

文章编号: 1001-3806(2013)05-0592-04

## 离子束溅射、热舟和电子束法制备深紫外 LaF<sub>3</sub> 薄膜

时 光, 梅 林, 高劲松, 张立超, 张玲花

(中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所, 长春 130033)

**摘要:** 为了满足深紫外光刻物镜对薄膜的要求, 得到低损耗、高稳定性、长寿命的深紫外薄膜, 需要选用适当的镀膜工艺方法。分别选取了离子束溅射法、热舟蒸发法和电子束蒸发法优化后的最佳工艺参量, 在融石英基底上使用 3 种方法镀制了单层 LaF<sub>3</sub> 薄膜。首先, 利用光度法得出 3 种方法镀制 LaF<sub>3</sub> 薄膜在 185nm ~ 800nm 范围内的折射率  $n$  和消光系数  $k$ 。然后, 采用原子力显微镜对薄膜表面粗糙度进行了测量。最后, 薄膜的微结构使用 X 射线衍射仪进行了分析。结果表明, 离子束溅射镀制的 LaF<sub>3</sub> 薄膜折射率最高、表面粗糙度最低, 但吸收较大; 电子束蒸发法虽然吸收最小, 但是折射率偏低且表面粗糙度较高; 热舟蒸发法镀制的 LaF<sub>3</sub> 薄膜无论折射率、消光系数还是表面粗糙度都处于 3 种方法中间位置。综合各项指标, 热舟蒸发法最适合于沉积深紫外 LaF<sub>3</sub> 薄膜。

**关键词:** 薄膜; LaF<sub>3</sub>; 热蒸发; 离子束溅射; 深紫外

中图分类号: O484.4<sup>+</sup>1

文献标识码: A

doi:10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2013.05.007

### DUV LaF<sub>3</sub> thin film deposited by IBS, thermal boat and electron beam evaporation

SHI Guang, MEI Lin, GAO Jin-song, ZHANG Li-chao, ZHANG Ling-hua

(Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

**Abstract:** In order to satisfy the requirements of coatings of deep ultraviolet (DUV) lithography objective lens and obtain coatings with low optical losses, high stability and long lifetimes, a deposition method should be confirmed first. LaF<sub>3</sub> single layers were deposited upon fused silica by ion beam sputtering (IBS), boat and electron beam evaporation with optimized process parameters respectively. Firstly, based on spectrophotometry, the refractive index  $n$  and extinction coefficients  $k$  in 185nm ~ 800nm of the LaF<sub>3</sub> layer deposited with three methods were obtained. Secondly, the surface roughness of LaF<sub>3</sub> layers was measured by means of atomic-force microscope (AFM). Finally, X-ray diffraction (XRD) was used to investigate the microstructure of LaF<sub>3</sub> layer. Experimental results indicate that, LaF<sub>3</sub> layer deposited by IBS has the highest refractive index and the lowest surface roughness but the highest extinction coefficients; for LaF<sub>3</sub> layer deposited by electron beam, although its extinction coefficients is low, but the refractive index and surface roughness doesn't seem good; as for thermal boat, all parameters discussed here is intermediate between that of LaF<sub>3</sub> layer deposited by IBS and electron beam. Finally, based on consideration with every factors, thermal boat evaporation method is most suitable for depositing DUV LaF<sub>3</sub> film.

**Key words:** thin films; LaF<sub>3</sub>; thermal evaporation; ion beam sputtering; deep UV

## 引 言

随着紫外、深紫外激光在各领域应用的不断增长, 对低损耗、高稳定性、长寿命的光学薄膜的需求也变得迫切<sup>[1]</sup>。特别是在用于半导体光刻时, 光刻

机的效率, 尤其是元件的透射率和反射率的高低直接由薄膜决定<sup>[2]</sup>。而薄膜的性能取决于薄膜的沉积方法<sup>[3]</sup>, 根据实际的使用需求, 选择适当的薄膜沉积方法, 是制备出高性能薄膜的先决条件。

在紫外和深紫外波段, 氧化物由于吸收强烈已不能使用, 氟化物成为主要的镀膜材料。而作为普遍使用的高折射率材料, 氟化镧 (LaF<sub>3</sub>) 得到了广泛的关注<sup>[4]</sup>。研究表明, LaF<sub>3</sub> 薄膜的性能受到镀膜工艺方法、基底材料、沉积温度、沉积速率等许多因素的影响<sup>[5-9]</sup>。本文中分别选取了离子束溅射法、热舟

基金项目: 国家科技重大专项资助项目 (2009ZX022205)

作者简介: 时 光 (1985-), 女, 硕士, 现主要从事深紫外光学薄膜的研究。

E-mail: nrconnie@163.com

收稿日期: 2013-02-25; 收到修改稿日期: 2013-03-18

蒸发法和电子束蒸发法 3 种沉积方法优化后的最佳工艺参量,分别镀制了单层 LaF<sub>3</sub> 薄膜,并比较分析了每种方法镀制薄膜的光学常数、光学损耗和微观结构,目的是选择最适合的沉积方法。

## 1 样品制备与测量装置

### 1.1 样品制备

离子束溅射 (ion beam sputtering, IBS) 样品在美国 Veeco 公司生产的 Spector 型镀膜机上制备,热舟蒸发法、电子束蒸发法在德国 Leybold Optics 公司生产的 SYRUSpro 1110 型镀膜机上制备。离子束溅射法不对腔体进行加热,沉积速率为 0.1nm/s,本底真空度为  $1 \times 10^{-4}$  Pa。热舟蒸发法和电子束蒸发法氟化镧材料均选用 Umicore 公司产品,纯度为 99.9%,沉积温度均为 300℃,沉积速率 0.2nm/s,本底真空度为  $5 \times 10^{-4}$  Pa。所选用基底为直径 25.4mm、厚度 1mm、双面抛光融石英基底,镀制前使用乙醚和乙醇混合液擦拭。表 1 为 3 种沉积方法的工艺参量。

Table 1 Deposition parameters of LaF<sub>3</sub> layer

process type	tempera- ture/℃	deposition rate/(nm · s <sup>-1</sup> )	base pressure/Pa
IBS	25	0.1	$1 \times 10^{-4}$
thermal boat	300	0.2	$5 \times 10^{-4}$
thermal electron beam	300	0.2	$5 \times 10^{-4}$

### 1.2 测量装置

镀膜样片透过率光谱测量采用 Perkin Elmer 公司生产的 Lambda1050 型紫外可见分光光度计及其相对反射附件,测量范围为 185nm ~ 800nm。并利用光度法<sup>[10-11]</sup>使用 Optichar 计算得出 3 种方法镀制 LaF<sub>3</sub> 薄膜的折射率  $n$  和消光系数  $k$ 。

采用德国 Bruker 公司生产的 Dimension Edge 型原子力显微镜 (atomic-force microscope, AFM) 测量镀膜样片的表面均方根粗糙度,测量范围为  $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$  (512lines)。采用德国 Bruker 公司生产的 D8 DISCOVER Diffractometer 型 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) 测量镀膜样品薄膜样品的微观结构,衍射角 ( $2\theta$ ) 范围为  $20^\circ \sim 70^\circ$ ,步长  $0.01^\circ$ 。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 光学常数

图 1 为 3 种方法镀制的 LaF<sub>3</sub> 单层薄膜和未镀膜基片的透过率光谱曲线,在 193nm 处,3 种方法镀制薄膜的透过率、反射率以及光学损耗如表 2 所示。表中光学损耗由  $1-T-R$  求得,其中  $T$  是薄膜的透

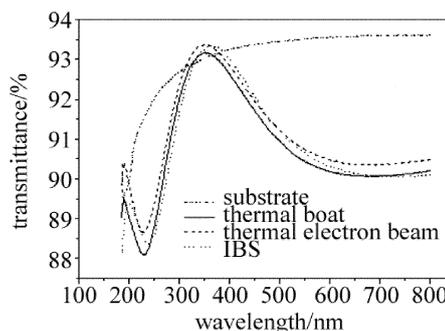


Fig. 1 Transmittance of LaF<sub>3</sub> layer deposited by three different method,  $R$  是薄膜的反射率。由表 2 中数据可以得出,电子束蒸发法制备的 LaF<sub>3</sub> 单层薄膜的光学损耗最小,热舟蒸发法次之,离子束溅射法最大。图 2 为利用光度法得出的 3 种方法镀制 LaF<sub>3</sub> 单层薄膜的折射率  $n$  和消光系数  $k$ 。图 2 的结果显示,3 组数据中,用电子束蒸发法制备的薄膜折射率最低,但消光系数也最低;离子束溅射法得到的折射率最高最接近固体材料但消光系数也最高;热舟蒸发法得到的折射率与消光系数均居中。LaF<sub>3</sub> 为高折射率材料,而对于高折射率材料折射率的提高,在制备多层膜时可减少膜层厚度,避免应力过大造成薄膜破裂,同时

Table 2 Transmittance, reflection and optical loss of LaF<sub>3</sub> layer deposited by three different methods at the wavelength of 193nm

material	process type	transmittance/%	reflection/%	optical loss/%
LaF <sub>3</sub>	IBS	89.178	7.953	2.869
	thermal boat	89.331	8.952	1.717
	thermal electron beam	90.264	8.989	0.747

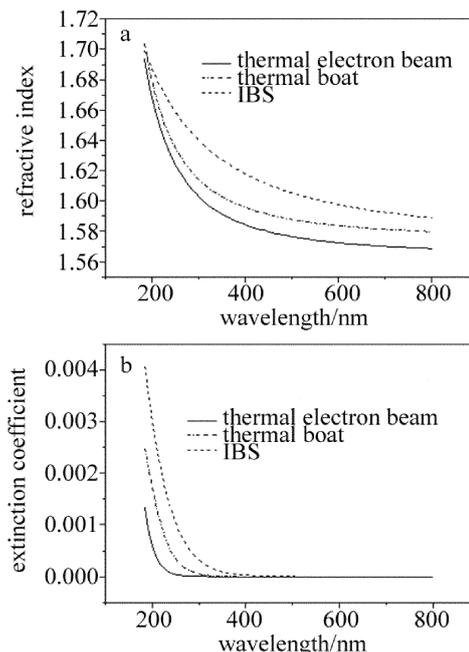


Fig. 2 Optical constants of LaF<sub>3</sub> layer deposited by three different methods a—the refractive index  $n$  b—extinction coefficient  $k$

折射率的提高意味着填充密度的提高,薄膜的稳定性也相应提高<sup>[12]</sup>。但是在制备多层膜时,薄膜的吸收损耗也主要来源于高折射率材料,高折射率材料消光系数的大小决定着多层膜吸收损耗的大小。所以在实际使用中,应综合考虑折射率和消光系数,选择适合的镀膜工艺。

## 2.2 表面粗糙度

薄膜中的光学损耗分为两大类,即吸收  $A$  和散射  $S$ <sup>[13]</sup>。衡量吸收的参量消光系数  $k$  已在上节中讨论

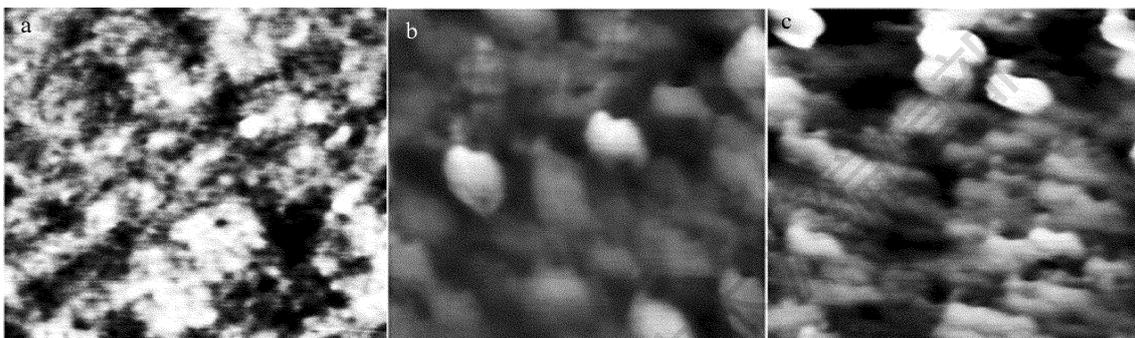


Fig. 3 AFM pictures of LaF<sub>3</sub> layers deposited by three different methods

a—deposited by IBS b—deposited by thermal boat c—deposited by thermal electron beam

在满足以下 3 个前提条件的情况下,即:(1)表面粗糙度要小于测量波长;(2)表面是理想的反射态;(3)表面高度呈高斯分布<sup>[14]</sup>,方可使用下式计算由表面粗糙度导致的散射损耗:

$$S = (4\pi\sigma/\lambda)^2 \quad (1)$$

式中,  $\sigma$  为表面均方根粗糙度,  $\lambda$  为所选用的波长。

由原子力显微镜测量的表面粗糙度和由(1)式计算的散射损耗见表 3。可见由表面粗糙度导致的散射损耗只占光学损耗中很小一部分,薄膜的损耗主要来自于吸收。

Table 3 Surface roughness and optical loss of LaF<sub>3</sub> layers deposited by three different methods

process type	surface roughness/nm	scattering loss/%
IBS	0.434	0.08
thermal boat	0.641	0.17
thermal electron beam	0.972	0.4

过;描述散射损耗的一个重要参量是表面均方根粗糙度,要降低散射损耗,就必须降低表面粗糙度。图 3 为使用原子力显微镜测量的 3 种不同方法制备 LaF<sub>3</sub> 薄膜的表面形貌,测量范围为 1 $\mu$ m  $\times$  1 $\mu$ m。由原子力显微镜结果及测得的相应表面粗糙度数据可以得知,离子束溅射法镀制的 LaF<sub>3</sub> 薄膜粗糙度最低,热舟蒸发法次之,电子束蒸发法镀制的 LaF<sub>3</sub> 薄膜粗糙度最差。这是由于 3 种方法中离子束溅射法沉积粒子的动能可达 1eV ~ 10eV,为 3 种方法中最高,故膜层致密牢固。

## 2.3 微观结构

薄膜样品的微结构由 X 射线衍射仪测量,图 4 为 3 种不同方法制备 LaF<sub>3</sub> 薄膜的 XRD 图谱。3 种方法镀制 LaF<sub>3</sub> 薄膜衍射峰均和六方相 LaF<sub>3</sub> (JCPDS 32-483) 的衍射峰匹配。其中热舟蒸发法和电子束蒸发法的  $2\theta$  为 24.1°, 27.7°, 43.8°, 45.0°, 50.7° 的衍射峰分别对应六方相的 (002), (111), (300), (113), (220) 晶面。而离子束溅射法的  $2\theta$  为 24.1°, 24.5°, 27.4°, 43.4°, 44.4°, 52.0° 的衍射峰分别对应六方相的 (002), (110), (111), (300), (113), (220)。

热舟蒸发法和电子束蒸发法所镀制的 LaF<sub>3</sub> 薄膜晶相结构和晶粒状态均无较大差别,但与离子束溅射法镀制的 LaF<sub>3</sub> 薄膜晶相比较,晶粒取向相差较大。

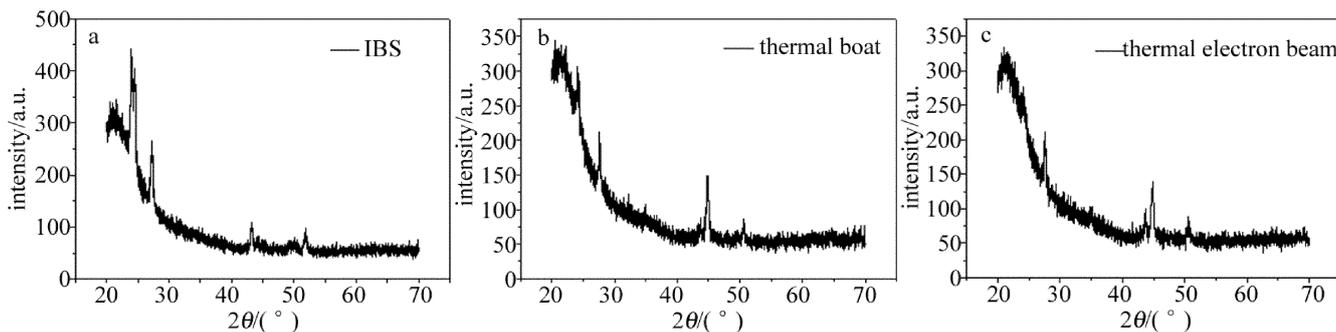


Fig. 4 X-ray diffraction pattern of LaF<sub>3</sub> layer deposited by three different methods

### 3 结 论

对离子束溅射法、热舟蒸发法和电子束蒸发法镀制的 LaF<sub>3</sub> 薄膜进行了比较分析。离子束溅射法镀制的 LaF<sub>3</sub> 薄膜折射率最高、表面粗糙度最低,说明其最为致密、填充密度高,但吸收较大是其主要缺陷;电子束蒸发法虽然吸收最小,但是折射率偏低,且表面粗糙度较高;热舟蒸发法镀制的 LaF<sub>3</sub> 薄膜无论折射率、消光系数还是表面粗糙度都处于 3 种方法中间位置。在实际镀膜过程中需要综合考虑各种因素,结合实际需求,选择镀膜工艺,以得到最佳结果。

#### 参 考 文 献

- [1] RISTAU D, GUNSTER S, BOSCH S, *et al.* Ultraviolet optical and microstructural properties of MgF<sub>2</sub> and LaF<sub>3</sub> coatings deposited by ion-beam sputtering and boat and electron-beam evaporation[J]. *Applied Optics*,2002,41(16): 3196-3204.
- [2] SHANG S Z, YI K, SHAO J D, *et al.* Development of 193nm optical coatings for photolithography[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*,2006(1):11-14(in Chinese).
- [3] LEE C C, LIU M C, KANEKO M, *et al.* Influence of thermal annealing and ultraviolet light irradiation on LaF<sub>3</sub> thin films at 193nm[J]. *Applied Optics*,2005,44(32): 6921-6926.
- [4] BISCHOFF M, GAEBLER D, KAISER N, *et al.* Optical and structural properties of LaF<sub>3</sub> thin films[J]. *Applied Optics*,2008,47(13):157-161.
- [5] YU H, CUI Y, SHEN Y M, *et al.* Influence of deposition temperature on properties of LaF<sub>3</sub> coating[J]. *High Power Laser and Particle Beams*,2007,19(9):1507-1511(in Chinese).
- [6] SHANG S Z, SHAO J D, FAN Z X, *et al.* The study of ultraviolet properties of resistant boat evaporated LaF<sub>3</sub> film[J]. *Acta Physica Sinica*,2008,57(3):1941-1945(in Chinese).
- [7] LIU M C, LEE C C, KANEKO M, *et al.* Microstructure related properties of lanthanum fluoride films deposited by molybdenum boat evaporation at 193nm[J]. *Thin Solid Films*,2005,492(1/2): 45-51.
- [8] YU H, SHEN Y M, CUI Y, *et al.* Characterization of LaF<sub>3</sub> coatings prepared at different temperatures and rates[J]. *Applied Surface Science*,2008,254(6): 1783-1788.
- [9] TAKI Y, MURAMATSU K. Hetero-epitaxial growth and optical properties of LaF<sub>3</sub> on CaF<sub>2</sub>[J]. *Thin Solid Films*,2002,420/421(2): 30-37.
- [10] GUO C, LIN D W, ZHANG Y D, *et al.* Determination of optical constants of LaF<sub>3</sub> films from spectrophotometric measurements[J]. *Acta Optica Sinica*,2011,31(7): 269-275(in Chinese).
- [11] CHANG Y H, JIN C S, LI C, *et al.* Characterization of optical constants of ultraviolet LaF<sub>3</sub> films by thermal evaporation[J]. *Chinese Journal of Lasers*,2012,39(8): 154-157(in Chinese).
- [12] WANG Y J, LI Q G, FAN Z X. Property comparison of optical thin films prepared by E-beam ion assisted deposition and ion beam sputtering[J]. *High Power Laser and Particle Beams*,2003,15(9):841-844(in Chinese).
- [13] TANG J F, GU P F, LIU X, *et al.* Modern optical thin film[M]. Hangzhou: Zhejiang University Press,2006:323-330(in Chinese).
- [14] SHANG Sh Zh, ZHAO Z X, SHAO J D. Effects of deposition temperature on resistant-boat evaporated MgF<sub>2</sub> films[J]. *High Power Laser and Particle Beams*,2008,20(3):396-400(in Chinese).