

技術紹介



6. イオンビームスパッタリング法による エキシマレーザ光学系用フッ化物薄膜の開発

Development of fluoride coatings by Ion Beam Sputtering Method for Excimer Lasers

吉田 俊也 Toshiya Yoshida 中央研究所 研究開発部
西本 圭司 Keiji Nishimoto 中央研究所 研究開発部
江藤 和幸 Kazuyuki Etoh 中央研究所 研究開発部 マネージャー

キーワード: イオンビームスパッタリング法、フッ化物薄膜、吸収損失、高反射ミラー、反射防止膜
Keywords: Ion beam sputtering method, fluoride coating, absorption loss, high-reflection mirror, anti-reflection film

要 旨

エキシマレーザ光学系で使用する高反射ミラー、反射防止膜などフッ化物薄膜をイオンビームスパッタリング法により開発しています。

イオンビームスパッタリング法により成膜したフッ化物薄膜には散乱損失が小さいという長所がある一方で吸収損失が大きいという欠点が指摘されています¹⁾が、成膜条件の最適化により吸収損失を大幅に低減することができました。

その結果、F₂エキシマレーザ用高反射ミラーでは波長157nmにおける反射率が93.6%を実現するなど低吸収損失であるフッ化物薄膜を成膜することができました。

SUMMARY

We are currently developing the fluoride coatings, which can be used as high-reflection mirrors and anti-reflection films for excimer lasers, by ion beam sputtering method.

Fluoride coatings deposited by ion beam sputtering method are known to have low scattering loss, but high absorption loss¹⁾.

We reduced significantly their absorption loss by the optimization of the deposition conditions.

As a result, the reflectance of the high reflection mirror for F₂ excimer lasers is improved to 93.6% at the wavelength of 157nm.

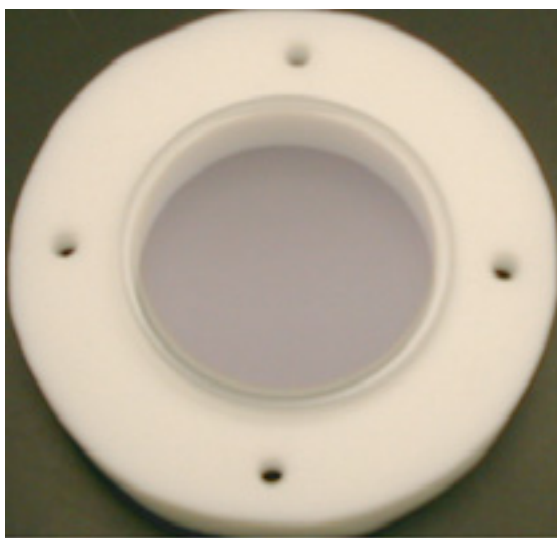


写真1 イオンビームスパッタリング法で
CaF₂基板上に成膜したフッ化物薄膜

1 まえがき

半導体集積回路の線幅の微細化に伴い、半導体製造装置に使用される露光装置の分解能が向上しています。

露光装置の分解能は光源の波長に依存しているため、光源は短波長化されています。露光装置の光源として発振波長 193nm の ArF エキシマレーザを使用した半導体製造装置が市場に出始め、次世代の露光装置の光源として発振波長 157nm の F₂ エキシマレーザが有力視されています。

そのため、波長 193nm、157nm を含む真空紫外波長域で低損失かつ耐エキシマレーザ性、耐環境性に優れた高反射ミラー、反射防止膜の開発が必要とされています。

高反射ミラーは光路変更等に使用されて反射率が 100%に近いことが要求され、反射防止膜はレンズ等の光の透過面に成膜されて透過率を 100%に近づけることが要求されます。

これらの要求を満たすために薄膜の吸収損失と散乱損失の低減が不可欠となります。真空紫外波長域ではたいいていの物質は吸収損失が大きくなるため、薄膜材料と基板には吸収損失の小さいフッ化物を使用しました。

成膜法には表面粗さ及び散乱損失の小さい薄膜を成膜できるイオンビームスパッタリング法を採用しました。

イオンビームスパッタリング法でフッ化物薄膜を成膜した場合、ストイキオメトリのとりづらさに起因して吸収損失が大きくなることが指摘されています¹⁾が成膜条件の最適化により吸収損失を大幅に低減しましたのでその光学特性について説明します。

2 成膜装置

イオンビームスパッタリング成膜装置を図 1 に示します。

成膜装置は RF イオン源、ニュートラライザ、ターゲット、基板ホルダにより構成され、成膜室はクライオポンプで排気しています。

イオンビームとなるプラズマは RF イオン源内に供給された Ar ガスを RF 放電させて生成しています。

グリッド間に電圧を印加してイオンビームを生成し、ニュートラライザから供給された電子で中和してイオンビームの発散を防ぎます。

ターゲットの構成元素はイオンビームにより原子レベルでたたき出され、基板上で緻密な薄膜を形成します。

基板にはフッ化カルシウム(以下 CaF₂ と表記します)を使用し、低屈折率薄膜材料にはフッ化アルミニウム(以下 AlF₃ と表記します)、高屈折率薄膜材料にはフッ化ランタン(以下 LaF₃ と表記します)とフッ化ガドリニウム(以下 GdF₃ と表記します)を選択しました。

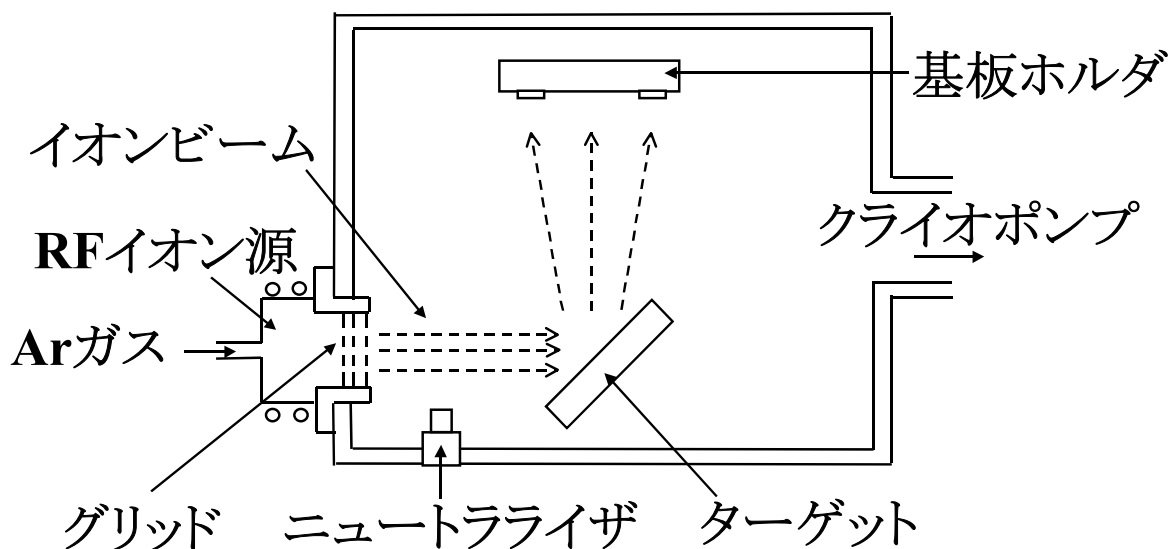


図1 イオンビームスパッタリング成膜装置

3 各薄膜材料単層膜の光学特性

高反射ミラーや反射防止膜など多層膜の吸収損失を低減するには各薄膜材料について単層膜レベルで吸収損失を低減する必要があります。

CaF₂ 基板上に成膜した各薄膜材料単層膜の波長 193nm における光学定数を表 1 に示します。

光学定数はエンベロープ法²⁾により計算しています。

各薄膜材料とも波長 193nm における消衰係数は 10^{-4} のオーダーで AlF₃ の消衰係数が最も小さく、 5.3×10^{-4} でした。

同様に各薄膜材料単層膜の波長 157nm における光学定数を表 2 に示します。

各薄膜材料とも波長 157nm における消衰係数は 10^{-3} のオーダーで LaF₃ の消衰係数が最も小さく、 2.1×10^{-3} でした。

低屈折率材料単層膜と CaF₂ 基板の透過率の波長依存性を図 2(1) に示します。

AlF₃ の透過率は波長 200nm 以下で基板の透過率を下回り、波長 160nm 以下で急速に減少しています。

低屈折率材料の損失をゼロと仮定すると低屈折率材料の透過率は波長に依らず基板の透過率より高くなるので基板を基準とした AlF₃ の透過率の波長変化は損失の波長変化に対応しています。

高屈折率材料単層膜と CaF₂ 基板の透過率の波長依存性を図 2(2) に示します。

LaF₃ と GdF₃ の透過率は波長 160nm 以上で類似の波長変化を示し、波長 180nm 付近の $6/4\lambda$ のピークで基板の透過率を約 1% 下回ります。

高屈折率材料の損失をゼロと仮定すると高屈折率材料の透過率の極大値は基板の透過率と一致するので $6/4\lambda$ のピークにおける約 1% の差は損失に起因してします。

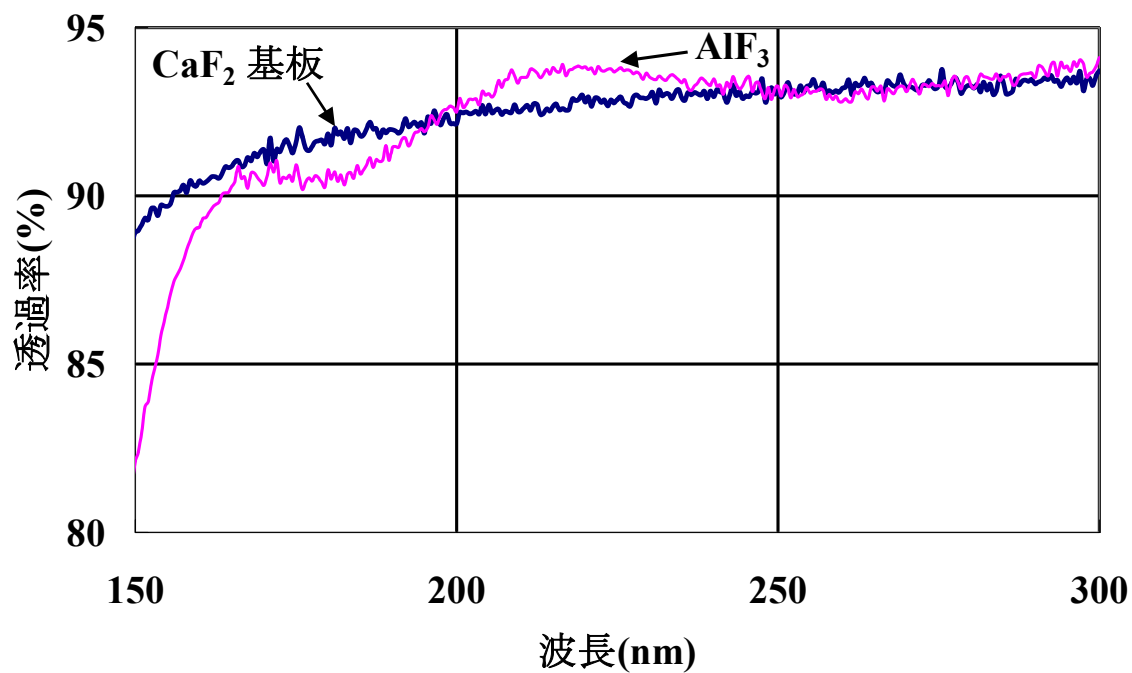
波長 160nm 以下では LaF_3 の透過率は GdF_3 の透過率を上回り、表 2 の単層膜の波長 157nm における消衰係数の差に対応して GdF_3 の損失が増加しています。

表 1 単層膜の波長 193nm における光学定数

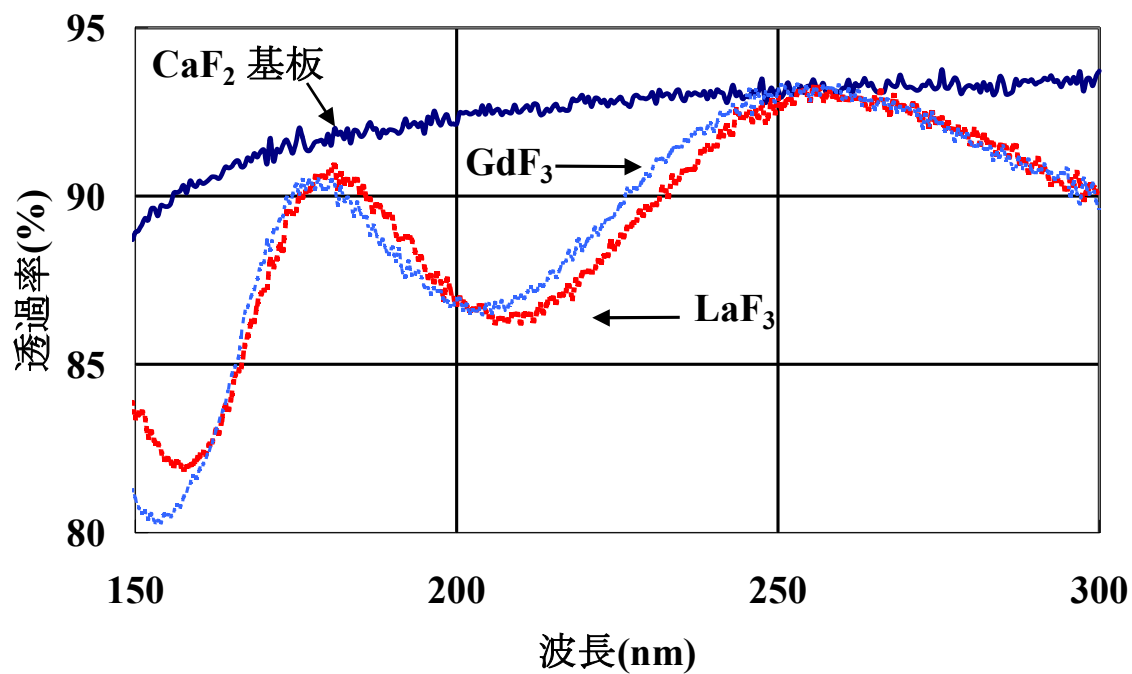
薄膜材料	屈折率 n	消衰係数 k
AlF_3	1.42	5.27×10^{-4}
LaF_3	1.74	7.99×10^{-4}
GdF_3	1.71	5.58×10^{-4}

表 2 単層膜の波長 157nm における光学定数

薄膜材料	屈折率 n	消衰係数 k
AlF_3	1.46	4.6×10^{-3}
LaF_3	1.81	2.1×10^{-3}
GdF_3	1.78	4.5×10^{-3}



(1) 低屈折率材料



(2) 高屈折率材料

図2 単層膜と CaF₂ 基板の透過率の波長依存性

4 F_2 エキシマレーザ用高反射ミラーの光学特性

F_2 エキシマレーザ用高反射ミラーは AlF_3/LaF_3 及び AlF_3/GdF_3 の組み合わせで入射波長 157nm、入射角度 45 度で設計しました。

CaF_2 基板上に成膜した AlF_3/LaF_3 高反射ミラーの反射率の波長依存性を図 3 に示します。層数は AlF_3 が 17 層、 LaF_3 が 18 層の計 35 層で 1 層当りの膜厚は $1/4\lambda$ です。

波長 157nm における反射率は 93.6% でイオンビームスパッタリング法により成膜した高反射ミラーとしては非常に高い値です。

単層膜の光学定数を用いて上記設計条件で計算した高反射ミラーの反射率は 93.6% で測定値と一致しています。

波長 157nm における透過率は 0.7%、損失は 35 層で 5.7% です。

CaF_2 基板上に成膜した AlF_3/GdF_3 高反射ミラーの反射率の波長依存性を図 4 に示します。層数は AlF_3 が 20 層、 GdF_3 が 21 層の計 41 層で 1 層当りの膜厚は $1/4\lambda$ です。

波長 157nm における反射率は 88.6% と高い値ですが上記設計条件で計算した高反射ミラーの反射率 90.0% に対して約 1.4% 下回ります。

波長 157nm における透過率は 0.7%、損失は 41 層で 10.7% です。

高反射ミラーの波長 157nm における光学特性を表 3 に示します。

高反射ミラーの損失は基板の損失をゼロと仮定して透過率と反射率の和を 100 から引いて計算しています。

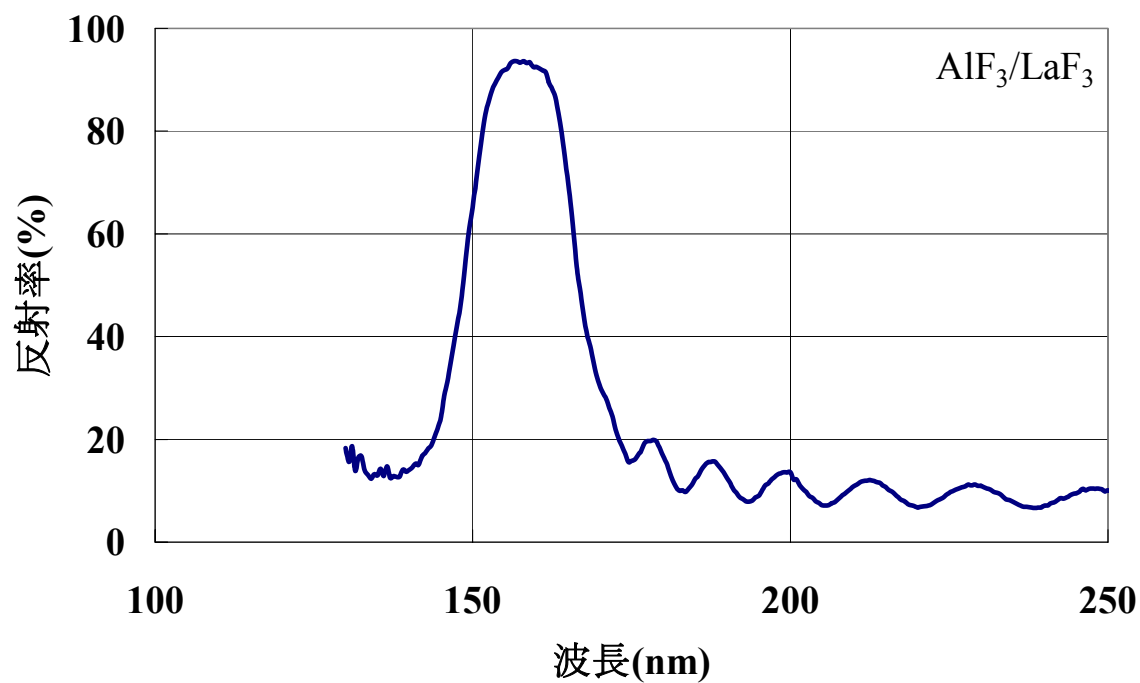


図3 $\text{AlF}_3/\text{LaF}_3$ 高反射ミラーの反射率の波長依存性

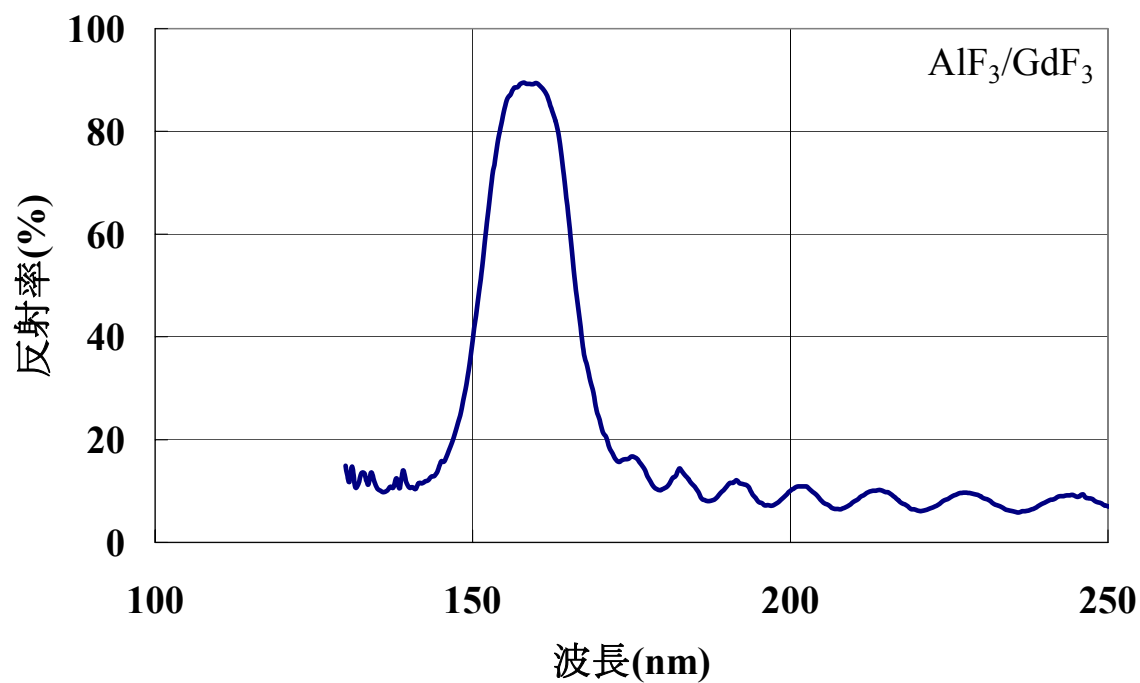


図4 $\text{AlF}_3/\text{GdF}_3$ 高反射ミラーの反射率の波長依存性

表 3 高反射ミラーの波長 157nm における光学特性

材料	層数	反射率(%)	透過率(%)	損失(%)
AlF ₃ /LaF ₃	35	93.6	0.7	5.7
AlF ₃ /GdF ₃	41	88.6	0.7	10.7

5 ArF エキシマレーザ用反射防止膜の光学特性

ArF エキシマレーザ用反射防止膜は AlF₃/GdF₃ の組み合わせで入射波長 193nm、垂直入射で設計しました。

CaF₂ 基板上に両面成膜した AlF₃/GdF₃ 反射防止膜の反射率、透過率の波長依存性を図 5 に示します。

反射率は波長 193nm 付近で最小値で残留反射率は 0.3% です。

透過率は波長 200nm 付近で最大値 98.7% を示し、波長 193nm では吸収に起因して減少し、98.6% となります。

両面成膜した反射防止膜の波長 193nm における光学特性を表 4 に示します。

反射防止膜の損失は透過率、反射率、基板の損失の和を 100 から引いて計算しています。

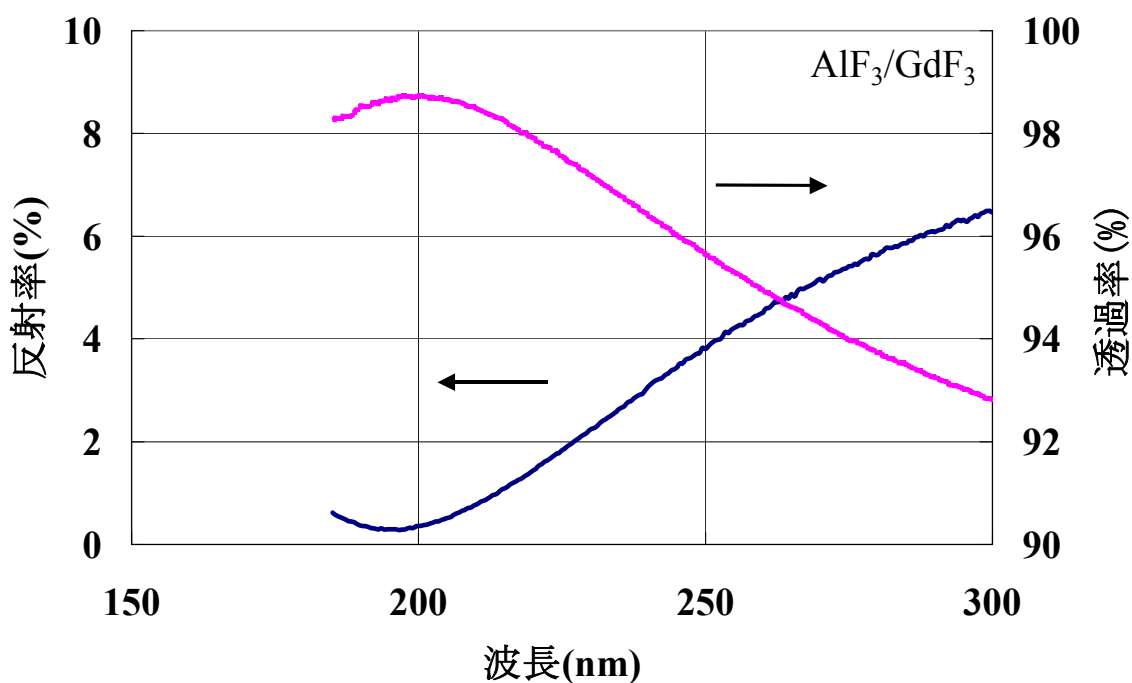
図 5 AlF₃/GdF₃ 反射防止膜の反射率、透過率の波長依存性

表 4 反射防止膜の波長 193nm における光学特性

材料	反射率(%)	透過率(%)	基板の損失(%)	反射防止膜の損失(%)
AlF ₃ /GdF ₃	0.3	98.6	0.5	0.6

6 表面粗さの測定による散乱損失の評価

イオンビームスパッタリング法で成膜した薄膜の散乱損失を表面粗さで評価しました。

波長 193nm、157nm における散乱損失の表面粗さ依存性の計算値を図 6 に示します。

散乱損失は表面粗さの増加とともに指数関数的に増加しています。

表面粗さの測定は CaF₂ 基板上に成膜した各薄膜材料単層膜について原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope; 以下 AFM と略します) で行いました。

表面粗さの RMS 値と図 6 から換算した散乱損失を表 5 に示します。

各薄膜材料とも表面粗さの RMS 値は約 0.8nm 以下で AlF₃ の表面粗さが最も小さく、0.435nm でした。

図 6 から換算した波長 193nm、157nm における散乱損失はそれぞれ約 0.27%、約 0.41% 以下でした。

イオンビームスパッタリング法と蒸着法で成膜した LaF₃ の AFM 像を図 7 に示します。

水平面が薄膜表面に対応し、縦軸が薄膜表面の凹凸を表します。

凹凸の大きさの違いに対応して蒸着法で成膜した薄膜の表面粗さの RMS 値は約 2.1nm で図 6 から換算した波長 193nm、157nm における散乱損失はそれぞれ約 1.8%、約 2.8% でした。

イオンビームスパッタリング法で成膜した薄膜の散乱損失は蒸着法と比較して一桁小さい結果となりました。

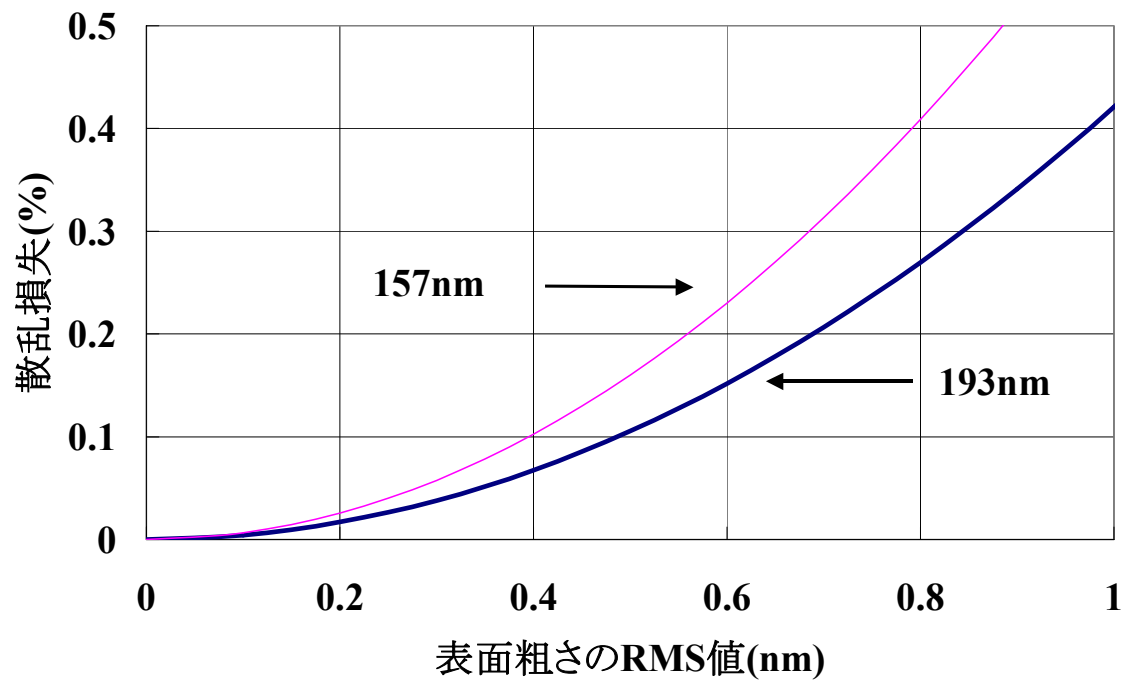
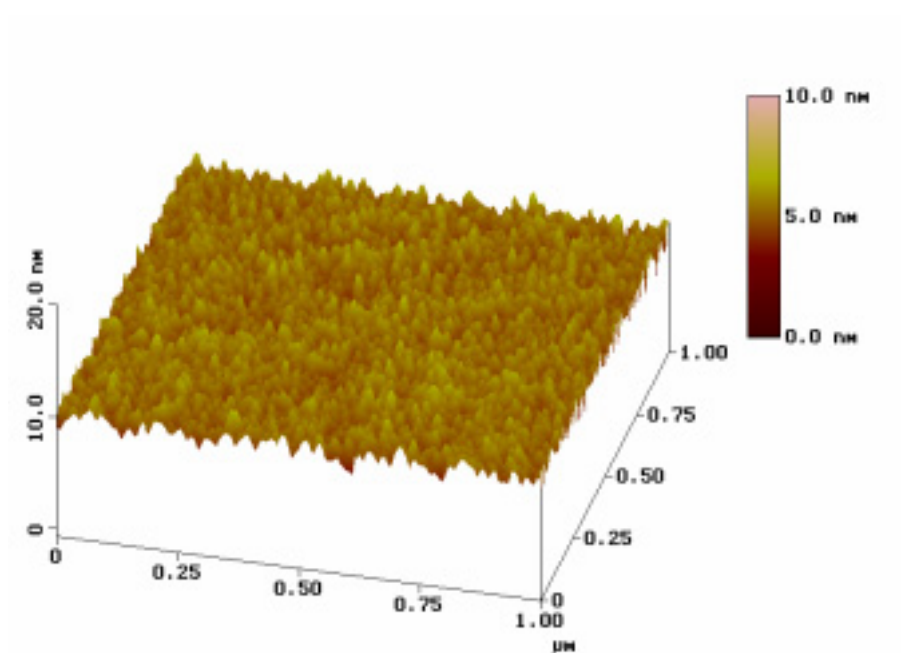


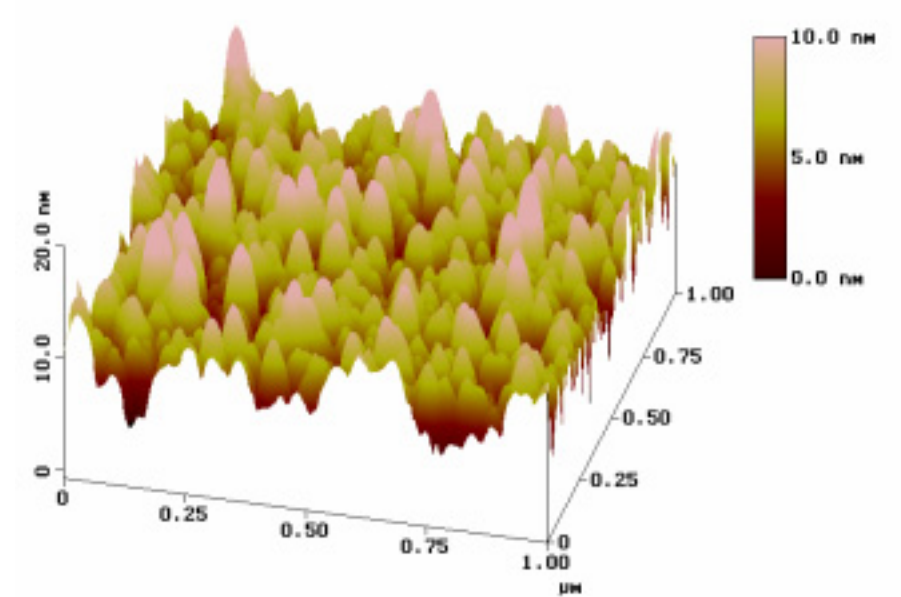
図 6 散乱損失の表面粗さ依存性の計算値

表 5 単層膜の表面粗さと散乱損失の換算値

薄膜材料	単層膜の 表面粗さRMS値(nm)	波長 193nmにおける 散乱損失の換算値(%)	波長 157nmにおける 散乱損失の換算値(%)
AlF ₃	0.435	0.080	0.121
LaF ₃	0.536	0.121	0.184
GdF ₃	0.797	0.268	0.406



(1) イオンビームスパッタリング法で成膜した LaF_3 の AFM 像



(2) 蒸着法で成膜した LaF_3 の AFM 像

図 7 LaF_3 単層膜の AFM 像

7 むすび

イオンビームスパッタリング法の成膜条件の最適化によりフッ化物薄膜単層膜の消衰係数は波長 193nm、157nm でそれぞれ 10^{-4} 、 10^{-3} のオーダーまで低減されました。

その結果、高反射ミラーでは波長 157nm で 93.6%と非常に高い反射率を実現し、反射防止膜では波長 193nm で 98.6%まで透過率を向上することができました。

今後の課題はフッ化物薄膜の吸収損失の更なる低減と耐エキシマレーザ性、耐環境性の評価です。

吸収損失を更に低減するためには成膜装置及び成膜条件の改良と吸収発生過程の解明が不可欠です。

耐エキシマレーザ性に関してはエキシマレーザ照射試験、耐環境性に関しては加湿試験などを行う予定です。

参考文献

- 1) H. Schink et al.: "Reactive Ion-Beam-Sputtering of fluoride coatings for the UV/VUV range," SPIE Vol. 1441 Laser-Induced Damage in Optical Materials, p327 (1990)
- 2) G. K. Carniglia: "Effects of dispersion on the determination of optical constants of thin films," SPIE Vol. 652 Thin Film Technologies II, p. 158 (1986)