

# 深紫外氧化物薄膜的光学特性

常艳贺<sup>1,2</sup> 金春水<sup>1</sup> 李 春<sup>1</sup> 邓文渊<sup>1</sup> 匡尚奇<sup>1</sup> 靳京城<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup> 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033)  
(<sup>2</sup> 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要** 降低薄膜的吸收对于氧化物薄膜在深紫外波段的应用具有重要意义,为此采用离子束溅射方法分别制备了用于深紫外波段的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 薄膜,利用光度法和椭圆偏振法相结合,计算得到其在 190~800 nm 范围内折射率  $n$  和消光系数  $k$  的色散曲线。在此基础上,以这两种氧化物材料作为高低折射率材料进行组合,设计并制备了  $\lambda/4$  规整膜系的 193 nm 多层高反射膜。实验结果表明,退火前薄膜的光学损耗相对较大,其中散射损耗较小,吸收损耗是光学损耗的主要部分。退火后光学损耗明显减小,散射损耗随着表面粗糙度增加而略微增加,表明光学损耗的减小是由吸收损耗下降所引起的。通过工艺优化,改善了氧化物薄膜在深紫外波段的损耗状况,使其在深紫外波段具有较好的光学特性,退火后高反射膜的反射率在 193 nm 处达 96% 以上。

**关键词** 薄膜;深紫外;离子束溅射;氧化物;损耗

中图分类号 O484.4 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201138.1207004

## Optical Properties of Oxide Thin Films for Deep Ultraviolet

Chang Yanhe<sup>1,2</sup> Jin Chunshui<sup>1</sup> Li Chun<sup>1</sup> Deng Wenyuan<sup>1</sup>

Kuang Shangqi<sup>1</sup> Jin Jingcheng<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup> Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun, Jilin 130033, China)  
(<sup>2</sup> Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract** In order to improve the absorption of oxide thin films in wavelength of deep ultraviolet (DUV), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> thin films for DUV are fabricated by ion beam sputtering (IBS). The refractive index  $n$  and extinction coefficient  $k$  of the thin films are obtained using spectrophotometry and ellipsometry in the 190~800 nm. High reflectance (HR) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> coatings are designed and produced at 193 nm. After annealing, the optical loss of the coating becomes smaller. The scattering loss is much lower than the absorption loss which occupies the main role of the total loss. Oxide coatings deposit according to optimized process can have more suitable optical properties at DUV. The optical loss reduces so considerable that the reflectance of HR coatings reach more than 96% at 193 nm.

**Key words** thin films; deep ultraviolet; ion beam sputtering; oxide; loss

**OCIS codes** 310.1860; 310.3840; 310.6860

## 1 引 言

近年来,随着大规模集成电路的飞速发展,光刻技术成为微电子领域最活跃的研究课题之一。集成电路的特征尺寸越来越小,加工精度已经进入纳米量级,这给光刻技术提出了越来越高的要求。激光

以优良的单色性、准直性、相干性及可调谐等特性满足光刻曝光的需求,进而成为理想的光刻光源。曝光光源在光刻系统中起着关键作用,为了提高分辨率,不断缩小曝光波长是有效的方法之一,相关研究已经从 436 nm,365 nm 的近紫外波段进入 248 nm,

收稿日期: 2011-07-08; 收到修改稿日期: 2011-08-23

作者简介: 常艳贺(1982—),男,博士研究生,主要从事深紫外光学薄膜制备与表征技术等方面的研究。

E-mail: yanhe007@163.com

导师简介: 金春水(1964—),男,博士,研究员,博士生导师,主要从事紫外、极紫外光学技术与薄膜技术等方面的研究。

E-mail: Jin\_chunshui@yahoo.com.cn(通信联系人)

193 nm 的深紫外(DUV)波段<sup>[1,2]</sup>。目前,193 nm ArF 准分子激光光刻已经成为光刻的主流曝光技术,且已连续跨越 90,65,45,32 nm 等光刻线宽节点,甚至在 22 nm 节点上,其有望继续作为光刻机的曝光光源<sup>[3]</sup>。

在 193 nm 光刻中,无论是 ArF 准分子激光器还是曝光系统,都离不开深紫外波段的镀膜光学元件,因此薄膜光学性能的优劣将对光刻系统起着重要作用。在 193 nm 波段,绝大多数材料都已达到吸收限,只有少数几种材料具有较好的光学特性,主要包括氟化物系列(LaF<sub>3</sub>, GdF<sub>3</sub>, AlF<sub>3</sub> 和 MgF<sub>2</sub> 等)<sup>[4]</sup>和氧化物系列(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub>)。与氟化物薄膜相比<sup>[5]</sup>,氧化物薄膜具有机械性能强、薄膜致密和环境稳定性好等优点,但也同时存在吸收较大的缺点,所以为了使氧化物薄膜在深紫外波段得到更好的应用并发挥其优势,本文选用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 两种氧化物薄膜材料进行组合,采用离子束溅射(IBS)沉积方法设计并制备了 193 nm 多层高反射膜,通过工艺优化,使氧化物薄膜在深紫外波段获得较好的光学特性。

## 2 实验装置

薄膜样品由 Oxford Ionfab600 型离子束溅射真空镀膜系统沉积而成,薄膜材料选用纯度为 99.99% 的 SiO<sub>2</sub> 靶和 Al 靶,工作气体选用氩气(Ar)和氧气(O<sub>2</sub>),真空室中气体流量用 MKS 型流量计精确控制。在 SiO<sub>2</sub> 薄膜的溅射过程中,在标准大气压下 Ar 的流量为 5.0 mL/min, O<sub>2</sub> 的流量为 3.0 mL/min;在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜的反应溅射过程中,在标准大气压下 Ar 的流量为 5.0 mL/min, O<sub>2</sub> 的流量为 5.0 mL/min,反应气体 O<sub>2</sub> 的流量为 3.0 mL/min。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 单层薄膜及 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 高反射(HR)膜均沉积在厚度

为 1.5 mm、直径为 25.4 mm 的双面抛光熔石英(JGS1)基底上, SiO<sub>2</sub> 薄膜的折射率与基底 JGS1 比较接近,另将其沉积在厚度为 0.5 mm 的单晶硅片 Si(100)上,便于椭偏光谱的测量和光学常数的求解。膜厚控制采用 InficonDSH5P1 型石英晶振控制器监控,其中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的物理厚度为 206 nm, SiO<sub>2</sub> 的物理厚度为 500 nm。镀制前先将基片放在石油醚和温水的混合溶液中进行超声波清洗,然后再用石油醚和乙醇的混合溶液进行擦拭。制备过程中本底真空度约为 1.0×10<sup>-4</sup> Pa,基底不加热,为了保证薄膜的均匀性,基底以 5 r/min 的速度自转。

薄膜的透射率和反射率光谱测试使用美国 Perkin Elmer 公司生产的 Lambda950 型分光光度计及其 VN 型反射附件,测量的误差小于 0.1%,波长分辨率为 1.0 nm;薄膜的椭偏光谱测试使用法国 Jobin Yvon 公司生产的椭偏仪,入射角度选为 70°,光谱测试范围 190~800 nm;薄膜的表面形貌测试使用瑞士 Nanosurf 公司生产的原子力显微镜(AFM),测试精度小于 0.06 nm,视场范围小于 10 μm×10 μm。

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 单层膜

图 1 分别给出利用离子束溅射沉积的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 两种薄膜材料对应的透射率和反射率光谱曲线以及未镀膜 JGS1 基底的透射率和反射率光谱曲线。从图中看出两种薄膜材料在深紫外波段的损耗有所不同, SiO<sub>2</sub> 薄膜透射光谱的峰值与该波长处衬底的光谱曲线非常接近,说明离子束溅射沉积的 SiO<sub>2</sub> 薄膜损耗很小,具有较好的光学特性。而 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜透射光谱的峰值与该波长处衬底的光谱曲线相比在 250 nm 以下开始有所下降,表明此时

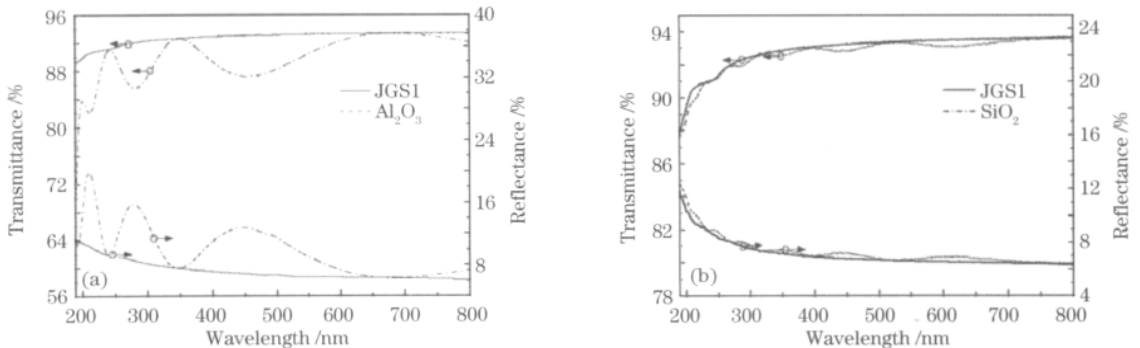


图 1 (a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和(b)SiO<sub>2</sub> 薄膜在 JGS1 基底上的光谱测试曲线

Fig. 1 Measured optical performances of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) and SiO<sub>2</sub> (b) thin films on JGS1

薄膜在该波段已有损耗,应通过工艺优化对薄膜光学性能进行改善。

$\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜光学常数的表征采用光度法来解析<sup>[6]</sup>,根据上述测试得到的单层膜在 JGS1 基底上的光谱曲线,应用商业的薄膜分析软件 Optilayer 中的子模块 Optichar 部分,该程序是基于色散关系模型对薄膜的透射和反射光谱同时进行拟合<sup>[7]</sup>,计算得到薄膜在 190~800 nm 范围内的光学常数(折射率  $n$  和消光系数  $k$ )如图 2(a)所示。

为了提高薄膜光学常数的解析精度,对  $\text{SiO}_2$  薄

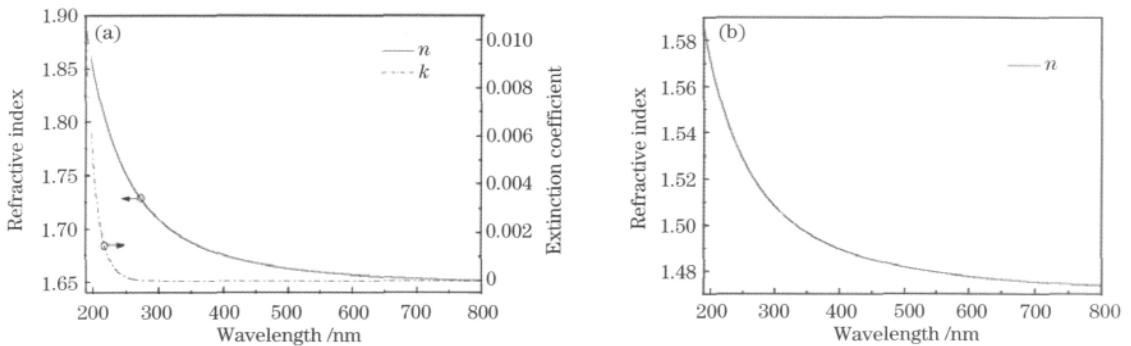


图 2 (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 (b)  $\text{SiO}_2$  薄膜的光学常数

Fig. 2 Optical constants of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (a) and  $\text{SiO}_2$  (b) thin films

针对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜在深紫外波段的损耗,可以通过后处理方式进行工艺优化。其中在空气条件下退火处理对沉积之后的薄膜性能有较大影响,它能使膜层结构和成分发生变化<sup>[10]</sup>,同时退火也是改善薄膜吸收的一个有效方法。采用在空气中梯度升温的方式对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  单层膜进行退火实验,退火温度分别为 473, 573, 673 K, 退火时间为 2 h。由于离子束溅射沉积的  $\text{SiO}_2$  薄膜损耗很小,退火对其光学性能基本没有影响;而  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜经过退火之后的透射率光谱曲线如图 3 所示。从图中可以看出,退火后  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜的峰值波长基本没有移动,表明离子束溅射沉积的氧化物薄膜比较致密,膜层厚度和折射率没有发生明显变化。同时短波方向的膜层透射率光谱曲线上移,表明高温退火后,薄膜在深紫外波段的吸收有所改善。导致上述现象的原因是在离子束溅射制备薄膜过程中, $\text{Al}_2\text{O}_3$  材料容易形成非化学计量比的薄膜,使膜层的吸收增加。根据文献<sup>[11]</sup>,金属 Al 氧化或氮化时所需的反应自由能不同,在 25 °C 和 700 °C 时生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  所需氧分压分别为  $1.31 \times 10^{-175}$  Pa 和  $6.67 \times 10^{-44}$  Pa,而在 25 °C 和 700 °C 时生成 AlN 时所需的氮分压为  $8.9 \times 10^{-45}$  Pa 和  $8.59 \times 10^{-3}$  Pa。因此,在 25 °C 和 700 °C、 $\text{O}_2$  与  $\text{N}_2$

膜采用光度法与椭圆偏振法相结合,充分发挥椭圆偏振法测量膜层光学参数的高灵敏度和光度法测量数据的直观性,两者相互验证进而获得高精度的光学常数解析数据,为制备工艺和膜系设计提供基本的依据。在深紫外波段,拟合得到  $\text{SiO}_2$  薄膜的消光系数  $k$  很小,与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜的  $k$  相比差 1 个数量级,故在设计和分析过程中将  $\text{SiO}_2$  薄膜的  $k$  近似取为 0<sup>[8,9]</sup>,图 2(b)给出了计算得到的  $\text{SiO}_2$  薄膜在 190~800 nm 范围内的光学常数。

共存的情况下,Al 将优先与  $\text{O}_2$  发生反应形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。所以在空气环境下 400 °C 退火后,非化学计量比的 Al 原子或离子优先与  $\text{O}_2$  发生反应,能够让局部失氧的薄膜进一步氧化,化学计量比趋于正常,从而降低  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜在深紫外波段的吸收<sup>[12]</sup>。

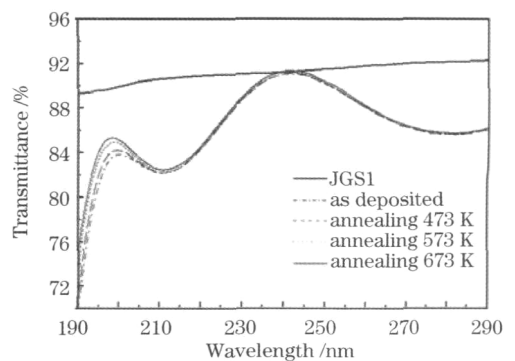


图 3  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜退火前后透射率光谱曲线对比  
Fig. 3 Transmittance of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  thin films after and before annealing

### 3.2 高反射膜

高反射膜设计采用高、低折射率交替的  $\lambda/4$  规整膜系  $\text{Sub}/(\text{HL})^p\text{H}/\text{Air}$ ,其中 H 表示  $\lambda/4$  光学厚度的高折射率材料  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,L 表示  $\lambda/4$  光学厚度的

低折射率材料  $\text{SiO}_2$ ,  $P$  表示 (HL) 重复的周期数为 25, Sub 表示基底, Air 表示空气。

在沉积高反射膜的过程中,膜层厚度的精确控制至关重要。由于波长短,在深紫外波段每层薄膜的物理厚度仅为几十纳米,所以必须考虑对膜厚控制造成影响的相关因素,否则理论设计曲线与实际测试结果可能存在较大差别。图 4 所示为 193 nm 高反射膜透射率/反射率的理论设计曲线和实验测量光谱曲线的对比。可以看出设计曲线和实测曲线吻合得很好,说明在沉积过程中,膜层厚度控制方面已经获得较为理想的结果。除透射带/反射带外,其余次峰的高低偏差均是由基底的背面反射造成的。

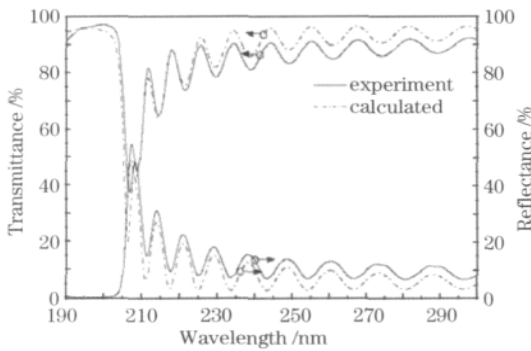


图 4 193 nm 高反射膜实验光谱与理论设计曲线对比  
Fig. 4 Calculated and experimental optical performances of HR coatings at 193 nm

在深紫外波段,高反射膜反射率的影响因素很多,理论上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,但实际上受膜层中吸收或散射等损耗的影响,当层数达到一定程度时,继续加层并不能提高其反射率。有时甚至由于吸收、散射等损耗的增加,反而使反射率下降<sup>[13]</sup>,因此在制备过程中需要考虑抑制薄膜的损耗。

薄膜的光学损耗由  $L=1-T-R$  计算得出,其中  $T$  为薄膜的透射率, $R$  为薄膜的反射率。图 4 测得在 193 nm 波长处反射率为 95.1%,透射率为 0.08%,光学损耗则为 4.82%。但光学损耗包含了散射和吸收两项,散射分为体内散射和表面散射两类,体内散射起因于薄膜内部折射率不均匀性和薄膜生长的柱状结构等。对于离子束溅射沉积的薄膜,柱状生长被有效抑制<sup>[14,15]</sup>,使薄膜更加致密,体内散射对光学损耗的贡献很小,因此可以只考虑表面散射造成的影响。表面散射主要由表面微观粗糙度决定,高反射膜总的表面散射损耗可表示为

$$L_{SS} = 32\pi^2 n_0 n_H \left( \frac{n_H - n_L}{n_H + n_L} \right) \left( \frac{\sigma}{\lambda_0} \right)^2, \quad (1)$$

当高反射膜最外层是高折射率膜层时,其吸收损耗可表示为

$$L_A = \frac{2\pi n_0 (k_H + k_L)}{n_H^2 - n_L^2}, \quad (2)$$

式中  $n_H$  和  $n_L$  分别为高折射率材料  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和低折射率材料  $\text{SiO}_2$  的折射率, $k_H$  和  $k_L$  分别为高、低折射率材料的消光系数, $n_0$  为空气折射率, $\sigma$  为表面粗糙度, $\lambda_0$  为高反射膜的中心波长。

对于改善氧化物高反射膜在深紫外波段的损耗,可以进行与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜同等条件下的退火实验,退火前后测试的反射率光谱曲线如图 5 所示。从图中可以看出,退火后光谱曲线的峰值波长向长波方向偏移,反射率在高反射区有明显的改善,这与文献<sup>[16]</sup>中的报道吻合。这表明光学损耗在深紫外波段有所下降,且在 673 K 时反射率较前两次退火相比趋于稳定,测得 193 nm 处的反射率达到 96% 以上。

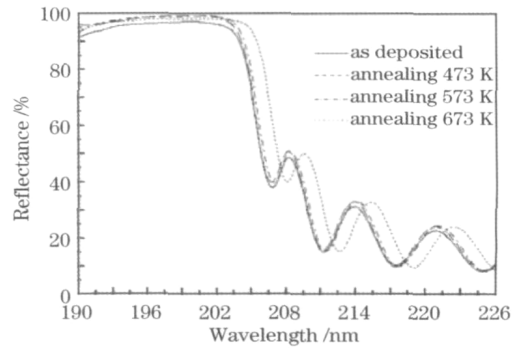


图 5 高反射膜退火前后反射率光谱曲线对比  
Fig. 5 Reflectance of HR coatings after and before annealing

为了进一步区分散射损耗和吸收损耗对薄膜总损耗影响,测试了高反射薄膜在退火前后不同温度下  $8 \mu\text{m} \times 8 \mu\text{m}$  范围内的表面粗糙度。其中退火前的表面粗糙度为 0.56 nm,经 473,573,673 K 退火后,表面粗糙度分别变为 0.62,0.78,0.91 nm。根据(1)式和(2)式分别计算了退火前后的散射损耗和吸收损耗,计算结果如表 1 所示。

表 1 高反射膜在不同退火温度下的光学损耗  
Table 1 Optical loss of HR coatings at different annealing temperatures

Annealing temperature /K	As deposited	473	573	673
Scattering loss /%	0.0426	0.0522	0.0826	0.1124
Absorption loss /%	4.932	4.648	4.007	3.687

从表中可以看出,在不同退火温度下薄膜的光学损耗发生了变化,随着退火温度的升高,散射损耗略微增加,吸收损耗明显下降,说明退火后总光学损耗的下降是由吸收损耗下降所引起的。可见散射损耗在总的光学损耗中所占比例很小,而吸收损耗则占光学损耗的主要部分,所以降低薄膜中的吸收对于氧化物薄膜在深紫外波段具有重要作用。

## 4 结 论

采用离子束溅射方法在 JGS1 基底上分别沉积  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  两种材料的单层膜,以这两种材料为高、低折射率材料进行组合在 JGS1 上设计并制备了 193 nm 波段的高反射膜,并对制备的单层薄膜和高反射膜分别进行了光学特性分析。结果表明退火前薄膜的光学损耗相对较大,散射损耗占总光学损耗的比例很小,吸收损耗是光学损耗的主要部分。退火后光学损耗明显下降,散射损耗随着表面粗糙度增加而微弱增加,表明光学损耗的下降是由吸收损耗下降所引起的。通过工艺的优化,改善了薄膜的损耗状况,从而使得氧化物薄膜在深紫外波段获得了较好的光学性能,测得退火后高反射膜在 193 nm 处的反射率达到 96% 以上。

## 参 考 文 献

- 1 K. Ronse, A. M. Goethals, G. Vandenberghe *et al.*. Recent trends and progress in deep-UV lithography[C]. *SPIE*, 1999, **3741**: 34~39
- 2 C. Zaczek, S. Mullender, H. Enkisch *et al.*. Coatings for next generation lithography[C]. *SPIE*, 2008, **7101**: 71010X
- 3 Jo Finders, Mircea Dusa, Peter Nikolsky *et al.*. Litho and patterning challenges for memory and logic applications at the 22 nm node[C]. *SPIE*, 2010, **7640**: 76400C
- 4 Xue Chunrong, Yi Kui, Qi Hongji *et al.*. Optical constants of film materials for deep ultraviolet/ultraviolet [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(8): 2135~2139  
薛春荣, 易 葵, 齐红基等. 深紫外/紫外薄膜材料的光学常数研究[J]. *中国激光*, 2009, **36**(8): 2135~2139
- 5 Xue Chunrong, Yi Kui, Shao Jianda *et al.*. 193 nm fluoride high reflection mirror [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(8):

- 2068~2072  
薛春荣, 易 葵, 邵建达等. 193 nm 氟化物高反膜研究[J]. *中国激光*, 2010, **37**(8): 2068~2072
- 6 Guo Chun, Lin Dawei, Zhang Yundong *et al.*. Determination of optical constants of  $\text{LaF}_3$  films from spectrophotometric measurements[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(7): 0731001  
郭 春, 林大伟, 张云洞等. 光度法确定  $\text{LaF}_3$  薄膜光学常数[J]. *光学学报*, 2011, **31**(7): 0731001
- 7 Alexander V. Tikhonravov, Michael K. Trubetskov, Michael A. Kokarev *et al.*. Effect of systematic errors in spectral photometric data on the accuracy of determination of optical parameters of dielectric thin films [J]. *Appl. Opt.*, 2002, **41**(13): 2555~2560
- 8 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
- 9 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
- 10 Wen-Hsiang Wang, Shih Chao. Annealing effect on ion-beam-sputtered titanium dioxide film[J]. *Opt. Lett.*, 1998, **23**(18): 1417~1419
- 11 Xia Lifang, Wang Zuocheng, Sun Yue *et al.*. On the composition, phase structure and oxidized property of AlN films [J]. *Chinese J. Materials Research*, 1995, **9**(4): 361~363  
夏立芳, 王佐诚, 孙 跃等. AlN 薄膜的成分、相结构和氧化性能[J]. *材料研究学报*, 1995, **9**(4): 361~363
- 12 Shang Shuzhen, Shao Jianda, Shen Jian *et al.*. Effects of annealing on electron-beam evaporated 193 nm  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgF}_2$  HR mirrors[J]. *Acta Physica Sinica*, 2006, **55**(5): 2639~2643  
尚淑珍, 邵建达, 沈 健等. 退火对电子束热蒸发 193 nm  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgF}_2$  反射膜性能的影响[J]. *物理学报*, 2006, **55**(5): 2639~2643
- 13 Shang Shuzhen, Shao Jianda, Fan Zhengxiu. Design of low loss 193 nm HR mirror[J]. *Optics and Precision Engineering*, 2008, **16**(3): 392~397  
尚淑珍, 邵建达, 范正修. 低损耗 193 nm 反射膜的设计[J]. *光学精密工程*, 2008, **16**(3): 392~397
- 14 Jin Weihua, Jin Chunshui, Liu Lei *et al.*. Ion beam sputter deposition of zirconia thin films[C]. *SPIE*, 2008, **6624**: 66241A
- 15 Detlev Ristau, Tobias Grob. Ion beam sputter coatings for laser technology[C]. *SPIE*, 2005, **5963**: 596313
- 16 R. Thielsch, J. Heber, N. Kaiser *et al.*. Absorption limited performance of  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  multilayer coatings at 193nm - a systematic study[C]. *Banff: Opt. Interf. Coat.*, 2001: THA6

栏目编辑: 韩 峰