

# “ナノ粒子膜” による高性能光学薄膜の作製

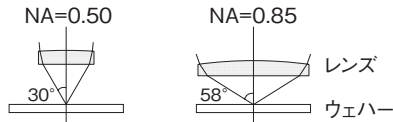


図1 NAの違いによる光線入射角の変化

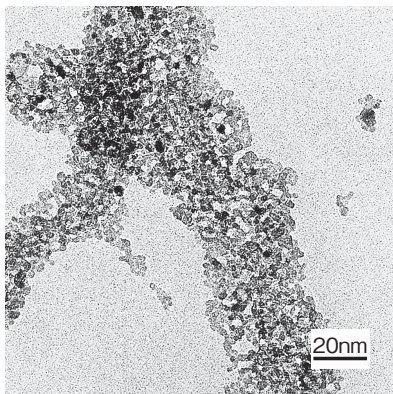


図2 膜を構成する MgF<sub>2</sub> 粒子

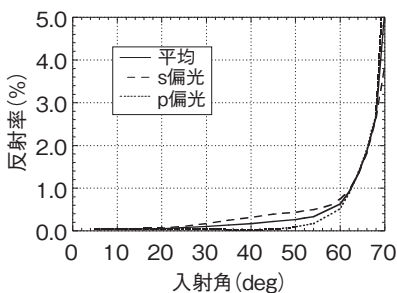


図3 ArF用5層反射防止膜の角度特性(測定波長 193nm, ナノ粒子層の屈折率 1.18)

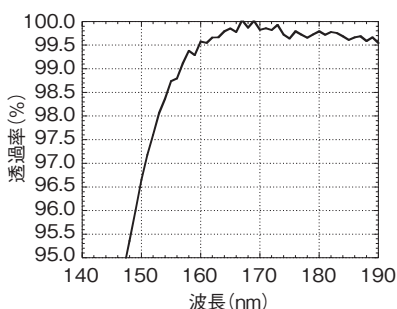


図4 両面単層反射防止膜付サンプルの分光透過率

## 1. はじめに

半導体の回路は、フォトリソグラフィと呼ばれる方法で原版のパターンをシリコンウェハーに投影露光することにより形成され、その集積度は露光装置の光学系の解像度に大きく依存する。露光装置の解像度を向上させるには、主に、①露光波長を短くする、②投影レンズの開口数(以下、NA)を大きくする、という二つの手法が用いられる。

いっぽう、半導体露光装置の投影レンズを含む多くの光学系には、光学系

子表面で発生する光の反射を抑えるために反射防止膜が形成されている。この反射防止膜の性能が不十分であると、ゴーストやフレアと呼ばれる迷光が発生し、結像性能低下の原因となる。ところが、露光装置において高解像度化が進むと、反射防止膜に求められる性能が高くなり、要求仕様を満たすことが極めて困難となることが指摘されていた。とくに問題となるのは斜入射光に対する反射防止性能(角度特性)である。

NAが0.8を超える投影レンズでは、光の最大入射角は53°以上となる(図1)。ところが、入射角が大きくなるほどレンズの反射防止は難しくなり、最先端のArF露光装置(露光波長193nm)では、従来の反射防止膜で53°以上の入射角での反射率を1%以下にすることは不可能であった。いっぽう、シミュレーションによると、このような問題を解決するには、反射防止膜中の低屈折率層、とくに最上層の屈折率を1.30以下に下げればよいことがわかる。ところが、現実にはそのような低屈折率を有する物質は存在せず、シミュレーションのような反射防止性能を実現することは不可能であった。そこで、われわれは成膜プロセス自体を見直し、膜の構造を粗とすることで超低屈折率を実現する手法を考案した。本稿ではその成果を紹介する。

## 2. 問題解決の方策

一般の光学薄膜は真空装置を用いて形成されるが、得られる膜の構造は高密度で、屈折率を下げることは難しい。そこで、われわれは粗な構造を実現するのに適した方法として知られる“ゾルーゲル法”を用い、紫外線の透過率が高く、化学的に安定なフッ化物で粗な膜を形成するプロセスを確立した<sup>(1)</sup>。ゾルーゲル法は液体から膜やバルクを形成する材料合成プロセスで、真空装置を用いないことが一般的な成膜法との大きな違いである。

## 3. 得られた成果

図2は、本手法で形成したフッ化マグネシウム(MgF<sub>2</sub>)粒子の透過型電子顕微鏡写真である。個々の粒子は数nmの大きさであることがわかる。このMgF<sub>2</sub>粒子を含むゾルを基板に塗布することにより粗な構造を実現し、193nmで屈折率1.17までの超低屈折率膜の形成が可能となった。屈折率は塗布液の製造条件を変更することにより、1.40~1.17nmの間で任意に変更可能である。この超低屈折率膜は、膜を構成している粒子の大きさから、“ナノ粒子膜”と呼ばれる。

図3は本手法を用いて作製した193nm用5層反射防止膜の角度特性

である。基板側4層を従来成膜法で形成し、最上層を本手法で形成した。たとえば、NA=0.85の投影レンズにおける最大入射角58°における平均反射率は0.6%と非常に低く、従来の反射防止膜が2%前後であるのに対し優れた角度特性を有することがわかる。

また、蛍石基板の両面に本手法により単層反射防止膜を形成したサンプルの透過率を、140~190nmの波長範囲で測定した結果を図4に示す。ArFレーザーよりさらに波長の短いF<sub>2</sub>レーザーの波長(157nm)においても、99%を超える高い透過率が得られた。この値は超先端電子技術開発機構(ASET)の「F<sub>2</sub>レーザーリソ技術の開発」プロジェクトで示された光学薄膜の損失に対する一次目標値(0.5%)<sup>(2)</sup>から算出される両面コート基板の透過率(99%)を上回っている。本手法により作製した膜は屈折率が低く、光の吸収損失が極めて小さいことがわかる。

また、合成石英ガラス基板の片面に本手法で単層反射防止膜を形成し、600 mJ/cm<sup>2</sup>/pulseの照射エネルギー密度でレーザー照射を行ったところ、5×10<sup>7</sup>ショット照射後も膜の破壊は認められなかった。これは極めて高い照射エネルギー密度であり、本手法で形成した反射防止膜は優れたレーザー耐性を有することがわかる。

以上、紫外光用光学薄膜としての開発成果を紹介したが、現在では、本技術は半導体露光装置だけでなく、「ナノクリスタルコート」としてカメラの交換レンズにも適用されている。可視用反射防止膜に超低屈折率層を導入することにより、従来の反射防止膜よりも広い波長・角度範囲で低い反射率が実現でき、ゴースト、フレア低減に優れた効果が得られる。

## 4. おわりに

ナノ粒子により構成された超低屈折率層を光学薄膜に導入することにより、従来にはない高性能な光学薄膜を作製することが可能となった。今後もその特長を生かし、光学製品の性能向上のためにさらなる適用拡大を図っていく予定である。

(原稿受付 2008年3月31日)

[村田 剛 (株)ニコン]

## ●文 献

- (1) Murata, T., Ishizawa, H., Motoyama, I. and Tanaka, A., Preparation of High Performance Optical Coatings with Fluoride-Nano-Particle Films Made from Autoclaved Sols, *Appl. Opt.*, 45 (2006), 1465-1468.
- (2) 新エネルギー・産業技術総合開発機構 「F<sub>2</sub>レーザーリソ技術の開発」研究成果報告書, (2002) 179.