

文章编号:1004-4213(2010)11-1961-6

# 157 nm 氟化物光学薄膜制备\*

薛春荣<sup>1,2</sup>, 易葵<sup>1</sup>, 邵建达<sup>1</sup>

(1 中国科学院 上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

(2 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 157 nm 薄膜,研究了常用的六种宽带隙氟化物薄膜材料.制备和研究了六种氟化物单层膜,并以不同高低折射率材料对,设计制备了 157 nm 高反膜和增透膜;讨论和比较了不同氟化物材料对所组成的高反膜和增透膜的反射率、透射率、光学损耗等特性.结果表明,采用  $\text{NdF}_3/\text{AlF}_3$  材料对设计制备的 157 nm 高反膜的透过率为 1.7%,反射率接近 93%,散射损耗为 2.46%,已经与吸收损耗相当;以  $\text{AlF}_3/\text{LaF}_3$  材料对设计制备的 157 nm 增透膜的剩余反射率低于 0.17%.

**关键词:**氟化物材料;157 nm;高反膜;增透膜

**中图分类号:**O484.4

**文献标识码:**A

**doi:**10.3788/gzxb20103911.1961

## 0 引言

光学材料和薄膜在激光成像技术中发挥着关键作用,它们是镜头、镜子等各种关键光学元件的基础,对维持光学系统中必要的传输、反射和整体的成像质量发挥关键作用<sup>[1-6]</sup>.作为光学光刻扩大到 157 nm (及以下)为基础的系统<sup>[7-11]</sup>,薄膜材料的选择非常困难<sup>[12-13]</sup>.157 nm 波段,材料选择因为大部分沉积材料的带隙受到限制,只有大带隙的氟化物材料可以被接受.以氟化镁为例,它拥有极高的能量间隙,约为 12.2eV.其他稀土氟化物材料,如高折射率材料氟化镧  $\text{LaF}_3$ 、氟化钕  $\text{NdF}_3$ 、氟化钆  $\text{GdF}_3$ ,低折射率材料氟化铝  $\text{AlF}_3$ 、冰晶石  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  等,都有类似的键能和能量间隙趋势,在紫外光区有较好的光学特性.波长越短,透明基底材料越少.事实上没有一种单一的体积大的固体在波长短至 100 nm 时仍是透明的,到了 157 nm,可用透明基底只有氟化物单晶<sup>[14-17]</sup>.

制备 157 nm 薄膜器件的困难在于对于薄膜材料的选取,本文研究了六种宽带隙氟化物薄膜材料;制备和研究了六种氟化物材料单层膜;在此基础上,以不同高低折射率材料对,设计制备了 157 nm 高反膜和增透膜;在分析了几种氟化物薄膜的相关性质及组合特性的基础上,优化设计了 157 nm 高反膜和增透膜.

## 1 157 nm 薄膜的膜厚监控和光学特性测量

### 1.1 膜厚监控

波长越短,膜层厚度的精确监控就越困难.157 nm 波段,由于材料的吸收、散射以及这个波段对水吸收的敏感,常规光学监控方法很不精确.本文采用挡板法和预镀层技术相结合,在 DMD450 镀膜机上,采用 1/3 圆形挡板,配以自行设计制备的预镀片,进行膜厚监控<sup>[18]</sup>,如图 1.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和 157 nm 薄膜的监控准确度.

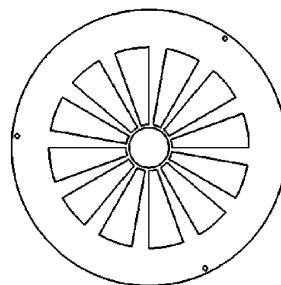


图 1 圆形挡板  
Fig. 1 Circular baffle

### 1.2 光学特性测量

本文 190 nm 以上波段薄膜透过率和相对反射率的测量设备为 Perkin Elmer 生产的双光束分光光度计 (UV-VIS-NIR Lambda 900),157 nm 波段透射率的测量是在合肥国家同步辐射实验室光声与真空紫外圆二色光谱的光束线 U25 完成的;目前还无法给出准确的反射率测量结果,只能通过透射率测量结果,结合通带区的反射率测量以及理论分析

\* 国家自然科学基金(60678004)资助

Tel:13814981870

Email:xcr163@163.com

收稿日期:2010-03-03

修回日期:2010-07-05

来估计薄膜的反射性能. U25 束线包含一块柱面前置反射镜及两块柱面光栅, 覆盖 120~350 nm 的光

谱范围. 如图 2 是它的结构图.

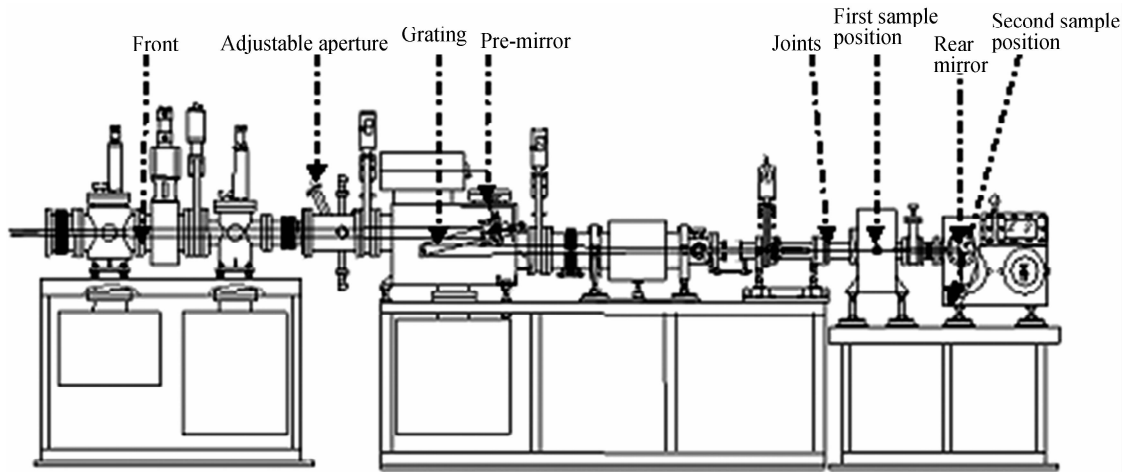


图 2 光声与真空紫外圆二色光谱的光束线结构

Fig. 2 Mechanical layout of photoacoustic and vacuum ultraviolet circular dichroism beamline

### 2 157 nm 光学薄膜的设计、制备与分析

#### 2.1 不同氟化物材料对组成的高反膜

沉积 157 nm 高反膜时, 采用的控制波长为 390 nm, 膜厚控制采用  $k_9 + MgF_2$  的预镀膜, 基底是  $CaF_2$  和  $MgF_2$  单晶. 所用材料单层膜的光学常量如图 3.

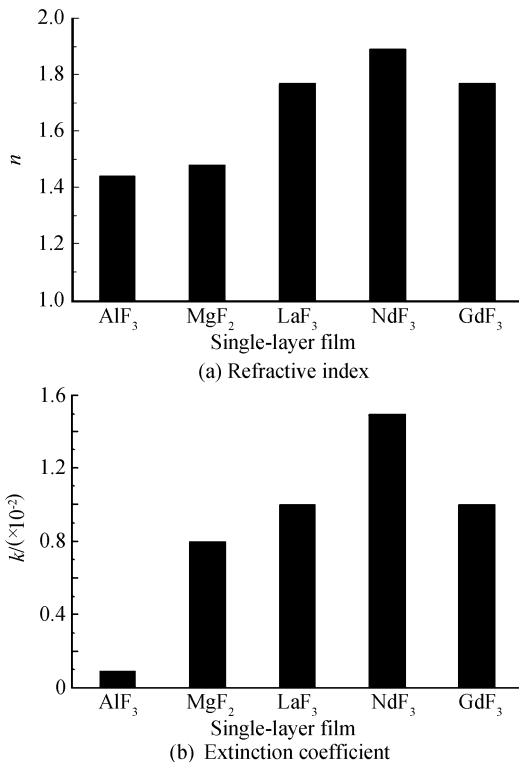


图 3 157 nm 处 5 种单层膜的光学常量

Fig. 3 Optical constants of five kinds of single-layer film at 157 nm

图 4 显示, 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, 其次是氟化镧与氟化

铝材料对.

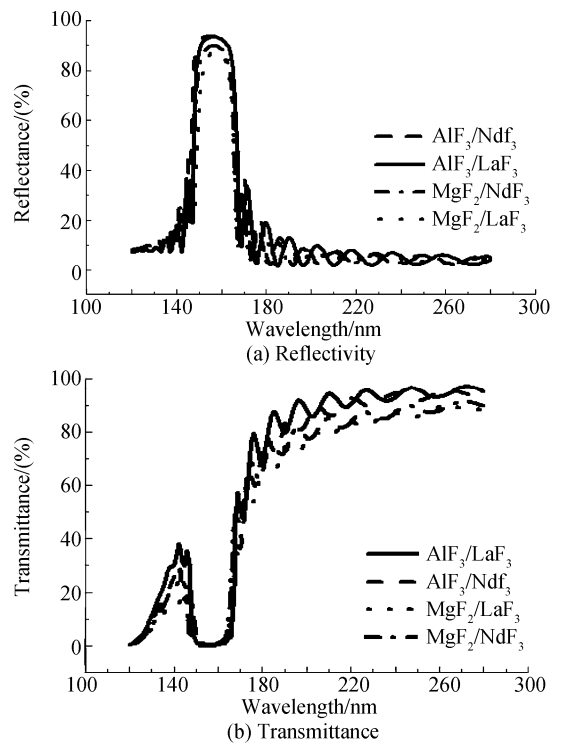


图 4 33 层 157 nm 高反膜的理论曲线比较

Fig. 4 The theory curve of 33 layers HR at 157 nm

图 5 比较了不同氟化物材料组合制备的 (HL)<sup>7</sup>H 膜系在 157 nm 处的光学损耗. 图 5 显示, 氟化铝作低折射率材料时得到的光学损耗比较小, 这可能是因为氟化铝单层膜的消光系数比较小, 又是非晶结构, 组成高反膜时膜堆的微结构比较致密, 污染物和杂质缺陷少. 另外, 氟化铝组成的氟化物膜堆的表面也比较光滑, 光散射少; 因此, 氟化铝作低折射率材料时损耗小.

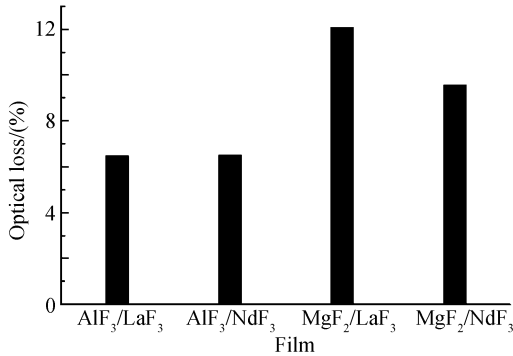


图 5 157 nm 高反膜的光学损耗  
Fig. 5 Optical loss of 157 nm HR film

### 2.2 高性能 157 nm 高反膜的制备

由于氟化铈与氟化铝有较大的折射率差,分别作高、低折射率材料时可得到高的反射率,因此,本文重点研究了氟化铈与氟化铝材料对组成的高反膜.所选基底为 MgF<sub>2</sub> 基底,膜系为(HL)<sup>16</sup>H,镀膜的本底真空度为 6×10<sup>-4</sup> pa,烘烤温度为 300℃,氟化铈的沉积速率为 0.7 nm/s,氟化铝的沉积速率为 1.2 nm/s;基底的表面粗糙度为 1.18 nm,材料在 157 nm 波长处的光学常量如表 1.

表 1 NdF<sub>3</sub> 与 AlF<sub>3</sub> 在 157 nm 处的光学常量  
Table 1 Optical constants of NdF<sub>3</sub> and AlF<sub>3</sub> films at 157nm

	NdF <sub>3</sub>	AlF <sub>3</sub>
<i>n</i>	1.85	1.44
<i>k</i>	0.015	3.7×10 <sup>-4</sup>

上述材料组成的 HR 膜的反射率的理论设计曲线与实验曲线如图 6(a),透射率曲线如图 6(b).图

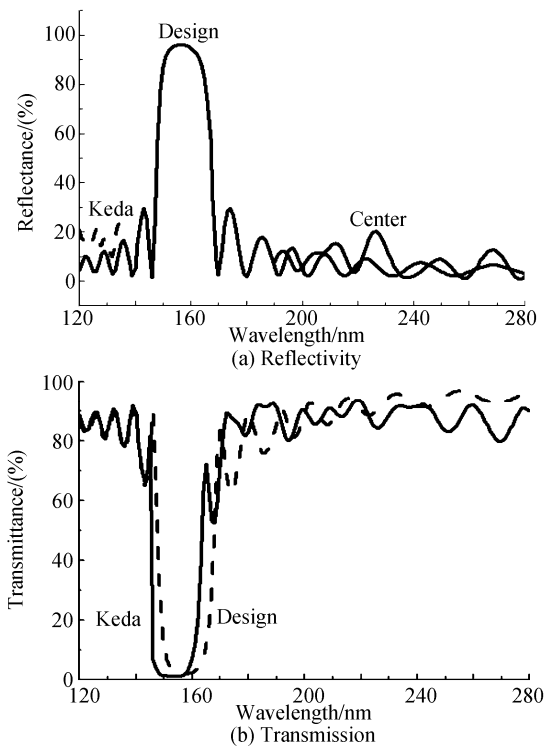


图 6 157 nm 高反膜实验曲线与理论曲线的对比  
Fig. 6 Experimental curve compared with the theoretical curve of 157 nm HR film

中,design 是利用表 2 的光学常量设计的光谱曲线;keda 是在合肥同步辐射实验室测量的光谱曲线,由于测量条件的限制,反射率的测量只能测出 120~140 nm 波段;center 是 Perkin Elmer 分光光度计的测量曲线.

表 2 LaF<sub>3</sub> 与 AlF<sub>3</sub> 在 157 nm 处的光学常量  
Table 2 Optical constants of LaF<sub>3</sub> and AlF<sub>3</sub> films at 157 nm

	LaF <sub>3</sub>	AlF <sub>3</sub>
<i>n</i>	1.77	1.44
<i>k</i>	0.01	9.3×10 <sup>-4</sup>

由设计曲线可知,设计的高反膜的反射率为 93%,透射率为 0.05%,光学损耗为 6.95%;镀制的高反膜在 157 nm 处的透射率为 1.7%,157 nm 处的反射率虽然无法测量,但根据透射率的理论曲线与实验曲线的符合情况,以及所测量的 120~140 nm 和 190~280 nm 两个波段的反射率,可以判断 157 nm 处的反射率应该接近 93%.由光学轮廓仪测得的 157 nm 高反膜的表面均方根粗糙度为 1.56,计算的散射损耗为 2.46%,吸收损耗计算约为 2.84%.可见,散射损耗与吸收损耗已经在同一量级,应该受到重视,其中选择超级抛光基底是一个方法.

### 2.3 不同氟化物增透膜的比较分析

157 nm 增透膜镀制在 CaF<sub>2</sub> 单晶和 MgF<sub>2</sub> 单晶基底上,控制波长取 390 nm,膜厚控制采用 K9+HfO<sub>2</sub> 的预镀膜.

图 7(a)是利用单层膜的光学常量设计得到的理论曲线,图 7(b)显示了相应的透过率曲线.图 8

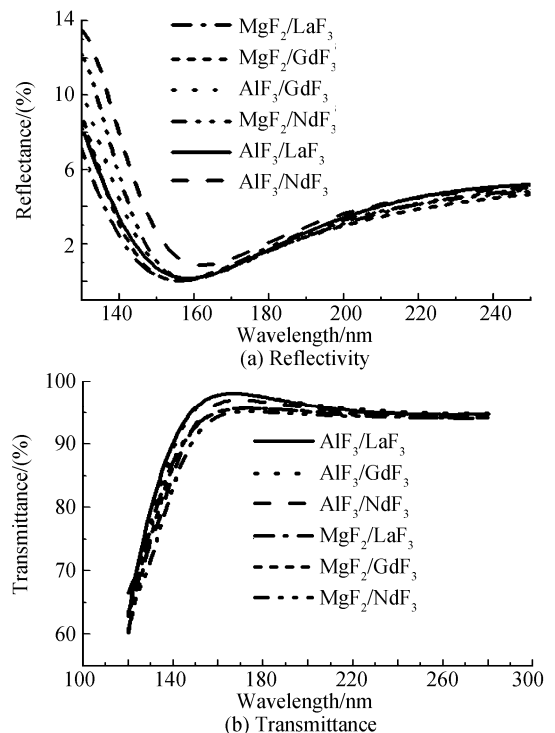


图 7 157 nm 不同材料组合 AR 膜光谱曲线  
Fig. 7 The curve of AR coatings

比较了不同氟化物材料组合制备的 LHL 增透膜在 157 nm 处的光学损耗. 图 7(b) 和图 8 显示, 在本文工艺条件下,  $\text{AlF}_3/\text{LaF}_3$  材料组合, 透过率最大, 光学损耗较小.

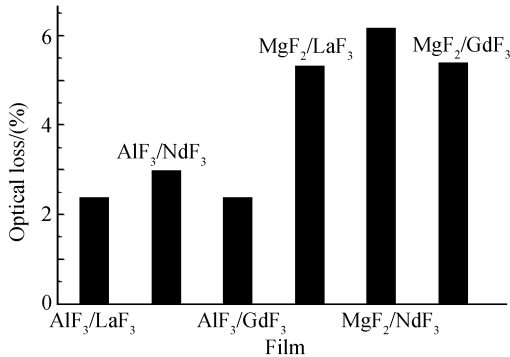


图 8 157 nm 处各个高低折射率组合时的光学损耗  
Fig. 8 Optical loss of different HR coatings at 157 nm

## 2.4 高性能 157 nm 增透膜的制备

选择  $\text{AlF}_3/\text{LaF}_3$  材料对设计制备 157 nm 增透膜 LHL, 沉积工艺如 157 nm 高反膜, 所用材料在 157 nm 波长处的光学常量如表 2. 基底材料为  $\text{MgF}_2$  单晶, 均方根粗糙度 rms 为 1.18 nm, 在 157 nm 处的剩余反射率为 3.95%. 制备的 157 nm 增透膜的表面粗糙度为 1.32 nm, 计算得到的散射损耗为 1.1%.

图 9 为制备的 157 nm 增透膜的剩余反射率与透射率光谱曲线, 图中, design 是设计的光谱曲线; 设计曲线没有考虑基底的吸收损耗; keda 是在合肥同步辐射实验室测量的光谱曲线, 由于测量条件的

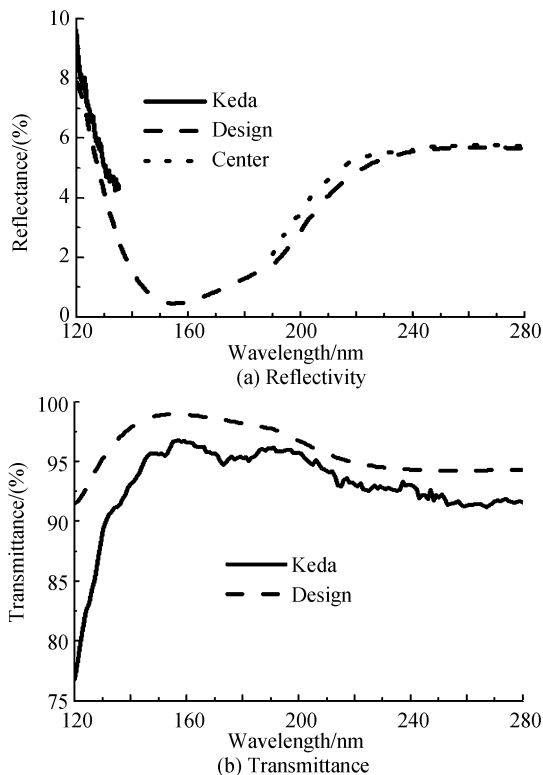


图 9 157 nm 增透膜的光谱曲线  
Fig. 9 Curve of 157 nm AR coatings

限制, 反射率的测量只能测出 120~140 nm 波段; center 是 Perkin Elmer 分光光度计的测量曲线.

由设计曲线得到 157 nm 处的剩余反射率为 0.17%, 透过率为 97.51%, 光学损耗为 2.3%, 这样高的光学损耗说明除了膜材料的吸收外, 基底材料的吸收偏高, 严重影响了整个元件的设计透射率; 实验测得的透过率为 96.82%, 表面散射为 1.1%, 实验结果表明, 157 nm 的散射损耗已经很大, 在增透膜的光学损耗中起到了主导作用, 这可能是因为所选用的基底的表面粗糙度太大, 严重影响了增透膜的表面散射. 因此, 对于真空紫外增透膜, 最好选用超级抛光基底制备.

## 3 结论

本文对 157 nm 光学薄膜进行了研究, 对应用于 157 nm 波段的膜材料、膜厚监控和光学特性测量进行了分析和优化选择. 用热舟蒸发技术沉积制备了不同氟化物材料的高反膜和增透膜, 对它们的光学特性、表面粗糙度等进行了分析和比较. 在此基础上, 以  $\text{NdF}_3/\text{AlF}_3$  为材料对, 设计制备了 157 nm 高反膜. 高反膜的透射率为 1.7%, 反射率接近 93%, 散射损耗为 2.46%, 已经与吸收损耗相当. 优化设计和制备的  $\text{AlF}_3/\text{LaF}_3$  增透膜 LHL 在 157 nm 剩余反射率低于 0.17%. 研究表明, 对于 157 nm 增透膜, 最好选用超级抛光基底制备, 以减少增透膜的散射损耗.

**致谢** 感谢范正修研究员对本文所做的指导和有益的修改意见, 感谢国家同步辐射实验室的张国斌老师和光机所薄膜中心所有测量老师在测试方面的配合和帮助.

### 参考文献

- [1] WU Zi-ruo, CHENG Xin-bin, WANG Zhan-shan. Kinetic lattice monte carlo simulation of cu thin film growth[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2010, **39**(1): 62-66.  
吴子若, 程鑫彬, 王占山. 动力学晶格蒙特卡洛方法模拟 Cu 薄膜生长[J]. *光子学报*, 2010, **39**(1): 62-66.
- [2] LIU Quan-sheng, ZHANG Xi-yan, WANG Yu-xia, et al. Structure and optical properties of  $\text{Mg}_{0.33}\text{Zn}_{0.67}\text{O}$  film deposited on Si(100) substrate[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2010, **39**(1): 67-70.  
刘全生, 张希艳, 王玉霞, 等. Si(100) 衬底上  $\text{Mg}_{0.33}\text{Zn}_{0.67}\text{O}$  薄膜的结构及光学性能[J]. *光子学报*, 2010, **39**(1): 67-70.
- [3] LI L, DOBROWOLSKI J A. High-performance thin-film polarizing beam splitter operating at angles greater than the critical angle[J]. *Appl Opt*, 2000, **39**(16): 2754-2771.
- [4] LIU Ru-jun, XU Tang, ZHANG Chun-ping, et al. Effects of doping concentration and solvent on all-optical switching characteristics of Azo-Dye-Doped polymer films [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(2): 252-255.  
刘如军, 许棠, 张春平, 等. 掺杂浓度与溶剂对偶氮聚合物薄膜全光开关特性的影响[J]. *光子学报*, 2008, **37**(2): 252-255.
- [5] HAO Hong-gang, LI Bin-cheng, LIU Ming-qiang. Sensitivity

- comparison for absorption measurement of optical coatings between surfacethermal lens and photothermal detuning techniques[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2009, **36**(2): 467-471.
- 郝宏刚,李斌成,刘明强.表面热透镜与光热失调技术测量光学薄膜吸收的灵敏度比较[J]. *中国激光*, 2009, **36**(2): 467-471.
- [6] TANG Yu-guo, QI Wen-zong, LI Fu-tian. Study of diffuser in UV and VUV range[J]. *Acta Optica Sinica*, 2000, **20**(2): 267-271.
- 唐玉国,齐文宗,李福田.紫外真空紫外漫反射板的研究[J]. *光学学报*, 2000, **20**(2): 267-271.
- [7] CASHMORE J, GOWER M, GRUENEWALD P, *et al.* High resolution micromachining using short wavelength and short pulse laser[C]. The Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Tokyo: CLEO-Technical Digest, 2001: 1292-1293.
- [8] YANG Xiong, JIN Chun-shui, ZHANG Li-chao. Multilayers on extreme ultraviolet lithography masks and illumination error [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **35**(5): 667-670.
- 杨雄,金春水,张立超.极紫外投影光刻掩模的多层膜与照明误差[J]. *光子学报*, 2006, **35**(5): 667-670.
- [9] GREUTERS J, RIZVI N H. Laser micromachining of optical materials with a 157 nm fluorine laser[C]. *SPIE*, 2002, **4941**: 77-83.
- [10] HERMAN P, MARJORIBANKS R, OETTL A, *et al.* Laser shaping of photonic materials: deep-ultraviolet and ultrafast lasers[J]. *Applied Surface Science*, 2000, **154-155**(8): 577-586.
- [11] LIBERMAN V, ROTHSCHILD M, EFREMOW M N, *et al.* Marathon evaluation of optical materials for 157 nm lithography[C]. *SPIE*, 2001, **4346**: 45-51.
- [12] GAN Shu-yi, XU Xiang-dong, HONG Yi-lin, *et al.* Review on highly reflecting mirrors for vacuum ultraviolet and X-ray[J]. *J Vacuum Science and Technology of China*, 2006, **26**(6): 459-461.
- 干蜀毅,徐向东,洪义麟,等.真空紫外 X 射线反射膜研究现状[J]. *真空科学与技术*, 2006, **26**(6): 459-461.
- [13] GATTO A, THIELSCH R, HEBER J, *et al.* High-performance deep-ultraviolet optics for free electron lasers [J]. *Appl Opt* 2002, **41**(16): 3236-3241.
- [14] GORLING Ch, LEINHOS U, MANN K. Self-trapped exciton luminescence and repetition rate dependence of two-photon absorption in CaF<sub>2</sub> at 193 nm[J]. *Optics communications*, 2003, **216**(4-6): 369-378.
- [15] SCHRÖDER S, KAMPRATH M, DUPARRÉ A, *et al.* Bulk scattering properties of synthetic fused silica at 193 nm[J]. *Opt Express*, 2006, **14**(22): 10537-10549.
- [16] GORLING Ch, LERNHOS U, MANN K. Surface and bulk absorption in CaF<sub>2</sub> at 193 and 157 nm[J]. *Opt Commun*, 2005, **249**(1-3): 319-328.
- [17] HULTÅKER A, BENKERT N, GLIECH S, *et al.* Characterizing CaF<sub>2</sub> for VUV optical components: roughness, surface scatter, and bulk scatter[C]. *SPIE*, 2002, **4932**: 444-451.
- [18] SHANG Shu-zhen. 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.
- 尚淑珍. 193 nm 光学薄膜及相关薄膜材料的研究[D]. 上海: 中科院上海光学精密机械研究所, 2006.

## Preparation of 157 nm Fluoride Optical Thin Films

XUE Chun-rong<sup>1,2</sup>, YI Kui<sup>1</sup>, SHAO Jian-da<sup>1</sup>

(1 *Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China*)

(2 *Jiangsu Laboratory of Advanced Functional Materials, Changshu Institute of Technology, Changshu, Jiangsu 215500, China*)

**Abstract:** In order to develop low loss, high-performance 157 nm fluoride coatings, 157 nm fluoride optical thin film performance is studied. On the base of fluoride single layer study, 157 nm HR and AR coatings are designed and deposited with different fluoride high and low refractive index materials. Their reflectivity, transmittance, optical loss and other properties are discussed and compared. In the analysis of several fluoride films and their combined properties, the fluoride combinations of 157 nm HR and AR coatings are optimized selected. To get a high-performance 157 nm HR coating, the NdF<sub>3</sub>/AlF<sub>3</sub> HR mirror is designed and made, and its reflectance is nearly up to 93%. Under the present experimental conditions, the LaF<sub>3</sub>/AlF<sub>3</sub> 157 nm AR coating is designed and deposited, and its residual reflectance is less than 0.17%.

**Key words:** Fluoride material; 157 nm; HR mirrors; Anti-reflection coatings



**XUE Chun-rong** was born in 1972. Now she is pursuing her Ph. D. degree at Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences. Her research interests focus on the vacuum ultraviolet thin films and related materials.



**SHAO Jian-da** was born in 1964. He is a professor and his research interests focus on optical thin film technology and thin film photovoltaic messaging.