31日(2005.8.31)　(24)登録日　平成17年6月17日(2005.6.17)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
C23C 14/08	C23C	14/08	A
C23C 14/34	C23C	14/34	M
H01L 21/203	H01L	21/203	S
H01L 21/31	H01L	21/31	D
H01L 21/316	H01L	21/316	Y

請求項の数 17　(全 21 頁)

(21)出願番号　特願平9-86123
(22)出願日　平成9年3月19日(1997.3.19)
(65)公開番号　特開平9-316631
(43)公開日　平成9年12月9日(1997.12.9)
審査請求日　平成13年10月22日(2001.10.22)
(31)優先権主張番号　特願平8-93535
(32)優先日　平成8年3月22日(1996.3.22)
(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　100086818
弁理士　高梨　幸雄
(72)発明者　枇榔　竜二
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　安藤　謙二
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　大谷　実
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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】酸化アルミニウム膜及びその形成方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

酸化アルミニウム膜の形成方法において、酸素とH_2Oとを含むガス、及びすべてのガスに対して０．２％乃至２０％のフッ素原子を含むガス中で、該酸化アルミニウム膜中の水酸基の含有量が０．５％重量以上となるようにアルミニウム含有ターゲットをスパッタすることを特徴とする酸化アルミニウム膜の形成方法。

【請求項２】

前記フッ素原子を含むガスはF_2，NF_3，SiF_4，CF_4，C_2F_2，C_4F_8から選択される少なくとも１つであることを特徴とする請求項１の酸化アルミニウム膜の形成方法。

【請求項３】

前記ガスは更にヘリウムを含むことを特徴とする請求項２の酸化アルミニウム膜の形成方法。

【請求項４】

２．０重量％以上で６．０重量％以下のフッ素と、０．５重量％以上で６．０重量％以下の水酸基とを含有することを特徴とする酸化アルミニウム膜。

【請求項５】

透光性絶縁基板の上に酸化アルミニウム膜が形成された光学部品において、前記酸化アルミニウム膜が２．０重量％以上で６．０重量％以下のフッ素と、０．５重量％以上で６．０重量％以下の水酸基とを含有することを特徴とする光学部品。

【請求項６】
酸化アルミニウム膜において、該膜中に含まれるアルミニウム原子の数をＮＡとし、アルミニウム以外の原子の数をＮＥとした場合、
１．５５＜ＮＥ／ＮＡ＜１．８５
の式を満たし、該膜中に含まれる酸素原子が、アルミニウム原子と化学結合している割合が、９５％以上であり、且つ水素原子と化学結合している割合が２．０％以上であることを特徴とする酸化アルミニウム膜。
【請求項７】
前記膜中に含まれるアルミニウム原子の数をＮＡとし、酸素原子の数をＮＯとした場合、
１．５５＜ＮＯ／ＮＡ＜１．７５
の式を満たすことを特徴とする請求項６の酸化アルミニウム膜。
【請求項８】
透光性絶縁基板の上に酸化アルミニウム膜が形成された光学部品において、該酸化アルミニウム膜が該膜中に含まれるアルミニウム原子の数をＮＡとし、アルミニウム以外の原子の数をＮＥとした場合、
１．５５＜ＮＥ／ＮＡ＜１．８５
の式を満たし、該膜中に含まれる酸素原子が、アルミニウム原子と化学結合している割合が、９５％以上であり、且つ水素原子と化学結合している割合が２．０％以上であり、酸素原子の数をＮＯとした場合、
１．５５＜ＮＯ／ＮＡ＜１．７５
の式を満たすことを特徴とする光学部品。
【請求項９】
真空槽内に於いてカソード電極に高周波を印加してプラズマを発生させ、該プラズマ中のイオンを加速させてターゲットからアルミ若しくはアルミナを飛び出させて基板にアルミナ薄膜を形成させるスパッタ薄膜形成方法に於いて、該アルミナ薄膜をスパッタリングガスに酸素とH_2Oとを含むガス、及びすべてのガスに対して０．２％乃至２０％のフッ素又はフッ素化合物のガスを添加して該アルミナ薄膜中の水酸基の含有量が０．５％重量以上となるように形成していることを特徴とするスパッタ薄膜形成方法。
【請求項１０】
前記フッ素化合物はF_2，NF_3，SiF_4，CF_4，C_2F_2，C_4F_8のうちの１つ又は複数であることを特徴とする請求項９のスパッタ薄膜形成方法。
【請求項１１】
前記アルミナ薄膜はフッ素を含んでいることを特徴とする請求項９のスパッタ薄膜形成方法。
【請求項１２】
スパッタ放電中一時的に繰り返しセルフバイアスがアース近傍電位になる手段を利用しており、更にアース近傍電位と同期してフッ素又はフッ素化合物の添加ガスが同期して導入されることを特徴とする請求項９のスパッタ薄膜形成方法。
【請求項１３】
スパッタ放電中のセルフバイアス電圧がアース近傍電位となる手段を利用し、その繰り返し周波数が０．１Ｈｚ以下であることを特徴とする請求項１２のスパッタ薄膜形成方法。
【請求項１４】
真空槽内に設けたカソード電極に高周波電源から高周波を印加して該真空槽内にプラズマを発生させ、該プラズマ中のイオンを加速させて該真空槽内に設けたターゲットからアルミ若しくはアルミナを飛び出させて該真空槽内に設けた基板にアルミナ薄膜を形成させるスパッタ薄膜形成装置に於いて該アルミナ薄膜をスパッタリングガスに酸素とH_2Oとを含むガス、及びすべてのガスに対して０．２％乃至２０％のフッ素又はフッ素化合物のガスを添加して該アルミナ薄膜中の水酸基の含有量が０．５％重量以上となるように形成

していることを特徴とするスパッタ薄膜形成装置。
【請求項１５】
前記フッ素化合物はF_2，NF_3，SiF_4，CF_4，C_2F_2，C_4F_8のうちの１つ又は複数であることを特徴とする請求項１４のスパッタ薄膜形成装置。
【請求項１６】
スパッタ放電中一時的に繰り返しセルフバイアスがアース近傍電位になる手段を利用しており、更にアース近傍電位と同期してフッ素又はフッ素化合物の添加ガスが同期して導入されることを特徴とする請求項１４のスパッタ薄膜形成装置。
【請求項１７】
スパッタ放電中のセルフバイアス電圧がアース近傍電位となる手段を利用し、その繰り返し周波数が０．１Ｈｚ以下であることを特徴とする請求項１６のスパッタ薄膜形成装置。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、酸化アルミニウム膜及びその形成方法に関し、例えば基板上に反射防止膜や反射増加膜としての薄膜（アルミニウム膜）を形成し、光学部品として用いる際に好適なものである。
【０００２】
特に、紫外領域（波長２３０～４００ｎｍ）及び真空紫外領域（１９０～２３０ｎｍ）に於いて良好なる分光特性を有し、紫外領域及び真空紫外領域で用いる光学部品を製造する際に好適なものである。
【０００３】
【従来の技術】
従来より、スパッタ現象を利用した薄膜形成方法は、金属や絶縁材料、そして化合物でも比較的容易に薄膜形成が出来ること等の理由で一般に広く利用されている。スパッタ法にはマグネトロンスパッタや対向スパッタ等種々のスパッタ法がある。このうちハイレートでデポジションができるスパッタ法として磁場で電子を閉じ込めプラズマ密度を高めたマグネトロンスパッタが一般的に知られている。
【０００４】
フッ素含有ガス並びに水素及び水を含むガス中でスパッタリングによりインジウム錫酸化物（ＩＴＯ）を成膜する方法が公表特許公報（特表平６－５０６２６６号／国際公開番号ＷＯ９２／１７６２０）で提案されている。
【０００５】
又、水とＡｒとを含むガス中でスパッタリングによりアルミニウムから成る金属膜を形成する方法が米国特許第４，１２５，４４６号で提案されている。
【０００６】
アルミナ（Al_2O_3）等の酸化物を形成するスパッタプロセスではアルミナ（Al_2O_3）又はアルミ（Ａｌ）をターゲット材料として用い、スパッタリングガスとしてアルゴン（Ａｒ）と酸素（O_2）の混合ガスでスパッタやリアクティブスパッタで薄膜形成される方法がとられている。一般的にスパッタ薄膜形成及びリアクティブスパッタ薄膜形成に於いては、ターゲット材料をイオンシース電圧で加速されたイオンで、ターゲット材料をたたき出し薄膜形成を行う。
【０００７】
ターゲット材が化合物の場合、例えば、アルミナ（Al_2O_3）ターゲットではイオン衝撃ではじき出されたアルミナスパッタ粒子は分解され、いろいろな形でターゲットから飛び出す。飛び出したスパッタ粒子はプラズマ中や基板表面で酸素の衝突等により酸化される。
【０００８】
酸化アルミニウム膜の形成方法が特開平７－７０７４９号公報で提案されている。

【０００９】
一方、成膜装置ではスパッタ装置（スパッタ薄膜形成装置）にイオン源を取り付けイオンを基板に照射して反応性を高めるイオンアシスト効果を狙った成膜装置がある。
【００１０】
又特開平７－２５８８４１号公報や、特開平７－２５８８４５号公報等にはスパッタ中に異常放電を防止するためにターゲット電極に正電圧パルスを印加する様にしたスパッタ装置及び方法等が提案されている。又酸化物とフッ化物の混合材料では、半導体の高速化の観点から従来用いられていたシリコン酸化膜（SiO_2）より誘電率の低いＳｉＯＦ膜の検討がなされプラズマ化学気相成長（ＣＶＤ）でフッ素を含むガスを添加してフッ素（Ｆ）原子を含有するＳｉＯＦ膜を形成した例が報告されている。
【００１１】
しかしながら形成されたアルミナ薄膜は結合欠陥である未結合手（ダングリングボンド）をゆうし、含有される酸素原子の量が化学量論比を満たす量より少ない膜となっている。
【００１２】
【発明が解決しようとする課題】
近年、半導体デバイス製造用の投影露光装置には高解像力化を図るために光源として波長の短い（波長１９０～２３０ｎｍ）真空紫外光を放射するエキシマレーザーを用いた所謂エキシマステッパーが用いられている。
【００１３】
前述した従来のスパッタ薄膜形成方法及びスパッタ薄膜形成装置で形成されたアルミナ（Al_2O_3）薄膜はエキシマステッパー等で使用される紫外線、特に真空紫外領域の光に対する光吸収が比較的大きい。このため、この薄膜はＡｒＦエキシマステッパー用の光学薄膜として使用することが困難である。
【００１４】
一般に半導体デバイス製造用の投影光学系には２０～３０枚のレンズが用いられている。これらの各レンズのレンズ面には反射防止膜として屈折率の異なる複数の誘電体材料を数層～数十層の多層成膜をしてレンズ面の反射率を低くすることが重要になっている。
【００１５】
例えば投影光学系として３０枚のレンズを用い、レンズ１面の反射防止膜の吸収率が紫外線や真空紫外領域の使用波長で１％あるとする。そうすると光の透過率はベキ乗で減衰するために５４．７％（０．９９の６０乗）に減少してしまう。又反射防止膜に光吸収があるとＡｒＦエキシマレーザーが照射されたとき、吸収が熱に変換され、レンズの歪みで焼き付け像性能に影響を与えてくる。特に、エキシマレーザー光が集中する部分では反射防止膜が破壊される恐れがある等の問題を有している。
【００１６】
本発明は、紫外領域、特に真空紫外領域において光吸収が少なく良好なる分光特性を有する光学薄膜、例えばフッ素を含有する酸化アルミニウム膜及びその形成方法の提供を目的とする。
【００１７】
この他本発明は、基板に薄膜を形成する際の成膜装置としての各要素及び成膜方法の工程を適切に設定することによって、特にアルミナ（Al_2O_3）薄膜を基板上に適切に成膜することによって紫外領域及び真空紫外領域に於いて光吸収が少なく、かつ所定の分光特性が容易に得られる紫外領域及び真空紫外領域を対象とした光学系に好適なスパッタ薄膜形成方法及びそれを用いたスパッタ薄膜形成装置の提供を目的とする。
【００１８】
【課題を解決するための手段】
請求項１の発明の酸化アルミニウム膜の形成方法は、酸化アルミニウム膜の形成方法において、酸素とH_2Oとを含むガス、及びすべてのガスに対して０．２％乃至２０％のフッ素原子を含むガス中で、該酸化アルミニウム膜中の水酸基の含有量が０．５％重量以上となるようにアルミニウム含有ターゲットをスパッタすることを特徴としている。

【００１９】
請求項２の発明は請求項１の発明において、前記フッ素原子を含むガスはF_2，NF_3，SiF_4，CF_4，C_2F_2，C_4F_8から選択される少なくとも１つであることを特徴としている。
【００２０】
請求項３の発明は請求項２の発明において、前記ガスは更にヘリウムを含むことを特徴としている。
【００２１】
請求項４の発明の酸化アルミニウム膜は、２．０重量％以上で６．０重量％以下のフッ素と、０．５重量％以上で６．０重量％以下の水酸基とを含有することを特徴としている。
【００２２】
請求項５の発明の光学部品は、透光性絶縁基板の上に酸化アルミニウム膜が形成された光学部品において、前記酸化アルミニウム膜が２．０重量％以上で６．０重量％以下のフッ素と、０．５重量％以上で６．０重量％以下の水酸基とを含有することを特徴としている。
【００２３】
請求項６の発明の酸化アルミニウム膜は、酸化アルミニウム膜において、該膜中に含まれるアルミニウム原子の数をＮＡとし、アルミニウム以外の原子の数をＮＥとした場合、

$$1.55 < NE/NA < 1.85$$

の式を満たし、該膜中に含まれる酸素原子が、アルミニウム原子と化学結合している割合が、９５％以上であり、且つ水素原子と化学結合している割合が２．０％以上であることを特徴としている。
【００２４】
請求項７の発明は請求項６の発明において、前記膜中に含まれるアルミニウム原子の数をＮＡとし、酸素原子の数をＮＯとした場合、

$$1.55 < NO/NA < 1.75$$

の式を満たすことを特徴としている。
【００２５】
請求項８の発明の光学部品は、透光性絶縁基板の上に酸化アルミニウム膜が形成された光学部品において、該酸化アルミニウム膜が該膜中に含まれるアルミニウム原子の数をＮＡとし、アルミニウム以外の原子の数をＮＥとした場合、

$$1.55 < NE/NA < 1.85$$

の式を満たし、該膜中に含まれる酸素原子が、アルミニウム原子と化学結合している割合が、９５％以上であり、且つ水素原子と化学結合している割合が２．０％以上であり、酸素原子の数をＮＯとした場合、

$$1.55 < NO/NA < 1.75$$

の式を満たすことを特徴としている。
【００２６】
請求項９の発明のスパッタ薄膜形成方法は、真空槽内に於いてカソード電極に高周波を印加してプラズマを発生させ、該プラズマ中のイオンを加速させてターゲットからアルミ若しくはアルミナを飛び出させて基板にアルミナ薄膜を形成させるスパッタ薄膜形成方法に於いて、該アルミナ薄膜をスパッタリングガスに酸素とH_2Oとを含むガス、及びすべてのガスに対して０．２％乃至２０％のフッ素又はフッ素化合物のガスを添加して該アルミナ薄膜中の水酸基の含有量が０．５％重量以上となるように形成していることを特徴としている。
【００２７】
請求項１０の発明は請求項９の発明において、前記フッ素化合物はF_2，NF_3，SiF_4，CF_4，C_2F_2，C_4F_8のうちの１つ又は複数であることを特徴としている。
【００２８】

請求項１１の発明は請求項９の発明において、前記アルミナ薄膜はフッ素を含んでいることを特徴としている。

【００２９】

請求項１２の発明は請求項９の発明において、スパッタ放電中一時的に繰り返しセルフバイアスがアース近傍電位になる手段を利用しており、更にアース近傍電位と同期してフッ素又はフッ素化合物の添加ガスが同期して導入されることを特徴としている。

【００３０】

請求項１３の発明は請求項１２の発明において、スパッタ放電中のセルフバイアス電圧がアース近傍電位となる手段を利用し、その繰り返し周波数が０．１Ｈｚ以下であることを特徴としている。

【００３１】

請求項１４の発明のスパッタ薄膜形成装置は、真空槽内に設けたカソード電極に高周波電源から高周波を印加して該真空槽内にプラズマを発生させ、該プラズマ中のイオンを加速させて該真空槽内に設けたターゲットからアルミ若しくはアルミナを飛び出させて該真空槽内に設けた基板にアルミナ薄膜を形成させるスパッタ薄膜形成装置に於いて該アルミナ薄膜をスパッタリングガスに酸素とH_2Oとを含むガス、及びすべてのガスに対して０．２％乃至２０％のフッ素又はフッ素化合物のガスを添加して該アルミナ薄膜中の水酸基の含有量が０．５％重量以上となるように形成していることを特徴としている。

【００３２】

請求項１５の発明は請求項１４の発明において、前記フッ素化合物はF_2，NF_3，SiF_4，CF_4，C_2F_2，C_4F_8のうちの１つ又は複数であることを特徴としている。

【００３３】

請求項１６の発明は請求項１４の発明において、スパッタ放電中一時的に繰り返しセルフバイアスがアース近傍電位になる手段を利用しており、更にアース近傍電位と同期してフッ素又はフッ素化合物の添加ガスが同期して導入されることを特徴としている。

【００３４】

請求項１７の発明は請求項１６の発明において、スパッタ放電中のセルフバイアス電圧がアース近傍電位となる手段を利用し、その繰り返し周波数が０．１Ｈｚ以下であることを特徴としている。

【００５１】

【発明の実施の形態】

図１は本発明のスパッタ薄膜形成装置の要部概略図である。図中、１は反応室としての真空槽である。真空槽１には、その内部を排気するための排気手段２と、その内部に各種のガスを導入するガス導入手段１２、そしてその内部に設けたシャッター板１６を駆動させるためのシャッター駆動系１７等が取り付けられている。真空槽１の内部にはカソード電極３とカソード電極３に対向する位置に基板６を保持する基板ホルダー５が配置されている。カソード電極３にはターゲット材であるアルミ（Ａｌ）ターゲット４が取り付けられている。基板ホルダー５は取着した基板６を加熱することが出来る機構を有している。シャッター板１６は基板６の下方に配置され基板６に薄膜（アルミナ薄膜）を形成するタイミング（時刻）を調整している。

【００５２】

カソード電極３には、放電インピーダンスを整合するためのマッチングボックス７を介して高周波電源８が接続されている。又前記カソード電極３には高周波電源８からの高周波成分をカットするローパスフィルター９を介してスイッチ１０の一方の端子が接続されている。又スイッチ１０のもう一方の端子にはプラズマの自己バイアス分に相当するＤＣ電圧を印加する為の直流電源１１が接続されている。

【００５３】

前記ガス導入手段１２にはスパッタガスの酸素（O_2）とフッ素を含むガスであるNF_3ガスがそれらのガスの供給を調整するためのマスフロー１３，１４を介して配管されて

いる。又フッ素を含むガスであるNF_3の供給を調整するマスフロー１４とスイッチ１０を制御するための制御系１５とが接続されている。

【００５４】

本実施形態に於いては真空槽１の内部を排気手段２で十分に排気した後、まずガス導入手段１２のマスフロー１３を介して酸素ガス（O_2）を２００sccm導入する。尚、このときアルゴンガスが含まれていても良い。高周波電源８より高周波電力をマッチングボックス７を介してカソード電極３及びＡｌターゲット４に供給してプラズマ１８を発生させている。このとき高周波の反射波が最小値となる様にマッチング調整を行いながら設定値まで高周波電力を供給する。ターゲット４の表面のクリーニング及び放電の安定を目的としたプリスパッタ工程終了後、シャッター駆動系１７の駆動力でシャッター板１６を開き、基板６上への薄膜形成を開始する。

【００５５】

本実施形態に於いて前述の各要素９，１０，１１，１５はターゲット材料が金属（Ａｌ）でスパッタ放電中、一時的に繰り返しセルフバイアスがアース近傍電位になる手段の一要素を構成している。

【００５６】

以上の様に本実施形態のスパッタ薄膜形成装置では、スパッタ薄膜形成時に於いてフッ素又はフッ素化合物ガスを添加する手段を用いたもので、スパッタ薄膜形成時に添加されたフッ素又はフッ素化合物は、プラズマ放電中で複雑な分解によりフッ素原子，フッ素イオンやフッ素ラジカルが生成される。生成されたフッ素原子，フッ素イオンやフッ素ラジカルは非常に反応性が高く、更に１価のため、スパッタ形成された薄膜の結合欠陥の未結合手（ダングリングボンド）と結合してターミネートしやすい。

【００５７】

更に、スパッタ中の自己バイアスを一時的にアース電位近傍の電圧にすることによりプラズマは継続するが、ターゲット表面へのイオン加速は減少してスパッタリングは抑えられ薄膜はほとんど形成されなくなる。自己バイアスがアース近傍電位になるのと同期して、フッ素又はフッ素化合物の添加ガスが導入されるとプラズマ中で分解されフッ素原子，フッ素イオンやフッ素ラジカル等が基板表面の結合欠陥の未結合手（ダングリングボンド）と結合してターミネートする。

【００５８】

この様に、成膜を主にするプロセスと基板表面の反応を主とするプロセスを繰り返し行うことにより形成された膜中の結合欠陥の密度を減少することが出来る様にしている。

【００５９】

以上の作用により紫外線や真空紫外領域で低吸収で紫外線や真空紫外レーザーの照射耐久のある良好な光学薄膜を得ている。

【００６０】

図２は本実施形態に於いて基板６にアルミナ薄膜を形成する際の各種の動作を示すタイムチャートである。

【００６１】

同図では、放電開始からプリスパッタ及び薄膜形成初期のターゲット４に供給される振幅が高周波電圧スイッチ１０の制御信号，ガス（O_2とNF$_3$ガス）供給系の導入状況をタイムチャートで表している。放電開始前にターゲット４に振幅Ｖｒｆをもつ高周波電圧が供給されるとその電界に沿って質量の軽い電子が追従する。電子は質量の重いガス分子と衝突してプラズマが発生する。ターゲット４の表面では電子とイオンの移動度の差で電子が蓄積され、負のバイアス（Ｖｂ）電圧がかかる。

【００６２】

プリスパッタ工程終了後、シャッター板１６を開き、基板６への薄膜形成が開始される。薄膜形成開始２５sec 後、制御系１５よりスイッチ１０及びNF_3 ガスの供給調整用のマスフロー１４に制御信号が５sec 間供給される。マスフロー１４への制御信号によりスイッチ１０は５sec 間、閉状態となり、フッ素ガスが供給される。又直流電源１１から

はＤＣ電圧が供給される。このＤＣ電圧の出力設定値は自己バイアス電圧とほぼ同等の値で逆極性の値である。よってターゲット４の表面に蓄積された電子はカソード電極３，ローパスフィルター９，スイッチ１０を通って直流電源１１に流れバイアスはアース電位近傍の値となる。このとき、ターゲット４には高周波電圧が印加され続けているのでプラズマは引き続き継続される。

【００６３】

一方、NF_3 ガス供給調整用のマスフロー１４にスイッチ１０の信号に同期して制御信号が供給されると真空槽１の内部に設定流量のNF_3 ガスが５sec 間供給される。供給されたNF_3 ガスはプラズマ１８中で分解され反応性の高い１価のフッ素原子，フッ素ラジカル，フッ素イオン等が生成され、基板６上に成膜されたアルミナ薄膜の結合欠陥の未結合手と反応する。このときプラズマ１８中では窒素原子，窒素ラジカル等が生成されるが酸化反応，フッ化反応に比べて反応性が低いため、基板６上に成膜されたアルミナ薄膜の窒化反応は発生していない。

【００６４】

以上の様に成膜を主としたプロセスと反応を主としたプロセスを繰り返し成膜することにより結合欠陥の少ない良好な薄膜を形成している。

【００６５】

制御系１５からの制御信号の信号サイクルは成膜速度に大いに関係がある。信号サイクルとしては０．１Ｈｚ以下のサイクルが好ましい。本実施形態では５×１５インチのＡｌターゲット４に高周波電力２．５ｋｗ供給したとき、Al_2O_3 薄膜の成膜速度は０．０３ｎｍ／sec でアルミナ分子は０．数ｎｍのため、約１層成膜した後に反応プロセスを行う様に設定した。

【００６６】

この様に本実施形態の薄膜形成では反応性の高いフッ素系ガスを導入するため、真空槽１及び真空槽１の内部の各部品は耐フッ素性があり、しかも膜中にコンタミ（不純物）として混入しても問題の少ないアルミ（Ａｌ）材を用いるのが好ましい。

【００６７】

又、ガス導入手段１２のNF_3 ガス供給調整用のマスフロー１４は、真空槽１に出来るだけ近くに配置しガス導入の遅延時間を最小にするのが良い。更にガス導入の遅延時間を考慮した信号を制御系１５よりマスフロー１４に供給する方法が好ましい。

【００６８】

又、本実施形態ではフッ素化合物ガスとしてNF_3 ガスを用いたが、NF_3 ガスのかわりにF_2，SiF_4，CF_4，C_2F_2，C_4F_8 等を用いても良い。これらのガス種は下記の条件を満足するものとして選択されたものである。

【００６９】

(1-イ) 結合欠陥の未結合手（ダングリングボンド）とフッ素原子が結合してターミネートするため、フッ素ガス又はフッ素化合物ガスであること。

【００７０】

(1-ロ) フッ素化合物ガスの場合、フッ素と結合している原子が酸化したとき、その材料の持つ吸収端が真空紫外領域であること。

【００７１】

(1-ハ) フッ素化合物ガスの場合、フッ素と結合している原子が酸化反応やフッ化反応より反応性が低いこと。

【００７２】

上記のスパッタ薄膜形成プロセスに於いて、フッ素又はフッ素化合物ガスの添加量はそれ以外の全てのガスに対して０．２％乃至２０％、より好ましくは０．５％乃至２０％であり、スパッタガスの０．５％以上２０％以下がより好ましい。０．５％以上であるとスパッタ形成された薄膜の結合欠陥である未結合手（ダングリングボンド）と結合してターミネートする効果が有り、特に波長が３００ｎｍ以下の紫外線領域から１９３ｎｍの真空紫外領域まで光吸収のない膜が得られる。

【００７３】
一方、フッ素又はフッ素化合物ガスの添加量がスパッタガスの２０％以上となるとアルミナ薄膜を形成するプロセスでは、下記のような不具合が生じてくる。
【００７４】
(2-イ) フッ化アルミ（AlF_3）の成膜速度が非常に早く、パルス的な反応ガス導入時の添加量が多いと残留フッ素の影響でスパッタ形成されたアルミナ薄膜中に大量のフッ化アルミ（AlF_3）が形成されてしまう。フッ化アルミ（AlF_3）はその材料特有の性質上、大気中の水分の影響で溶け出す潮解性を有し、このため、環境耐久上に問題を有する。
【００７５】
(2-ロ) 又波長が３００ｎｍ以下の紫外線領域から波長１９３ｎｍの真空紫外領域の反射防止膜等の光学特性を得るためには、高屈折率材料と低屈折率材料が必要であるが、上記波長領域では使用可能な高屈折率の光学材料は現在のところない。そのため、波長が１９３ｎｍに於いて屈折率がｎ＝１．８５の中間屈折率材料であるアルミナ（Al_2O_3）を用い、光学特性を出している。例えば低反射率高帯域の反射防止膜を得るためには中間屈折率と低屈折率の屈折率差が大きい程良好な光学特性を得ることが出来る。フッ化アルミ（AlF_3）は、波長が１９３ｎｍに於いて屈折率がｎ＝１．４５の低屈折率材料であるためにスパッタ薄膜形成された膜中のフッ素混入量が２０重量％を越えるアルミナ膜では屈折率がｎ＝１．７７以下の値になりSiO_2，MgF_2，CaF_2等の低屈折率材料との屈折率差が小さくなり、良好な光学特性を得ることが困難となる。
【００７６】
本実施形態では以上説明したスパッタ薄膜形成方法やスパッタ薄膜形成装置を利用して得られたアルミナ薄膜を施したレンズやミラー等の光学部品を半導体デバイス製造用の投影光学系に用いている。これによって半導体デバイスを効率的に製造している。
【００７７】
本実施形態によれば、基板に薄膜を形成する際の成膜装置としての各要素及び成膜方法の工程を適切に設定することによって、特にアルミナ（Al_2O_3）薄膜を基板上に適切に成膜することによって紫外領域及び真空紫外領域に於いて光吸収が少なく、かつ所定の分光特性が容易に得られる紫外領域及び真空紫外領域を対象とした光学系に好適なスパッタ薄膜が得られる。
【００７８】
従来の一般的なスパッタやリアクティブスパッタによって薄膜形成されたアルミナ薄膜は、結合欠陥の未結合手（ダングリングボンド）を有するアルミナ薄膜であり、紫外線や真空紫外領域での光学特性はこの結合欠陥の未結合手（ダングリングボンド）が紫外線や真空紫外領域の光を吸収し吸収のある膜となっていた。
【００７９】
これに対して本実施形態によれば、この様な結合欠陥の未結合手（ダングリングボンド）が形成されるアルミナ薄膜形成プロセスにフッ素又はフッ素化合物ガスをターゲットの自己バイアス制御と同期しながら添加して、成膜を主にするプロセスと基板表面の反応を主とするプロセスを繰り返し行い、これによって形成された膜中の結合欠陥の密度を減少させて紫外線や真空紫外領域での光吸収を減少した膜を得ている。
【００８０】
本実施形態によって得られる低吸収のアルミナ薄膜は、ＫｒＦやＡｒＦエキシマレーザーの様な紫外線や真空紫外領域のレーザーを照射してもレーザー照射耐力があり、更に波長が３００ｎｍ以下の紫外線から真空紫外領域で使用可能な光学材料に於いて高い屈折率を有し、前記領域での使用可能なSiO_2，MgF_2，CaF_2等の低屈折率材料と組み合わせれば低反射率高帯域の反射防止膜等を有する光学素子を容易に得ることが出来る。
【００８１】
図３は本発明に用いられる別の実施例による成膜装置を示すもので、これはフッ素の量をモニタしながら成膜ができる装置である。この装置は排気口に接続された排気手段２であ

る真空ポンプによって排気される成膜室１と、その内部に配設された保持手段である基板ホルダ５と、該基板ホルダ５に対向する成膜粒子発生手段である回転ターゲットユニット５３と、これに電流を供給する電源８，１１と成膜室１に反応ガスをマスフローコントローラ１３，１４，１９を介してそれぞれ導入する為の反応ガス供給ライン１３ａ，１４ａ，１９ａを備えた反応ガス供給系と、成膜室１内の雰囲気中のフッ素を検出するための検出手段である質量分析器５１と、これに接続された制御手段であるＣＰＵ１５を有し、該ＣＰＵ１５は、質量分析器５１の出力に基づいて、成膜室１内を加熱するヒーター５０、各反応ガス供給ライン１３ａ，１４ａ，１９ａのマスフローコントローラ１３ａ，１４ａ，１９ａ、電源８，１１等を制御する。

【００８２】

基板ホルダ５は、その上に載置された基体である基板６を加熱するためのヒーター５ａを有し、図示しない回転駆動装置によって軸O_1のまわりに回転される。回転ターゲットユニット５３は、基板ホルダ５の軸O_1に直行する軸O_2のまわりに回転自在なターゲットホルダと、これに保持された一対のターゲット４を有し、両ターゲット４はその対向面にそれぞれマグネット４ａを備えている。

【００８３】

例えば、２種類の成膜材料によって交互多層膜等を製作するときは、ターゲットホルダを回転させて各ターゲット４を交互に使用し、成膜室１を外部の雰囲気に開放することなく連続的に各層の成膜を行なうことができる。

【００８４】

質量分析器５１によって成膜室１内のフッ素発生量をフッ素イオン電流値として検出し、これをＣＰＵ１５に導入して反応ガス供給系を制御する。

【００８５】

成膜室１内のフッ素の量は、予め実験によって求めてＣＰＵ１５に記憶させておく。ＣＰＵ１５は、質量分析器５１の検出値をＣＰＵ１５に記憶されたデータと比較して反応ガス供給系を制御する。

【００８６】

図３に示した本実施例によれば、成膜室内のフッ素量を所定量にすることで、設計値通りの屈折率を有する薄膜を安定して成膜できる。その結果、光学薄膜の品質の改善と生産性の向上に大きく貢献できる。

【００８７】

従来、紫外域の波長で使用される薄膜は、特開平７－７０７４９号公報に開示されているように、成膜中のスパッタガスや反応ガス以外にH_2Oを導入しており、これによってＫｒＦエキシマレーザの波長である２４８ｎｍ近辺の光に対して光学的吸収の発生はなかった。

【００８８】

しかしながら、ＡｒＦエキシマレーザ用の光学系に用いる光学部品用に上記方法と同じ成膜法で薄膜を形成したものは、１９３ｎｍ波長の光の吸収がみられた。

【００８９】

光学系に用いられる透明酸化物薄膜は、一般的に波長が短くなると光の透過する割合が減少、つまり光学的な透過率が減少し、薄膜内部で光学的吸収が発生する。よってＫｒＦエキシマレーザより更に波長の短いＡｒＦレーザの波長（１９３ｎｍ）近辺の光等に対しては、上記従来例技術をもってしても光学的吸収の解消を充分に実現できなかったものと考えられる。

【００９０】

この光学的吸収が存在すると、薄膜をコーティングする本来の目的である透過率の上昇を妨げることになり、また薄膜内部で光が熱に変換され、基板であるガラス等の光学素子の温度上昇を招き素子の機能を悪化させる要因となりうるため極力解消する事が望まれる。

【００９１】

一方この光学的吸収を引き起こす要因として、ミクロ的視点から考察すると、結合欠陥が

存在することが第一要因として挙げられる。
【００９２】
この結合欠陥とは薄膜中に未結合手（ダングリングボンド）を有した原子が存在することであり、これが光学的吸収を引き起こす。そこでこの未結合手を解消するには、その部位にフッ素や水酸基（ＯＨ）を配し、未結合手をこれらと結合させることが有効である。
【００９３】
以下に述べる本実施形態の主たる目的は、未結合手を解消し、短波長でも光学的吸収のない薄膜とその作成方法を提供することにある。
【００９４】
以下の実施形態の方法は、成膜する際にCF_4 ガスとNF_3 ガスのうち少なくとも１種と、H_2 Ｏとを少なくとも同時に該容器内に導入して薄膜を堆積させる方法である。この方法によりCF_4 ガスやNF_3 ガスは、プラズマ中で分解され、Ｆを生成し、またH_2 Ｏは水酸基を生成し、これらが薄膜中の未結合手と結合して光学的吸収を解消する。
【００９５】
特にアルミナ膜を作成する過程においては、薄膜中のフッ素の含有量を２．０重量％以上、より好ましくは２．０～２０重量％になるように、成膜の際の流量を設定すると、更なる吸収の低減が可能となる。
【００９６】
またアルミナ膜を作成する過程において、薄膜中の水酸基の含有量を０．５重量％以上になるように、成膜の際の流量を設定すると、更なる吸収の低減が可能となる。
【００９７】
更に、アルミナ膜を作成する過程において、薄膜中のフッ素の含有量を２．０重量％以上、且つ水酸基の含有量を０．５重量％以上になるように、成膜の際の流量を設定すると、光学的吸収がないアルミナ膜が得られる。
【００９８】
図４を参照して以下に述べる実施形態に用いられる光学薄膜の形成装置について説明する。
【００９９】
成膜室１内には、基板６を保持する為の基板ホルダー５と、ターゲット４を保持する為のターゲットホルダー３とが設けられている。
【０１００】
成膜室１は排気口を通じて真空ポンプ２に連続している。ターゲット４には高周波電源８から１３．５６ＭＨｚ等の周波数をもつＲＦ電圧が印加される。
【０１０１】
１０１は、バルブとマスフローコントローラとが設けられたスパッタガス供給手段であり、Ａｒ又はＨｅ又はＡｒとＨｅとの混合ガスが供給される。
【０１０２】
同様に１０２は酸素の供給手段である。又１０３，１０４はフッ素原子を含有するガスの供給手段であり、ここでは１０３を４フッ化炭素の供給手段、１０４を３フッ化窒素の供給手段として用意してある。
【０１０３】
１０５は水の供給手段であり、恒温溝１０６で発生させた水蒸気をマスフローコントローラー及びバルブを介して成膜室１内に供給できる。
【０１０４】
以下では、本発明のフッ素及び水酸基を含む薄膜が形成された光学部品が用いられた露光装置について説明する。
【０１０５】
露光装置としては、レンズ光学系を用いた縮小投影露光装置、レンズ式等倍投影露光装置が挙げられる。
【０１０６】

特に、ウエハー全面を露光するために、ウエハーの１小区画（フィールド）を露光してはウエハーを１ステップ移動させて隣の１フィールドを露光する、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。勿論、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。

【０１０７】

図６に本発明の露光装置の構成概略図を示す。同図において２１は照明光源部であり、２２は露光機構部であり、２１，２２は別個独立に構成されている。即ち両者は物理的に分離状態にある。２３は照明光源で、例えばエキシマレーザのような高出力の大型光源である。２４はミラーであり、２５は凹レンズ、２６は凸レンズであり、２５，２６はビームエキスパンダーとしての役割を持っており、レーザのビーム系をおおよそオプティカルインテグレータの大きさに広げるものである。２７はミラーであり、２８はレチクル上を均一に照明する為のオプティカルインテグレータである、照明光源部２１はレーザ２３からオプティカルインテグレータ２８までで構成されている。２９はミラーであり、３０はコンデンサーレンズでオプティカルインテグレータ２８を発した光束をコリメートする。

【０１０８】

３１は回路パターンが描かれているレチクル、３１ａはレチクルを吸着保持するレチクルホルダ、３２はレチクルのパターンを投影する投影光学系、３３は投影レンズ３２においてレチクル３１のパターンが焼付けられるウエハである。３４はＸＹステージでありウエハ３３を吸着保持し、かつステップアンドリピートで焼付けを行う際にＸＹ方向に移動する。３５は露光装置の定盤である。

【０１０９】

露光機構部２２は、照明光学系の一部であるミラー２９から定盤３５までで構成されている。３６はＴＴＬアライメントに用いられるアライメント手段である。通常露光装置は、この他にオートフォーカス機構、ウエハー搬送機構等々によって構成されこれらも露光機構部２２に含まれる。

【０１１０】

図７は、本発明の露光装置に用いられる光学部品の一例であり、図４に示す露光装置の投影光学系に用いられるレンズである。このレンズアセンブリはL_1 ～L_{11}の１１枚のレンズをお互いに接着することなく組み合わせて構成されている。そしてフッ素及び水酸基を含む光学薄膜は図６，図７に示すレンズやミラー或いは不図示ではあるがミラー式露光装置のミラーやレンズの表面に反射防止膜または像反射膜として設けることができる。

【０１１１】

（実施形態１）

まずH_2OとCF_4を同時に導入する効果を、スパッタ法による成膜方法で例を挙げ示す。

【０１１２】

本実施形態の実験装置は図４に示したものを用いたアルミニウムターゲット４を高周波電力が印加可能で且つ裏面にマグネットが設置されたホルダー３上に配置した。被積層物である基板６を真空容器１内に配置した。ガス供給手段を介してＡｒ，O_2，CF_4，NF_3，H_2Oをそれぞれ別々にに容器１内に導入した。尚、H_2Oは恒温漕７で、液体から水蒸気に気化させて導入した。

【０１１３】

本実施形態ではＡｒ，O_2の流量をそれぞれ２０ｓｃｃｍ、８０ｓｃｃｍ導入しながら、H_2O及びCF_4ガスをそれぞれ２．０ｓｃｃｍ、３．５ｓｃｃｍ真空容器内に導入して、アルミナ膜をそれぞれ石英基板上に約１００ｎｍ堆積させた。

【０１１４】

（実施形態２）

実施形態１と同様に図４に示す装置を用いてO_2を１００ｓｃｃｍ導入しながら、H_2O，CF_4ガスを３種類の流量の組み合わせで真空容器内に導入して、アルミナ膜をそれぞれ石英基板上に約１００ｎｍ堆積させ、光学的吸収率を測定した。その結果を表１に示す

。

【０１１５】

尚、光学的吸収率は、分光測定器で透過率、反射率を測定し（１００％－透過率－反射率）で表示した。またそれを計測した波長はＡｒＦレーザの波長である１９３ｎｍとした。

【０１１６】

【表１】

	流量(sccm)		光学的吸収(%)
	H_2O	CF_4	
ｻﾝﾌﾟﾙ1	0	0	8.6
ｻﾝﾌﾟﾙ2	2.0	0	2.4
ｻﾝﾌﾟﾙ3	2.0	3.5	0.0

この結果と実施形態１の結果とを比較して、Ａｒを導入しない本実施形態の方がすべてのサンプルにおいて光学的吸収を小さくでき、且つH_2O、CF_4ガスの両者を導入して成膜したアルミナ膜は最も光学的吸収率が小さいことが判明された。

【０１１７】

（実施形態３）

次に実施形態１と同様に図４に示す装置を用いて、酸素を一定流量である１００ｓｃｃｍを導入しながらH_2OとCF_4の導入量を変化させて作成したアルミナ膜の膜中に含まれる水酸基とフッ素の、膜全重量に対する比率と光学的吸収量との関係を調べた。

【０１１８】

尚、光学的吸収率は、分光測定器で透過率、反射率を測定し、（１００％－透過率－反射率）で表示した、またそれを計測した波長はＡｒＦレーザの波長である１９３ｎｍとした。またアルミナ膜の分析はＥＳＣＡを使用して水酸基とフッ素の存在率を調べた。

【０１１９】

水酸基は０．５重量％以上であると、光学的吸収が急激に低減し、一方フッ素は２．０重量％以上であると光学的吸収が低減する傾向がみられる。更に水酸基が０．５重量％以上で且つフッ素が２．０重量％以上であると０．２％以下という非常に小さい光学的吸収が実現できる。

【０１２０】

以上説明した実施形態１～３によればCF_4ガスとNF_3ガスのうち少なくとも１種と、H_2Oとを少なくとも同時に該容器内に導入することにより、光学的吸収の小さいフッ素と水酸基とを含む酸化物薄膜を作成することが可能となった。

【０１２１】

（実施形態４）

導入するCF_4やNF_3ガスは、それらがスパッタリングで発生するプラズマ中で分解され生じるＦ原子が、薄膜中の欠陥の一種である未結合手（ダングリングボンド）の部位に配されることによって光学的吸収を低減させる効果を有しているが、このＦ原子が薄膜中に過剰に取り込まれることにより薄膜の屈折率を低減させることがある。

【０１２２】

屈折率の変化自体は必ずしも問題ではない。しかしこのように薄膜の屈折率が低減してしまうと、光学的機能を持たせる薄膜においては、任意の光学特性を得る為の設計が難しくなる。

【０１２３】

よってCF_4やNF_3の導入量を少なくすることが望まれる。ところがCF_4やNF_3の

導入量を減らしすぎると逆に光学的吸収の低減が望めなくなる。

【０１２４】

そこで、以下に述べる実施例は、紫外域において光学的吸収がなく且つ屈折率の高いフッ素を含む薄膜を提供することを目的とする。

【０１２５】

以下に述べる実施形態はスパッタリング法で薄膜を作成する際に、酸素、H_2O，CF_4やＮF_3 ガスのうち少なくとも一方、そしてＨｅを真空容器内に導入して薄膜を堆積させる方法である。

【０１２６】

Ｈｅを導入する効果とは、それがプラズマ中で励起され準安定原子となり、これが酸素と反応すると活性化酸素を生じさせ、膜の酸化不足を解消し、光学的吸収を低減させることである。そして一方、Ｈｅを導入することなくCF_4 やＮF_3 ガスを導入した場合のような屈折率の低下はない。

【０１２７】

しかし、酸素、H_2O、Ｈｅの導入だけでは紫外光域において光学的吸収を十分に解消することは望めないので、これらに加えてCF_4 やＮF_3 ガスも導入しなければならない。

【０１２８】

つまり薄膜の光学的吸収を発生させないで、且つ屈折率を極力低下させないためには、まず酸素、H_2O、Ｈｅの３種のガスの導入量を光学的吸収が最も低減できるよう最適化し、そして再度光学的吸収が低減できる様、CF_4 やＮF_3 の導入量を最適化する方法を採ることがより好ましいものである。

【０１２９】

また特に酸化アルミニウム膜を作成する過程において、薄膜中の水酸基の含有量を０．５重量％以上且つ、フッ素が２．０重量％以上含まれるよう成膜の際のガス流量を調整すると、更なる光学的吸収の低減が可能となる。

【０１３０】

本実施形態４においても図４に示す装置を用いた。ターゲットホルダー３にアルミニウムターゲットを配し、Ｈｅ，酸素、CF_4 ，H_2Oを導入してスパッタした。

【０１３１】

本実施形態では酸素の流量を１００ｓｃｃｍ、H_2O、Ｈｅ、ＮF_3 ガスの流量は表３に示すように４種類の組み合わせで真空容器内に導入し、ターゲットに高周波電力を５００W印加して、それぞれAl_2O_3 膜を石英基板上に約１００ｎｍ堆積させ、光学的吸収率と屈折率を測定した。その結果も表２に示す。

【０１３２】

尚、光学的吸収率は、分光測定器で透過率、反射率を測定し（１００％－透過率－反射率）で表示した。またそれを計測した波長はＫｒＦエキシマレーザの波長２４８ｎｍと、ＡｒＦレーザの波長である１９３ｎｍとした。一方屈折率はＡｒＦレーザの波長である１９３ｎｍでの値を算出した。

【０１３３】

【表２】

	流量(sccm)			光学的吸収率(%)		屈折率
	H_2O	He	CF_4	248(nm)	193(nm)	
ｻﾝﾌﾟﾙ4	2.0	0	0	0.3	2.5	1.83
ｻﾝﾌﾟﾙ5	2.0	0	1.5	0.0	0.0	1.76
ｻﾝﾌﾟﾙ6	2.0	250	0	0.0	1.5	1.82
ｻﾝﾌﾟﾙ7	2.0	250	0.7	0.0	0.0	1.81

まずサンプル４とサンプル６を比較するとＨｅを導入したことにより屈折率の低減は少ないまま光学的吸収は低減されるが、解消はされない。一方サンプル５はCF_4を多量に導入する事により光学的吸収率は０％にまで減少するが、屈折率もかなり減少する。そこでサンプル６のH_2O，Ｈｅの導入量を維持しながら光学的吸収が０％になるようにCF_4の流量を調節すると、屈折率がサンプル４と比較しても大きく低減しないサンプル７の膜が得られる。

【０１３４】

この結果よりH_2O，Ｈｅ，CF_4の流量を最適化して導入したサンプル７が２４８ｎｍ及び１９３ｎｍで光学的吸収がなく、かつ屈折率も高い膜が得られた。

【０１３５】

（実施形態５）

次に実施形態１と同じく図４の装置を用いて、所定量のＨｅガスを導入するとともに酸素を一定流量である１００ｓｃｃｍを導入しながら、H_2OとCF_4の導入量を変化させて作成したAl_2O_3膜の膜中に含まれる水酸基とフッ素の膜全重量に対する重量比率と光学的吸収率との関係を図５に示す。

【０１３６】

尚、光学的吸収率は、分光測定器で透過率、反射率を測定し（１００％－透過率－反射率）で表示した。またそれを計測した波長はＡｒＦレーザの波長である１９３ｎｍとした。またAl_2O_3膜の分析はＥＳＣＡを使用して水酸基とフッ素の存在率を調べた。

【０１３７】

この図より水酸基は０．５重量％以上であると、光学的吸収が急激に低減し、一方フッ素は２．０重量％以上であると、光学的吸収が急激に低減し、更に導入量を増大させても６．０重量％以上膜中に含まれることはなかった。そこで水酸基が０．５重量％以上且つフッ素が２．０重量％以上の範囲では０．１％以下という非常に小さな光学的吸収が実現できることが分かる。

【０１３８】

本実施形態によればスパッタリング法で薄膜を作成する際、CF_4ガスとNF_3ガスのようなフッ素含有ガスの少なくとも１種と、H_2OとＨｅを少なくとも同時に導入し、スパッタリングを行なうことにより、光学的吸収が小さく且つ屈折率の高い酸化物薄膜を作成することが可能となった。

【０１３９】

（実施形態６）

本発明者らは紫外域の波長で使用されるAl_2O_3光学薄膜を製作する際には、光学的吸収を低減するため、ＡｌとＯの結合を化学量論的な組成に乗っ取り、Ａｌ：Ｏ＝２：３の割合での結合が最適と考えられていた。

【０１４０】

しかし上記の技術思想で製作されたAl_2O_3膜も、ＡｒＦエキシマレーザ波長である、１９３ｎｍにおいて、吸収は低減されなかった。

【０１４１】
本発明は上記問題点を解決すべく、Al_2O_3 光学薄膜を形成するスパッタ装置に、成膜時に真空容器内に導入するガスを通常のO_2 に加え、Ｈを含むガスやＦ化合物、Ｈｅを含むガスである薄膜作成法を用いた。その薄膜作成法で作成される薄膜は膜中のＯがＡｌと２：３の結合ではなく、Ｏが過剰にＡｌと結合している膜である。また、ＯＨ結合も含まれており、余った結合手をターミネートしていると考えられる。こうすることにより、ＡｒＦエキシマレーザ波長１９３ｎｍにおいて、低吸収な膜となる。この状態が、ＡｒＦエキシマレーザ波長１９３ｎｍにおいて、低吸収となる条件である。
【０１４２】
本実施形態においても図４に示す装置を用いた。まずサンプル８を作成した。ターゲットにはＡｌを用い、電源にはＲＦを用いた。基板には石英を用いた。
【０１４３】
本実施形態の光学薄膜およびその成膜方法を説明する。まず、1×10^{-4} Ｐａ以下まで真空槽内を排気する。その後、ガス導入口からO_2 ガスを１００ｓｃｃｍ程度、Ｈｅガスを１００ｓｃｃｍ程度、さらにH_2 Ｏガスを２ｓｃｃｍ程度導入する。次に、電源からの電力をターゲットに供給し、プラズマを発生させる。このプラズマによりターゲット成分であるＡｌがスパッタされ、酸素と反応し、基板上に酸化アルミニウム膜を形成する。この方法にて成膜された酸化アルミニウム膜についてＥＳＣＡにて分析を行ったところ、膜中におけるＡｌとＯ原子の存在比は１：１．７であることを確認した。また膜中のＯ原子のうちＡｌと結合しているものの比率は９６．４％であり、ＯＨ結合しているものの割合は３．６％であった。
【０１４４】
この方法にて成膜された酸化アルミニウム膜について、ＡｒＦエキシマレーザー波長１９３ｎｍにおける光吸収率は、膜厚１００ｎｍあたり、僅か０．６％であった。
【０１４５】
サンプル９を以下の方法で作成した。ターゲットにはＡｌを用い、電源にはＲＦを用いた。基板には石英を用いた。まず、1×10^{-4}Ｐａ以下まで真空槽内を排気する。その後、ガス導入口からO_2 ガスを１００ｓｃｃｍ程度、Ｈｅガスを２００ｓｃｃｍ程度、さらにH_2 Ｏガスを２ｓｃｃｍ程度導入する。
【０１４６】
次に、電源からの電力をターゲットに供給し、プラズマを発生させる。このプラズマによりターゲット成分であるＡｌがスパッタされ、酸素と反応し、基板上に膜を形成する。この方法にて成膜された膜について、ＥＳＣＡにて分析を行ったところ、膜中におけるＡｌとＯ原子の存在比は、１：１．７１であることを確認、また膜中のＯ原子のうちＡｌと結合しているのは、９６．９％であり、ＯＨ結合している割合が、３．１％であった。
【０１４７】
この方法にて成膜された酸化アルミニウム膜について、ＡｒＦエキシマレーザ波長１９３ｎｍにおける光吸収率は膜厚１００ｎｍあたり、僅か０．３％であった。
【０１４８】
サンプル１０を以下の方法で作成した。ターゲットにはＡｌを用い、電源にはＲＦを用いた。基板には石英を用いた。まず、1×10^{-4}Ｐａ以下まで真空槽内を排気する。その後、ガス導入口からO_2 ガスを１００ｓｃｃｍ程度、CF_4 ガスを３．５ｓｃｃｍ程度、さらにH_2 Ｏガスを２ｓｃｃｍ程度導入する。次に、電源からの電力をターゲットに供給し、プラズマを発生させる。このプラズマによりターゲット成分であるＡｌがスパッタされ、酸素と反応し、基板上に膜を形成する。この方法にて成膜された酸化アルミニウム膜について、ＥＳＣＡにて分析を行ったところ、膜中におけるＡｌとＯとＦ原子の存在比は１：１．５９：０．２１であることを確認、また膜中のＯ原子のうちＡｌと結合しているのは、９７．３％であり、ＯＨ結合している割合が、２．７％であった。また、膜中のＦは、Ａｌとは結合していない。
【０１４９】

この方法にて成膜された酸化アルミニウム膜について、ＡｒＦエキシマレーザー波長１９３ｎｍにおける光吸収率は、膜厚１００ｎｍあたり、僅か０．０１％であった。

【０１５０】

サンプル１１を以下の方法で作成した。ターゲットにはＡｌを用い、電源にはＲＦを用いた。基板には石英を用いた。まず、1×10^{-4}Ｐａ以下まで真空槽内を排気する。その後、ガス導入口からO_2ガスを１８０ｓｃｃｍ程度、Ｈｅガスを２００ｓｃｃｍ程度、さらにH_2Ｏガスを３０ｓｃｃｍ程度導入する。

【０１５１】

次に、電源からの電力をターゲットに供給し、プラズマを発生させる。このプラズマによりターゲット成分であるＡｌがスパッタされ、酸素と反応し、基板上に膜を形成する。この方法にて成膜された酸化アルミニウム膜について、ＥＳＣＡにて分析を行ったところ、膜中におけるＡｌとＯの存在比は１：１．６５であることを確認、また膜中のＯ原子のうちＡｌと結合しているのは、９７％であり、ＯＨ結合している割合が３％であった。

【０１５２】

この方法にて成膜された酸化アルミニウム膜について、ＡｒＦエキシマレーザー波長１９３ｎｍにおける光吸収率は、膜厚１００ｎｍあたり、僅か０．３％であった。

【０１５３】

以上説明した実施形態６の結果を表３に示す。低温でＡｒＦエキシマレーザー波長１９３ｎｍにおける光吸収率が、１％以下のAl_2O_3を主とする光学薄膜ができた。

【０１５４】

【表３】

	O量 (対Al存在比)	Alと結合しているOの割合(%)	OH結合しているOの割合	F量 (対Al存在比)
サンプル 8	1.70	96.4	3.6	0.0
サンプル 9	1.71	96.9	3.1	0.0
サンプル10	1.59	97.3	2.7	0.21
サンプル11	1.65	97.0	3.0	0.0

以上説明したとおり、酸化アルミニウム膜中に含まれるアルミニウム原子の数をＮＡとし、アルミニウム以外の原子の数をＮＥとした場合、ＮＡに対するＮＥの比、ＮＥ／ＮＡが、１．５５より大きく１．８５未満である膜が良好な特性を示す。

【０１５５】

より好ましくは酸素原子の数をＮＯとした場合に、ＮＡに対するＮＯの比、ＮＯ／ＮＡが、１．５５より大きく１．７５未満であることが望ましい。

【０１５６】

更には、アルミニウム原子と結合している酸素原子の割合が９５％以上であり、水素原子と結合している酸素原子の割合が、２．０％以上であることがより好ましい。

【０１５７】

【発明の効果】

本発明によれば以上のように、各要素を設定することによって、紫外領域、特に真空紫外領域において光吸収が少なく良好なる分光特性を有する光学薄膜、例えばフッ素を含有する酸化アルミニウム膜及びその形成方法を達成することができる。

【０１５８】

この他本発明によれば、基板に薄膜を形成する際の成膜装置としての各要素及び成膜方法

の工程を適切に設定することによって、特にアルミナ（Al_2O_3）薄膜を基板上に適切に成膜することによって紫外領域及び真空紫外領域に於いて光吸収が少なく、かつ所定の分光特性が容易に得られる紫外領域及び真空紫外領域を対象とした光学系に好適なスパッタ薄膜形成方法及びそれを用いたスパッタ薄膜形成装置を達成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の薄膜形成装置の要部概略図

【図２】本発明の薄膜形成方法に於いて放電開始から薄膜形成初期に於けるターゲットに供給される高周波電圧ＶｒＦ，自己バイアスＶｂ及び制御信号，ガス供給系の導入状況をタイムチャートで表した図

【図３】本発明に係るフッ素モニターを持つ薄膜形成装置の実施形態の要部概略図

【図４】本発明に係る薄膜形成装置の実施形態の要部概略図

【図５】アルミナ膜中のフッ素量及び水酸基量と光学的吸収率との関係を示す説明図

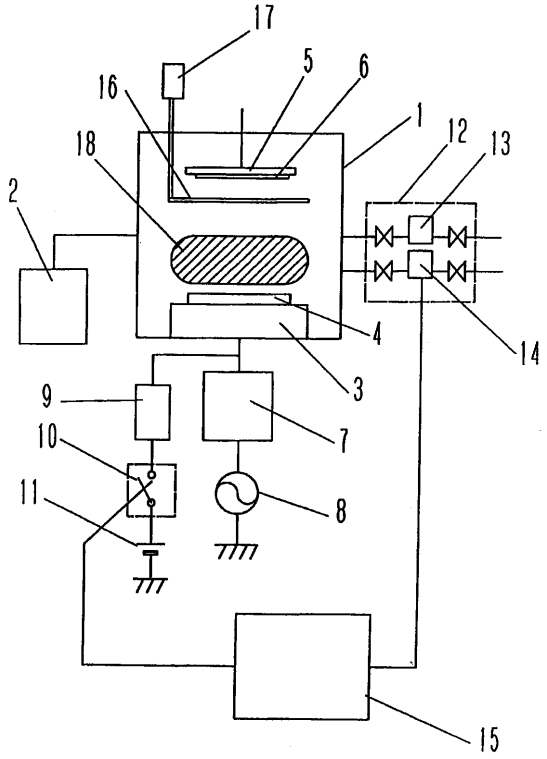
【図６】本発明の露光装置の要部概略図

【図７】図６の露光装置に用いる投影光学系のレンズ断面図

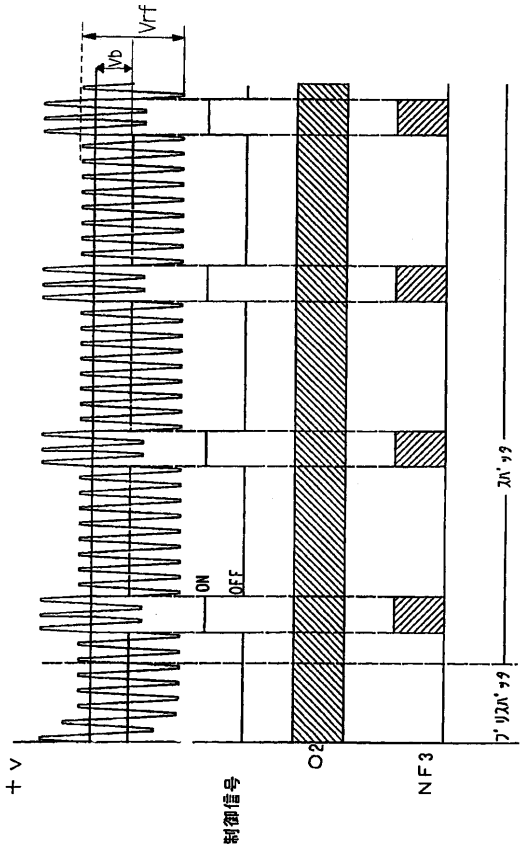
【符号の説明】

１　　真空槽（成膜室）
２　　排気手段
３　　カソード電極
４　　ターゲット
５　　基板ホルダー
６　　基板
７　　マッチングボックス
８　　高周波電源
９　　ローパスフィルター
１０　スイッチ
１１　直流電源
１２　ガス導入手段
１３，１４，１９　マスフロー
１５　制御系
５１　質量分析器
５３　回転ターゲットユニット
２１　照明光源部
２２　露光機構部
２３　エキシマレーザー
３１　レチクル
３２　投影レンズ
３３　ウエハ

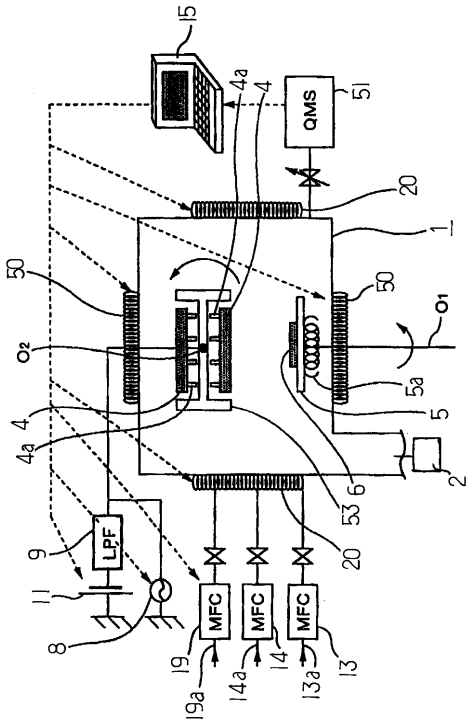
【図１】


17
5
6
16
1
12
13
18
2
4
14
3
9
7
10
11
8
15

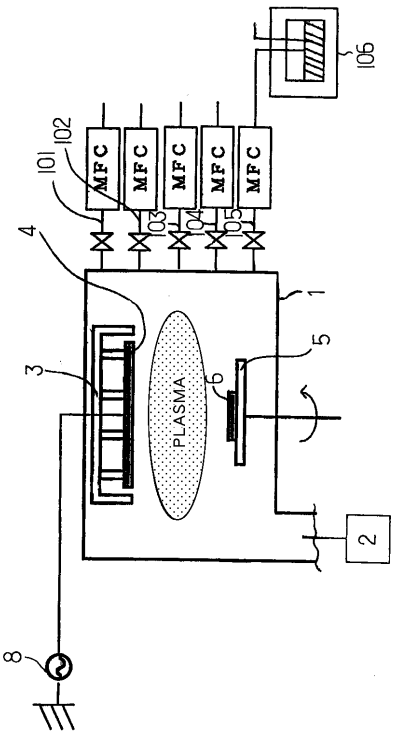
【図２】


Vrf
Vb
ON
OFF
+V
制御信号
O2
NF3

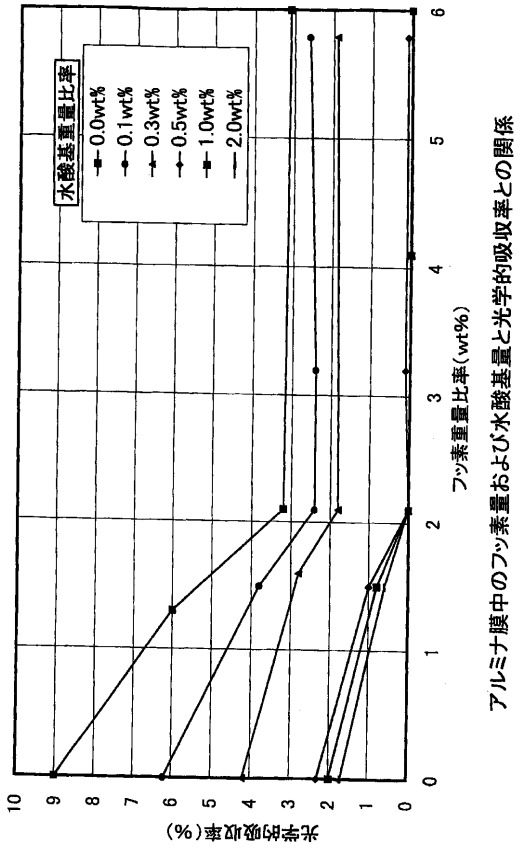
【図３】


15
4a
4
QMS
51
20
1
50
O2
O1
5a
5
4
4a
53
6
2
9
LPF
11
8
MFC
MFC
MFC
19
14
13
19a
14a
13a

【図４】

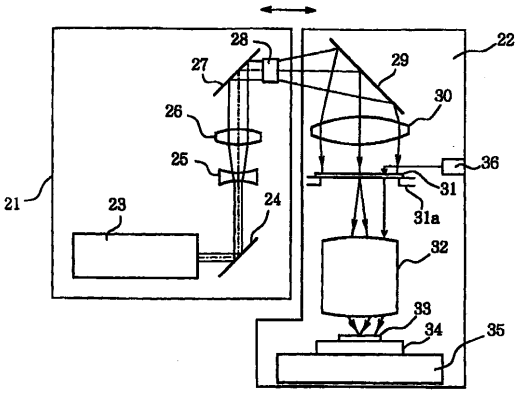

106
MFC
MFC
MFC
MFC
MFC
101
102
103
104
105
4
1
3
PLASMA
6
5
2
8

【図５】

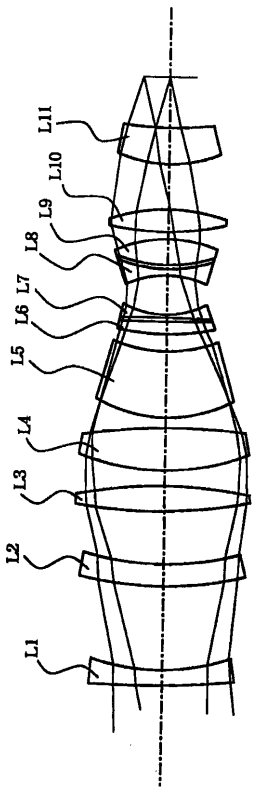


アルミナ膜中のフッ素量および水酸基量と光学的吸収率との関係

【図６】



【図７】



フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 康之
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 金沢 秀宏
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 松島 正明
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 宮澤 尚之

(56)参考文献 特開平０３－２６８２４３（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２０７４４７（ＪＰ，Ａ）
A.BELKIND, et al., Deposition of AlOxFy films using D.C. reactive sputtering, THIN SOLID FILMS, １９９１年, Vol.199, p.279-290

(58)調査した分野(Int.Cl.[7], ＤＢ名)
C23C 14/00-14/58
C23C 16/00-16/56
JICSTファイル(JOIS)