

文章编号: 0258-7025(2004)12-1469-04

# 高折射率材料吸收特性对 193 nm $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ , $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 多层膜反射特性的影响

袁景梅, 汤兆胜, 易 葵, 邵建达, 范正修

(中国科学院上海光学精密机械研究所光学薄膜技术与研究发展中心, 上海 201800)

**摘要** 由单层  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜求出其折射率和消光系数色散曲线, 据此计算出  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  的 193 nm 多层膜反射膜曲线, 并用电子束热蒸发的方法进行镀制。由分光光度计测量样品的透射率和绝对反射率, 求出了各种膜层的吸收曲线。结果发现  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  反射率实验结果与理论结果吻合得很好, 而  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  的理论曲线偏高。通过模拟  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  的反射率曲线发现  $\text{Y}_2\text{O}_3$  的消光系数远大于由单层膜实验得出的结果。这说明  $\text{Y}_2\text{O}_3$  膜层的吸收特性与薄膜的制备工艺密切相关。

**关键词** 薄膜; 折射率; 消光系数; 吸收系数

中图分类号 O 484.4 文献标识码 A

## Effect of Absorption Character to the Reflectance of 193 nm $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ , $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ Multilayer Thin Films

YUAN Jing-mei, TANG Zhao-sheng, YI Kui, SHAO Jian-da, FAN Zheng-xiu

(Research and Development Center for Optical Thin Film Coatings, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

**Abstract** Refractive index and extinction coefficient curves of  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$  were obtained from their corresponding single-layer thin films.  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  multilayer thin films were deposited by *e*-beam evaporation. Measurement results show that the experimental reflectances of  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  agreed very well with the theoretical results, but the experimental result of  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  was much lower than the calculated theoretical result which told us that the absorptance performance of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  relied deeply on the deposition conditions. Deposition environment of  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  multilayer may create a large amount of non stoichiometrical  $\text{Y}_2\text{O}_3$  which made the absorptance increased abruptly. In addition, absorptances of the fused silica substrate and these multilayer thin films were obtained through calculation.

**Key words** thin films; refractive index; extinction coefficient; absorptance coefficient

## 1 引 言

在 193 nm 波段, 由于材料的吸收(线性吸收、非线性吸收、瞬时色心吸收)<sup>[1,2]</sup>、散射<sup>[3~5]</sup>以及这个波段对水吸收的敏感, 希望镀制出满足光刻机系统光学性能需要的薄膜元件是相当困难的<sup>[6,7]</sup>。

人们通常会选用相对折射率比值比较大的两种膜料来制备高反膜, 因为折射率比值越大, 高反膜反

射带越宽, 要达到一定的反射率所需膜层数越少, 这样薄膜制备中引入的误差也就会越小, 越容易对工艺进行控制。在 193 nm 处可用的低折射率材料主要有  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  等。 $\text{SiO}_2$  以其优良的透光特性和机械特性, 成为人们优先考虑的低折射率材料。而在此处可以与  $\text{SiO}_2$  进行匹配的多数高折射率材料已经进入吸收带,  $\text{LaF}_3$  之类吸收截止波长较短的材料折射率又不够高, 并且机械性能

收稿日期: 2003-06-19; 收到修改稿日期: 2004-05-19

作者简介: 袁景梅(1978—), 女, 回族, 山西晋城人, 硕士, 主要从事高性能紫外光学薄膜元件的研制工作。E-mail: seajing@opfilm.com

相对较差。目前能找到的吸收带比较靠近 193 nm 的高温氧化物高折射率膜材料主要有  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2$ <sup>[6,8,9]</sup>。它们存在不同程度的吸收, 相比而言  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的吸收较低, 但它的折射率也相对最小。

为研究这几种硬膜高折射率材料的特性并验证高折射率材料消光系数对膜层反射性能的影响<sup>[6]</sup>, 用电子束蒸发技术对它们的单层膜及组合的多层反射膜进行了实验研究和理论分析, 测量了这几种不同材料在 193 nm 波段附近的消光系数, 为 193 nm 薄膜的性能改进打下了基础。

## 2 193 nm 反射膜的理论计算

在表 1 所示的沉积参数下, 沉积了  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[10]</sup> 单层膜(材料纯度分别为  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (99.99%),  $\text{HfO}_2$  (99.99%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (99.9%),  $\text{SiO}_2$  (99.99%)), 得出如图 1 所示的材料光学常数色散

曲线。表 1 中,  $P_{\text{base}}$  为本底真空,  $P_{\text{work}}$  为工作气压。

由图 1 可以看出,  $\text{HfO}_2$  在 193 nm 波段吸收已经很大. 并且, 折射率出现反常色散的情况。  $\text{Y}_2\text{O}_3$  性能相对  $\text{HfO}_2$  要好,  $\text{SiO}_2$  的消光系数很小, 基本可以忽略,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  材料的消光系数为  $10^{-4}$  量级。

根据各材料不同的光学常数, 计算出反射率为 90% 左右的  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  多层膜反射率曲线。结果如图 2(a), (b), (c) 所示。其中  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  膜系为  $(HL)^5 H$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  膜系为  $(HL)^7 H$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  膜系为  $(HL)^{11} H$  ( $H$  代表  $\lambda/4$  光学厚度的高折射率材料膜层,  $L$  代表  $\lambda/4$  光学厚度的低折射率材料膜层, 角标数字 5, 7, 11 代表  $(HL)$  重复周期数)。

由设计结果可以看出, 不同折射率和消光系数的高折射率材料与  $\text{SiO}_2$  组合要达到基本同等的反射率需要不同的膜层周期数。高折射率材料的消光系数不同, 理论上能达到的最大反射率不同<sup>[6]</sup>。

表 1 各种材料的沉积参数

Table 1 Deposition parameters for various evaporation materials

Material	Substrate temperature / °C	$P_{\text{base}} / \times 10^{-3}$ Pa	$P_{\text{work}} / \times 10^{-3}$ Pa	Deposition rate / (nm/s)
$\text{Y}_2\text{O}_3$	210	4	5	0.593
$\text{HfO}_2$	200	3	4	0.293
$\text{Al}_2\text{O}_3$	200	8	0.1	0.385

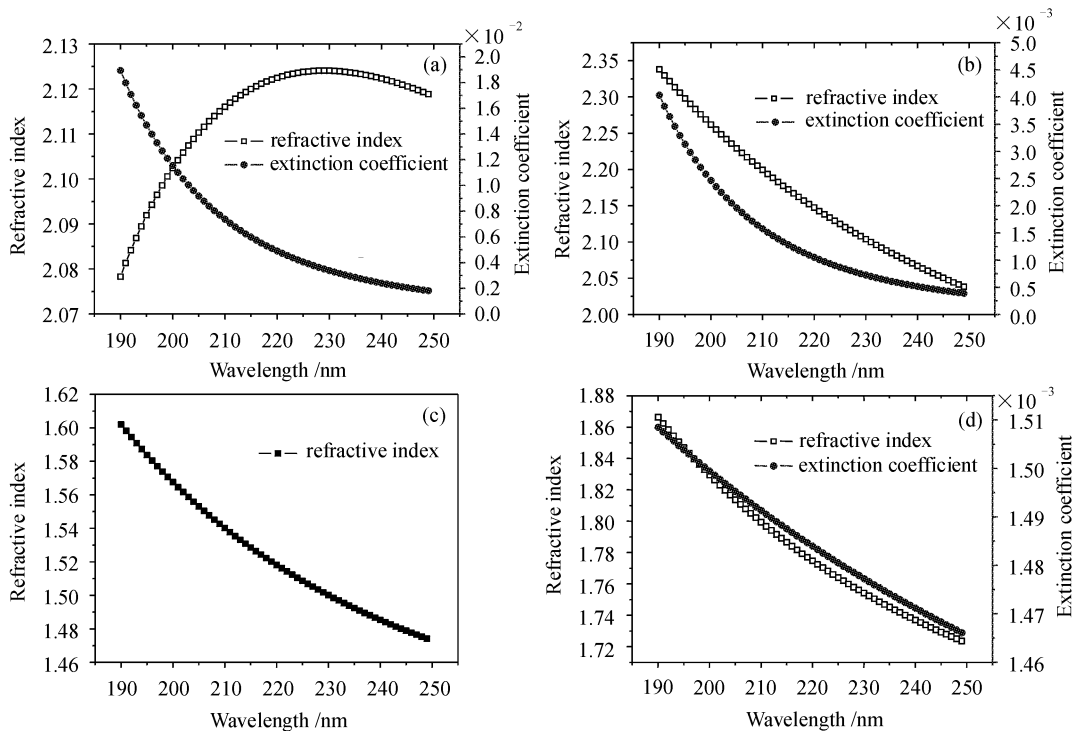


图 1  $\text{HfO}_2$  (a),  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (b),  $\text{SiO}_2$  (c) 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (d) 的折射率和消光系数色散曲线

Fig. 1 Refractive index and extinction coefficient curves of  $\text{HfO}_2$  (a),  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (b),  $\text{SiO}_2$  (c) and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (d)

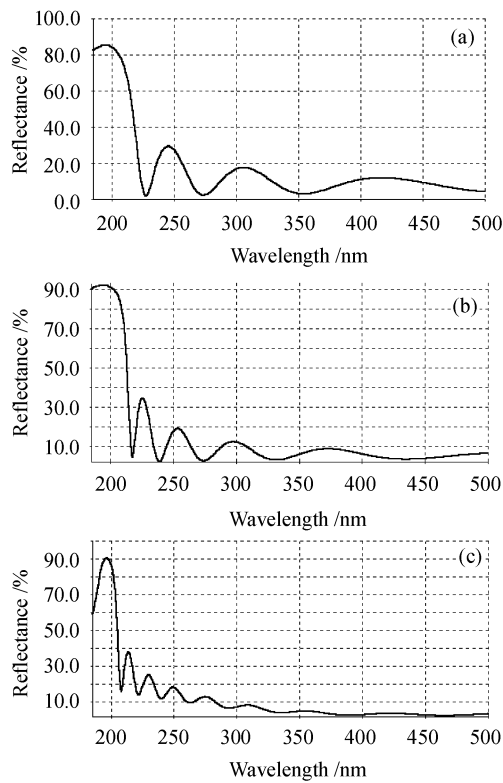


图 2 HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (a), Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> (b) 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> (c) 多层膜的反射率计算曲线  
Fig. 2 Calculated reflectance curves of HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (a), Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> (b) and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> (c) multilayers

### 3 193 nm 反射镜的制备及光学性能分析

所有高反膜分别镀制在直径为 50 mm 和 25.4 mm, 厚度为 5 mm 的 JGS1 型石英基底上, 用于测反射率和透射率。镀制前基片用纯净水浸泡, 超声波处理, 酒精乙醚混合液清洗。用电子束热蒸发技术制备多层膜时各材料的沉积参数如表 2 所示。

表 2 各种材料的沉积参数

Table 2 Deposition parameters for various evaporation materials

Material	Substrate temperature / °C	$P_{work} / \times 10^{-3} Pa$	$P_{base} / \times 10^{-3} Pa$
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	335	6.5	3
HfO <sub>2</sub>	250	8	3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	335	5	3
SiO <sub>2</sub>	Same as the corresponding high-refractive index materials	9	3

样品的透过率和反射率均由 Perkin Elmer 公司生产的 Lambda900 光谱测试仪获得(仪器的透射率测量精度为 ±0.08%)。其中反射率为用 v-w 附件测量的绝对反射率。测得石英基底及各种样品的透射率、反射率及由此算出的吸收如图 3 所示。

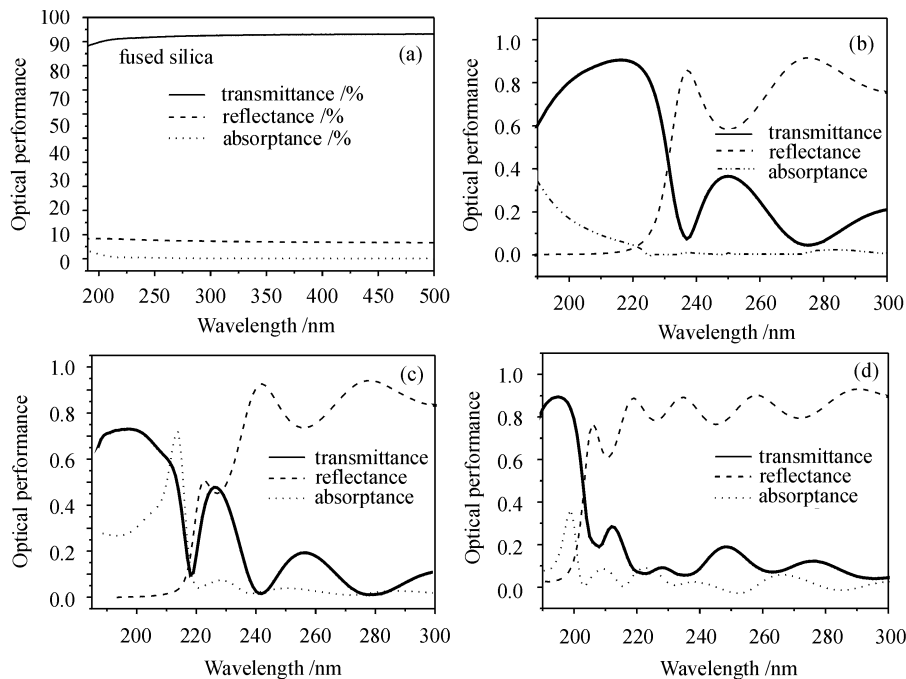


图 3 石英基底(a)及 HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (b), Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> (c), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> (d) 样品的透射率、反射率及由此算出的吸收曲线  
Fig. 3 Transmittance, reflectance and absorptance curves of substrate (a) and multilayer thin film HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (b), Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> (c), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> (d)

如图 3(a)所示,厚度为 5 mm 的石英基底吸收率为 3%左右,对高反膜反射率而言影响甚小。图 3(b)显示  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  的最高反射率在 218 nm,达 90%以上,而 193 nm 处的反射率只有 70%左右,改变控制波长到 200 nm,理论计算和实验结果吻合。 $\text{HfO}_2$  材料在 193 nm 附近进入吸收带,吸收系数达 0.02 左右,出现折射率反常色散,所以反射率不会高。图 3(c)显示  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  多层膜在接近 193 nm 处吸收率也很大,这与设计结果不吻合。多层膜的沉积工艺中可能引入了大量的非化学计量比的  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,从而使吸收急剧增加,说明  $\text{Y}_2\text{O}_3$  的吸收特性严重依赖于薄膜沉积工艺。根据镀制膜层时的实际情况,给多层膜的后面几层  $\text{Y}_2\text{O}_3$  一个很大的消光系数,模拟出接近于实验结果的曲线如图 4 所示。

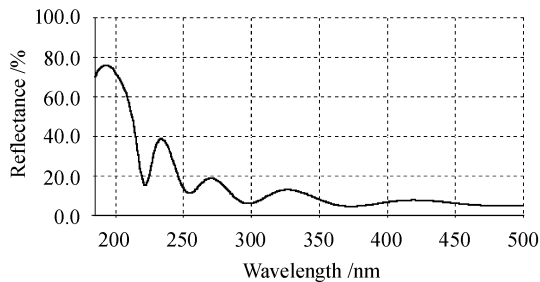


图 4 接近实验结果的  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  多层膜模拟反射率曲线

Fig. 4 Simulated reflectance curve of  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  multilayer according to experimental conditions

膜系仍为  $(HL)^7H$ , 前 4 个周期材料光学常数与单层膜得出的结果相同,后 3 个周期将  $\text{Y}_2\text{O}_3$  的消光系数变为 0.07,折射率变为 1.9。因为镀制过程中的后 3 层蒸发速率过快,从而可能产生大量非化学计量比的  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,使材料消光系数升高并且折射率下降,反射率严重降低。这说明制备工艺对  $\text{Y}_2\text{O}_3$  膜层的吸收特性影响很大,要制备出优异的膜层必须认真优化沉积参数并保持工艺的稳定性。

图 3(d)显示  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  多层膜的反射率理论结果与实验结果吻合得很好,说明  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在多层膜中的光学常数与单层膜测得的结果是一致的。

## 4 结 论

$\text{HfO}_2$  材料实验结果与理论结果是相符合的。由  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  组合的模拟反射率曲线可看出, $\text{Y}_2\text{O}_3$  的消光系数远大于由单层膜的实验结果,说明此膜层的吸收特性对薄膜的制备工艺的依赖性很大。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  在 193 nm 波段的吸收相对较小,反射率的理论值与实验值吻合得很好,但在多层膜的沉积过程中还是引入了污染,使膜层存在较大的吸收。不同材料对工艺存在不同程度的依赖。在成膜前应该先就各种工艺对材料特性的影响进行研究。

**致谢** 感谢与张东平、齐红基、高卫东、黄建兵等的有益探讨。

## 参 考 文 献

- O. Apel, K. Mann, J. Heber *et al.*. Nonlinear absorption phenomena in oxide coatings for 193 nm [C]. *SPIE*, 1999, **3902**:235~241
- O. Apel, K. Mann, A. Zoeller *et al.*. Nonlinear absorption of thin  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films at 193 nm [J]. *Appl. Opt.*, 2000, **39**(18): 3165~3169
- J. Ferre-Borrull, A. Duparre, E. Quesnel. Roughness and light scattering of ion-beam-sputtered fluoride coatings for 193 nm [J]. *Appl. Opt.*, 2000, **39**(31):5854~5864
- S. Gliech, J. Steinert, A. Duparre. Light-scattering measurements of optical thin-film components at 157 and 193 nm [J]. *Appl. Opt.*, 2002, **41**(16):3224~3235
- A. Duparre, R. Thielsch, N. Kaiser *et al.*. Surface finish and optical quality of  $\text{CaF}_2$  for UV-lithography applications [C]. *SPIE*, 1998, **3334**:1048~1054
- Yuan Jingmei, Yi Kui, Qi Hongji *et al.*. Design of 193 nm optical thin films under practical structure and optical parameters [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(4):477~481  
袁景梅,易葵,齐红基等. 非理想参数下 193 nm 光学薄膜的设计[J]. *中国激光*, 2004, **31**(4):477~481
- G. P. Callahan, B. K. Flint. Characteristics of deep UV optics at 193 nm & 157 nm [C]. *SPIE*, 1998, **3578**:45~53
- F. Rainer, W. Howard Lowdermilk, D. Milam *et al.*. Materials for optical coatings in the ultraviolet [J]. *Appl. Opt.*, 1985, **24**(4):496~500
- E. Welsch, K. Ettrich, H. Blaschke *et al.*. Investigation of the absorption induced damage in ultraviolet dielectric thin films [J]. *Opt. Eng.*, 1997, **36**(2):504~514
- Yuan Jingmei, Tang Zhaosheng, Qi Hongji *et al.*. Analysis of optical property for several ultraviolet thin-film materials [J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(8):984~988  
袁景梅,汤兆胜,齐红基等. 几种紫外薄膜材料的光学常数和性能分析[J]. *光学学报*, 2003, **23**(8):984~988