

文章编号: 0258-7025(2010)08-2068-05

# 193 nm 氟化物高反膜研究

薛春荣<sup>1,2</sup> 易 葵<sup>1</sup> 邵建达<sup>1</sup> 范正修<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800  
<sup>2</sup> 常熟理工学院江苏新型功能材料实验室, 江苏 常熟 215500)

**摘要** 为了研制低损耗、高性能的 193 nm 氟化物高反膜,对 193 nm 氟化物高反膜的设计、制备与性能分析进行了深入探讨。用挡板法和预镀层技术相结合,实现了在现有镀膜机上对 193 nm 薄膜的膜厚控制。在熔石英基底(JGS1)上,用热舟蒸发制备了不同氟化物材料组合高反膜,对不同氟化物材料组合高反膜的反射率、透射率和光学损耗等光学特性,横截面形貌和表面粗糙度等微结构以及应力等特性进行了讨论和比较。在对不同材料组合高反膜性能分析比较的基础上,对应用于高反膜材料组合进行了优化选择,以 NdF<sub>3</sub>/AlF<sub>3</sub> 为材料对,设计制备了 193 nm 高反膜。193 nm 氟化物高反膜的反射率达到 96%。

**关键词** 薄膜;氟化物薄膜;193 nm;高反膜;预镀层技术

**中图分类号** O484.4 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL20103708.2068

## 193 nm Fluoride High Reflection Mirror

Xue Chunrong<sup>1,2</sup> Yi Kui<sup>1</sup> Shao Jianda<sup>1</sup> Fan Zhengxiu<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China  
<sup>2</sup> Jiangsu Laboratory of Advanced Functional Materials, Changshu Institute of Technology,  
Changshu, Jiangsu 215500, China)

**Abstract** In order to develop low loss, high-performance 193 nm fluoride high reflection (HR) mirrors, the properties of 193 nm HR mirrors are researched in depth in this paper. The thickness of 193 nm reflective film is controlled by a 1/3 baffle with pre-coating technology. Different fluoride HR mirrors are deposited by a molybdenum boat evaporation process on fused silica substrates. Their optical properties (including reflectance, transmittance, and optical loss), microstructures (including cross section morphology and surface roughness) and mechanical properties (stress) are investigated and compared. Based on these studies, the NdF<sub>3</sub>/AlF<sub>3</sub> 193 nm HR mirror is designed and made. Under the present experimental conditions, its reflectance is up to 96%.

**Key words** thin films; fluoride films; 193 nm; high reflection mirrors; pre-coating technology

## 1 引言

光刻技术是半导体工业的研究热点,传统上提高光刻技术分辨率的方法无非是缩短曝光波长及增大镜头的数值孔径(NA),通常缩短波长是最有效的方法之一。随着激光光源向短波长 ArF(193 nm)准分子激光器<sup>[1]</sup>的发展,193 nm(ArF 准分子)激光光刻

技术取得了许多突破性进展,该波段薄膜已经成为目前薄膜研究的热点之一<sup>[1~12]</sup>,制备出高性能的 193 nm 激光高反膜具有重要的应用价值。

国外 193 nm 波长介质反射镜 0°入射的反射率达 97%~99%,45°入射的反射率要低 2~3 个百分点;传统的金属宽带反射膜在 193 nm 反射率可达

收稿日期: 2010-02-01; 收到修改稿日期: 2010-03-19

基金项目: 国家自然科学基金(60678004)资助课题。

作者简介: 薛春荣(1972—),女,博士研究生,讲师,主要从事真空紫外光学薄膜和薄膜材料等方面的研究。

E-mail: xcr163@163.com

导师简介: 邵建达(1964—),男,研究员,博士生导师,主要从事光学薄膜技术与光电信息功能薄膜等方面的研究。

E-mail: jdashao@mail.shcnc.ac.cn

88%~90%。国内对激光薄膜的研究虽然有很多报道<sup>[13~15]</sup>,但受材料和工艺限制,对 193 nm 薄膜研究较少。尚淑珍等<sup>[16]</sup>报道  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgF}_2$  高反射膜在 193 nm 处实验反射率为 93.3%,退火处理后最高反射率达到 96.4%。鉴于氟化物材料在深紫外波段比氧化物材料有更低的消光系数,本文在分析了儿种氟化物薄膜的相关性质及组合特性的基础上,采用  $\text{NdF}_3/\text{AlF}_3$  材料对,制备出较高性能的 193 nm 高反射膜。

## 2 193 nm 高反膜的膜厚监控

氟化物薄膜最常用的沉积方式有电阻热蒸发(RH)、电子束蒸发(EB)、粒子辅助沉积(IAD)和粒子束溅射(IBS)等。但从光学薄膜的光学损耗方面考虑,RH 沉积方法是比较好的沉积方式。本文中所有薄膜都是在北京真空仪器厂生产的 DMD-450 热蒸发真空蒸镀系统上完成的,蒸发方式为热舟蒸发,镀膜的本底真空度约为  $9 \times 10^{-4}$  Pa,基底的烘烤温度为 300 °C。

采用挡板法和预镀层技术相结合,在 DMD-450 镀膜机上,采用 1/3 圆形挡板进行膜厚监控<sup>[17]</sup>,如

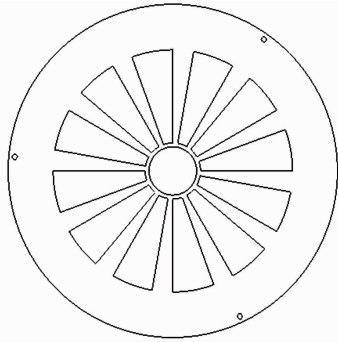


图 1 圆形挡板示意图

Fig.1 Circular baffle

图 1 所示。使用该方法可以使用普通镀膜机,从监控信号理想的波段取监控波长,提高了设备的使用性能与 193 nm 薄膜的监控精度。

## 3 193 nm 高反膜的设计、制备与分析

### 3.1 193 nm 高反膜的反射率

采用高、低折射率交替的,1/4 规整膜系的介质多层膜可以获得比较高的反射率。在空气中垂直入射时,中心波长处的反射率,即极大值反射率公式为

$$R = \left[ \frac{1 - (n_H/n_L)^{2p} (n_H^2/n_S)}{1 + (n_H/n_L)^{2p} (n_H^2/n_S)} \right]^2, \quad (1)$$

式中  $n_H, n_L$  分别为高、低折射率材料的折射率,  $n_S$  是基底材料的折射率,薄膜层数为  $2p+1$ 。

由(1)式可知,反射率的大小主要取决于高、低折射率材料的折射率以及薄膜的层数。薄膜高低折射率的比值越大,反射率越高;当薄膜高低折射率材料选定之后,薄膜层数越多,反射率越高。但膜系中的吸收和散射损耗限制了介质膜系的最大层数。对于氟化物膜堆,如果沉积的膜层数目(和造成的膜层总厚度)超过了一定的限制,膜层就会破裂。因此,薄膜的最大反射率会受到更多因素的限制。

### 3.2 不同材料组合高反膜的制备、性能分析与比较

对于高反膜来说,由于膜层数较多,基底对膜层的影响相对减小。采用熔石英基底(JGS1),基底先在石油醚与温水的混合溶液中进行超声波处理,再用乙醚溶液清洗。

高反膜设计采用 1/4 规整膜系  $(\text{HL})^p\text{H}$ ,其中角标‘ $p$ ’代表(HL)重复周期数,H 代表  $\lambda/4$  光学厚度的高折射率材料膜层,所用材料为氟化镧、氟化钕、氟化钆;L 代表  $\lambda/4$  光学厚度的低折射率材料膜层,所用材料为氟化镁和氟化铝,它们的光学常数如图 2 所示,单层膜的光学损耗、表面粗糙度、应力和光损伤阈值(LIDT)如图 3 所示。

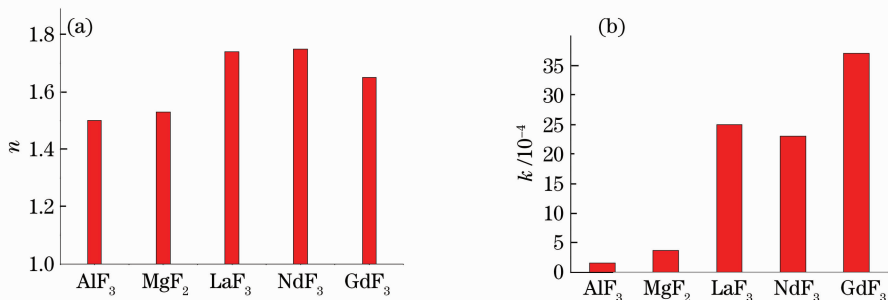


图 2 5 种单层膜在 193 nm 处的光学常数比较。(a) 折射率;(b) 消光系数

Fig.2 Optical constants of five kinds of single-layer film at 193 nm. (a) refractive index; (b) extinction coefficient

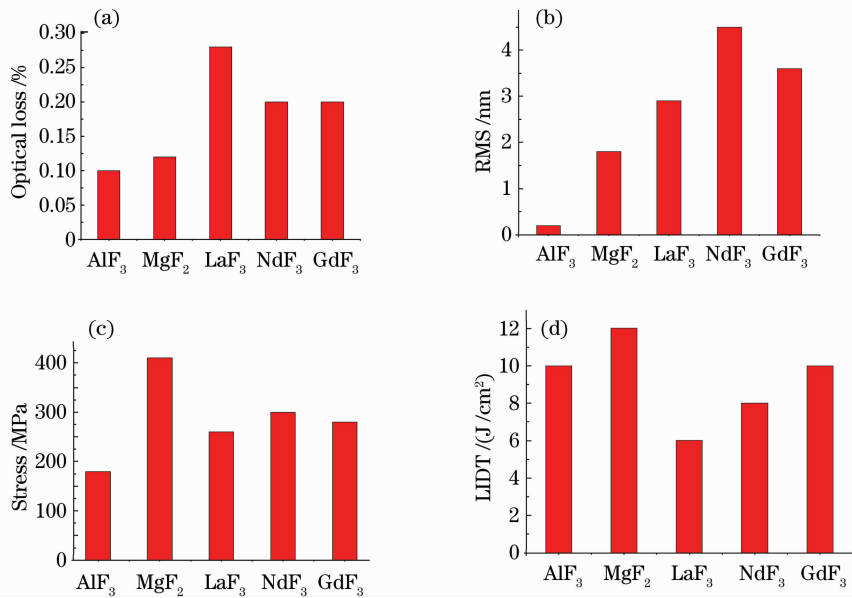


图3 5种单层膜的性能比较。(a)光学损耗;(b)表面粗糙度;(c)应力;(d)光损伤阈值

Fig. 3 Properties of five kinds of single-layer film. (a) optical loss; (b) surface roughness; (c) stress; (d) LIDT

单层膜与多层膜的性能可能不同,为了比较各种氟化物材料组成多层膜时的性能,用上述5种氟化物单层膜的光学常数设计了193 nm高反膜(HL)<sup>7</sup>H,图4(a)是设计的高反膜的反射率光谱曲线,图4(b)是实际镀制的(HL)<sup>7</sup>H的测量曲线。

如图4(a)所示,在本文实验条件下,由于氟化

铝与氟化钕有最大的折射率差值,因此氟化钕与氟化铝分别作高低折射率材料时可得到最高的反射率;对同样的高折射率材料,AlF<sub>3</sub>作低折射率材料时比MgF<sub>2</sub>的反射率高;而同样是AlF<sub>3</sub>作低折射率材料,要得到较高的反射率,高折射率材料的选取依次是NdF<sub>3</sub>,LaF<sub>3</sub>,GdF<sub>3</sub>。

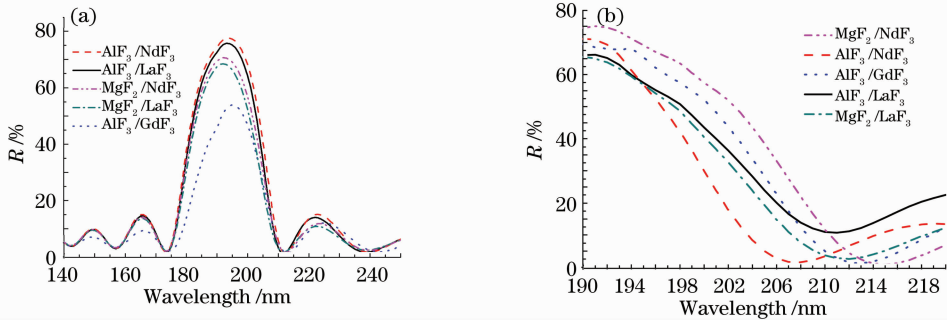


图4 193 nm处(HL)<sup>7</sup>H膜系的反射率。(a)设计图;(b)测量图

Fig. 4 Reflectance of (HL)<sup>7</sup>H coatings at 193 nm. (a) design; (b) experiment

比较图4(a),(b)可以看出,实际制作测量的反射率与用单层膜的光学常数设计得到的反射率有一定的差异,表明多层膜与单层膜的性能有一定的不同,多层膜系中每一单层膜的特性除了受工艺参数影响外,还受到膜结构的影响。对于多层膜系,相对于同一低折射率材料,氟化钕取得的反射率仍然高于氟化镧;对于同一高折射率材料,氟化镁与氟化铝所取得的反射率差不多;氟化钷作高折射率材料时在193 nm附近取得的反射率不稳定。

本实验中不同高低折射率材料组成的高反膜均

为柱状微结构。图5显示了不同高反膜的表面粗糙度和应力。图5(a)表明,氟化铝作低折射率材料时的多层膜表面更光滑,可能是因为氟化铝单层膜为非晶的缘故;图5(b)表明氟化镁作低折射率材料时的多层膜应力都比较大。

在上述分析比较的基础上,重点研究了NdF<sub>3</sub>,LaF<sub>3</sub>作高折射率材料,AlF<sub>3</sub>,MgF<sub>2</sub>作低折射率材料时的33层组合高反膜(HL)<sup>16</sup>H的性能。比较显示,低折射率材料一定时,氟化镧和氟化钕作高折射率材料对反射率的影响不大;高折射率材料一定时,氟化铝作低折射率材料比氟化镁得到的反射率高一些。

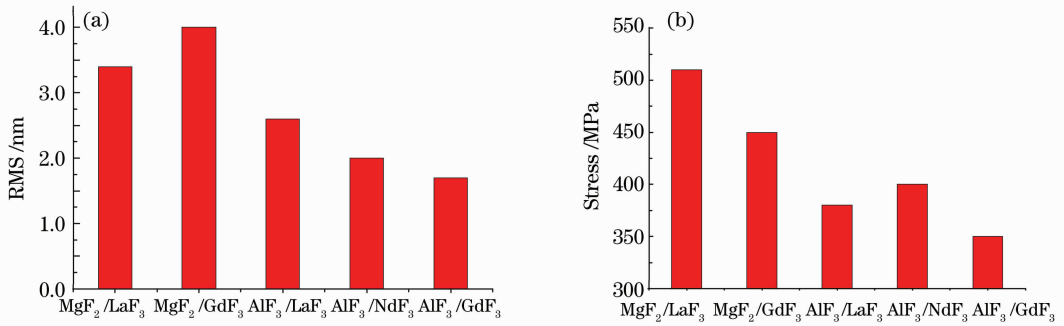


图 5 不同材料组合高反膜的特性。(a)表面粗糙度;(b)应力

Fig. 5 Characteristics of high-reflective coatings. (a) surface roughness; (b) stress

### 3.3 高性能 193 nm 高反膜的制备

在 3.2 节分析的基础上,选取了最有潜力的氟化钕、氟化铝材料组合,在 JGS1 基底上,镀制了(HL)<sup>16</sup>H 高反膜。镀膜的本底真空度为  $6 \times 10^{-4}$  Pa,烘烤温度为 300 °C,氟化钕的沉积速率为 0.7 nm/s,氟化铝的沉积速率为 1.2 nm/s;所选基底的表面粗糙度为 0.48 nm,所用材料在 193 nm 波长处的光学常数如表 1 所示。

表 1 NdF<sub>3</sub> 与 AlF<sub>3</sub> 在 193 nm 处的光学常数

Table 1 Optical constants of NdF<sub>3</sub> and AlF<sub>3</sub> films at 193 nm

	NdF <sub>3</sub>	AlF <sub>3</sub>
Refractive index $n$	1.77	1.4
Extinction coefficient $k / 10^{-3}$	4	0.1

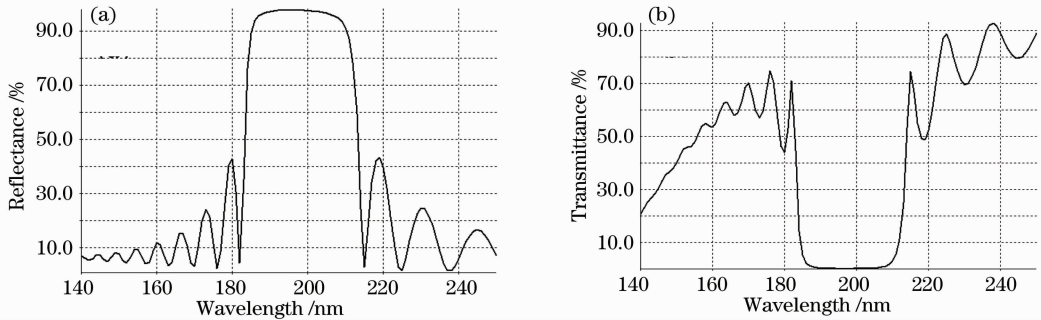


图 6 193 nm 反射膜的设计曲线。(a)反射率;(b)透射率

Fig. 6 Design curve of HR at 193 nm. (a) reflectivity; (b) transmittance

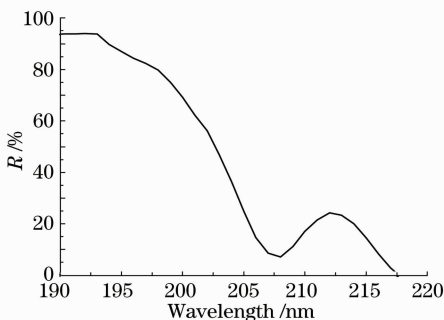


图 7 193 nm 反射膜的实验反射率

Fig. 7 Experimental reflectivity of HR at 193 nm

利用表 1 的光学常数设计的 HR 膜的曲线如图 6 所示,图 6(a),(b)分别是反射率和透射率曲线,其中,反射率为 97.66%,透射率为 0.15%,光学损耗为 2.19%;在上述工艺条件下获得的 193 nm 反射膜的反射率实验测量曲线如图 7 所示,反射率为 96%。尽管在设计反射膜的过程中,单层膜的光学常数是由实验确定的,但是反射膜的测量曲线和设计曲线还是有一定区别的。随着薄膜层数的增加,沉积参数发生了某些变化,从而导致薄膜的结构和光学常数发生了变化。另外,测量误差也是原因之一。

实验所得的高反膜是比较致密的柱状微结构,膜的表面起伏比较大,测得的均方根(RMS)粗糙度为 1.23 nm,计算得到的吸收损耗为 2.2%,散射损耗为 0.3%,可见,散射损耗已经接近吸收损耗的水平。说明当吸收损耗下降到一定程度时,散射损耗所起的作用也是不可忽视的,193 nm 反射膜的反射率还有一定的上升空间。

## 4 结 论

用挡板法和预镀层技术相结合,在 JGS1 基底

上,用热舟蒸发制备了不同氟化物材料组合的高反膜。对不同氟化物材料组合高反膜的反射率、透射率和光学损耗等光学特性、横截面形貌和表面粗糙度等微结构以及应力等特性进行了讨论和比较,对不同膜材料组合进行了优化选择,以  $\text{NdF}_3/\text{AlF}_3$  为材料对,设计制备了 193 nm 高反膜。反射率达到 96%。

### 参 考 文 献

- 1 C. Lee, M. Liu, M. Kaneko *et al.*. Characterization of  $\text{AlF}_3$  thin films at 193 nm by thermal evaporation [J]. *Appl. Opt.*, 2005, **44**(34): 7333~7338
- 2 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
- 3 O. R. Wood II, H. G. Craighead, J. E. Sweeney *et al.*. Vacuum ultraviolet loss in magnesium fluoride films[J]. *Appl. Opt.*, 1984, **23**(20): 3644~3649
- 4 Guy Davies, Judon Stoeldraijer, Barbra Heskamp *et al.*. 193 nm step and scan lithography [C]. SEMI Technology Symposium 98, Makuhari Messe, Chiba, Japan. 1~15
- 5 G. P. Callahan, B. K. Flint. Characteristics of deep UV optics at 193 nm & 157 nm [C]. *SPIE*, 1998, **3578**: 45~53
- 6 P. Torchio, A. Gatto, M. Alvisi *et al.*. High-reflectivity  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  ultraviolet mirrors [J]. *Appl. Opt.*, 2002, **41**(16): 3256~3261
- 7 J. O. Porteus. Relation between the height distribution of a rough surface and the reflectance at normal incidence [J]. *J. Opt. Soc. Am.*, 1963, **53**(12): 1394~1402
- 8 O. Apel, K. Mann, J. Heber *et al.*. Nonlinear absorption phenomena in oxide coatings for 193 nm [C]. *SPIE*, 2000, **3902**: 235~241
- 9 O. Apel, K. Mann, A. Zoeller *et al.*. Nonlinear absorption of thin  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film at 193 nm [J]. *Appl. Opt.*, 2000, **39**(18): 3165~3169
- 10 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
- 11 S. Glied, 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
- 12 I. W. Boyd, J. Y. Zhang. New large area ultraviolet lamp sources and their applications [J]. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 1997, **121**(1-4): 349~356
- 13 Wang Yanzhi, Zhang Weili, Fan Zhengxiu *et al.*. Analysis for accurately fitting the refractive index of  $\text{SiO}_2$  thin film[J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(5): 760~763  
王胭脂, 张伟丽, 范正修等.  $\text{SiO}_2$  薄膜折射率的准确拟合分析[J]. *中国激光*, 2008, **35**(5): 760~763
- 14 Zhou Ming, Zhao Yuan'an, Li Dawei *et al.*. Laser damage of optical film with the combined irradiation of 1064 nm and 532 nm pulse[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(11): 3050~3054  
周明, 赵元安, 李大伟等. 1064 nm 和 532 nm 激光共同辐照薄膜的损伤[J]. *中国激光*, 2009, **36**(11): 3050~3054
- 15 Li Dawei, Xu Cheng, Zhao Yuan'an *et al.*. Delamination of optical thin films induced by 1064 nm laser pulse[J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(5): 764~767  
李大伟, 许程, 赵元安等. 1064 nm 激光脉冲致光学薄膜分层剥落损伤特性[J]. *中国激光*, 2008, **35**(5): 764~767
- 16 Shang Shuzhen, Yi Kui, Hou Haihong *et al.*. A high-reflectivity  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgF}_2$  mirrors for 193 nm [J]. *Chinese J. Lasers*, 2005, **32**(5): 685~688  
尚淑珍, 易葵, 侯海虹等. 高反射率 193 nm  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgF}_2$  反射膜的实验研究[J]. *中国激光*, 2005, **32**(5): 685~688
- 17 Shang Shuzhen. The Study of 193 nm Optical Coatings and Related Coating Materials [D]. Shanghai: Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, 2006. 69~74  
尚淑珍. 193 nm 光学薄膜及相关薄膜材料的研究 [D]. 上海: 中国科学院上海光学精密机械研究所, 2006. 69~74