

193 nm P 偏振光大角度减反射膜的实现

李 春¹ 金春水¹ 靳京城^{1,2} 常艳贺^{1,2}

(¹ 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所应用光学国家重点实验室, 吉林 长春 130033)
² 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要 对用于 193 nm 减反射膜的基底材料和薄膜材料的光学性能进行了解析,同时对沉积技术和主要沉积工艺参数进行了分析与优化选择,并在此基础上进行了 193 nm 大角度入射减反射膜的设计、制备及检测,实现了入射角为 68°~72°范围内单面透射率大于 96%,剩余反射率小于 1%。同时计算了线宽压窄模块棱镜在镀膜前后的单程能量损耗,肯定了实现大角度减反射膜的必要性。

关键词 薄膜; 减反射膜; P 偏振态; 193 nm 激光; 大入射角

中图分类号 O484 **文献标识码** A **doi:** 10.3788/CJL201340.0907001

Realization of Antireflection Coatings for 193 nm P-Polarized Light at Large Angle

Li Chun¹ Jin Chunshui¹ Jin Jingcheng^{1,2} Chang Yanhe^{1,2}

(¹ State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun, Jilin 130033, China
² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract The substrate and layer materials used for the antireflection coatings at 193 nm range are calculated and analyzed, and the deposition technique and parameters are carefully chosen and optimized. Based on these analyses the antireflection coatings for 193 nm light at large incident angle are designed, fabricated and tested. The results show that after coating, the residual reflection is lower than 1% and the single transmission of the coating is higher than 96% when the incident angle is 68°~72°. The single round trip energy loss of the linewidth narrowing module is calculated before coating and after coating, which confirms the necessity of this antireflection coating.

Key words thin films; antireflection coating; P polarization; 193 nm laser; large incident angle

OCIS codes 140.2180; 310.1210; 310.1860; 310.5448; 310.6805

1 引 言

近年来,ArF 准分子 193 nm 激光器作为深紫外光刻机的光源取得了广泛应用^[1]。随着光刻技术的快速发展,光刻机所采用的光源功率日益提高,由此对 ArF 准分子激光器的波长精度和输出效率都提出了更高的要求。

为了实现高质量的 ArF 激光输出,激光腔内需要使用偏振光学元件。在 ArF 准分子 193 nm 激光器中,为了实现极窄的波长输出,需要采用线宽压窄光学模块,该光学模块包含了多个用于光学扩束的

色散棱镜。线宽压窄模块是 ArF 激光腔内用于将放电产生的宽激光发射谱进行线宽压窄的关键核心部件,直接影响着光束质量和输出能量,同时也是激光腔内最容易被破坏的部分。线宽压窄光学模块不仅直接决定了 ArF 准分子激光器的输出线宽,而且对于 ArF 准分子激光器的输出功率和偏振度都有十分重要的影响。

因此,完成线宽压窄模块扩束棱镜表面高性能的 P 光在大角度入射条件下减反射薄膜元件的设计与制备,对于提高 ArF 准分子激光器的波长精

收稿日期: 2013-02-27; **收到修改稿日期:** 2013-04-26

基金项目: 国家重大科技专项

作者简介: 李 春(1965—),女,本科,副研究员,主要从事深紫外光学薄膜制备相关技术方面的研究。

E-mail: lifshu1012@aliyun.com

度、性能稳定性和输出效率具有重要意义。

ArF 激光谐振腔线宽压缩单元中包含多个 P 光大角度入射的棱镜薄膜透射元件^[2]。棱镜组薄膜元件表面的剩余反射降低了棱镜的透射率,光束在多个棱镜往返传输时将会产生较大的损耗。为此,需要在棱镜的斜面镀制减反射膜以减小反射。在大角度下制备 193 nm 波段减反射膜的难度很大,因为 P 光在大角度下(大于布儒斯特角)的剩余反射急剧增加,因此同比正入射减反射膜系需要更多的膜层数,薄膜损耗增大,进而对薄膜膜层厚度及薄膜沉积密度容差要求更为严格。

2 大角度减反膜的设计与制备

2.1 薄膜材料及基底的选择

由于色散,薄膜材料在 193 nm 的光学常数与可见及红外波段明显不同,多数高折射率材料在此波段存在较大的消光系数。同时,膜层的光学常数还严重依赖于沉积设备和沉积条件^[3-4],所以在设计膜系前需要对所要使用的材料进行详尽的研究并找出膜料在最佳沉积工艺下的光学常数。在 193 nm 处,只有高纯度的熔融石英和氟化钙是比较适合的基底材料,氟化物材料是可应用于深紫外波段的最佳膜料。其中 MgF_2 和 LaF_3 被认为是最有潜力的一种材料组合,两种材料均具有大的能量带宽,使得在深紫外波段具有低的吸收^[5-7]。所以,选择熔融石英作为基底材料, LaF_3 和 MgF_2 作为高低折射率材料组合,进行大角度减反射膜的性能分析。

2.2 沉积技术选择

193 nm 薄膜具有代表性的沉积技术主要包括电阻热蒸发技术、电子束热蒸发技术、离子束溅射技术和磁控溅射技术几种。虽然采用离子束溅射、磁控溅射和离子束辅助沉积方法制备的氟化物薄膜散射损耗较小,但高能量的沉积方法使氟化物中的氟元素优先溅射,导致薄膜的化学计量比失衡,吸收损耗增大。而传统热蒸发工艺制备薄膜的吸收损耗优于其他几种制备工艺,同时又因为散射损耗在所制备薄膜的光学损耗中占比较小,所以真空热蒸发沉积方法是比较适合制备紫外波段低损耗薄膜的方法之一^[8-9]。因此,应用钨舟热蒸发方法对 193 nm 大角度减反射膜进行了相关设计、制备与分析。

2.3 薄膜材料光学常数解析

单层膜样品采用钨舟蒸发方法在高真空镀膜系统中沉积而成,基底材料为熔融石英,沉积温度为 300 °C。 LaF_3 和 MgF_2 薄膜厚度分别为 70 nm 和

200 nm,镀制前先将基片放在不同频率下的有机溶液和水中进行超声清洗并用酒精蒸气烘干。薄膜样品的透射率和反射率光谱测试采用美国 PerkinElmer 公司生产的 Lambda950 型分光光度计及其反射附件,测量的误差小于 $\pm 0.5\%$,波长精度为 ± 0.08 nm。采用光度法解析薄膜材料光学常数,使用薄膜分析软件 Optilayer 中的子模块 Optichar 部分针对上述实验测得的透射和反射光谱进行拟合,该程序是基于均匀模型和不均匀模型及色散关系对薄膜的透射和反射光谱同时进行拟合^[10-12],解析出具体工艺参数下的薄膜光学常数。 LaF_3 和 MgF_2 薄膜在 JGS1 紫外级别融石英基底上的反射率光谱拟合曲线分别如图 1、2 所示。

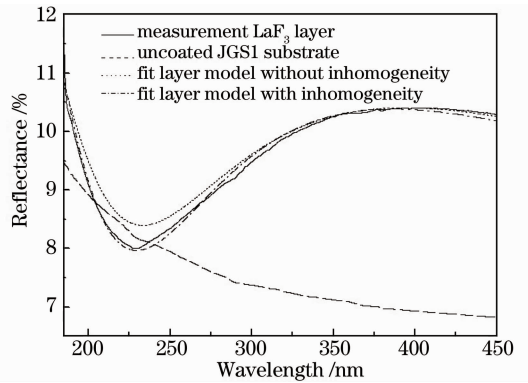


图 1 LaF_3 薄膜在 JGS1 基底上的反射率光谱拟合曲线

Fig. 1 Reflectance fitting curves of LaF_3 thin films on JGS1

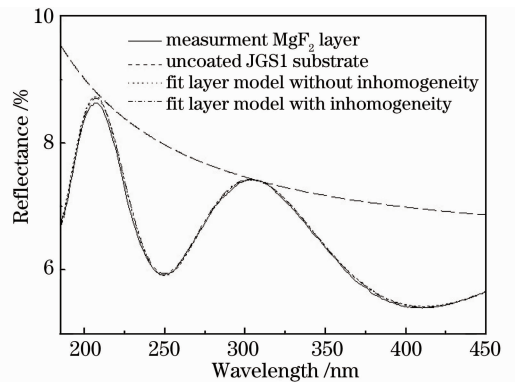


图 2 MgF_2 薄膜在 JGS1 基底上的反射率光谱拟合曲线

Fig. 2 Reflectance fitting curves of MgF_2 thin films on JGS1

如果膜层是均匀的, $\lambda/2$ 厚度处对应的反射率等于裸基底的反射率。若膜层反射率小于裸基底反射率,薄膜呈现出负不均匀性;反之,膜层反射率大于裸基底反射率时,薄膜呈现出正不均匀性。由图 1 可知,高折射率材料 LaF_3 单层薄膜已经表现出负不均匀性现象^[13],采用不均匀模型拟合得到的结果与实

际测试光谱曲线吻合得较好,使得解析精度比均匀模型有了较大的提高;低折射率材料 MgF_2 单层薄膜的折射率不均匀性现象表现不明显,如图 2 所示。拟合所得膜薄光学常数如表 1 所示。

表 1 LaF_3 和 MgF_2 光学常数Table 1 Optical constants of LaF_3 and MgF_2

Material	n (at 193 nm)	k (at 193 nm)
JGS1	1.56	0
LaF_3	1.68	0.00485
MgF_2	1.429	0.000496

3 P 光大角度减反射膜系设计与优化

P 光在较大角度(大于 68°)入射时,规整 $\lambda/4$ 膜系的反射效率大大降低,远不能满足在大角度下低反射率的性能要求。故为了获取足够低的反射率需要用非规整膜系来实现,这就对镀膜工艺的稳定性与厚度容差提出了极高的要求。减反射膜系的膜层数较少,一般为 3~5 层,在膜系优化设计过程中需要精确调节每层薄膜的厚度,以获取光谱性能最佳的膜系。

在大角度 P 光偏振减反射膜设计中,高折射率材料 LaF_3 与低折射率材料 MgF_2 组成的交替膜系中, LaF_3 膜层主导着多层膜的光学性能,在一定的工艺条件下,其厚度的大小决定了整个膜系的吸收损耗大小。因此在膜系优化过程中,在不降低光谱性能的前提下,匹配高低折射率材料的厚度的同时,尽量降低高折射率材料 LaF_3 的厚度,此外还要兼顾薄膜元件的光谱带宽和角度容差。由图 3 所示(以入射角 71° 为例)的电场分布对比图可知,经优化后的大角度 P 光偏振减反射膜系,高折射率材料的厚度大大削减,其中的电场强度峰值同比低于规整膜系,在兼顾了薄膜光谱性能的同时,有利于提高薄膜

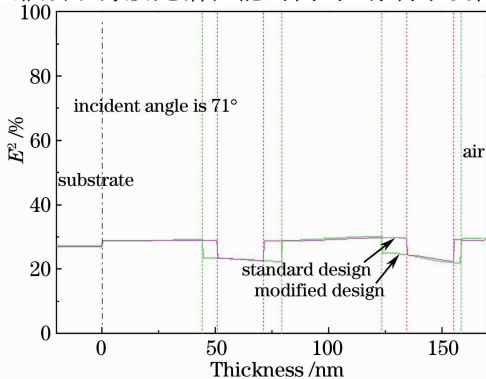


图 3 规整膜系与优化膜系电场分布对比

Fig. 3 Electric field distribution comparison between standard design and modified design

的抗激光损伤阈值性能。

设计 P 光大角度入射减反射膜系时,光学常数分别采用基底材料及薄膜材料 LaF_3 和 MgF_2 的解析结果,优化膜系选定为 Sub/43 nm(L)/30 nm(H)/49 nm(L)/30 nm(H)/3 nm(L)/air,其中 Sub 表示基底材料 JGS1,H 表示高折射率材料 LaF_3 ,L 表示低折射率材料 MgF_2 , LaF_3 的总厚度约为 60 nm。

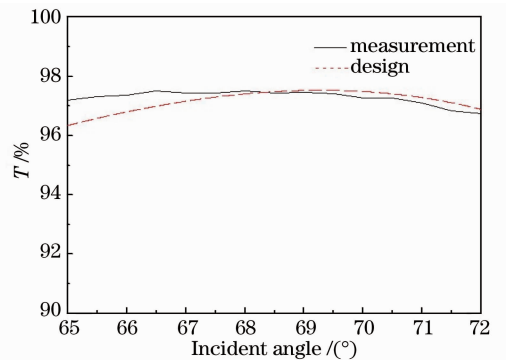
4 样品制备

P 光大角度减反射薄膜元件采用钨舟热蒸发沉积技术,在高真空镀膜系统(Leybold SYRUSpro 1110)中沉积。镀膜基底材料为紫外级别的熔融石英(JGS1,直径为 25.4 mm,厚度为 2 mm),表面均方根粗糙度小于 0.6 nm。镀膜材料为 Merck 公司生产的标定纯度为 99.9% 的 LaF_3 和 99.99% 的 MgF_2 。本底真空度小于 10^{-4} Pa,沉积温度为 300°C ,沉积前使用先进的等离子源(APS)对镀膜基底进行预处理,薄膜的沉积速率均为 0.4 nm/s,蒸镀过程中膜层厚度监控采用晶振控制法。

5 结果与讨论

5.1 光谱性能

样品光谱由德国 Metrolux 公司生产的紫外真空(VUV)分光光度计获得,在测量过程中充入流量平稳的高纯氮气(纯度为 99.999%),光谱曲线入射角测量范围在 193 nm 处为 $68^\circ\sim 72^\circ$ 之间。制备的薄膜元件在 193 nm 处入射角在 $68^\circ\sim 72^\circ$ 间 P 光的减反射膜透射率 T 和反射率 R 设计及测试曲线如图 4 和图 5 所示。

图 4 P 偏振光减反射膜变角度入射透射率曲线
Fig. 4 Angle resolved transmission spectra of the antireflection coatings for P-polarization

从图 4 和图 5 中可以看出,对 P 光入射减反射膜进行变角度透射以及反射的测量结果与设计值比

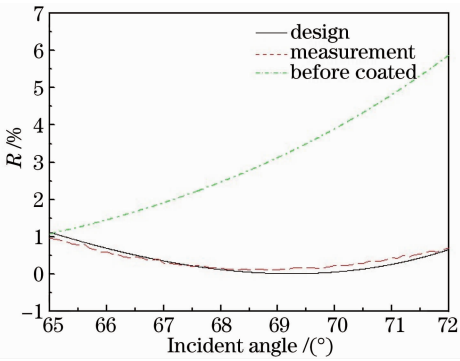


图 5 P 偏振光减反射膜变角度入射反射率曲线

Fig. 5 Angle resolved reflection spectra of the antireflection coatings for P-polarization

较接近,且其单面透射率在入射角 $68^{\circ}\sim 72^{\circ}$ 范围内均大于 96.5%,剩余反射率小于 1%。

ArF 激光谐振腔长约 1 m,激光脉冲间隔为 20~30 ns,准分子激光需在线宽压缩单元内往返 3~5 次。假设 P 偏振态 ArF 激光大角度入射角为

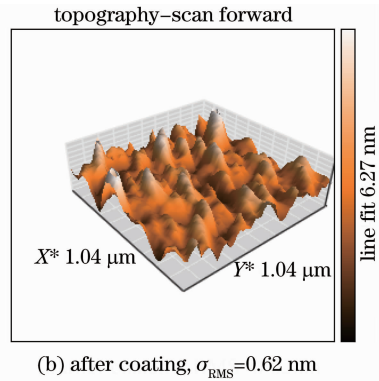
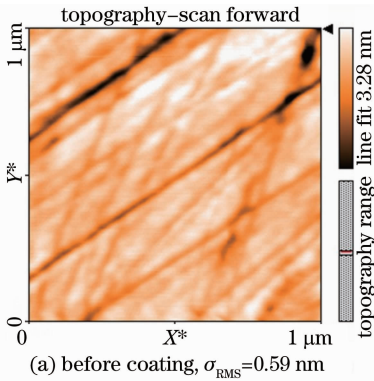


图 6 样品在镀膜前后的表面粗糙度

Fig. 6 Surface roughness of bare substrate and AR coatings

基底表面粗糙度的再现。

由标量散射理论得到总积分散射与表面粗糙度密切相关,在理想条件下可由下式表示:

$$S = \left(\frac{4\pi\sigma}{\lambda}\right)^2, \quad (1)$$

式中 S 为样品散射损耗, σ 为样品表面粗糙度, λ 表示对应的波长。由此式可以估算薄膜样品在 193 nm 波长处的散射损耗。根据图 6(b) 中镀膜样品的表面粗糙度测试结果计算出正入射时表面散射损耗约为 6×10^{-3} 。当 P 光倾斜入射至多层膜系统时,目前国际上没有严格合适的理论获得其准确数值。但由散射矢量理论可知, P 光斜入射至该多层膜系统时表面散射损耗同比不会大于正入射,因此可以得到定性的结论,该薄膜样品在 P 光倾斜入射时的散射损耗量级在 10^{-3} 左右。因此,在薄膜总损耗中的散射损耗可以忽略不计。

71° , 则入射到未镀膜的 JGS1 棱镜斜边时,表面反射率约为 5.2%,忽略吸收和散射损耗,只对棱镜斜边而言,经过 4 块棱镜的单程损耗就已达 20%,这些损失会很大程度地降低激光效率,甚至导致激光器不能发射出激光。在同样条件下,根据上述减反射膜的透射率与反射率结果可见,如果 P 偏振态 ArF 激光入射至镀制 P 光减反射膜的棱镜组表面,每块棱镜的斜边反射率降至约 0.4%,透射率提高到约 97%。因此,经过 4 块棱镜后的单程损耗可降至 11%,能量损耗可减少了约 45%,可极大地提高激光谐振腔的输出效率。

5.2 表面形貌与散射损耗

为了进一步分析减反射膜的性能以及基底材料对减反射膜元件的影响,采用原子力显微镜(AFM)测量了样品的表面形貌,样品在镀膜前后的表面粗糙度如图 6 所示。由图 6 可见,由于薄膜膜层的厚度较薄,薄膜的表面粗糙度变化幅度不明显,几乎是

5.3 时间稳定性

每次测量前对样品进行紫外灯辐照处理,并在相同的测量参数下进行测试,测试结果如图 7 所示。

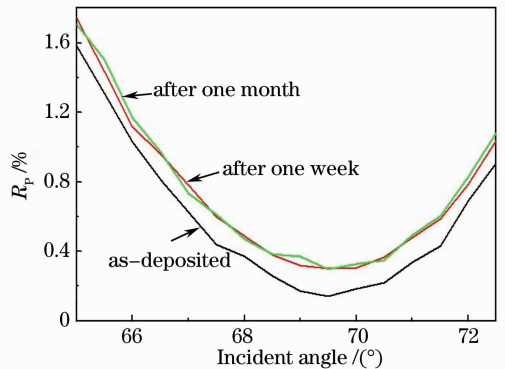


图 7 大角度 193 nm P 偏振光减反射膜时间稳定性测试
Fig. 7 Long term stability of the antireflection coatings for P-polarization at large incident angle at 193 nm

从图中可以看出,光谱反射率曲线偏差在仪器误差范围内,波长的漂移可以忽略不计。因此,可以认为样品在一周以后光谱性能已趋于稳定。

6 结 论

对深紫外波段的薄膜材料 LaF_3 和 MgF_2 的光学常数进行精确解析,并根据解析结果对 P 光大角度减反射膜系进行了设计优化、制备以及检测,最终实现了 ArF 激光的 P 偏振光在大角度($68^\circ\sim 72^\circ$)入射角范围内 JGS1 基底元件的增透。其结果对于入射角为 71° 的线宽压窄模块扩束棱镜组而言,在扩束棱镜斜边镀制 P 光大角度入射减反射膜后,经过 4 块棱镜后的单程损耗降至 11%,输出效率提高约 9%。上述结果表明,镀膜后 P 偏振态 ArF 激光在大角度入射时不但实现了极低的反射率,同时具有较宽的角度容差和良好的时效性,可大大提高 ArF 激光器的输出效率以及使用寿命。

参 考 文 献

- 1 Yu Yinshan, You Libing, Liang Xu, *et al.*. Progress of excimer lasers technology [J]. Chinese J Lasers, 2010, 37(9): 2253-2270.
余吟山,游利兵,梁 勳,等. 准分子激光技术发展[J]. 中国激光, 2010, 37(9): 2253-2270.
- 2 V B Fleurov, D J Colon III, D J W Brown, *et al.*. Dual-chamber ultra line-narrowed excimer light source for 193 nm lithography [C]. SPIE, 2003, 5040: 1694-1703.
- 3 M Bischoff, D Gabler, N Kaiser, *et al.*. Optical and structural properties of LaF_3 thin films[J]. Appl Opt, 2008, 47(13): C157-C161.
- 4 Y Taki, K Muramatsu. Hetero-epitaxial growth and optical properties of LaF_3 on CaF_2 [J]. Thin Solid Films, 2002, 420-

421: 30-37.

- 5 D Ristau, S Günster, S Bosch, *et al.*. Ultraviolet optical and microstructural properties of MgF_2 and LaF_3 coatings deposited by ion-beam sputtering and boat and electron-beam evaporation [J]. Appl Opt, 2002, 41(16): 3196-3204.
- 6 Y Taki. Film structure and optical constants of magnetron-sputtered fluoride films for deep ultraviolet lithography [J]. Vacuum, 2004, 74(3-4): 431-435.
- 7 M Bischoff, O Stenzel, K Friedrich, *et al.*. Plasma-assisted deposition of metal fluoride coatings and modeling the extinction coefficient of as-deposited single layers[J]. Appl Opt, 2011, 50(9): C232-C238.
- 8 Liu Mingchung, Lee Chengchung, Kaneko Masaaki, *et al.*. Microstructure related properties of lanthanum fluoride films deposited by molybdenum boat evaporation at 193 nm[J]. Thin Solid Films, 2005, 492: 45-51.
- 9 T Roland, H Joerg, U Hein, *et al.*. Optical, structural, and mechanical properties of gadolinium tri-fluoride thin films grown on amorphous substrates[C]. SPIE, 2005, 5963: 59630O.
- 10 Chang Yanhe, Jin Chunshui, Li Chun, *et al.*. Optical properties of oxide thin films for deep ultraviolet [J]. Chinese J Lasers, 2011, 38(12): 1207004.
常艳贺,金春水,李 春,等. 深紫外氧化物薄膜的光学特性 [J]. 中国激光, 2011, 38(12): 1207004.
- 11 Chang Yanhe, Jin Chunshui, Li Chun, *et al.*. Characterization of optical constants of ultraviolet LaF_3 films by thermal evaporation [J]. Chinese J Lasers, 2012, 39(8): 0807002.
常艳贺,金春水,李 春,等. 热蒸发紫外 LaF_3 薄膜光学常数的表征[J]. 中国激光, 2012, 39(8): 0807002.
- 12 Shang Shuzhen, Shao Jianda, Fan Zhengxiu, *et al.*. The study of ultraviolet properties of resistant-boat evaporated LaF_3 films[J]. Acta Physica Sinica, 2008, 57(3): 1941-1945.
尚淑珍,邵建达,范正修,等. 热舟蒸发 LaF_3 薄膜的紫外性能研究[J]. 物理学报, 2008, 57(3): 1941-1945.
- 13 Tang Jinfa, Gu Peifu, Liu Xu, *et al.*. Modern Optical Thin Film Technology[M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2006. 330-332.
唐晋发,顾培夫,刘 旭,等. 现代光学薄膜技术[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2006. 330-332.

栏目编辑:张 腾