

技術紹介

11 イオンビームスパッタリング法による紫外線用フッ化物薄膜の作製

Fluoride multilayers fabricated by Ion Beam Sputtering Method for ultraviolet optical applications

吉田 俊也	Toshiya Yoshida	中央研究所 研究開発部	主任
原田 和明	Kazuaki Harada	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	主任
関根 啓一	Keiichi Sekine	中央研究所 研究開発部	エキスパート
江藤 和幸	Kazuyuki Etoh	中央研究所 研究開発部	シニアマネージャー

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、反射防止膜、低吸収損失、ミラー、表面粗さ、膜応力

Keywords : Ion beam sputtering method, Fluoride thin film, Antireflection coating, Low absorption loss, Mirror, Surface roughness, coating stress

要 旨

半導体デバイスの高性能化に伴い、製造技術として使用されている光リソグラフィーは、その光源の短波長化が進んでおり、現在ではArFレーザ（波長193nm）の光が使われ始めています。本研究では、この光リソグラフィシステムの光学系で使用する反射防止膜やミラーなどの光学薄膜をイオンビームスパッタリング法という成膜手法を用いることで高性能化することを目指した開発を行っています。この波長では、光学薄膜の材料としてフッ化物が使われますが、これまでスパッタリング法でフッ化物薄膜を作製する場合、フッ素欠損に起因した吸収損失の低減が難しいという問題がありました。今回成膜条件の最適化を行うことで、波長193nmにおける反射防止膜の透過率は99.7%まで向上し、イオンビームスパッタリング法により吸収損失の小さいフッ化物薄膜の作製が可能であることを示すことができました。表面粗さは膜厚に依らず、約0.5nm RMSと小さく、スパッタリング法の特長であるなめらかな表面を維持しつつ、低吸収損失を実現することができました。

SUMMARY

The lithography technology is used to manufacture semiconductor devices. As the performance of semiconductor devices advances, the light source of a lithography system shifts to ArF excimer laser with shorter wavelength of 193 nm than before. We are developing optical applications for a lithography system such as antireflection coatings, mirrors, etc., using ion beam sputtering method. Fluoride materials are used for optical multilayers at the wavelength of 193 nm. Whereas, in case of fluoride thin films fabricated by sputtering method, it was difficult to reduce the absorption loss due to their non-stoichiometric compositions. We produced the antireflection coating with the transmittance of 99.7 % at the wavelength of 193 nm by the optimization of the deposition conditions. It shows that fluoride multilayers with low loss are fabricated by ion beam sputtering method. The surface roughness is about 0.5 nm RMS regardless of their thickness. We realize the fluoride multilayers with low loss as well as smooth surface, which is characteristic of thin films fabricated by sputtering method.

1 まえがき

半導体回路の微細製造技術が発展した結果、近年ではシステム LSI と呼ばれる多機能をひとつに集積した LSI がデジタルカメラや携帯電話、家電製品に至るまで使用されています。高付加価値製品であるシステム LSI には今後も高速化、多機能化、大容量化が求められ、それを実現するための製造技術の発展も不可欠となります。システム LSI を含む半導体の製造技術には現在、マスクパターンを半導体ウエハ上に転写する光リソグラフィー技術が使用されています。光リソグラフィーシステムの分解能はその光源波長に依存するため、半導体回路の微細化のためには光源の短波長化が必要となります。現在の主流は KrF エキシマレーザ (光源波長 248 nm) で次世代には ArF エキシマレーザ (光源波長 193 nm)、F₂ エキシマレーザ (光源波長 157 nm)、EUV (波長 13 nm) へと移行していくと考えられています。ArF エキシマレーザから F₂ エキシマレーザまでの深紫外 / 真空紫外波長領域で吸収の小さい材料はフッ化物に限られます。そのため、光リソグラフィーシステムのように深紫外 / 真空紫外波長領域の光学系では基板、薄膜材料としてフッ化物を使用する必要があります。一般にフッ化物薄膜の作製方法として蒸着法が使用されています。蒸着法では光吸収の小さいフッ化物薄膜を作製できる長所がありますが、表面が粗く、薄膜の堆積密度も低いため、散乱損失が大きく、耐湿性が悪いなど問題点がありました。一方、スパッタリング法によるフッ化物薄膜の作製はいくつかのグループで試みられておりますが表面がなめらかで薄膜の堆積密度が高いため、散乱損失が小さいなどの長所がありますが、フッ素欠損による光吸収を低減することが難しいという問題がありました。¹⁾

本研究ではイオンビームスパッタリング法の特長であるなめらかな表面を維持しつつ、光吸収の小さいフッ化物薄膜を開発することを試みました。その結果の中からイオンビームスパッタリング法で作製したフッ化物薄膜の光学特性、表面粗さ、膜応力について紹介します。

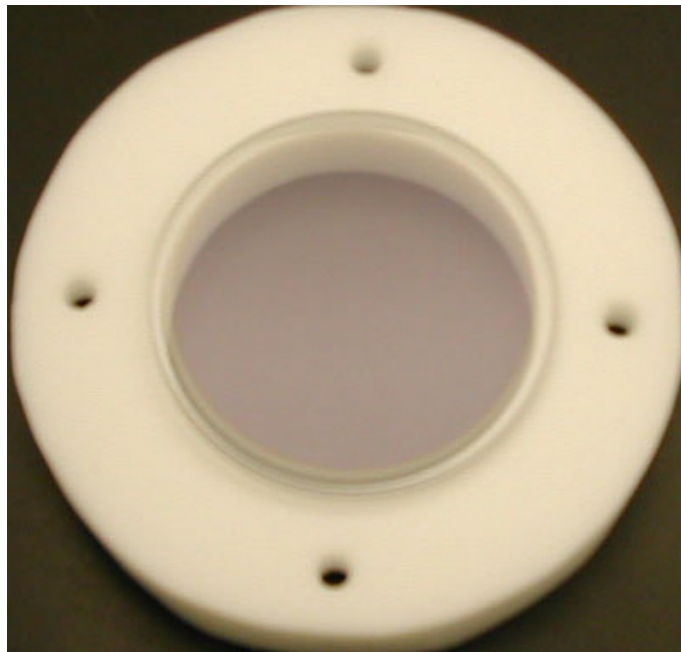


写真1 イオンビームスパッタリング法で CaF₂ 基板上に成膜したフッ化物薄膜

2 実験

2.1 成膜装置

イオンビームスパッタリング成膜装置の概略図を図1に示します。

成膜装置はイオン源、ニュートライザ、ターゲット、基板ホルダで構成され、成膜室をクライオポンプで排気しています。

イオン源では高周波放電によりアルゴンガスをイオン化し、グリッドにかけられた約1KeVの電界でイオンビームを成膜室へ引き出します。

ニュートライザより負電荷をもつ電子を供給し、正電荷をもつイオンビームを中和することで成膜室内におけるイオンビームの発散を防ぎます。

イオンビームとターゲットとの衝突によりスパッタリングされた粒子は十数 eV と高いエネルギーをもつことが知られており、基板上で緻密な薄膜を形成します。

スパッタリング法でフッ化物薄膜を作製する場合、ターゲットからスパッタリングされた粒子の組成がさまざまなため、成長した薄膜のフッ素欠損に起因した吸収損失が問題となります。そこでフッ素欠損を補うために反応性ガスとしてフッ素ガスを成膜室に導入しました。

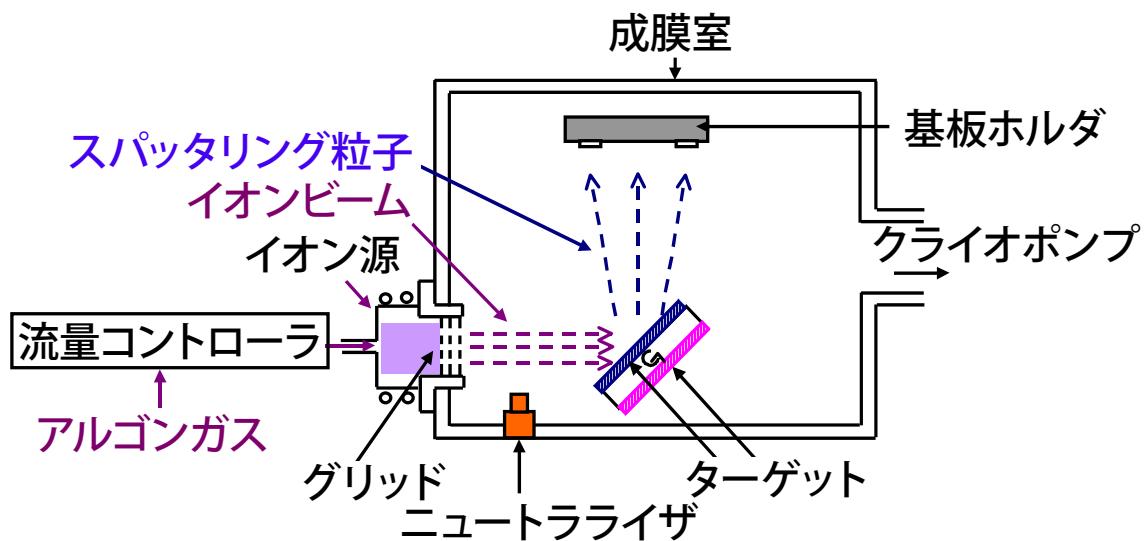


図1 イオンビームスパッタリング成膜装置

2.2 薄膜構造

基板には光学研磨したフッ化カルシウム CaF_2 を使用しました。多層膜を作製するため、成膜材料として屈折率の異なるフッ化マグネシウム MgF_2 (低屈折率薄膜材料) とフッ化ガドリニウム GdF_3 (高屈折率薄膜材料) を使用しました。作製した多層膜の構造を表 1 にまとめ、概略図を図 2 に示します。多層膜は ArF エキシマレーザの発振波長である 193 nm 用として設計しました。

表 1 作製した多層膜の構造 (L= MgF_2 , H= GdF_3)

種類	構造	総層数 / 片面	成膜面
反射防止膜	LHL	3	両面
ハーフミラー	$[\text{HL}]^2\text{H}$	5	片面
ハーフミラー	$[\text{HL}]^5\text{H}$	11	片面

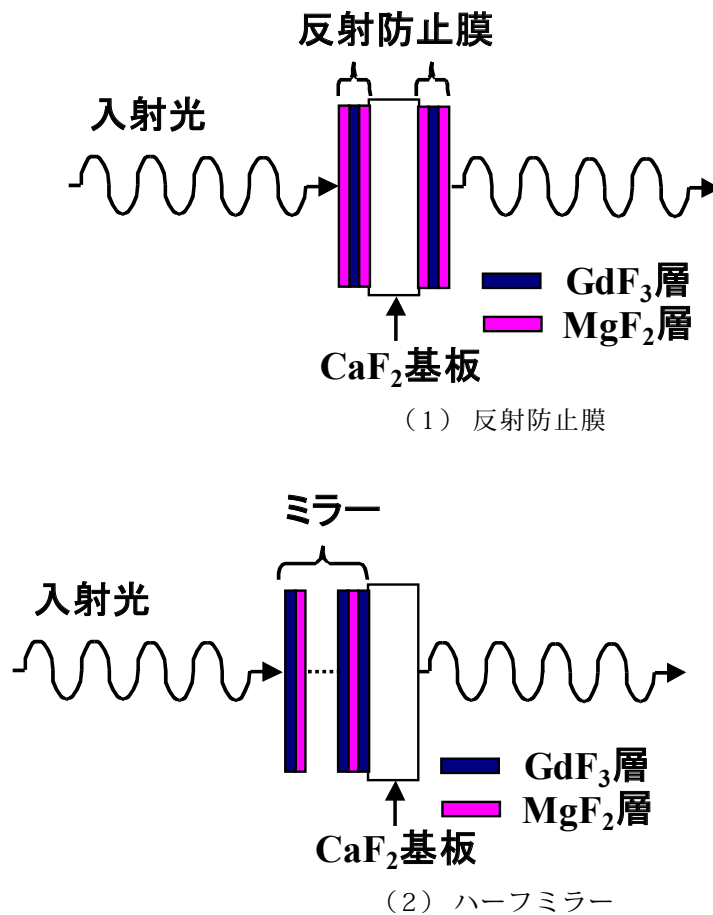


図 2 作製した多層膜の構造

2.3 測定

2.3.1 光学特性

基板および薄膜の透過率は波長 190 ～ 500 nm の範囲を紫外、可視分光光度計で、波長 150-190 nm の範囲を真空紫外分光光度計で測定しました。真空紫外分光光度計では酸素による紫外線の吸収を防ぐため、窒素雰囲気中で測定を行いました。各成膜材料の単層膜の光学定数は透過率の波長依存性を用いてエンベロープ法^{2,3)}で計算しました。薄膜の反射率は波長 150-250 nm の範囲を真空紫外分光光度計で測定しました。反射率の測定は垂直入射と同等と仮定して入射角度 7.5 度で行いました。

2.3.2 表面粗さ

表面粗さは原子間力顕微鏡で測定しました。薄膜の表面粗さは取得した 1 μm 角の範囲の画像から算出した粗さの二乗平均平方根値 (RMS 値) で評価しました。ArF レーザ発振波長である $\lambda = 193\text{nm}$ の光に対する散乱損失 L_{scatter} は

$$L_{\text{scatter}} = 1 - \exp\left(-\left(\frac{4\pi\delta\cos\theta}{\lambda}\right)^2\right) \quad (1)$$

で計算しました⁴⁾。但し、 δ は表面粗さの RMS 値、 θ は光の入射角です。

2.3.3 膜応力

成膜後の円板基板が椀状に湾曲すると仮定してその曲率半径 r から Stoney の式⁵⁾

$$\sigma = \frac{Eb^2}{6(1-\nu)rd} \quad (2)$$

を用いて膜応力 σ を見積りました。但し、 E 、 ν 、 b はそれぞれ基板のヤング率、ポアソン比、厚さで d は薄膜の膜厚です。円板基板の曲率半径 r はフィゾー干渉計により透過波面を測定し、その歪量から計算しました。フィゾー干渉計による透過波面像の例を図 3 に示します。

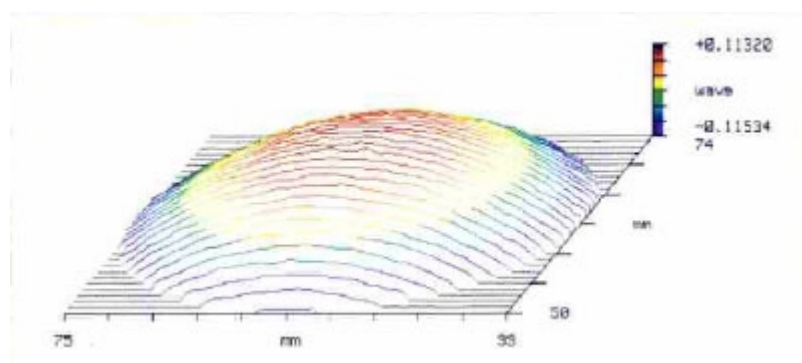


図 3 フィゾー干渉計による透過波面像

3 結果

3.1 単層膜の光学特性

各成膜材料単層膜の透過率の波長依存性を図4に示します。

光学膜厚がそれぞれ $4/4\lambda$, $6/4\lambda$ に相当する波長 320, 220 nm では各成膜材料の透過率は基板透過率とほぼ一致しており、損失が小さいことがわかります。光学膜厚が $8/4\lambda$ に相当する波長 172 nm ではフッ化ガドリニウム GdF_3 の透過率が基板透過率から離れており、フッ化マグネシウム MgF_2 の透過率は基板透過率とほぼ一致しています。このことからこの波長域ではフッ化マグネシウム MgF_2 のほうが低損失であることがわかります。図4に示す透過率の波長依存性からエンベロップ法^{2,3)}を用いて計算した屈折率の波長依存性を図5に示します。ArF レーザ発振波長である波長 193 nm におけるフッ化マグネシウム MgF_2 , フッ化ガドリニウム GdF_3 の屈折率はそれぞれ 1.44、1.71 で消衰係数はともに 10^{-4} のオーダーでした。

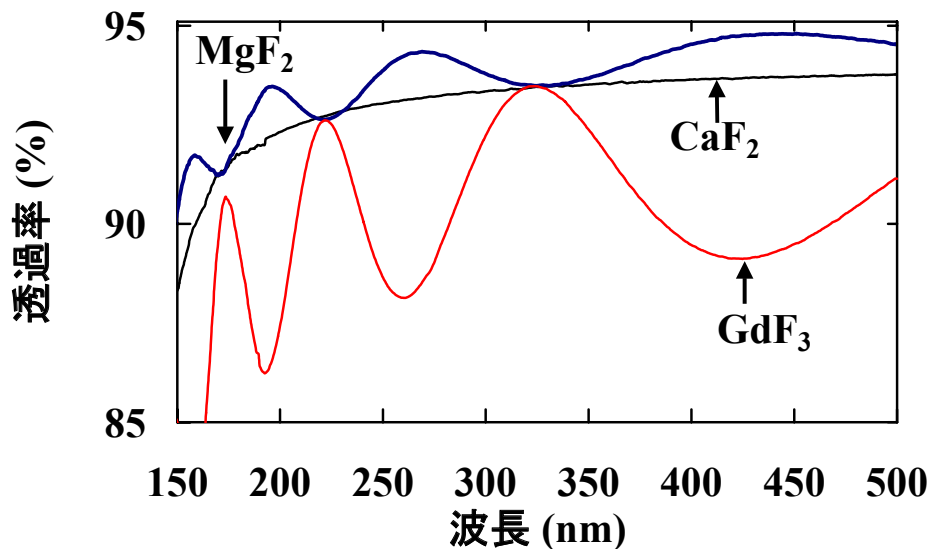


図4 単層膜と CaF_2 基板の透過率の波長依存性

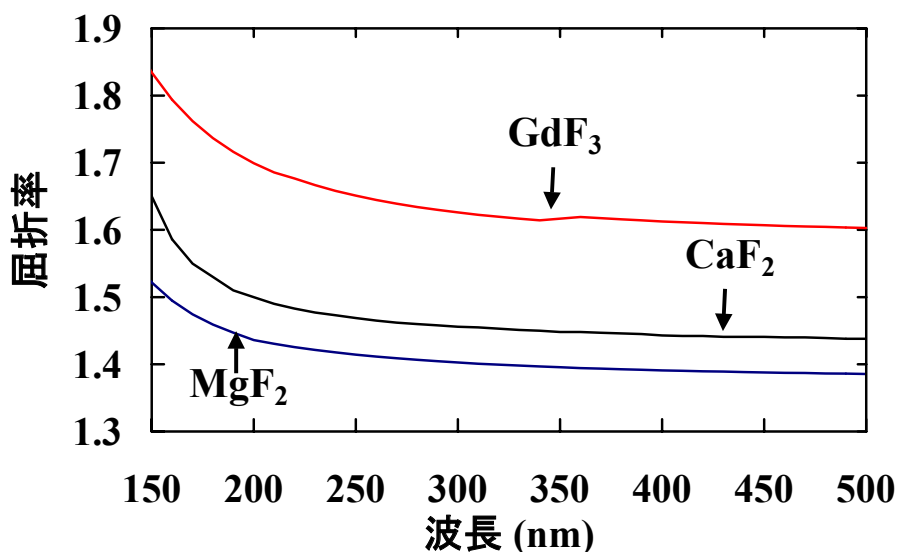


図5 単層膜と CaF_2 基板の屈折率の波長依存性

3.2 多層膜

3.2.1 多層膜の光学特性

(1) 反射防止膜

反射防止膜の透過率と反射率の波長依存性を図 6 に示します。波長 193 nm における反射率がゼロであることから設計通り反射防止されていることがわかります。波長 193 nm における透過率は 99.7 % と高く、低損失な反射防止膜⁶⁾であることがわかります。

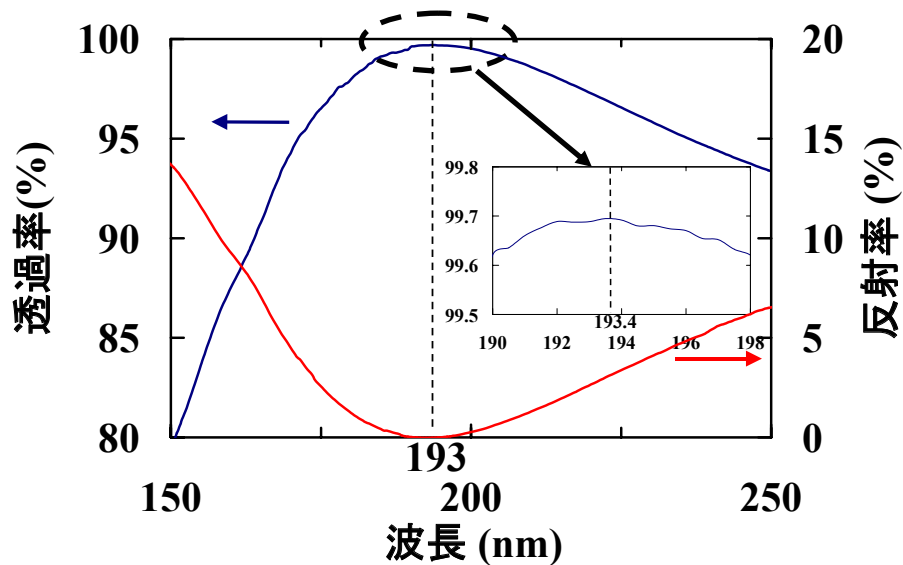


図 6 反射防止膜の透過率と反射率の波長依存性

(2) ハーフミラー

5 層および 11 層ハーフミラーの反射率の波長依存性を図 7 に示します。波長 193 nm における反射率はそれぞれ 33 %、64 % でした。

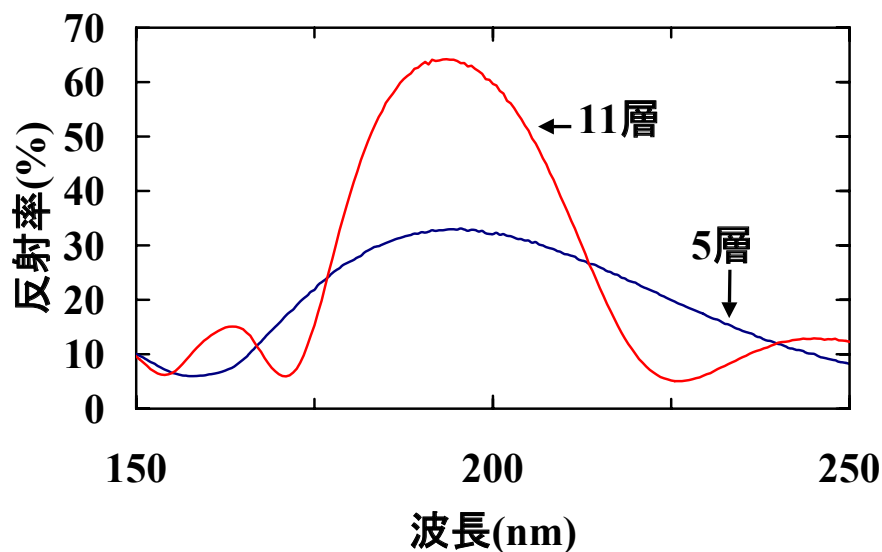
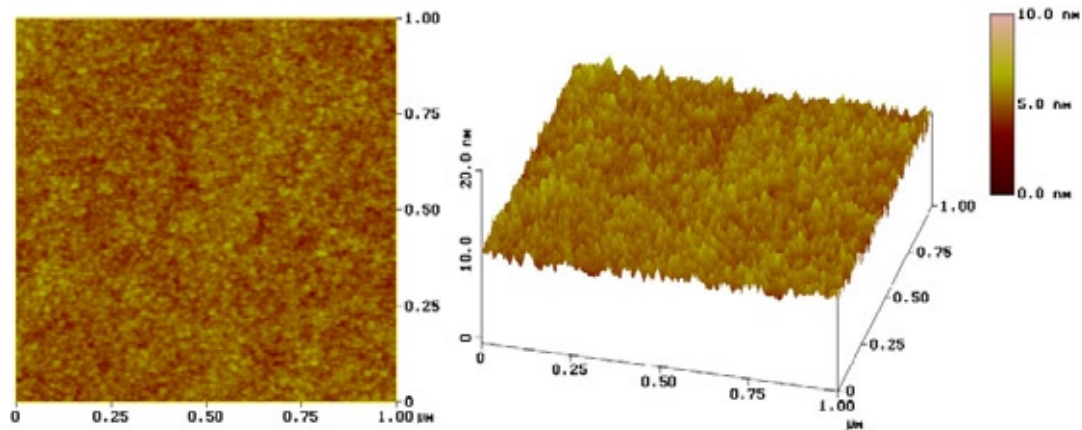


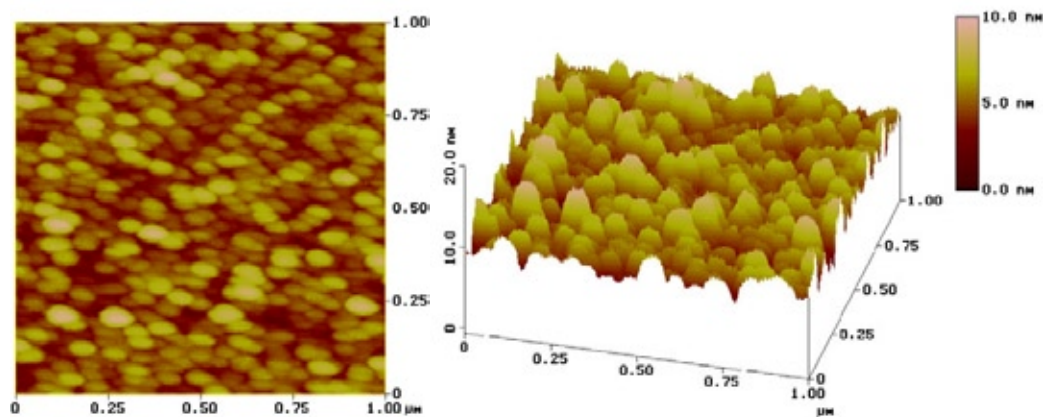
図 7 ハーフミラーの反射率の波長依存性

3.2.2 多層膜の表面粗さ

イオンビームスパッタリング法で作製した反射防止膜と蒸着法で作製した反射防止膜の原子間力顕微鏡像を図8に示します。各像の左図はX-Y平面像で右図は3次元像です。蒸着法で作製した反射防止膜の表面は粗く、その表面粗さは1.23 nm RMSです。一方、イオンビームスパッタリング法で作製した反射防止膜の表面は蒸着法のものと比較してなめらかで粒径も緻密です。その表面粗さは0.52 nm RMSと小さく、スパッタリング法で作製した薄膜の特長が現れています。



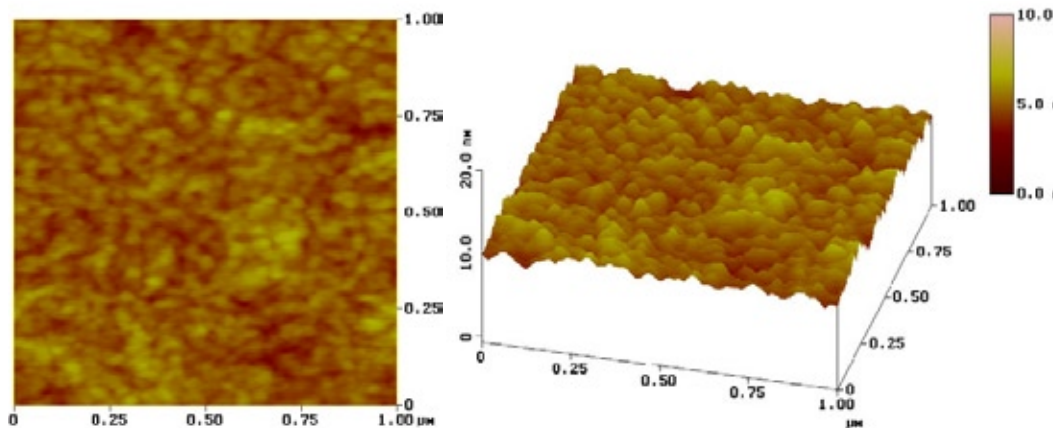
(1) イオンビームスパッタリング法で作製した反射防止膜



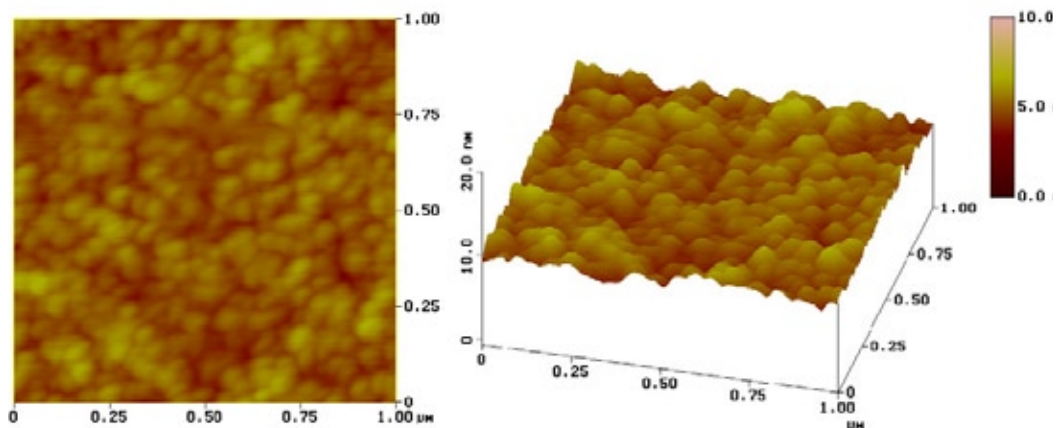
(2) 蒸着法で作製した反射防止膜

図8 反射防止膜の原子間力顕微鏡像

イオンビームスパッタリング法で成膜したハーフミラーの原子間力顕微鏡像を図9に示します。膜厚が5層から11層に増加するに従い、粒径は大きくなりますが表面粗さは約0.5 nm RMS で変わらないことがわかります。イオンビームスパッタリング法で作製した多層膜には3層の反射防止膜と比較しても膜厚の増加に依存した表面粗さの増加は見られないことがわかります。多層膜の表面粗さと(1)式から計算した波長193 nmにおける散乱損失(垂直入射 $\theta = 0^\circ$)を表2に示します。イオンビームスパッタリング法で作製した多層膜の散乱損失は0.1 % と小さく、損失は主に吸収損失に起因していると考えられます。一方、蒸着法で作製した反射防止膜の散乱損失は0.6 % と損失に対する寄与は無視できないと考えられます。



(1) イオンビームスパッタリング法で作製した5層ハーフミラー



(2) イオンビームスパッタリング法で作製した11層ハーフミラー

図9 ハーフミラーの原子間力顕微鏡像

表2 多層膜の表面粗さと波長193nmにおける散乱損失

成膜方法	種類	層数	表面粗さ (nm RMS)	193 nm における 散乱損失 (%)
イオンビーム スパッタリング法	反射防止膜	3	0.52	0.1
	ハーフミラー	5	0.52	0.1
	ハーフミラー	11	0.54	0.1
蒸着法	反射防止膜	3	1.23	0.6

3.2.3 多層膜の応力

イオンビームスパッタリング法で作製した多層膜の膜応力の膜厚依存性を図 10 に示します。多層膜の膜応力は表面粗さと同様に膜厚依存性を示さず、約 $-500 \sim -400\text{MPa}$ です。膜応力の負符号は圧縮応力であることを示します。スパッタリング法による薄膜ではしばしば圧縮応力を示すことが知られており、応力発生メカニズムがスパッタリング粒子の叩き込みに起因している⁷⁾と考えられています。

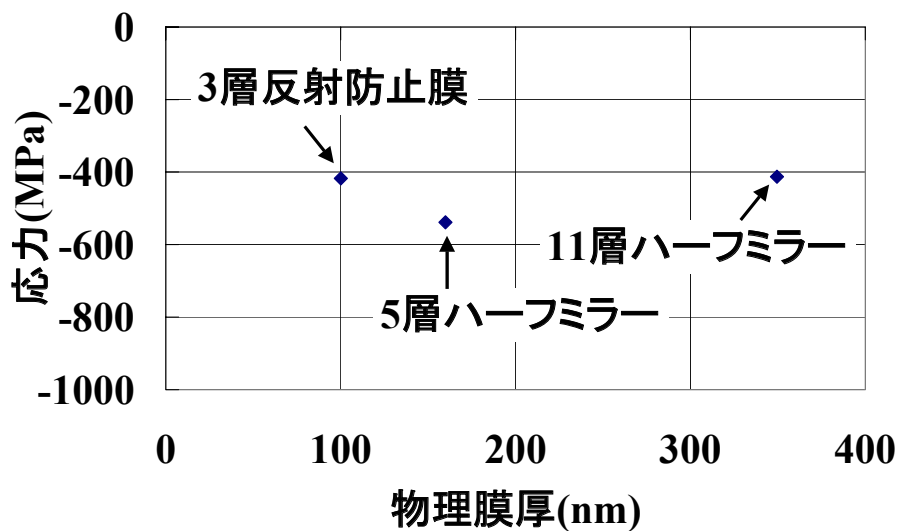


図 10 膜応力の膜厚依存性

4 むすび

フッ化物薄膜では光吸収の低減が難しいと考えられていたイオンビームスパッタリング法を用いて成膜条件の最適化を行った結果、フッ化マグネシウムとフッ化ガドリニウムの消衰係数を波長 193 nm で 10^{-4} のオーダーまで低減することができました。それら材料を使用して反射防止膜を作製した結果、波長 193 nm における透過率は 99.7 % まで向上し、イオンビームスパッタリング法で低吸収損失なフッ化物多層膜の作製が可能であることを示すことができました。5 層、11 層ハーフミラーとの比較により、フッ化物多層膜の表面粗さを調査した結果、膜厚に依らず、約 0.5 nm RMS と粗さは小さく、イオンビームスパッタリング法の特長であるなめらかな表面を維持できていることがわかりました。膜応力にも表面粗さと同様に膜厚依存性が見られず、約 $-500 \sim -400$ MPa の圧縮応力であることがわかりました。今後の課題としてエキシマレーザに対する耐久性を調査する目的でエキシマレーザ照射試験を実施する予定です。

【参考文献】

- 1) T. Yoshida, et al.: "Development of high-reflection mirrors of fluoride multilayers for F₂ excimer laser by ion beam sputtering method," Jpn. J. Appl. Phys. 41, p.5751 (2002).
- 2) J. C. Manifacier, et al.: "A simple method for the determination of the optical constants n, k and the thickness of a weakly absorbing thin film," J. Phys. E 9, p.1002 (1976).
- 3) C. K. Carniglia: "Effects of dispersion on the determination of optical constants of thin films," Proc. SPIE 652, p.158 (1986).
- 4) H. E. Bennett and J. O. Porteus: "Relation between surface roughness and specular reflectance at normal incidence," J. Opt. Soc. Am. 51, 123 (1961)
- 5) G.G.Stoney, Proc. R. Soc. A82, 172 (1909)
- 6) T. Yoshida, et al.: "Fluoride antireflection multilayers with high transmittance for ArF excimer laser by ion beam sputtering method," Jpn. J. Appl. Phys. 43, p.L258 (2004).
- 7) D. Ristau, et al.: "Ultraviolet optical and microstructural properties of MgF₂ and LaF₃ coatings deposited by ion-beam sputtering and boat and electron-beam evaporation," Appl. Opt. 41, p.3196 (2002)