

文章编号: 1001-4322(2005)04-0511-04

退火对电子束热蒸发 Al_2O_3 薄膜 性能影响的实验研究*

尚淑珍, 廖春艳, 易葵, 张东平, 范正修, 邵建达

(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)

摘要: 用电子束热蒸发方法镀制了 Al_2O_3 材料的单层膜, 对它们在空气中进行了 250~400 °C 的高温退火。对样品的透射率光谱曲线进行了测量, 计算了样品的消光系数、折射率和截止波长。通过 X 射线衍射仪(XRD)测量分析了薄膜的微观结构, 采用表面轮廓仪测量了样品的表面均方根粗糙度。结果发现随着退火温度的提高光学损耗下降, 薄膜结构在退火温度为 400 °C 时仍然为无定形态, 样品的表面粗糙度随退火温度的升高而增加。引起光学损耗下降起主导作用的是吸收而不是散射, 吸收损耗的下降主要是由于退火使材料吸收空气中的氧而进一步氧化, 从而使薄膜材料的非化学计量比趋于正常。

关键词: 紫外; 退火; 微结构; 光学损耗; 吸收

中图分类号: O484.4 **文献标识码:** A

由于半导体工业和激光材料加工工业的发展, 使得对应用于紫外波段尤其是远紫外-真空紫外(DUV-VUV)波段的优质高能准分子激光光学元件的需求急剧上升。而这些元件多数需镀膜后使用, 因此紫外波段薄膜元件性能的优化提高面临着新的挑战。光学损耗(吸收和散射损耗)的存在是影响多层高反射介质膜性能的关键因素, 使之降低的主要方法是镀膜材料的选择和镀膜工艺的优化^[1,2]。

在 DUV 波段甚至在低于 200 nm 的波段, Al_2O_3 材料作为一种最常用的高折射率材料广泛应用于多层介质反射膜中。 Al_2O_3 薄膜材料的光学特性强烈依赖于镀膜工艺条件及杂质污染等其它因素^[3,4]。传统电子束热蒸发方法沉积的 Al_2O_3 薄膜容易出现失氧及结构疏松等情况, 采用反应蒸发及离子辅助技术可以在一定程度上得到改善, 但是不利之处是同时又引入了其它的污染。镀膜后的退火处理可以改变膜层的结构、表面形貌、光学和吸收等特性, 使其性能发生变化^[5~7]。

本文对采用传统的电子束热蒸发方法沉积的 Al_2O_3 单层膜进行不同温度的退火处理, 分析了退火温度对光学性能、微结构和表面状况的影响。所有薄膜在相同的工艺条件下镀制在 JGS1 型熔融石英基底上, 然后在空气中进行 250~400 °C 的退火处理。本文主要研究不同退火温度对 Al_2O_3 薄膜光学损耗的影响, 并分析引起光学损耗变化的原因。

1 实验方法

1.1 样品制备

所有薄膜样品均在 DMD-450 型真空物理气相沉积 (PVD-physical vapor deposition) 镀膜系统中采用电子束热蒸发方法沉积而成。所采用的基底材料为 JGS1 型熔融石英, 基底尺寸为 $\phi 30 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$, 所采用的 Al_2O_3 材料的纯度标定为 99.99%。镀膜前先将基片放在石油醚和水的混合溶液中进行超声波清洗, 然后再用石油醚溶液进行擦洗。所有薄膜制备过程的工艺条件完全一致, 本底真空度为 $6.5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, 烘烤温度为 300 °C。薄膜厚度采用光控法进行监控, 监控波长为 620 nm, 膜层的光学厚度为 6 个 $1/4$ 波长。

1.2 退火实验

将制备后的 Al_2O_3 薄膜分为 5 组, 每一组在不同的退火温度下退火 1.5 h, 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 组为未经过退火的样品, 从第 2 组到第 5 组退火温度从 250 °C 增加到 400 °C, 间隔为 50 °C。

* 收稿日期: 2004-10-25; 修订日期: 2004-12-29

基金项目: 上海市科委光科技专项资助课题(022261051)

作者简介: 尚淑珍(1972—), 女, 博士生, 主要从事紫外薄膜材料和 193 nm 薄膜的研究; 上海 800-211 信箱; E-mail: shangshuzhen@siom.ac.cn.

1.3 测量方法

光谱测量均由 Perkin Elmer 公司生产的 Lambda900 光谱测试仪进行,仪器的波长分辨率为 $\pm 0.08\%$ nm。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,其流量在测量过程中保持在 $7\sim 10$ L/min。光谱测量范围为 $190\sim 360$ nm。

退火前及不同退火温度下薄膜的表面均方根粗糙度 σ_{rms} 由 Zygo Maxim 3D 5700 表面轮廓仪进行测量。薄膜的微结构由 RIGAKU/MAX-3C 型 X 射线衍射仪(XRD)进行测量分析。

2 实验结果

2.1 透射率曲线、光学常数与截止波长

样品在退火前及不同退火温度的透射率光谱曲线如图 1 所示(图中选未经退火、 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火、 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火三条曲线为代表),光谱范围为 $190\sim 270$ nm,入射角为 0° ,同时给出了一条未镀膜基底的透射率曲线。由图可见,退火后光谱曲线向短波方向并向上漂移,随着退火温度的升高,光谱曲线向上的漂移量明显增大,逐渐接近基底曲线,说明光学损耗逐渐下降。并且在退火温度接近 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,损耗的下降接近饱和状态。

折射率和消光系数通过光度法计算得出,此方法即是利用透射率光谱曲线的极值点数值 $T_{\lambda/2}$ 和 $T_{\lambda/4}$ 来计算弱吸收薄膜的光学常数(折射率和消光系数)^[8~10]。

由柯西色散公式 $n(\lambda) = A_1 + A_2/\lambda^2 + A_3/\lambda^4$ 及指数色散公式 $k(\lambda) = A_1 e^{A_2/\lambda}$,对所得到的极值点波长处膜层折射率和消光系数的值用最小二乘法进行拟合,便可得到薄膜材料在一定波段内的折射率和消光系数。

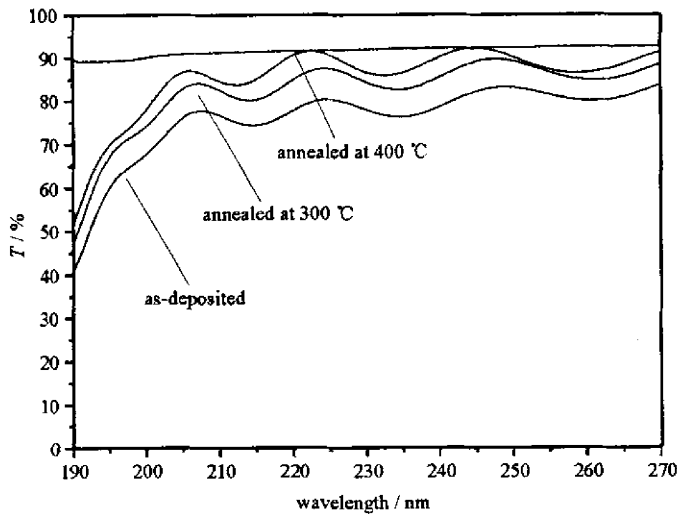


Fig. 1 Transmission spectra of the samples at different annealing temperatures

图 1 不同退火温度下的透射率光谱曲线

本文选择退火前以及光谱曲线变化明显的退火温度 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为代表,计算了退火前后的折射率与消光系数色散曲线。表 1 给出不同退火温度下在典型波长处的折射率和消光系数,可见折射率 n 变化很小,消光系数 k 随退火温度的升高而下降。

表 1 不同退火温度与典型波长的折射率与消光系数

Table 1 Refractive index (n) and extinction coefficient (k) at different wavelengths and annealing temperatures

annealing temperature	355 nm		248 nm		193 nm	
	n	k	n	k	n	k
before annealing	1.68	1.25×10^{-3}	1.73	3.25×10^{-3}	1.78	8.03×10^{-3}
$300\text{ }^{\circ}\text{C}$	1.68	3.29×10^{-4}	1.73	1.49×10^{-3}	1.78	6.22×10^{-3}
$400\text{ }^{\circ}\text{C}$	1.67	1.44×10^{-4}	1.73	8.15×10^{-4}	1.78	4.20×10^{-3}

将薄膜的消光系数 k 代入公式 $\alpha = 4\pi k/\lambda$ 可求出材料的吸收系数,将测试样品在 $\alpha = 10^3\text{ cm}^{-1}$ 时的光子能量对应的波长定义为截止波长^[11]。截止波长可由式 $h\nu = hc/\lambda$ 求出,其中 c 为光在真空中传播的速度, h 为普朗克常数, ν 为频率。

图 2 给出了不同退火温度下的截止波长,由图可见截止波长随退火温度的升高而向短波方向移动。

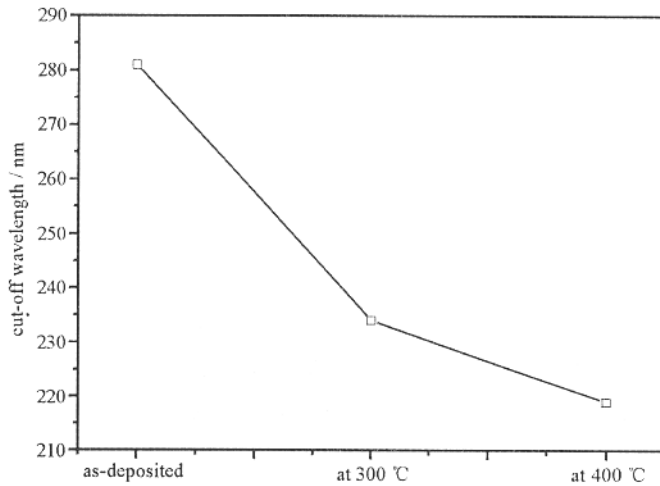


Fig. 2 Cut-off wavelengths of different annealing temperature

图 2 不同退火温度下的截止波长

2.2 微结构

采用 XRD 方法对样品在退火前及不同退火温度的微结构进行测量分析。测量结果如图 3 所示(图中选两条曲线为代表),由图可见所有样品在退火前后均没有明显的 Al_2O_3 衍射峰出现,说明薄膜呈非晶态结构。

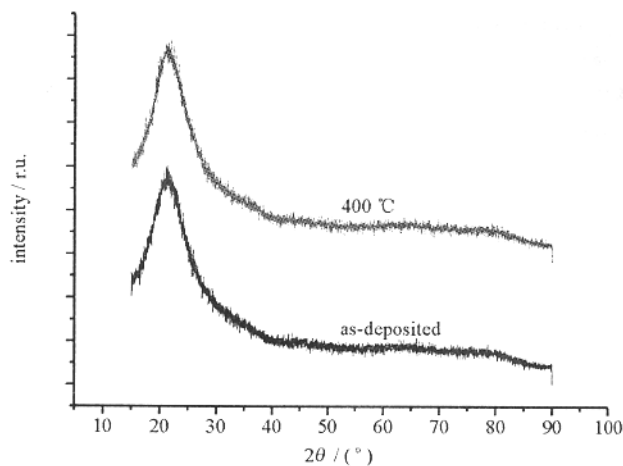
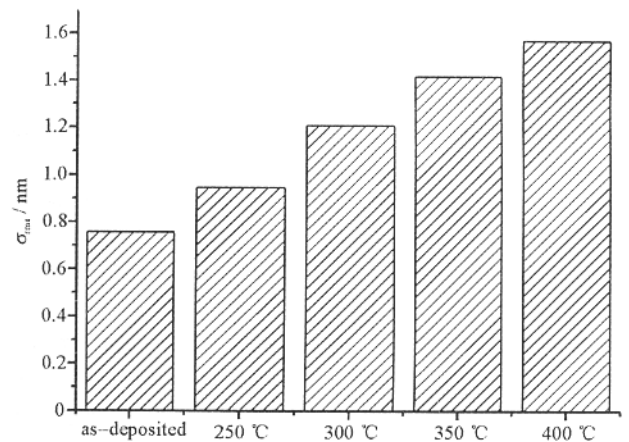


Fig. 3 XRD spectrum of the samples

图 3 样品的 XRD 测量曲线

Fig. 4 σ_{rms} surface roughness of the

samples at different annealing temperature

图 4 不同退火温度下样品的表面粗糙度

2.3 表面粗糙度

样品的表面均方根粗糙度 σ_{rms} 用 Zygo Maxim 3D 5700 表面轮廓仪进行测量,样品在退火前及不同退火温度下的表面粗糙度见图 4,可见随着退火温度的升高,表面粗糙度呈上升趋势。另外,薄膜的表面粗糙度情况还与膜层的厚度相关。

3 分析讨论

薄膜样品的光学损耗包括吸收和散射两个方面。总的来说,粗糙表面样品的总的散射损耗与 σ^2/λ^2 成正比关系,其中 σ 为表面粗糙度, λ 为波长。由于样品在不同退火条件下均呈现非晶态微结构,因而具有相对比较平整的表面,但是仍然可以看出随着退火温度的升高,样品表面粗糙度增加。因此在短波长区域,样品的散射损耗随着退火温度升高而增加。然而由透射率光谱曲线图 1 可见,在短波长区域样品的光学损耗随退火温度的升高而降低。由此说明在短波长区域,对光学损耗起主导作用的是吸收损耗而不是散射损耗。

截止波长可以作为衡量吸收损耗的一个有效标准,截止波长越短,所对应的吸收损耗越低。由图 2 可见截止波长随退火温度的升高而变短,说明吸收损耗随退火温度的升高而降低。综上所述,样品在短波长区域总的光学损耗随退火温度的下降是由于吸收损耗的下降所引起。

退火前后 Al_2O_3 薄膜的吸收损耗发生明显变化,因此可以推断, Al_2O_3 薄膜在未经过退火处理时存在一定

的氧化不充分现象,这是引起吸收损耗的一种主要原因。在空气中进行退火除了有利于消除薄膜内部结构的缺陷,同时还促进了氧原子与铝原子之间形成化学键连接。吸收损耗随退火温度的升高而降低,这是由于温度升高时,更加有利于薄膜材料对氧的吸收。退火温度在 400 °C 时吸收损耗趋于稳定,是由于随着氧化过程的进行,薄膜材料的化学计量比趋于正常。

4 结 论

在本实验条件下,采用传统的电子束热蒸发方法沉积的 Al_2O_3 薄膜在紫外波段存在明显的光学损耗,在空气环境中进行退火后其光学损耗下降。其中吸收损耗随退火温度升高而降低,而后趋于稳定,散射损耗相对吸收损耗很小,不起主导作用。吸收损耗下降的主要原因是由于退火前存在一定量的非化学计量比的材料,在空气中进行镀膜后退火处理是一个有效的方法,能够使氧化进一步完成而降低损耗。另外,不同的成膜工艺会改变退火前的初始吸收状况,初始吸收越低时,在相对较低的退火温度下损耗就能够达到稳定状态。

参考文献:

- [1] Ferre-Borrull F, Duparre A, Quesnel E. Roughness and light scattering of ion-beam-sputtered fluoride coatings for 193 nm[J]. *Appl Opt*, 2000, **39**(31):5854—5864.
- [2] Duparre A, Thielsch R, Kaiser N, et al. Surface finish and optical quality of CaF_2 for UV-lithography applications[A]. Proc of SPIE[C], **3334**:1048—1054.
- [3] Apel O, Mann K, Zoeller A, et al. Nonlinear absorption of thin Al_2O_3 film at 193 nm[J]. *Appl Opt*, 2000, **39**(18):3165—3169.
- [4] Thielsch R, Gatto A, Heber J, et al. A comparative study of the UV optical and structural properties of SiO_2 , Al_2O_3 , and HfO_2 single layers deposited by reactive evaporation, ion-assisted deposition and plasma ion-assisted deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2002, **410**: 86—93.
- [5] 田光磊, 黄建兵, 贺洪波, 等. 退火对 ZrO_2 薄膜微结构及激光损伤阈值的影响[J]. 强激光与粒子束, 2005, **17**(2):217—221. (Tian G L, Huang J B, He H B, et al. Effect of annealing on microstructure and laser-induced damage threshold of ZrO_2 coatings. *High Power Laser and Particle Beams*, 2005, **17**(2): 217—221)
- [6] George A, James T, Kai F J, et al. Mechanical, optical and structural properties of TiO_2 and MgF_2 thin films deposited by plasma ion assisted deposition[J]. *Thin Solid Films*, 1999, **83**: 342.
- [7] Zhao Y N, Wang Y J, Gong H, et al. Annealing effects on structure and laser-induced damage threshold of $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ dielectric mirrors [J]. *Applied Surface Science*, 2003, **210**: 353—358.
- [8] 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. (Yuan J M, Tang Z S, Qi H J, et al. Analysis of optical property for several ultraviolet thin-films materials[J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(8): 984—988)
- [9] Hall J F, Ferguson Jr W F C. Optical properties of cadmium sulfide and zinc sulfide from 0.6 micron to 14 microns[J]. *J Opt Soc Am*, 1955, **45**(9):714—718.
- [10] Manificier J C, Gasiot J, Fillard J P. A simple method for the determination of the optical constant n , k and the thickness of a weakly absorbing thin film[J]. *J Phys E: Scientific Instruments*, 1976, **9**(11):1002—1004.
- [11] 陈治明, 王建农. 半导体器件的材料物理学基础[M]. 北京: 科学出版社, 1999. 326—327. (Chen Z M, Wang J N. Basic material physics for semiconductor devices. Beijing: Science Press, 1999. 326—327)

Experimental study of annealing effects on electron-beam evaporated Al_2O_3 films

SHANG Shu-zhen, LIAO Chun-yan, YI Kui, ZHANG Dong-ping, FAN Zheng-xiu, SHAO Jian-da

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, P. O. Box 800-211, Shanghai 201800, China)

Abstract: The effects of annealing on electron-beam evaporated single Al_2O_3 layers were investigated. The films were annealed in air for 1.5 hours at different temperatures from 250~400 °C. The transmittance spectra were measured in the wavelength range of 190~400 nm. Microstructures of the samples were characterized by X-ray diffraction (XRD). Profile and surface roughness measurement instrument was used to determine the rms surface roughness. It was found that the transmission spectra shifted to short wavelength gradually as the annealing temperature increased and the total optical loss decreased. The film structure remained amorphous even after annealing at 400 °C temperature. And the samples annealed at higher temperature had the higher rms surface roughness. The decreasing optical loss with annealing temperature was attributed to the reduction of absorption owing to oxidation of the film by annealing.

Key words: Ultraviolet; Annealing; Microstructure; Optical loss; Absorption