

退火对电子束热蒸发 193nm $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgF}_2$ 反射膜性能的影响*

尚淑珍^{1,2)†} 邵建达¹⁾ 沈 健¹⁾ 易 葵¹⁾ 范正修¹⁾

1) 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)

2) 中国科学院研究生院, 北京 100049)

(2005 年 6 月 7 日收到 2005 年 10 月 14 日收到修改稿)

设计并镀制了 193nm $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgF}_2$ 反射膜, 对它们在空气中分别进行了 250—400℃ 的高温退火, 测量了样品的透射率光谱曲线和绝对反射率光谱曲线. 发现样品在高反射区的总的光学损耗随退火温度的升高而下降, 而后趋于饱和. 采用总积分散射的方法对样品在不同退火温度下的散射损耗进行了分析, 发现随着退火温度的升高散射损耗有所增加. 因此, 总的光学损耗的下降是由于吸收损耗而不是散射损耗起主导作用. 对 Al_2O_3 材料的单层膜进行了同等条件的退火处理, 由它们光学性能的变化推导出它们的折射率和消光系数的变化, 从而解释了相应的多层膜光学性能变化的原因. 反射膜的反射率在优化联系、镀膜工艺与退火工艺的基础上达 98% 以上.

关键词: 193nm 反射膜, 退火, 光学损耗, 吸收

PACC: 8115G, 7820, 8140

1. 引 言

随着深紫外-真空紫外(DUV-VUV)激光在许多以未来为导向的领域的迅速发展, 使用准分子激光器进行的半导体芯片加工正在向低于 100nm 的空间分辨率进军, 准分子激光的经济高效的使用直接依赖于系统中所用的光学元件, 而这些光学元件中的绝大部分为镀膜后使用. 193nm ArF 激光光刻, 将在 100nm 技术阶段成为主流曝光技术, 薄膜元件是支持其光路系统的关键元件, 系统中薄膜元件的反射率高, 直接影响到整个系统的通光效率.

在 193nm 波段, 由于材料的吸收(线性吸收、非线性吸收、瞬时色心吸收)和散射的影响^[1-5], 要想镀制出满足光刻机系统光学性能需要的高反射膜是非常困难的, 它不但需要优化成膜材料的选择, 更要求优化镀膜工艺^[1-6]. 正因为如此, 国外 193nm 的激光高反射膜的反射率已经达到 97%—99%, 然而膜层数一般需要在 40 层以上^[7-9]. 我们在对多种紫外薄膜材料的折射率和消光系数的色散进行精密测试分析的基础上, 发现 Al_2O_3 和 MgF_2 材料在 193nm 波段具有消光系数小、折射率相差大的特点. 所以本

文选用 Al_2O_3 和 MgF_2 材料作为制备 193nm 高反射膜的高低折射率材料组合, 并对达到足够反射率的膜层周期数进行优化设计.

减少高反射膜的光学损耗对于 193nm ArF 激光光刻至关重要. 为得到致密的低损耗薄膜, 人们往往采用反应蒸发或离子技术, 但附加的辅助气体和离子源又会带来其它的污染^[10-13]. 镀膜后退火处理可以改变膜层的结构、光学和激光损伤阈值等特性^[14, 15], 而对于 193nm 的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgF}_2$ 高反射膜来说, 在反复实验的基础上, 我们发现退火能够显著改善膜层的吸收特性而使反射率得到提高. 因此本文对用传统的电子束热蒸发技术沉积的 193nm $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgF}_2$ 高反射膜进行了不同温度的退火处理, 从散射和吸收两个方面分析了退火温度对薄膜光学损耗的影响, 并通过对单层膜的退火实验进一步阐述了反射率提高的原因.

2. 实验方法

2.1. 膜系设计

反射膜镀制采用 1/4 规整膜系 $(HI)^m H$, 其中 H

* 上海市科委光科技专项行动计划项目(批准号 022261051)资助的课题.

† E-mail: shangshuzhen@mail.siom.ac.cn

代表 $\frac{\lambda}{4}$ 光学厚度的高折射率材料 Al_2O_3 膜层, L 代表 $\frac{\lambda}{4}$ 光学厚度的低折射率材料 MgF_2 膜层, 角标 ' m ' 代表 (HL) 重复周期数.

理论上, 对于 $\frac{\lambda}{4}$ 的规整膜系, 多层膜的反射率会随着薄膜层数的增加而无限地接近 100%, 而实际上由于薄膜材料本身的吸收、散射等影响, 多层膜的实测反射率将比理想状态的理论值小得多. 当考虑材料存在的消光系数时, $\frac{\lambda}{4}$ 规整膜堆要达到最大反射率存在一个最佳 (HL) 周期数, 并非周期数越多反射率越高.

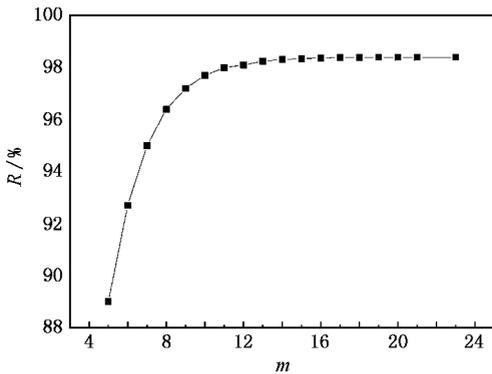


图 1 理论反射率与高低折射率材料对数的关系

图 1 所示为考虑高低折射率材料的折射率和消光系数色散的影响时, 高低折射率材料对数和所能达到的理论反射率的关系. 当角标 ' m ' 取 13 时, 理论上反射膜的反射率趋于饱和, 整个膜层数为 27 层, 继续增加膜层数对反射率的影响很小, 因此高反膜的膜系选择 $(HL)^{13}H$. 其中高折射率材料 Al_2O_3 的

光学常数受工艺参数的影响很大, 设计中采用工艺参数优化的结果.

2.2. 膜层制备与测量

所有高反膜都分别镀制在直径为 40mm, 厚度为 4mm 的 K9 玻璃基片和 JGS1 型石英基上, Al_2O_3 材料的单层膜镀制在直径为 30mm, 厚度为 3mm 的 JGS1 型石英基片上. 基片清洗采用先进行超声波处理, 再用乙醚溶液清洗工序. 所有薄膜的本底真空度为 6.5×10^{-3} Pa, 烘烤温度为 300℃, 每层膜的厚度由光学控制法进行精确监控.

光谱测量均由 Perkin Elmer 公司生产的 Lambda900 光谱测试仪获得. 仪器的波长分辨率为 $\pm 0.08\%$ nm, 反射率的测量通过添加绝对反射率的测量附件进行. 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—10L/min.

退火前及不同退火温度下的总积分散射的测量方法是采用积分球进行相对测量, 测量装置示意图见图 2. 测量时探测光束通过光路和斩波器进入积分球, 经过漫反射后被光电倍增管接收, 光电倍增管的输出信号和斩波器所产生的参考信号分别连接到锁相放大器, 锁相放大器的输出信号即和样品的总积分散射相对应.

2.3. 退火实验

将制备后的 193nm Al_2O_3/MgF_2 多层反射膜分为 5 组, 每一组在不同的退火温度下退火 1.5h, 退火时采用缓慢升温的方式, 退火炉中的气体为空气. 其中第 1 组为未经过退火样品, 从第 2 组到第 5 组退火温度从 250℃ 增加到 400℃, 间隔为 50℃.

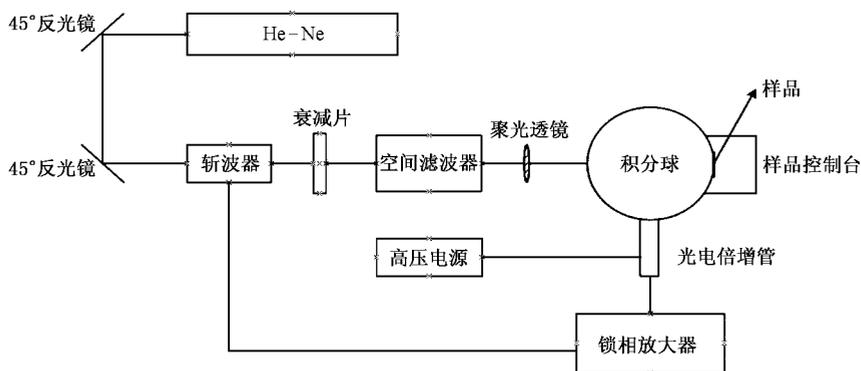


图 2 总积分散射 (TIS) 测量装置示意图

3. 结果与讨论

退火前及不同退火温度下样品的绝对反射率光谱曲线如图 3 所示,为清晰可见 图中所示为三条代表曲线.样品在高反射区的反射率随退火温度的升高而升高,并在退火温度为 400℃ 时变化不再明显.

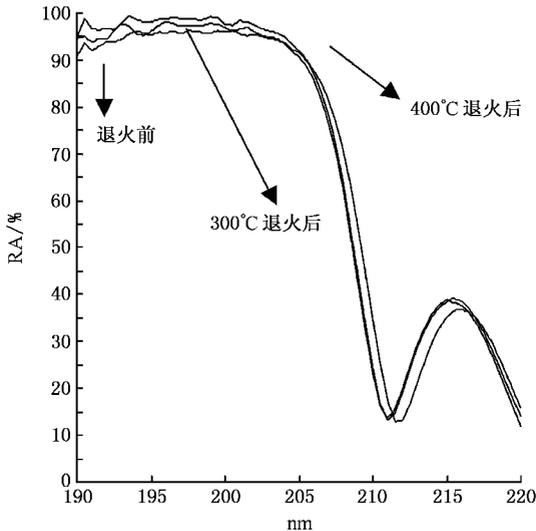


图 3 不同退火温度下的反射率光谱曲线

图 4 所示为退火温度 350℃ 时退火前后的透射率光谱曲线,退火后样品在高反射区的透射率变化很小,可忽略不计.因此,样品的光学损耗(包括散射

损耗和吸收损耗)变化与反射率变化趋势一致,随退火温度升高而减少,并在退火温度为 400℃ 时变化不再明显.

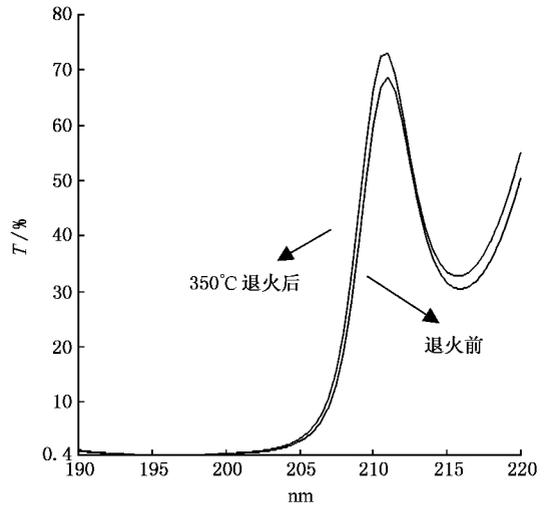


图 4 350℃ 退火前后的透射率光谱曲线

样品的总的光学损耗包括散射损耗和吸收损耗两部分,为区分吸收损耗与散射损耗对样品的总的光学损耗的不同影响,测试了样品在退火前及不同退火温度下的总积分散射,如表 1 所示,波长为 632.8nm.从表中可以看出,在不同退火温度下样品的总积分散射发生了一定的变化,随着退火温度的升高,总积分散射呈上升趋势.

表 1 不同退火温度下的总积分散射

退火温度/℃	退火前	250	300	350	400
总积分散射(TIS)	3.5×10^{-4}	4.2×10^{-4}	5.5×10^{-4}	6.0×10^{-4}	9.3×10^{-4}

由于对称膜系的特征矩阵和单层膜的特征矩阵具有相同的性质,193nm 高反射膜可以用一层特殊的具有等效导纳和等效位相厚度的等效单层膜来描述.整个样品在测试波长 632.8nm 处为透射区,因此总积分散射可以简化为以下三个部分:镀膜表面的散射、基底的体散射和未镀膜表面的背散射.其中本实验采用的基底为无定形态的均匀基底,体散射相对于表面散射很小可忽略不计.基底的上下表面采用相同的抛光工艺加工而成,镀膜表面的散射约等于总散射的一半,因此镀膜表面的散射随退火温度的变化与表 1 中总积分散射有着相同的变化规律.

样品在中心波长 193nm 处为高反区,总积分散射只包括镀膜表面的散射一个部分.一般来讲,粗糙表面样品的总积分散射与 σ^2/λ^2 成正比关系,其中

σ 为 rms 表面粗糙度, λ 为波长.因此,样品在 193nm 波长处的总积分散射随退火温度的变化趋势与表 1 中相同.随着退火温度的升高,散射损耗有所增加.

综上所述,样品的总的光学损耗随退火温度的升高而降低,而散射损耗随退火温度的升高而有所增加.由此说明退火对总的光学损耗的影响是吸收损耗而不是散射损耗起主导作用.换句话说,高反射膜的吸收损耗随退火温度的升高而降低,并且在退火温度为 400℃ 时趋于稳定.

193nm Al₂O₃/MgF₂ 高反射膜中低折射率材料 MgF₂ 膜层的吸收远小于高折射率材料 Al₂O₃ 膜层的吸收,因此高反射膜中的吸收损耗随退火温度的变化主要是由 Al₂O₃ 膜层所决定.由于膜厚控制不准确、杂质与结构等因素所造成的吸收不会因为退火

而发生明显变化,因此退火后吸收损耗的下降主要是由于 Al_2O_3 膜层材料本身的吸收损耗下降所引起.

因此,在空气中进行退火处理,在消除膜层内部缺陷的同时, Al 原子与 O 原子之间进一步形成化学键连接是导致吸收损耗明显下降的一个主要原因.吸收损耗随退火温度的升高而降低,这是由于温度升高时更加有利于 Al 原子与 O 原子之间形成化学键连接.退火温度在 400°C 时随着 Al 原子与 O 原子之间化学键连接过程的完成,吸收损耗趋于稳定,反射率不再发生明显增加.

为进一步分析 193nm $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgF}_2$ 高反射膜的退火机理,对同等工艺条件下制备的 Al_2O_3 单层膜进行了退火实验,结果表明不同退火温度下的光学损耗有着与高反射膜相同的变化规律.图 5 为根据光度法计算的不同退火温度下 Al_2O_3 材料的光学常数(折射率 n 与消光系数 k)的色散曲线,其中折射率变化不明显,图中只给出退火温度为 400°C 的曲线为代表,消光系数曲线分别为退火前及退火温度为 300°C 和 400°C 的曲线,光谱区间为 $190\text{--}400\text{nm}$.

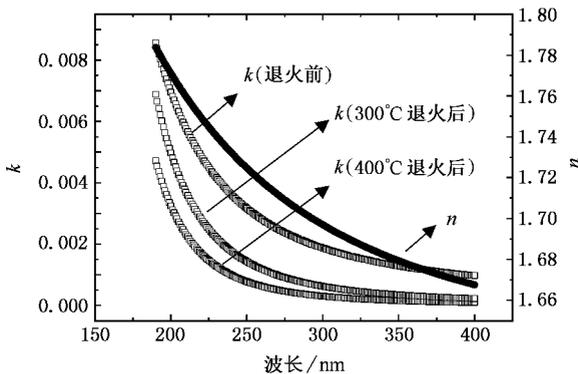


图 5 不同退火温度下的折射率 (n) 和消光系数 (k) 的色散曲线

表 2 所示为根据退火前后光学常数色散曲线计

算的高反射膜在 193nm 波长处的理论值与实际值的对比,其中 MgF_2 材料的光学常数为实验结果.

由表 2 可见,退火前高反射膜在 193nm 波长处的理论值与实际值的差别比退火后大,这是由于退火对多层膜产生了相对较大的影响,也就是说,多层膜的制备过程比单层膜更容易形成 Al_2O_3 膜层的吸收损耗.退火后实验值与理论值仍然存在微小差别,这是由于在多层膜的制备过程中总会引入其他的损耗.

综上所述, 193nm $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgF}_2$ 高反射膜在不同退火温度下光学损耗的变化主要由 Al_2O_3 材料的退火机理所决定.

表 2 退火前后理论反射率与实际反射率的对比

反射率	退火前	300°C 退火后	400°C 退火后
理论/%	97.0	97.6	98.3
实际/%	94.4	96.9	98.1

4. 结 论

采用传统的电子束热蒸发方法镀制的 193nm $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgF}_2$ 反射膜,由于高折射率材料 Al_2O_3 膜层的吸收损耗,而导致高反区的反射率下降,远低于理论值.在空气中进行镀膜后退火处理一个有效的方法,能够降低损耗,提高反射率.在本实验情况下,反射率随退火温度升高而升高,而后趋于稳定.另外,反射膜的制备工艺比单层膜更容易出现吸收损耗,而使反射率下降,因此以退火前单层膜为基础计算的材料的光学常数不能准确的反映高反射膜的情况.退火后的理论曲线与实际曲线更加符合.最后,不同的成膜工艺会改变反射膜退火前的初始状况,初始反射率越低时,需要在相对较高的退火温度下或者延长退火时间才能够使反射率趋于稳定状态.

- [1] Apel O, Mann K, Heber J, Thielsch R 2000 *SPIE* **3902** 235
- [2] Yuan J M, Tang Z S, Qi H J, Shao J D, Fan Z X 2003 *Acta Optica Sinica* **23** 984 [袁景梅、汤兆胜、齐红基、邵建达、范正修 2003 光学学报 **23** 984]
- [3] Josep F B, Angela D, Etienne Q 2000 *Appl. Opt.* **39** 5854
- [4] Stefan G, Jorg S, Angela D 2002 *Appl. Opt.* **41** 3224
- [5] Angela D, Roland T, Norbert K, Stefan J, Klaus R M, Eric E 1998 *SPIE* **3334** 1048
- [6] Yuan J M, Yi K, Qi H J, Fan Z X, Shao J D 2004 *Chinese Lasers* **31** 477 [袁景梅、易葵、齐红基、范正修、邵建达 2004 中国激

光 **31** 477]

- [7] Callahan G P, Flint B K 1998 *SPIE* **3578** 45
- [8] Stefan G, Detlev R, Salvador B P 2000 *SPIE* **4099** 200
- [9] Sahoo N K, Thakur S, Senthilkumar M, Bhattacharyya D, Das N C 2003 *Thin Solid Films* **400** 155
- [10] Philippe T, Alexandre G, Marco A, Gerard A, Norbert K, Claude A 2002 *Appl. Opt.* **41** 3256
- [11] Tian G L, He H B, Shao J D 2005 *Chinese Physics Letters* **22** 1787
- [12] Zhao Y N, Wang Y J, Gong H, Shao J D, Fan Z X 2003 *Applied Surface Science* **210** 353

Effects of annealing on electron-beam evaporated 193nm Al₂O₃/MgF₂ HR mirrors^{*}

Shang Shu-Zhen^{1,2,†} Shao Jian-Da¹⁾ Shen Jian¹⁾ Yi Kui¹⁾ Fan Zheng-Xiu¹⁾

1 *✉ R&D Center for Optical Thin Film Coatings, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China*

2 *✉ Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*

(Received 7 June 2005 ; revised manuscript received 14 October 2005)

Abstract

193nm Al₂O₃/MgF₂ HR mirrors were designed and deposited by electron-beam evaporation, and then annealed in air at different temperatures from 250°C to 400°C. The center wavelength shifted to shorter wavelength after annealing. And the reflectance of HR region increased but the transmittance changed negligibly little with the increasing of the annealing temperature. The total integrated scattering was measured to distinguish the scattering loss and the absorption loss. The results indicated that the total optical loss in the HR region was absorption dominant rather than scattering dominant.

To know clearly the loss-reduction mechanism of annealing, the corresponding single-layers of Al₂O₃ were deposited and annealed in the same way. The change of optical constants was analyzed to explain the reduction of the total optical loss. And the reflectance of the HR mirrors reached was higher than 98%.

Keywords : 193nm HR mirrors, annealing, optical loss, absorption

PACC : 8115G, 7820, 8140

^{*} Project supported by the Shanghai Committee of Science and Technology, China (Grant No. 022261051).

[†] E-mail : shangshuzhen@mail.siom.ac.cn