

文章编号: 0258-7025(2005)05-0685-04

高反射率 193 nm $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgF}_2$ 反射膜的实验研究

尚淑珍, 易 葵, 侯海虹, 张大伟, 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 用电子束热蒸发方法在熔融石英基底上沉积了 Al_2O_3 和 MgF_2 两种材料的单层膜, 研究了两种材料的光学特性, 采用光度法计算并给出了薄膜材料在 180~230 nm 的折射率 n 和消光系数 k 的色散曲线。以两种材料作为高低折射率材料组合, 采用 1/4 波长规整膜系设计并镀制了 193 nm 的高反射膜, 反射膜在退火后的反射率在 193 nm 达到 96% 以上。结果表明在一定工艺条件下 Al_2O_3 和 MgF_2 两种材料能够在 193 nm 获得较好的光学性能, 适用于高反射膜的制备。

关键词 薄膜; 高反膜; 光学常数; Al_2O_3 ; MgF_2

中图分类号 O484.4 **文献标识码** A

High-Reflectivity $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgF}_2$ Mirrors for 193 nm

SHANG Shu-zhen, YI Kui, HOU Hai-hong, ZHANG Da-wei, SHAO Jian-da, FAN Zheng-xiu

(R&D Center for Optical Thin Film Coatings, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics,

The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract The single-layer films of Al_2O_3 and MgF_2 were deposited upon super polished fused-silica by electron-beam evaporation and were characterized. The subsequent optical constants n and k were reported for the spectral range of 180~230 nm. High-reflectivity (HR) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgF}_2$ mirrors were designed and produced for the wavelength of 193 nm. The annealed mirrors with a reflectance of more than 96% at 193nm were obtained. It was found that the single layers of Al_2O_3 and MgF_2 deposited according to optimized process could get suitable optical properties at 193 nm. And it was easier for HR mirrors to form the oxygen-deficient Al_2O_3 films than the single layers.

Key words thin films; HR mirrors; optical constants; Al_2O_3 ; MgF_2

1 引 言

作为微电子技术工艺基础的微电子微细加工技术是人类迄今为止所要求精度最高的加工技术之一, 随着信息时代的到来, 集成电路及器件研制开发的特征尺寸越来越细, 加工尺寸进入纳米级。为了提高分辨率, 光学曝光机的波长不断缩小, 已经进入 248 nm, 193 nm 的深紫外区 (DUV)。国外 193 nm 反射膜的反射率已经达到 97%~99%^[1]。但是受材料和工艺限制, 国内 193 nm 反射膜的反射率最高结果为 94% (中国科学院上海光学精密机械研究所 1994 年通过上海市科委主持的鉴定, 193 nm 反射膜的反射率达 94%)。

波长越短, 可用的镀膜材料越少, 特别是高折射率的镀膜材料, 紫外波段的高折射率材料极其有限。只有少数几种高低折射率材料组合在 193 nm 具有

较好的光学特性, 其中包括金属氧化物材料 Al_2O_3 和大带隙氟化物材料 LaF_3 , NdF_3 , GdF_3 等作为高折射率材料, SiO_2 和大带隙氟化物材料 MgF_2 , Na_3AlF_6 , AlF_3 等作为低折射率材料^[2]。

在 193 nm 波段, 绝大多数材料都已经达到吸收限, 由于吸收^[3~5]、散射^[6,7]以及杂质等的影响, 要想镀制出高光学性能的薄膜元件是相当困难的。本文选用氧化物与氟化物组合膜系, 材料为最具潜力的 Al_2O_3 和 MgF_2 作为高低折射率材料组合, 设计并镀制了 193 nm 多层干涉高反射膜, 反射率在退火后达 96% 以上。

2 实验方法

2.1 样品的制备与测试

所有薄膜样品均在 DMD-450 型真空物理气相

收稿日期: 2004-05-11; 收到修改稿日期: 2004-09-01

作者简介: 尚淑珍(1972—), 女, 吉林临江人, 中国科学院上海光学精密机械研究所博士研究生, 主要从事紫外薄膜材料和 193 nm 薄膜的研究。E-mail: shangshuzhen@siom.ac.cn

沉积(PVD)镀膜系统中采用电子束热蒸发方法沉积而成,基底材料均为 JGS1 型石英基底。单层膜基片尺寸为 $\phi 30 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$,高反膜基片尺寸为 $\phi 40 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 。镀膜前先将基片放在石油醚和水的混合溶液中进行超声波清洗,然后再用石油醚溶液进行擦洗。所有薄膜镀膜过程的真空度为 $5.5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$,烘烤温度为 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 。高反射镜由两种高低折射率材料交替镀制而成,由基底/(HL)¹³H/空气 1/4 规整膜系组成。

测量均用 Perkin Elmer 公司生产的 Lambda900 光谱测试仪进行,仪器的纵坐标分辨率为 10^{-3} 。反射率的测量通过添加绝对反射率的测量附件进行,测量精度为 0.1%。为防止空气中的水、氧气等对测量结果的影响,测量过程中充入高纯氮气,氮气流量在测量过程中保持在 $7 \sim 10 \text{ L/min}$ 。

2.2 光学常数的获得

通过光度法获得薄膜的光学常数,根据样品薄膜的透过率来计算薄膜的折射率和消光系数。薄膜材料的折射率由透射率包络法来计算,消光系数用弱吸收薄膜的极值法来计算^[8,9]。首先利用透射率光谱曲线求出极值点处的折射率和消光系数,然后由柯西色散公式 $n(\lambda) = A_1 + A_2/\lambda^2 + A_3/\lambda^4$ 和指数色散公式 $k(\lambda) = A_1 \exp(A_2/\lambda)$ 对所得到的分散的极值点波长处膜层的折射率和消光系数的值用最小二乘法进行拟合,便可得到薄膜材料在一定波段内的折射率和消光系数的色散曲线。

3 结果与分析

用计算机辅助所设计的结果与实际镀制的结果有一定的差别,特别是在紫外波段,材料的色散和吸收现象比较严重,理论计算与实际的结果差别更大,这主要是由于所引用的数据库中材料的光学常数的

不准确造成的^[5]。因此,掌握和控制在各个具体制备条件下薄膜的光学常数是制造优质薄膜元件的重要一环。

对于真空紫外/深紫外(VUV/DUV)波段的标准介质膜来说,薄膜的设计与镀制都强烈地依赖于材料在设计波段的光学特性^[10],这不同于可见光波段和红外波段^[11]。在国内,到目前为止,还没有可靠的紫外材料在 200 nm 以下的光学常数的相关报道^[3]。因此通过对单层膜的分析来研究薄膜材料在 200 nm 以下的光学性质,对于 193 nm 高反射率反射膜的研制是非常重要的。

3.1 单层膜

对单层膜的研究能够使我们评估材料特性(折射率、消光系数、薄膜结构及聚集密度等)并求出具体数值,然后把它们作为薄膜沉积工艺参量的函数来优化高性能多层膜的沉积工艺。

在紫外光谱区透明的基板材料有熔融石英, CaF_2 , MgF_2 , 但是比较软的氟化物单晶和比较硬的无定形的熔融石英的抛光表面的光学质量会有很大的差别。由于熔融石英材料在紫外波段的良好透过性能,本实验以此为基板材料。这里给出了未镀膜基板的透射率曲线,以便清楚地观察基板材料的截止波长。

图 1(a), (b) 分别给出 Al_2O_3 和 MgF_2 两种材料的透射率 T 对波长的曲线,其中包括未镀膜基底的透射率曲线。可以看到这两种材料在紫外波段的损耗不是很大,因此, MgF_2 可以作为制备 200 nm 以下的高反膜的低折射率材料。

由图 1(a) 可见 Al_2O_3 材料的透射率在 200 nm 以下有很大的下降,这是它的吸收引起的,因此选择 Al_2O_3 作为高折射率材料应注意工艺条件的优化。

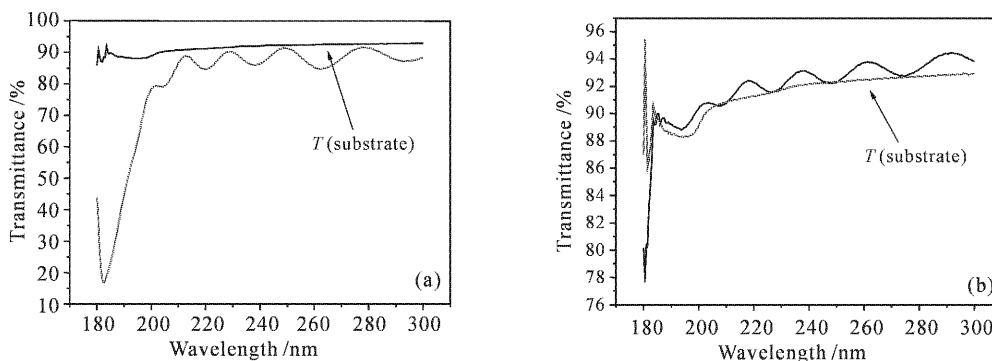
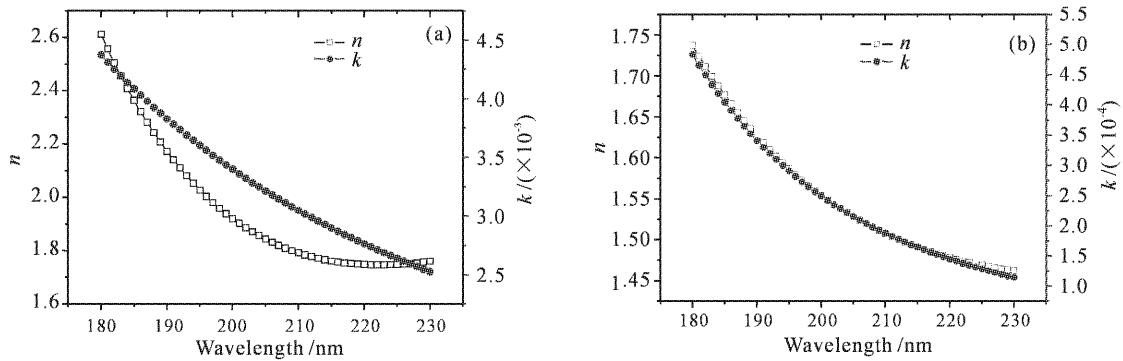


图 1 Al_2O_3 (a) 和 MgF_2 (b) 单层膜的透射率光谱曲线

Fig. 1 Transmittance of Al_2O_3 (a) and MgF_2 (b) single layer

图 2 Al_2O_3 (a) 和 MgF_2 (b) 单层膜的光学常数色散曲线Fig. 2 Optical constants of Al_2O_3 (a) and MgF_2 (b) single layer

光学常数的计算通过光度法进行,图 2(a),(b) 分别给出了 Al_2O_3 和 MgF_2 两种材料在 180 ~ 230 nm 的折射率 n 和消光系数 k 的色散曲线。

3.2 高反射镜

高反射镜由两种高低折射率材料交替镀制而成,由基底/(HL)¹³H/空气 1/4 规整膜系组成。这里 H,L 分别代表高、低折射率四分之一光学厚度膜层,与基底相连的第一层为高折射率层。通过 Lambda900 光谱测试仪并使用 v-w 绝对反射率测量附件测量光学性能,测量范围 180 ~ 300 nm。使用 v-w 绝对反射率测量附件测量时,结果为高反射率样品被测量表面的绝对反射率值。这里 T 和 R 分别表示整个被测量样品的透过率和反射率,包括基底和薄膜。损耗 L 由公式 $L = 1 - T - R$ 计算得出。

整个样品(包括基底和薄膜)的测量 R 和 T 光谱曲线如图 3,光谱范围 180 ~ 300 nm,同时给出损耗 L 的曲线。波长为 193 nm 时反射率为 93.3%,透射率为 0.5%,损耗为 6.2%。最高反射率范围为 190 ~ 205 nm,反射带带宽为 15 nm。图 4 为根据实验测量的光谱曲线与计算机理论模拟的光谱曲线的

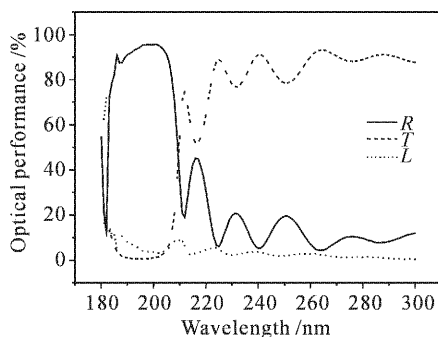


图 3 高反射镜的实验光谱曲线

Fig. 3 Experimental optical performances of HR mirror

对比,实验曲线的峰值反射率比理论曲线低且高反区向长波方向漂移,说明在高反射膜的制备过程中引入了一定的损耗。

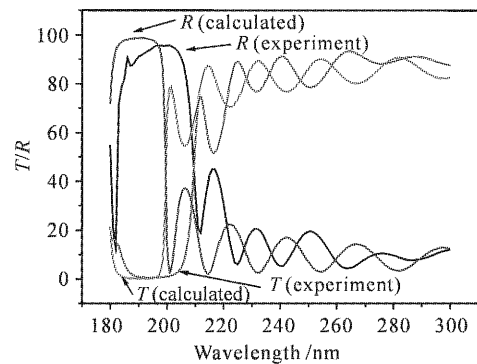


图 4 高反射镜的实验与理论计算光谱曲线的对比

Fig. 4 Calculated and experimental optical performances of HR mirror

薄膜表面的非平整性会使光能量发生散射,从而降低薄膜的反射率。影响 193 nm 薄膜光学性能的最主要因素是材料的本征吸收,散射对反射率的影响低于所选取的膜料本身对膜层反射率的影响^[7]。由于膜层的吸收特别是高折射率材料本身的吸收对其光学性能有非常大的影响,说明在 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgF}_2$ 高反膜的制备过程中,由于高折射率材料 Al_2O_3 膜层的氧化不充分而形成了一定的非化学计量比的 Al_2O_3 ,从而使膜层的损耗增加。另外,镀膜过程中以及镀膜以后引入的杂质污染以及工艺条件的不稳定都会对薄膜的性能造成不利影响。

在一定工艺条件下进行退火处理可以改变膜层的结构、机械、光学和吸收等特性^[12,13]。本实验采用在空气中缓慢升温对薄膜进行退火,退火温度为 400 °C。退火前后的光谱曲线如图 5 所示,退火后透过率光谱曲线的峰值波长变化不明显,反射率在高

反区明显改善。在 193 nm 处的绝对反射率达到 96.4%，比退火前提高了 3% 以上。

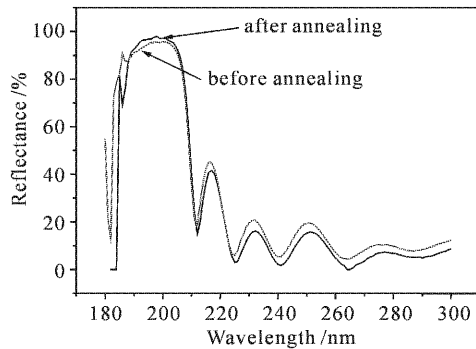


图 5 高反射膜退火前后的反射率光谱曲线的对比
Fig. 5 Reflectance of HR mirror after and before annealing

为了分析 193 nm $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgF}_2$ 高反膜的退火机制,测量了高反膜样品退火前后在 632.8 nm 处的总积分散射(TIS),退火前为 3.47×10^{-4} ,退火后为 4×10^{-4} 。退火处理后总积分散射略有增加,说明退火处理不会改善膜层的表面平整性而提高反射率。因此,膜层反射率的提高是由于高折射率材料本身的吸收特性的改善引起的。为进一步分析 Al_2O_3 材料的退火机制,对 Al_2O_3 单层膜进行了同等条件的退火实验,图 6 为 Al_2O_3 材料单层膜退火前后以及空白基底的透射率曲线。

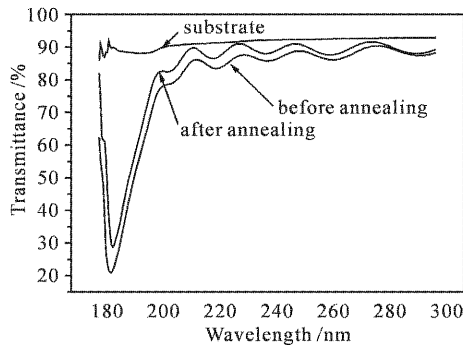


图 6 Al_2O_3 材料单层膜退火前后的光谱曲线对比
Fig. 6 Transmittance of Al_2O_3 single layer after and before annealing

从图 6 可以看出退火后 Al_2O_3 材料单层膜的透射率曲线峰值波长改变不大,这与高反膜退火后结果一致,说明退火后膜层的折射率变化不明显。同时还可以看出,退火后整个透射率光谱曲线向上移,更接近基底透射率曲线,在短波方向尤为明显,而且吸收限向短波方向移动,说明退火后膜层的吸收降低,因此消光系数在 193 nm 处会有所降低。也就是说非化学计量比的 Al_2O_3 材料在退火过程中进一

步氧化,引起了膜层的吸收减小,反射率增加。

4 结 论

对在熔融石英基底上采用电子束热蒸发方法沉积的 Al_2O_3 和 MgF_2 两种材料的单层膜进行了材料光学性能的分析,并以两种材料为高低折射率材料组合设计并镀制了 193 nm 的高反射膜,反射率在退火后达 96%。在高反射膜的制备过程中会比单层膜更容易形成非化学计量比的 Al_2O_3 ,结果使膜层的吸收增加,反射率降低。在空气中进行一定工艺条件下的退火处理,能够使氧化不充分而形成的非化学计量比的 Al_2O_3 材料进一步氧化,从而使高反膜的反射率有很大幅度的提高。

参 考 文 献

- Glen P. Callahan, Bruce K. Flint. Characteristics of deep UV optics at 193 nm & 157 nm[C]. *SPIE*, 1998, **3578**: 45~52
- 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. 非理想参量下 193 nm 光学薄膜的设计[J]. *中国激光*, 2004, **31**(4): 477~481
- O. Apel, K. Mann, J. Heber *et al.*. Nonlinear absorption phenomena in oxide coatings for 193 nm[C]. *SPIE*, 2000, **3902**: 235~241
- Oliver Apel, Klaus Mann, Alfons Zoeller *et al.*. Nonlinear absorption of thin Al_2O_3 film at 193 nm[J]. *Appl. Opt.*, 2000, **39**(18): 3165~3169
- Yuan Jingmei, Tang Zhaosheng, Qi Hongji *et al.*. Analysis of optical property for several ultraviolet thin-films 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
- Josep Ferre-Borrull, Angela Duparre, Etienne Quesnel. Roughness and light scattering of ion-beam-sputtered fluoride coatings for 193 nm [J]. *Appl. Opt.*, 2000, **39**(31): 5854~5865
- Stefan Gliech, Jorg Steinert, Angela Duparre. Light-scattering measurements of optical thin-film components at 157 and 193 nm[J]. *Appl. Opt.*, 2002, **41**(16): 3224~3234
- J. C. Manificier, J. Gasiot, J. P. Fillard. A simple method for the determination of the optical constant n , k and the thickness of a weakly absorbing thin film[J]. *J. Phys. E. Scientific Instruments*, 1976, **9**(11): 1002~1004
- Joseph F. Hall, Jr., W. F. C. Ferguson. Optical properties of cadmium sulfide and zinc sulfide from 0.6 micron to 14 microns [J]. *J. Opt. Soc. Am.*, 1955, **45**(9): 714~718
- Philippe Torchio, Alexandre Gatto, Marco Alvisi *et al.*. High-reflectivity $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ ultraviolet mirrors [J]. *Appl. Opt.*, 2002, **41**(16): 3256~3261
- Dawei Zhang, Shuhai Fan, Weidong Gao *et al.*. Study on absorbance and laser damage threshold of HfO_2 films prepared by ion-assisted reaction deposition[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2004, **2**(5): 305~307
- Wen-Hsiang Wang, Shih Chao. Annealing effect on ion-beam-sputtered titanium dioxide film[J]. *Opt. Lett.*, 1998, **23**(18): 1417~1419
- Yuanan Zhao, Yingjian Wang, Hui Gong *et al.*. Annealing effects on structure and laser-induced damage threshold of $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ dielectric mirrors [J]. *Appl. Sur. Sci.*, 2003, **210**: 353~358