

文章编号 1004-924X(2009)07-1507-06

几种氟化物薄膜材料的光学特性

薛春荣^{1,2,3}, 易 葵¹, 邵建达¹, 范正修¹

(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; 3. 中国科技大学 国家同步辐射实验室, 安徽 合肥 230019)

摘要: 为了进一步明确氟化薄膜材料在紫外(UV)-真空紫外(VUV)波段的光学常数, 研究了真空紫外领域常用的基底材料和6种大带隙的氟化物薄膜材料的光学特性。分别在熔石英(JGS1)基底和氟化镁单晶基底上用热舟蒸发法以不同的沉积速率和不同的基底温度镀制了3种高折射率材料薄膜 LaF_3 、 NdF_3 、 GdF_3 和3种低折射率材料薄膜 MgF_2 、 AlF_3 、 Na_3AlF_6 ; 在国家同步辐射真空紫外实验站测定了它们120~300 nm的透射光谱曲线, 用商用lambda900光谱仪测量了它们190~500 nm的透射光谱曲线, 两者相结合标定了透射率的准确值。用包络法和模拟退火相结合研究了它们在120~500 nm的折射率和消光系数, 给出了6种氟化物材料的光谱色散曲线。结果显示, 3种高折射率薄膜的折射率在157 nm处约为1.77~1.89, 而3种低折射率薄膜的折射率在157 nm处约为1.44~1.48; 研究表明, 选用折射率相差较大的高、低折射率氟化物薄膜, 可在膜系设计中组成高低折射率材料对, 用于设计各种实用的薄膜器件。

关键词: 真空紫外; 同步辐射; 氟化物材料; 光学特性

中图分类号: O484.41 **文献标识码:** A

Optical properties of several fluoride materials

XUE Chun-rong^{1,2,3}, YI Kui¹, SHAO Jian-da¹, FAN Zheng-xiu¹

(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 215500, China*; 3. *National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China*)

Abstract: Several kind of wide band-gap fluoride materials are studied to determine optical constants of fluoride films in deep ultraviolet (VUV) to ultraviolet (UV). High-refractive-index materials LaF_3 , NdF_3 , and GdF_3 and low-refractive-index materials MgF_2 , AlF_3 , and Na_3AlF_6 single thin films are deposited by a resistive-heating boat on JGS1 and single crystal MgF_2 substrates respectively at different deposited rates and specific substrate temperatures. Transmittances of all fluoride thin films are measured through a commercial spectrometer in the ambient atmosphere and wavelength regions from 190 nm to 500 nm, and measured through synchrotron radiation under vacuum in the wavelength regions from 120 nm to 300 nm. The optical constants of these materials are determined by a envelope method and a simulated annealing method, which matches the calculated and measured values of the transmit-

收稿日期: 2008-08-29; 修订日期: 2008-10-10.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 60678004)

tance. Measured results indicate that the refractive indexes are about 1.77~1.89 at 157 nm for LaF_3 , NdF_3 , and GdF_3 single layer films, and are about 1.44~1.48 at 157 nm for MgF_2 , AlF_3 , and Na_3AlF_6 single layer films. Experiments show also that these high and low index materials can be composited to material pairs to design and manufacture the cost-effective, mechanically and optically stable optical coatings in 120 nm to 500 nm for new thin devices.

Key words: vacuum ultraviolet; synchrotron radiation; fluoride materials; optical properties

1 引言

为了设计和生产多层膜系,精确了解薄膜材料的光学特性是非常必要的,随着紫外材料和技术在新的研究和应用领域的发展^[1-4],迫切需要在短波范围具有高质量机械和光学稳定性的光学薄膜。同步辐射的发展^[4]对光学元件的发展起到极大的推动作用,是研究光学材料的强有力工具。迄今为止,各种金属膜在真空紫外~X射线波段的光学特性已得到全面而深入的研究^[5-12],介质材料在紫外和深紫外波段的物理、机械和光学性能,在国外已有很多文献进行报道^[13-16],国内也有不少报道^[17-18],但这些文章大都针对特定波长如 355,248,193,157 nm 处的光学常数,而且影响薄膜光学常数的参数太多,以致报道结果比较分散。本文研究了紫外和真空紫外领域常用的 6 种大带隙的氟化物薄膜材料,在国家同步辐射真空紫外实验站测量了它们在 120~300 nm 的透射率光谱曲线,给出了 6 种氟化物材料的光谱色散曲线,并研究了影响薄膜透射率和光学常数的主要因素,为 VUV 光束线光学元件的研制、测量与技术发展提供了依据,为进一步设计和制作真空紫外薄膜系统、发展真空紫外技术与应用研究提供了参考。

2 常用氟化物材料及沉积工艺选择

对于紫外薄膜材料,若全面考虑其光学性质、机械性能及化学稳定性,比较适用的材料并不多。氧化物材料带宽小,消光系数高于氟化物材料,所以在介质材料中,对于 190 nm 以下波段光学薄膜的应用,氟化物材料是最好的选择。常用的氟化物高折射率材料主要有 LaF_3 、 GdF_3 和 NdF_3 ,低折射率材料主要有 MgF_2 、 Na_3AlF_6 和 AlF_3 。

氟化物材料薄膜常用电阻热蒸发(RH)、电

子束蒸发(EB)、离子辅助沉积(IAD)和离子束溅射(IBM)等沉积方式镀制^[10-16],与沉积方法相关的主要问题是采用热蒸发方法沉积薄膜时要求薄膜基底必须烘烤到一定温度以提高薄膜与基底的附着力和薄膜的致密性。由于氟化物材料的热膨胀系数高于基底,使得薄膜处于张应力状态,不仅限制了总的沉积厚度,对薄膜的质量也有影响。用热蒸发的方法虽然在基底温度高于 200 °C 时已经能够很容易获得化学计量比正常的氟化物薄膜,然而沉积温度过高容易使薄膜基底(如镜片)的表面变形。一般来说,传统热蒸发沉积的氟化物薄膜的应力大、吸收大,但致密性好,表面粗糙度小,激光损伤阈值(LIDT)高;EB 得到的薄膜具有最低的散射损耗但表面粗糙度和吸收很大^[10-16]。

离子辅助沉积薄膜的主要问题是由于离子束的择优溅射作用容易使得薄膜材料形成非化学计量比缺陷和污染,而使吸收损耗增加。另外,由于来自离子源的阴极和栅极的杂质以及应力的作用,会导致所得薄膜损伤阈值的降低^[10-16]。

溅射法沉积的氟化物薄膜的主要优点是能够提高薄膜的折射率和改善其表面形貌,主要缺点是采用溅射方法沉积的薄膜具有很高的吸收损耗,薄膜的消光系数会明显增加。对于这种现象通常的解释是所得薄膜的非化学计量比缺陷,以及靶材以外的材料溅射到薄膜上而形成的污染。总之,溅射法沉积的氟化物薄膜大大提高了膜的致密性,但同时增加了其吸收损耗^[10-16,18]。相比较而言,如果从光学薄膜的光学损耗方面考虑,RH 沉积方法是沉积氟化物薄膜的最好的选择^[14-16,20-21]。

3 常用氟化物薄膜材料的光学常数

在熔石英 JGS1 和氟化镁单晶基底上用热蒸发以不同的沉积速率和不同的基底温度镀制了

3 种高折射率材料薄膜 LaF_3 、 NdF_3 、 GdF_3 和 3 种低折射率材料薄膜 MgF_2 、 AlF_3 、 Na_3AlF_6 , 沉积条件如表 1 所示, 其中 p_0 是本底真空气压, p 为沉积时的真空气压, D_R 为沉积速率, d 为膜层厚度。用商用光谱仪和同步辐射相结合测量了这 6 种氟化物在 120~500 nm 的透射率光谱曲线, 用包络法和模拟退火相结合研究了它们在 120~500 nm 光谱范围内的折射率和消光系数, 给出了 6 种氟化物材料的光谱色散曲线, 如图 1~4 所示。

表 1 沉积条件

Tab. 1 Deposition conditions

material	p_0/Pa	p/Pa	$D_R/(\text{nm}/\text{s})$	d/nm
LaF_3	$9.33.0 \times 10^{-4}$	1.07×10^{-3}	0.23	680
NdF_3	1.13×10^{-3}	1.6×10^{-3}	0.16	597
GdF_3	1.33×10^{-3}	2.4×10^{-3}	0.43	1007
MgF_2	1.33×10^{-3}	1.47×10^{-3}	0.21	664
AlF_3	1.2×10^{-3}	1.47×10^{-3}	0.6	947
Na_3AlF_6	1.2×10^{-3}	1.33×10^{-3}	0.42	1 241

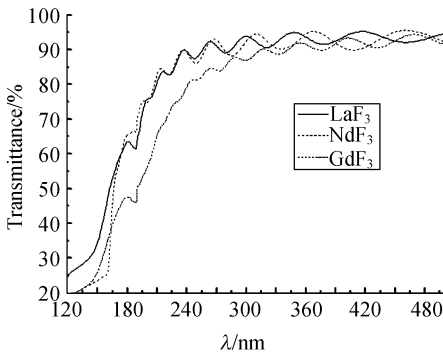


图 1 氟化物 LaF_3 、 NdF_3 、和 GdF_3 的透射率(120~500 nm)

Fig. 1 Transmittances of LaF_3 , NdF_3 , and GdF_3 single layer films(120~500 nm)

由图 1、图 2 可以看出, 对于高折射率薄膜, 干涉峰比较明显, 而对于低折射率薄膜, 由于薄膜与基底的折射率相差较小, 峰谷的起伏不明显, 为了更清楚地看到干涉峰, 本文减小光谱范围, 做了 150~500 nm 的光谱曲线, 如图 3 所示。

另外, 由图 2 和图 3 的透射率曲线可以看出, 在长波段(如 300~500 nm), 透射率曲线的干涉峰明显, 而在短波段(如 120~250 nm), 透射率曲线的干涉峰不明显。对于薄膜透射率的干涉峰明

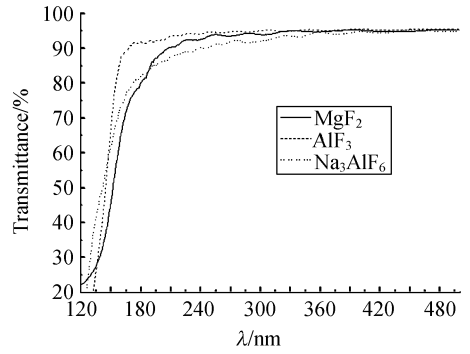


图 2 氟化物 MgF_2 、 AlF_3 、和 Na_3AlF_6 的透射率(120~500 nm)

Fig. 2 Transmittances of MgF_2 , AlF_3 , and Na_3AlF_6 single layer films(120~500 nm)

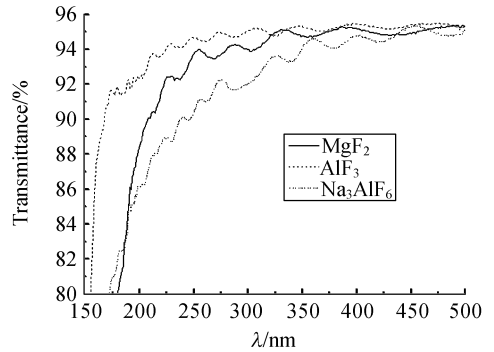


图 3 氟化物 MgF_2 、 AlF_3 、和 Na_3AlF_6 的透射率(150~500 nm)

Fig. 3 Transmittances of MgF_2 , AlF_3 , and Na_3AlF_6 single layer films(150~500 nm)

显的薄膜, 可以利用包络法计算薄膜的光学常数。包络法根据薄膜在一定光谱区域内的透射率曲线及其包络线计算薄膜光学参数^[22], 该方法简单易行, 在计算薄膜的光学常数时得到大量的研究和应用。但当薄膜的透射率的干涉峰不明显时, 用包络法计算其光学常数误差较大, 甚至无法计算。为此, 可以采用模拟退火算法, 模拟退火法在给定的区间内搜索与理论曲线最吻合的光谱曲线, 大大提高了所计算光学常数的精确度。评价函数^[23]为 $\Delta = (T - T_m)^2$, T 为理论值, T_m 为实验值。

由图 4、图 5 比较可以看出, 在所考虑的波段, 高折射率材料薄膜的折射率与低折射率材料薄膜的折射率在相同波长处相差较大, 在膜系设计中可以组成高低折射率材料对设计各种实用的薄膜器件。

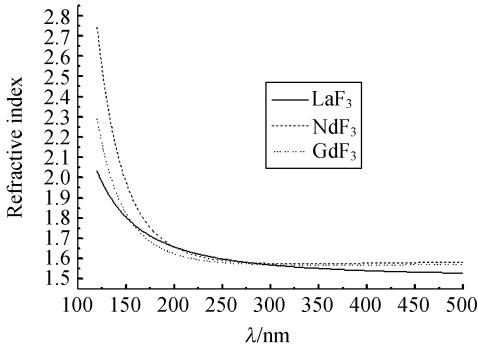


图 4 3 种高折射率氟化物单层膜的折射率

Fig. 4 Refractive indexes of LaF_3 , NdF_3 , and GdF_3 single layer films

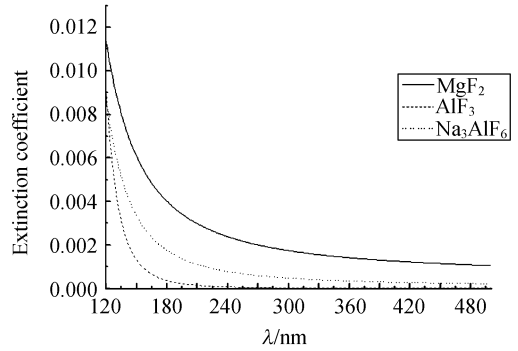


图 7 3 种低折射率氟化物单层膜的消光系数

Fig. 7 Extinction coefficients of MgF_2 , AlF_3 , and Na_3AlF_6 single layer films

由图 6、图 7 可以看出,所研究的所有材料在短波段吸收较大,在长波段吸收较小。对于高折射率薄膜材料,在 200 nm 以下波段吸收很大,200 nm 以上波段吸收较小;对于低折射率薄膜材料,在 160 nm 以下波段吸收很大,180 nm 以上波段吸收较小。相比而言,高折射率薄膜材料的吸收比低折射率薄膜材料的吸收大 10 倍以上。因此,在组成膜系时,膜系的吸收主要来自高折射率薄膜。

4 结 论

通过对真空紫外领域常用的基底材料和 6 种大带隙的氟化物薄膜材料的研究可以看出,在真空紫外波段氟化镁单晶是可选择的重要的基底材料;热舟蒸发是沉积真空紫外波段薄膜的主要沉积方法,到目前为止,热舟蒸发沉积的氟化物薄膜在真空紫外波段的吸收最小;6 种高低折射率薄膜材料的折射率相差较大,3 种高折射率薄膜的折射率在 157 nm 处约为 1.77~1.89,在 193 nm 处约为 1.64~1.68。而 3 种低折射率薄膜的折射率在 157 nm 处约为 1.44~1.48,在 193 nm 处约为 1.41~1.44。可见,所研究的高低折射率材料在膜系设计中可以组成高低折射率材料用于设计各种实用的薄膜器件,而在高低折射率对组成的多层膜系中,膜系的吸收主要来自高折射率薄膜材料。

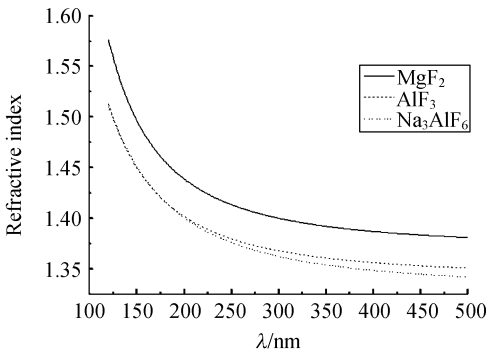


图 5 3 种低折射率氟化物单层膜的折射率

Fig. 5 Refractive indexes of MgF_2 , AlF_3 , and Na_3AlF_6 single layer films

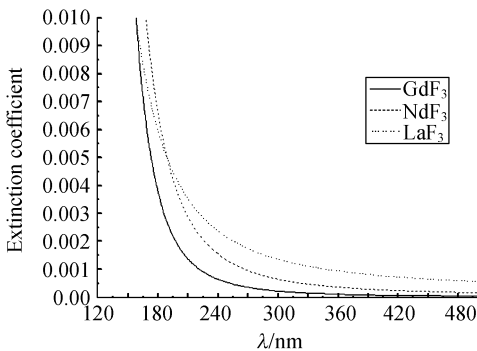


图 6 3 种高折射率氟化物单层膜的消光系数

Fig. 6 Extinction coefficients of LaF_3 , NdF_3 , and GdF_3 , single layer films

参考文献:

- [1] 中高,檀慧明,刘飞. 全固态 355 nm 连续紫外激光器的优化设计[J]. 光学精密工程, 2006,14(5): 731-735.
SHEN G, TAN H M, LIU F. Optimization design for all-solid-state 355 nm continuous-wave ultraviolet laser[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2006,14(5): 731-735. (in Chinese)
- [2] 方伟,王玉鹏. 紫外辐照对绝对辐射计锥腔吸收率的影响[J]. 光学精密工程, 2006,14(5):775-780.
FANG W, WANG Y P. Influence of UV radiation on absorptivity of cavity of absolute radio meter[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2006, 14(5): 775-780. (in Chinese)
- [3] 郑津津,陈有梅,周洪军,等. SU-8 紫外深度光刻的误差及修正[J]. 光学精密工程, 2007,15(12): 1926-1931.
ZHENG J J, CHEN Y M, ZHOU H J, *et al.*. Correction of pattern transfer errors for SU-8 UV deep lithography[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2007, 15(12):1926-1931. (in Chinese)
- [4] 马德伟,乔山,张新爽,等. 上海光源真空紫外角分辨光电子能谱束线设计[J]. 光学精密工程, 2007,15(12):1844-1849.
MA D W, QIAO SH, ZHANG X Y, *et al.*. Design of VUV beam line for ARPES studies at SSRF [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2007, 15(12): 1844-1849. (in Chinese)
- [5] DELONG R. UV Coatings: Materials and Applications [R]. *CERAC Coating Materials News*, 2002, 12(2):1-4.
- [6] KAISER N, UHLIG H, SCHALLENBERG U B, *et al.*. High damage threshold $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ dielectric coatings for excimer lasers [J]. *Thin Solid Films*, 1995,260:86-92.
- [7] MING H Y, GATTO A, KAISER N. Research and development of VUV optical coatings for micro mirror applications [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2005,13(4):465-470.
- [8] HEBER J, THIELSCH R, BLASCHKE H, *et al.*. Changes in optical interference coatings exposed to 193 nm excimer laser radiation [J]. *SPIE*, 1999, 3578:83-96.
- [9] WALKER R P. The European UV/VUV storage FEL project at ELETTRA [C]. *Vienna, Austria: Proceedings of EPAC*, 2000:93-97.
- [10] KOLBE J, KESSLER H. Optical properties and damage thresholds of dielectric UV/VUV coatings deposited by conventional evaporation, IAD, and IBS[J]. *SPIE*,1992,1624: 435-446.
- [11] MING H Y, GATTO A, KAISER N. Highly reflecting aluminum-protected optical coatings for the vacuum-ultraviolet spectral range [J]. *Appl. Opt.*, 2006,45(1):178-183.
- [12] LARRUQUERT J I, KESKI-KUHA R A M. Multilayer coatings with high reflectance in the extreme-ultraviolet spectral range of 50 to 121.6 nm [J]. *Appl. Opt.*, 1999,38(7):1231-1236.
- [13] NIISAKA S, SAITO T, SAITO J, *et al.*. Development of optical coatings for 157 nm lithography; 1. Coating materials[J]. *Appl. Opt.*, 2002, 41(16):3242-3247.
- [14] RISTAU D, GUNSTER S, BOSCH S, *et al.*. Ultraviolet optical and microstructural properties of MgF_2 and LaF_3 coatings deposited by ion-beam sputtering and boat and electron-beam evaporation [J]. *Appl. Opt.*, 2002,41(16):3196-3204.
- [15] YOSHIDA K, OHYA M, HATOOKA K, *et al.*. Optical properties of porous fluoride coatings for UV and deep UV lasers [J]. *SPIE*, 2002,4679: 429-434.
- [16] LEE C L, LIU M C, KANEKO M, *et al.*. Characterization of AlF_3 thin films at 193 nm by thermal evaporation [J]. *Appl. Opt.*, 2005,44(34): 7333-7338.
- [17] 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.
YUAN J M, YI K, QI H J, *et al.*. Design of 193 nm optical thin films under practical structure and optical parameters[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2004,31(4):477-481. (in Chinese)
- [18] 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 ZH SH, QI H J, *et al.*. Analysis of optical property for several ultraviolet thin films materials [J]. *Acta Optica Sinica*, 2003,23(8):984-988. (in Chinese)
- [19] BIRO R, SONI K, OTANI M, *et al.*. Development of low-loss optical coatings for 157 nm lithography [J]. *SPIE*, 2002,4691:1625-1634.
- [20] ZUKIC M, TORR D G, SPANN J F, *et al.*

Vacuum ultraviolet thin films. 1: Optical constants of BaF_2 , CaF_2 , LaF_3 , MgF_2 , Al_2O_3 , HfO_2 , and SiO_2 thin films[J]. *Appl. Opt.*, 1990, 29(28): 4284-4292.

- [21] KOLBE J, KESSLER H, HOFMANN T, *et al.*. Optical properties and damage thresholds of dielectric UV/VUV coatings deposited by conventional evaporation, IAD, and IBS [J]. *SPIE*, 1992, 1624: 221.
- [22] 夏志林, 薛亦渝, 赵利, 等. 基于包络线法的薄膜光学常数分析[J]. *武汉理工大学学报*, 2003, 25(5): 73-76.

XIA ZH L, XUE Y Y, ZHAO L, *et al.*. Analysis of thin film's optical parameters based on the envelope method[J]. *Journal of Wu T (Information & Management Engineering)*, 2003, 25(5): 73-76. (in Chinese)

- [23] 刘细成. 透射光谱法测量薄膜参数的研究[D]. 成都: 四川大学, 2003.
- LIU X CH. *Study on measurement of the parameters of thin films by transmission spectra method* [D]. Chengdu: Sichuan University, 2003. (in Chinese)

作者简介:



薛春荣(1972—), 女, 山东济宁人, 博士研究生, 讲师, 2004 年于同济大学获得硕士学位, 主要从事光电子器件、光纤通信、真空紫外光学薄膜和薄膜材料方面的研究。E-mail: xcr163@163.com



易葵(1970—), 男, 湖南汨罗人, 研究员, 博士生导师, 2002 年于浙江大学获得硕士学位, 主要从事光学薄膜的研究, 包括高功率激光薄膜、软 X 射线激光薄膜、薄膜测试技术和薄膜生长监控控制技术等。E-mail: ky@opfilm.com



邵建(1964—), 男, 浙江宁海人, 研究员, 博士生导师, 1986 在浙江大学获得学士学位, 1993 年, 1998 年在中科院上海光学精密机械研究所分别获硕士和博士学位, 1994-1995 年在英国 Reading University 作访问学者, 1998-1999 年在意大利国家研究委员会博洛尼亚 LAMEL 研究所作访问学者, 主要从事光学薄膜技术与光电信息功能薄膜的研究。E-mail: jdsbao@mail.shnc.ac.cn



范正修(1940—), 男, 山东泰安人, 研究员, 博士生导师, 1964 年毕业于山东大学物理系, 主要从事光学薄膜和薄膜物理等方面的研究。E-mail: zxfan@mail.shnc.ac.cn