

高了近一倍。当然, 应注意到 SAtt. PSM 并未将线条中央点强度值提高, 而是象线宽为 $0.40\mu\text{m}$ 时的情形一样, 将其降低了 16%。这一点也是衰减类型相移掩膜与透明类型相移掩膜的主要差别所在。

图 3-12 是最小线宽为 $0.30\mu\text{m}$ 时, 像面图形 A—A 截面上的强度分布。(a) 和 (b) 分布对应于常规掩膜情形和 SAtt. PSM 情形。对常规掩膜, 线条中央点的强度最大值为 0.59, 暗区强度最小值为 0.23, 其对比度为 0.43。对 SAtt. PSM, 线条中央点的强度为 0.56, 暗区强度最小值为 0.13, 对比度为 0.67, 较常规掩膜情形提高了约 55%。

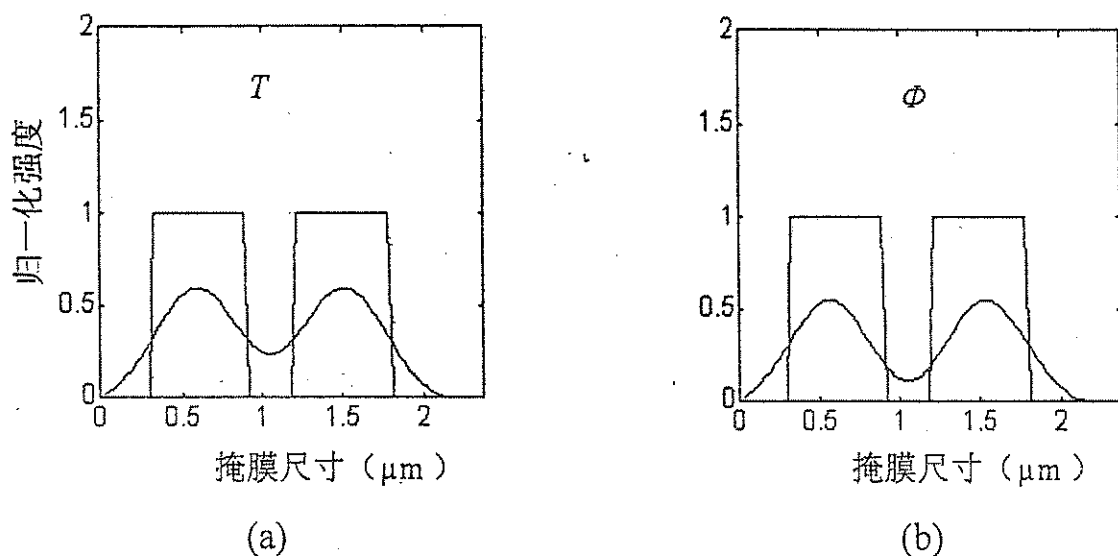


图 3-12 像面 A—A 线强度分布。线条宽度 $0.35\mu\text{m}$,
透射率 $T = 10\%$, $\lambda = 0.365\mu\text{m}$, $\sigma = 0.5$, $NA = 0.42$

在图 3-12 中没有给出 B—B 截面强度分布的原因在于: 对常规掩膜, 此时线条中央点的强度最大值为 0.30, 暗区强度最小值为 0.26, 接近一条平线, 对比度仅为 0.06, 根本不足以使抗蚀剂形成可分布的图形; 而对 SAtt. PSM, 截面上的强度最大值仅为 0.23, 最小值为 0.15, 虽然对比度 0.27 较常规掩膜的 0.06 提高数倍, 但其形成的像面强度不足以使抗蚀剂形成图形, 因而单独使用没有实际意义。此情形下 SAtt. PSM 只有与其它光刻优化技术相结合, 使像面强度得以提高, 方可显示出其作用。

图 3-13 给出了像面对比度随图形结构空间频率的变化情形。(a) 对应 A—A 截面情形, (b) 对应 B—B 截面情形。图中的虚线对应常规掩膜, 用 T 表

示；实线对应于 SAtt. PSM，用 ϕ 表示。无论是常规掩膜还是 SAtt. PSM，像面图形对比度都随着空间频率的增加，或者说图形线条线宽的减小，而降低。在整个空间频率变化范围内，SAtt. PSM 的像面对比度都比常规掩膜的大。所模拟的 I 线曝光机的极限可分辨线宽为 $0.35\text{--}0.4\mu\text{m}$ ，以 1400 线/mm 计，此时密集线条的对比度约为 0.30。使用 SAtt. PSM 以后，对比度约为 0.55。若以 0.30 的对比度为最低分辨要求计算，SAtt. PSM 能使可分辨极限达到 1600 线/mm 左右，即大约 $0.3\mu\text{m}$ 的最小线宽。

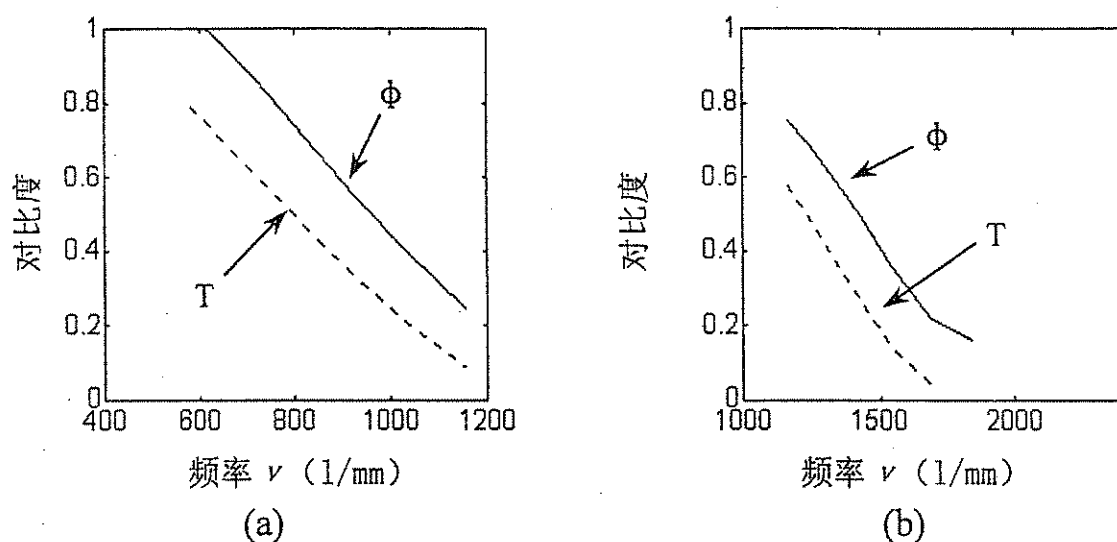


图 3-13 像面对比度随空间频率的变化关系。线条宽度 $0.35\mu\text{m}$ ，
 透过率 $T' = 10\%$ ， $\lambda = 0.365\mu\text{m}$ ， $\sigma = 0.5$ ， $NA = 0.42$

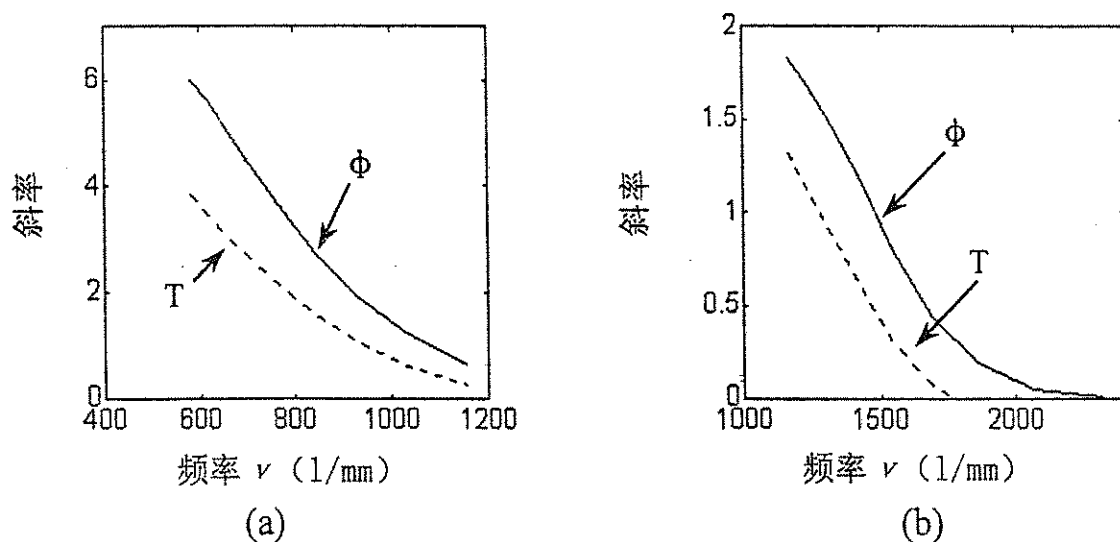


图 3-14 图形边缘斜率随空间频率的变化关系。线条宽度 $0.35\mu\text{m}$ ，
 透过率 $T' = 10\%$ ， $\lambda = 0.365\mu\text{m}$ ， $\sigma = 0.5$ ， $NA = 0.42$

另一个评价光刻图形质量的参数是像面图形几何边缘辐照强度的斜率。该参数可表示出辐照强度在图形边缘下降的陡度,斜率越大,图形的边缘就越锐,成像质量也就越好。按照 Levenson 的方法^[22],将斜率的定义为:

$$S = \frac{w}{I_B} \left(\frac{\Delta I}{\Delta x} \right) \quad (3-3-3)$$

式中 w 为线条宽度, I_B 为图形几何边缘的强度, ΔI 为强度的变化量, Δx 为对应的几何尺寸变化量。(3-3-3)式使用了 w 和 I_B 对斜率进行归一化。

图 3-14 给出了斜率随图形空间频率变化的关系。(a)对应 A—A 截面情形, (b)对应 B—B 截面情形。图中的虚线对应常规掩膜,用 T 表示;实线对应于 SAtt.PSM,用 ϕ 表示。无论在图示的何种频率值下, SAtt.PSM 对应的斜率值都比常规掩膜的大,也就是说在这里计算的 $0.40-0.30\mu\text{m}$ 的线宽范围内,如果像面辐照强度足够大, SAtt.PSM 都能比常规掩膜得到更好的抗蚀剂图形。

从上面所述可以看到,使用 SAtt.PSM 能使像面图形的对比度得到很大的改善。在模拟的几种最小线宽情况下,对比度都能得到 20% 以上的提高,特别是对最小线宽为 $0.35\mu\text{m}$ 密集线条的对比度可提高 96%。SAtt.PSM 的使用会使整个像面的辐照度有一定程度的下降,要使光学光刻系统的实际最小线宽进一步达到 $0.30\mu\text{m}$, 需要结合其它优化技术。

§ 3.3.3 透过率对成像质量的影响

透过率是 SAtt.PSM 的两个重要指标之一。如何选择适当的透过率以获得高对比度和准确的图形线宽,是研究 SAtt.PSM 性能的重要内容。为方便考察透过率对图形线宽的影响,本节均采用如图 3-15 所示的直线条图形。

透过率对图形对比度的影响如图 3-16 所示,为中央 A—A 截面上的图形对比度随透过率的变化曲线,图形最小线宽为 $0.43\mu\text{m}$, 间距 $0.86\mu\text{m}$ 。从图中可以看出,随着透过率的增大,图形对比度明显下降。当透过率由 5% 增大到 30% 时,对比度从 0.81 下降到了 0.13。所以,要获得高图形对比度, SAtt.PSM 应选用较小的透过率。如果将 0.3 的对比度作为最低要求,则 SAtt.PSM 的透过率应小于 20%。

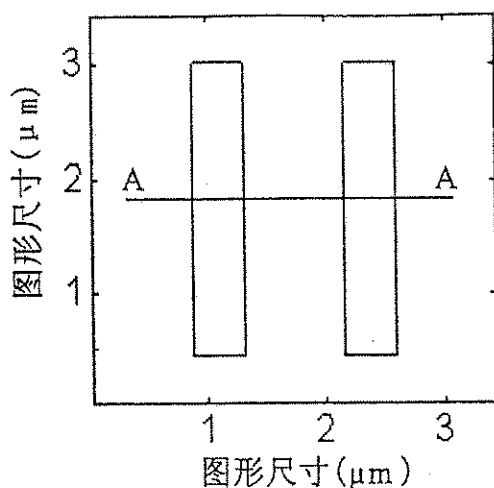


图 3-15 掩膜图形

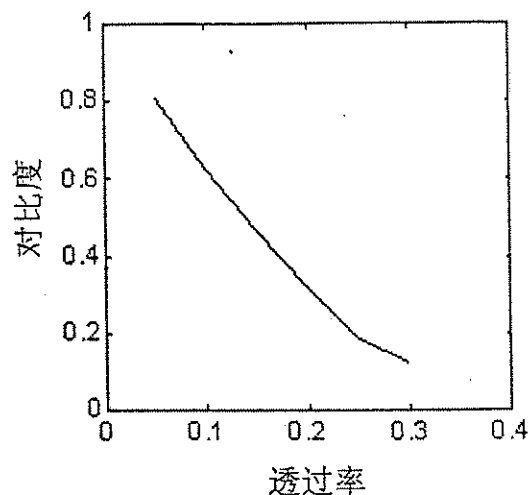


图 3-16 对比度随透过率的变化曲线

$NA=0.42$, $\lambda=0.365\mu m$, $\sigma=0.5$

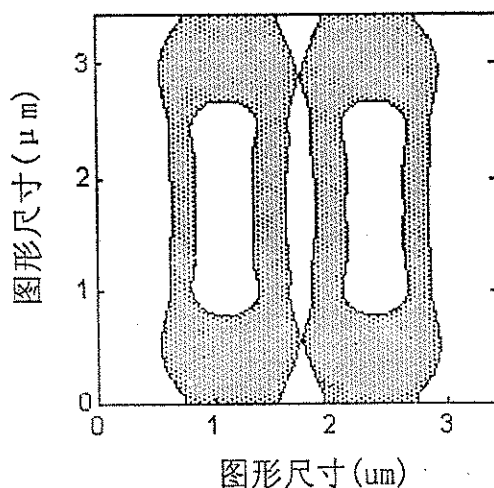


图 3-17 30%透过率的像面强度分布

$NA=0.42$, $\lambda=0.365\mu m$, $\sigma=0.5$

另外一方面, 如果 SAtt.PSM 的透过率过高, 会导致反位相光场过强而破坏像面图形。图 3-17 所示为 30%透过率时像面强度分布, 阈值为 0.25, 强度大于阈值的部分为白色, 否则为灰色。可以看到, 此时的像面图形已被破坏, 不再与掩膜图形相似。

从上述两方面考虑, 为保证像面图形不被破坏并获得高的对比度, SAtt.PSM 的透过率应取较小的值。这里的模拟结果显示, 透过率最好不大于 20%。

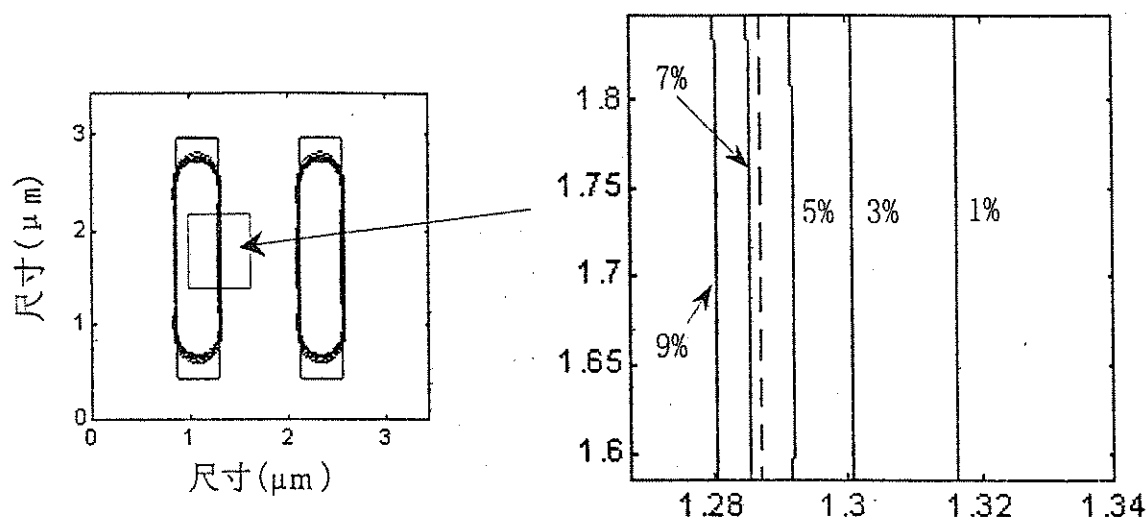


图 3-18 透过率对线宽的影响

NA=0.42, $\lambda=0.365\mu\text{m}$, $\sigma=0.5$, CD=0.43 μm

透过率对线宽的影响如图 3-18 所示, 右图为左图的局部放大, 右图中的虚线表示掩膜的轮廓线, 所有线条均以阈值 0.25 取得。在取定阈值后, SAtt. PSM 的不同透过率将产生不同的线宽, 透过率较高时, 图形线宽较窄, 表现出侵入效应; 透过率较低时, 图形线宽较宽, 表现为突出效应。在图 3-18 所给参数的模拟条件下, 7%左右的透过率可得到最佳线宽控制。

§3.4 小结

本章通过各类型衰减型相移掩膜的特点比较, 阐明单层衰减型相移掩膜 (SAtt. PSM) 的优势。对 SAtt. PSM 的各项性能要求作了详细讨论。用自行编制的部分相干成像软件模拟计算了 SAtt. PSM 对系统分辨率和像面图形对比度的改善作用以及掩膜透过率对图形质量的影响。

SAtt. PSM 以其较简单的掩膜加工过程和优良的对比度改善能力, 成为一种重要的衰减相移掩膜类型。本章总结了 SAtt. PSM 在相移量、透过率、线宽、缺陷控制、化学惰性、抗辐照和可检测性等方面的性能要求。在抗辐照性能方面, 使用 SiN_x 材料的 SAtt. PSM 非常适合 365nm 曝光技术, 经过掩膜熟化技术处理后可适用于 248nm 光学光刻系统。

I 线曝光机仍是目前普遍使用的曝光机, 本章以工作波长 365nm、成像系统数值孔径 NA=0.42、非相干因子 $\sigma=0.5$ 为系统参数, 模拟了 SAtt. PSM 对系统分辨率和像面对比度的改善程度。单独使用 SAtt. PSM 对系统分辨率的改善并不太明显。三个具有不同最小线宽的图形被用于模拟 SAtt. PSM 对像面图形对比度的改善情况, 在所有情况下, 对比度都有很大程度的提高。同时计算并分析了 SAtt. PSM 和常规掩膜作用下的图形几何边缘的强度斜率, SAtt. PSM 也具有明显的优势。SAtt. PSM 的透过率对图形对比度有重要影响, 对比度会随着透过率的增大而快速减小, 同时较高的透过率会破坏像面图形的结构。在本章所采用的模拟参数下, SAtt. PSM 的透过率应小于 20%。透过率还对图形线宽有影响, 同样的阈值条件下, 像面图形的线宽会随透过率的增大而减小。

参考文献

1. M. D. Levenson, N. S. Viswanathan, and R. A. Simpson, Improving Resolution in Photolithography with a Phase-Shifting Mask, IEEE Trans. Electron Devices, 1982, ED-29(12), 1828-1836.
2. B. Lin, The attenuating phase-shifting mask, Solid State Technol., 1992, 35(1), 43-47.
3. M. D. Levenson, Wavefront engineering from 500nm to 100nm CD, SPIE, 1997, 3051, 2-13.
4. H. Watanabe, and Y. Todokoro, Phase-shifting lithography: Maskmaking and its application, J. Vac. Sci. Technol., 1993, B11(6), 2669-2673.
5. K. Kawano, M. Asano, S. Tanaka, T. Iwamatsu, H. Sato, and S. Ito, Lithographic performance of SiN_x single-layer halftone mask, SPIE, 1995, 2512, 348-355.
6. H. Mitsui, H. Sakai, and Y. Yamaguchi, Development of the W/Si Film for the Single-layered Attenuated Phase Shifting Mask for 248nm Lithography, SPIE, 1995, 2512, 343-347.
7. Y. S. Yan, C. C. Cheng, C. L. Lin, J. Y. Gan, T. B. Wu, L. C. Tuo, and J. J. Wang, Ta-Si-O absorptive shifter for the attenuated phase-shifting mask, SPIE, 1996, 2793, 155-164.
8. C. C. Cheng, T. B. Wu, and J. Y. Gan, (LaNiO₃)_x(Ta₂O₅)_{1-x} oxide thin films for attenuated phase-shifting mask blank, SPIE, 1996, 2793, 146-154.
9. M. Nakajima, N. Yoshioka, J. Miyazaki, H. Kusunose, K. Hosono, H. Morimoto, W. Wakamiya, K. Murayama, Y. Watakabe, and K. Tsukamoto, Attenuated phase-shifting mask with a single-layer absorptive shifter of CrO, CrON,

- MoSiO and MoSiON film, SPIE, 1994, 2197, 111-121.
10. T. Haraguchi, T. Matsuo, S. Takeuchi, Optimization of Zr-Si compound films for attenuated PSM, SPIE, 1998, 3412, 609-612
 11. G. Dao, G. Liu, R. Hainsey, J. Farnsworth, Y. Tokoro, S. Kawada, T. Yamamoto, N. Yoshioka, A. Chiba, and H. Morimoto, 248nm DUV MoSiON Embedded Phase-Shifting Mask for 0.25 Micrometer Lithography, SPIE, 1995, 2512, 319-332.
 12. K. Mikami, H. Mohri, H. Miyashita, N. Hayashi, and H. Sano, Development and Evaluation of Chromium-Based Attenuated Phase Shift Masks for DUV Exposure, SPIE, 1995, 2512, 333-342.
 13. Y. Okamoto, and K. Gyouda, A New Phase Shifting Mask Technology for Quarter Micron Photolithography, SPIE, 1995, 2512, 311-318.
 14. H. watanabe, H. Takanaka, et al., Transparent phase-shifting mask with multistage phase shifter and comb-shaped shifter, SPIE, 1991, 1463, 101-110
 15. A. Callegari, A. T. Pomerene, H. J. Hovel, and E. D. Babich, Optical properties of hydrogenated amorphous-carbon film for attenuated phase-shift mask applications, J. Vac. Sci. Technol., 1993, B11(6), 2697-2699.
 16. S. Ito, H. Hazama, T. Kamo, H. Miyazaki, H. Sato, K. Hayashi, H. Shigemitsu, and I. Mori, Optimization of optical properties for single-layer halftone masks, SPIE, 1994, 2197, 99-110.
 17. H. Mohri, K. Hashimoto, T. Tominaga, Y. Morikawa, J. Fujikawa, H. Inomata, Y. Iimura, W. Gotoh, M. Takahashi, and H. Sano, Manufacturing of half-tone masks I. Blank, SPIE, 1994, 2254, 238-247.
 18. T. Haraguchi, T. Matsuo, and S. Takeuchi, Optimization of Compound Films for Attenuated PSM, SPIE, 1998, 3412, 609-612.
 19. H. Hasegawa, T. Higashi, N. Ishiwata, S. Asai, and I. Hanyu, Requirements of Attenuated PSM for 0.18 μ m Gate Patterns, SPIE, 1998, 3412, 496-502.
 20. Y. S. Yan, C. C. Cheng, C. L. Lin, J. Y. Gan, T. B. Wu, L. C. Tuo, and J. J. Wang, Ta-Si-O absorptive shifter for the attenuated phase-shifting mask, SPIE, 1996, 2793, 155-164.
 21. D. S. O' Grady, and P. B. Wilber, Attenuating Phase-Shift Mask by Thermal Oxidation of Chrome, SPIE, 1994, 2197, 194-200.
 22. B. J. Lin, Phase-Shifting and Other Challenges in Optical Mask Technology, SPIE, 1990, 1496, 54-79.
 23. M. D. Levenson, D. S. Goodman, S. Lindsey, P. W. Bayer, and H. A. E. Santini, The Phase-Shifting Mask II: Imaging Simulations and Submicrometer Resist Exposures, IEEE Trans. Electron Devices, 1984, ED-31(6), 753-763.

第四章 单层 SiN_x 衰减型相移掩膜的 成膜技术研究

单层衰减型相移掩膜 (Single-layer Attenuated Phase-shifting Mask, SAtt. PSM) 以其突出的优点成为被广泛认可的衰减相移掩膜类型。SAtt. PSM 的大部分性能由衰减相移膜层的性能决定, 制作高质量的衰减相移膜层是 SAtt. PSM 的制作难点和关键。本章将由衰减相移膜层的性能要求总结出膜层材料的选择原则, 阐明选取 SiN_x 作膜层材料的原因。为沉积出高质量的 SiN_x 衰减相移薄膜, 本章从各类成膜方法中选择等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 方法, 自行设计和搭建一套平行平板电容耦合型 PECVD 装置, 并解决高精度反应气体流量控制、高精度基片温度控制以及易燃易爆尾气处理等问题, 沉积出折射率和消光系数可连续变化的 SiN_x 薄膜, 全面分析各成膜参数对薄膜性质的影响。简要讨论成膜过程中薄膜厚度的实时监控方法以及在 PECVD 工艺中适合采用的监控方法。

§4.1 单层衰减型相移掩膜的制作难点

单层衰减型相移掩膜 (SAtt. PSM) 自 1993 年被 Callegari 提出并实际做出氢化无定形碳的 SAtt. PSM 后^[1], 尽管它对光学光刻系统分辨率的改善程度不如透明类型的相移掩膜, 但它有极其突出的优点。它的加工工艺与常规掩膜几乎相同, 较其它类型的相移掩膜都简单, 工序的减少在很大程度上降低了掩膜缺陷出现的几率, 容易保证掩膜的质量。SAtt. PSM 的适用范围也非常广, 对所有可能出现的光刻图形类型都适用。因此, SAtt. PSM 在近几年得到迅速发展^[2-9], 被广泛应用于光学光刻系统中。

应特别注意的是, 在基片已经覆盖了具有 180° 相移和目标透过率的

膜层后, SAtt. PSM 的后续制作过程简单, 与常规掩膜相同, 但 SAtt. PSM 的膜层制作却比常规掩膜复杂得多。第三章中讨论的对 SAtt. PSM 的性能要求包括相移量、透过率、线宽、缺陷控制、化学惰性、抗辐照和可检测性等, 除线宽和缺陷控制外, 其它的性能要求都要在成膜时实现。SAtt. PSM 的主要光学指标为 180° 的相移量和指定透过率, 相移量由膜层的折射率 n 和厚度 d 确定, 透过率由 d 和膜层的消光系数 k 确定。要达到 180° 相移和指定透过率, 膜层的 n 、 k 、 d 三个参数就必须严格地控制在一定误差范围内。成膜工艺中, 膜层的 n 、 k 参数主要取决于参与反应的几种物质的比例, 同时与其它成膜控制参数有一定关联。厚度 d 取决于成膜速率和成膜时间, 而大部分的成膜控制参数都对成膜速率有明显的影响。因此, 膜层的相移量和透过率与成膜工艺的各个参数都有直接的关系, 要将它们控制在允许的误差范围内, 就需要对各个成膜参数进行精确的控制。各成膜参数对膜层光学性能的影响将在后面的章节作详细讨论。另外, 膜层在常用的掩膜检测系统的工作波长(如 488nm、546nm)上应保持较低的透过率, 以保证检测良好的效果^[3,8]; 膜层在大剂量的紫外辐照下, 其光学参数应保持不变; 在加热的化学清洗剂中长时间浸泡, 其光学参数也不应发生改变。这些性能也需要在膜层材料的选择和制作中予以保证。

从上面所述可以看出, SAtt. PSM 大部分性能取决于膜层性能, 要保证 SAtt. PSM 的质量, 使其能实际应用于 VLSI 制造中, 制作出高质量的薄膜是关键。

SAtt. PSM 的单一膜层要同时控制相移量和透过率, 而 VLSI 对相移掩膜的相移量和透过率的误差要求一般为几个百分点。以 $0.18\mu\text{m}$ 工艺为例, 要求相移掩膜的相移量误差小于 $\pm 4^\circ$, 约 2.2%, 以波长 $0.365\mu\text{m}$ 、膜层折射率 2.0 计, 标准厚度为 182.5nm, 折射率误差不能超过 ± 0.02 , 膜层厚度误差不能超过 $\pm 4\text{nm}$; 而透过率误差要小于 2%。这样的精度要求使实现膜层相移量和透过率的同时控制非常困难, 因此, 沉积出高质量的相移衰减膜层成为制作 SAtt. PSM 的最大难点。近年来大量有关 SAtt. PSM 的研究报告都是与膜层材料和制作相关的^[2-11]。

§4.2 膜层材料的选择

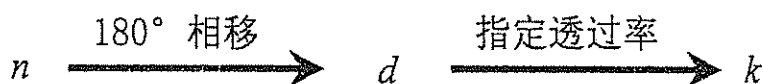
SAtt.PSM 特殊的光学性能要求使膜层制作材料的选取有特定的原则。要找到满足 SAtt.PSM 膜层光学参数要求的符合理想化学配比的化合物很难, 而且不能根据实际需要连续地改变薄膜的光学参数。所以, 通常采用两种或两种以上的原材料以不同的比例成膜的方法, 以获得适当的折射率和消光系数, 改变成膜时各种材料的比例就可实现折射率和消光系数的连续改变。

§ 4.2.1 $n-k$ 曲线

膜层的相移量由折射率 n 和膜厚 d 决定, 透过率由膜厚 d 和消光系数 k 决定, 在膜层具有 180° 相移和指定透过率时这三个参数 n 、 k 、 d 是相互关联的。对一确定的 n 值, 要实现 180° 的位相延迟, 膜层的厚度 d 就由下式确定:

$$d = \frac{\lambda}{2(n-1)} \quad (4-1-1)$$

膜层厚度确定后, 又因为要实现指定的透过率, 由膜层透射率的计算方法 (见第五章) 就可以确定相应的消光系数。可将此过程表示为:



由此可以作出满足膜层光学性能要求的 $n-k$ 曲线^[2-3], 见图 4-1。

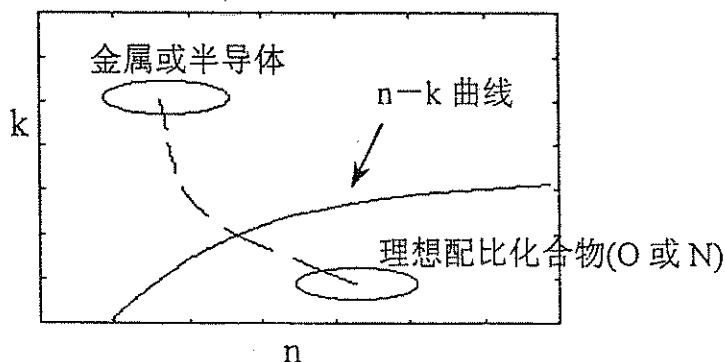


图 4-1 膜层的 $n-k$ 曲线

§ 4.2.2 膜层材料的选择原则

用作 SAtt. PSM 膜层材料应满足以下几个基本原则^[2,3]:

- a) 制作薄膜的金属或半导体和其理想配比的化合物, 要远在 $n-k$ 曲线的两边, 见图 4-1;
- b) 金属或半导体的理想配比化合物要对工作波长有高透过率, 主要在膜层起到相移作用; 金属和半导体材料有高消光系数, 在膜层中主要起到衰减作用;
- c) 制成的薄膜应具有通常坯料所要求的特性, 如抗酸性、抗辐照性等;
- d) 应当稳定, 模化和曝光过程中光学性质不会被改变;
- e) 对现有掩膜检测系统的工作波长有低透过率;

可以看出, 膜层材料的选择原则体现了对 SAtt. PSM 的大部分性能要求。第一条原则主要是为了在调整膜层组分比例时有足够的空间, 以适应不同目标透过率的 SAtt. PSM 的要求。

如图 4-1 中虚线所示, 改变成膜时各反应物质的比例, 就可以得到成分介于单质材料和其理想配比化合物之间的一种合成物, 该合成物的折射率和消光系数介于单质材料和其理想配比化合物的相应参数值之间。连续改变合成比例, 合成物的 n 、 k 相应连续变化, 其变化曲线与 $n-k$ 曲线总会有一个交点, 此时膜层的 n 、 k 值就是符合 SAtt. PSM 要求的折射率和消光系数。在该点对应的成膜控制参数下, 控制薄膜生长时间, 使膜层厚度达到指定值, 就能得到所需要的 SAtt. PSM 膜层。

制作 SAtt. PSM 膜层的两种原材料都是化合物也是完全可以的^[6], 只要能满足上述选择原则。

§ 4.2.3 SiN_x 作膜层材料

最早用于 SAtt. PSM 的膜层材料是氢化无定形碳, 由 Callegari 于 1993 年制作^[1]。随着 SAtt. PSM 日益广泛的应用, 膜层材料的种类越来越多。以 Cr 为基础膜层材料^[3,10]、 SiN_x 材料^[2,4,9]、W-Si-O 材料^[5,11]、 $(\text{LaNiO}_3)_x(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{1-x}$

材料^[6], MoSiO 和 MoSiON 材料^[7,9], Ta-Si-O 材料^[8]等都被用于 SAtt. PSM 膜层的制作。

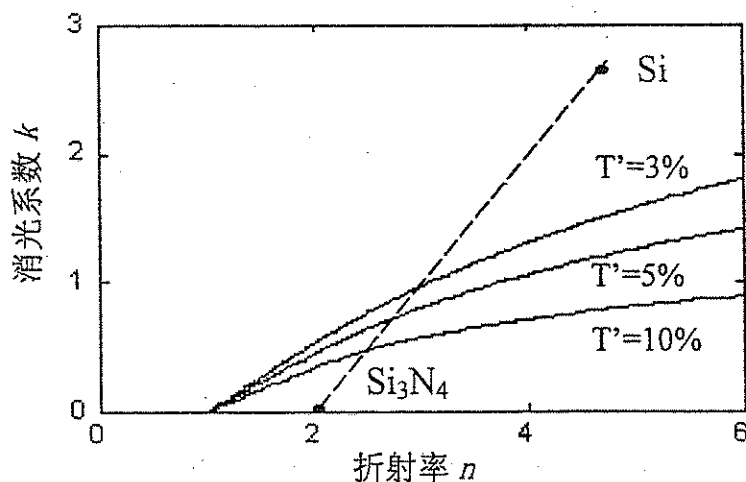


图 4-2 SiN_x 的 $n-k$ 曲线 (365nm)

在众多材料中, SiN_x 以其较为全面的良好性能而受到重视。因为制膜工艺会使氮化硅膜层中夹杂氢, 所以应将其记为 $\text{Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$, 通常为描述方便, 简单记为 SiN_x 或 P-SiN。制作 SiN_x 薄膜的反应物质因成膜的方法不同而不同。如用溅射方法成膜, 采用单质 Si 做靶, 系统中充气态 N_2 和 Ar。本论文工作中用等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 方法, 参与反应的物质 SiH_4 (硅烷) 和 N_2 都是气态的。

图 4-2 是工作波长为 365nm 时 SiN_x 的 $n-k$ 曲线^[2], 相移 180° , 目标透过率分别为 3%、5% 和 10%。Si 和其理想配比的化合物 Si_3N_4 的 n 、 k 值远在 $n-k$ 曲线的两边, 单质 Si 的折射率和消光系数都很大, Si_3N_4 对 365nm 波长的透光性很好, 没有吸收。在合成物 SiN_x 中, Si 的含量越接近于理想配比, SiN_x 的光学参数就越接近 Si_3N_4 ; 反之, 就越接近单质 Si。适当地控制成膜工艺参数, 在理想配比的基础上逐渐最大 Si 在合成物中的含量, 就会使 SiN_x 的 k 值逐步最大, 最终找到与 $n-k$ 曲线的交点。 Si_3N_4 的消光系数为 0, 使 SiN_x 透过率的可变化范围非常大, 可以由 0 到接近 100%。

SiN_x 的化学惰性和 365nm 下的抗辐照性能都很好^[2]。对工作波长 238nm 的大剂量辐照, SiN_x 的光学参数会发生改变, 但使用 § 3.2.2 中的掩膜熟化技术, 就能使其满足 248nm 下的抗辐照性能要求。 SiN_x 还具有良好的刻蚀

性能^[2], 4-1 是 SiN_x 的部分物理化学性质^[12]。

由上所述, 可看出 SiN_x 材料非常适合于 I 线曝光。这也是本论文工作选择 SiN_x 作 365nm 波长下 SAtt. PSM 膜层材料的原因。

表 4-1 SiN_x 的部分物理、化学特性

特性	参数值	特性	参数值
密度	>2.5g/cm ³	湿刻蚀速率(Å/min)	
折射率	>2.0	HFB(20-25° C)	200-300
透过颜色	黄色	HF49%(23° C)	150-300
阶梯覆盖性	好	H ₃ PO ₄ 85%(155° C)	100-200
水透过性	不透	H ₃ PI ₄ 85%(155° C)	600-1000
热稳定性	>400° C	干刻蚀速率(Å/min)	
Na ⁺ 侵入(Å)	<100	CF ₄ 70%/O ₂ 30% 15W, 100° C	500
表层中的 Na ⁺ 100 Å	>99%		

注: 表中化学性质数据对应 Si/N 比为 0.75 的 SiN_x。

§4.3 PECVD 成膜技术^[12-16]

薄膜制作技术有很悠久的历史, 多种制膜技术已发展得非常成熟, 这就为制作 SAtt. PSM 膜层提供了多种选择。目前主要的制膜技术可分为物理方法和化学方法。物理方法主要包括真空蒸镀、溅射和离子镀, 化学方法主要包括化学气相沉积和电镀^[12]。

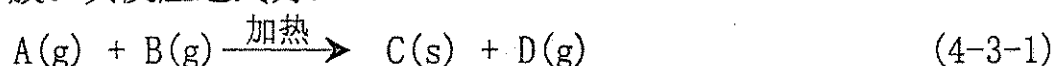
在化学气相沉积方法中, 等离子体增强化学气相沉积方法 (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD) 因实现了薄膜沉积的低温化而得到广泛应用。用 PECVD 方法可以在低温下生成大面积薄膜, 膜层均匀, 致密性好, 并且可通过反应气体比例的连续改变得到折射率和消光系数连续变化的 SiN_x 膜层。因此, 本论文工作选用了 PECVD 成膜方法。

本论文的工作采用 PECVD 方法沉积 SAtt. PSM 的膜层, 不仅仅是因为该

方法能沉积高质量的 SiN_x 薄膜, 利用 PECVD 的成膜特点, 还可沉积折射率连续变化的透明薄膜。以本论文的工作为基础, 探讨将该化学成膜方法用于制备光学薄膜的优点和前景, 将会是很有意义的工作。

§ 4.3.1 PECVD 的特点

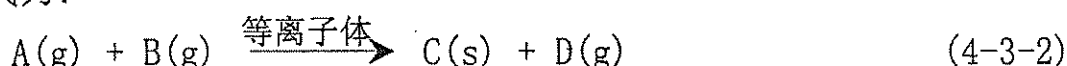
化学气相沉积 (CVD) 技术是 50 年代发展起来的制膜技术, 一般被称为热 CVD, 它通过将气态物质经化学反应生成固态物质并沉积在基片上而制成薄膜。其反应通式为:



g 代表气态物质, s 代表固态物质。

热 CVD 在出现以后虽然得到很多应用, 但其反应温度大多在 1000° C 以上, 高温工艺带来了许多问题: 应用范围受限, 对高温下易分解和不稳定的物质不适用; 生成的薄膜易受高温损伤, 影响薄膜性能; 基片要求苛刻; 能源消耗大。到 70 年代, 发展出用等离子体增强的低温 CVD 技术—PECVD 制膜技术。

PECVD 使原料气体成为等离子体状态, 变成化学上非常活泼的激发分子、原子、离子和原子团等, 促进化学反应, 在基片上制作薄膜。其反应通式为:



PCVD 方法的最大特性是: 由于在等离子体状态下利用化学性质活泼的离子、原子团, 因而可以在低温下生成薄膜。CVD 是高温下的制膜方法, 大多限于某些确定的工艺中。PECVD 法可在低温下成膜, 热损失少, 抑制了与基片物质的反应, 可在非耐热性基片上成膜。从热力学上讲, 在反应虽能发生但反应相当迟缓的情况下, 借助等离子体激发状态, 可促进反应, 使通常从热力学上讲难于发生的反应变为可能, 这样可开发出具有从未见到的各种组成比的新材料, 制作出高温材料薄膜。另外, 由于反应材料是气体, 可以稳定提供, 因此可连续控制, 从而可控制薄膜组成。这正是制作 SAtt. PSM 膜层所需要的控制特性。

§ 4.3.2 等离子体性质及沉积反应

普通气体分子是电中性物质, 显示出绝缘性, 但在电离状态下气体分子产生大量电子和正负离子, 成为导电性的电离气体。在电离气体中正电荷和负电荷相互发生非常激烈的作用, 正电荷密度和负电荷密度几乎相等, 成为电中性状态。这种状态称为等离子体。当对低压容器中的气体加上电场时, 存在于气体中的极少数电子被加速, 在低压下其平均自由程大, 很容易被加速至高速, 与中性原子和分子碰撞, 失去能量。如碰撞是弹性的, 则中性原子和分子的动能增加, 气体温度上升, 如为非弹性碰撞, 则原子和分子发生激发、离解及电离化, 结果产生许多不同离子和原子团。这些粒子均是具有化学活性的, 可生成新粒子并能参与反应。新产生的电子又被加速, 与其它原子、分子碰撞, 重复上述过程, 气体急速电离, 形成等离子体状态。

获得等离子体的常用方法是气体放电法, 其它方法还有射线辐照法、光电离法、激光等离子体、激波等离子体等。在气体放电法中, 按照所加电场的频率不同, 可分为直流放电、低频放电(1—100kHz)、高频放电(10—100MHz)和微波放电(1GHz 以上)等多种类型。实验和工艺设备中用得最多的是高频放电装置, 由于该频段属于无线电波频率范围, 所以通常又被称为射频放电(Radio frequency discharge, 简称 RF), 最常用频率为 13.56MHz。

射频放电有突出的优点: 可以得到纯净等离子体, 增强电离提高放电效率。当电极上覆盖有绝缘性物质时, 直流和低频都不能很好地维持放电, 此时必须采用射频放电。在 PECVD 制膜时, 阳极上要放置石英基片, 就属于这种情况。

表征等离子体状态的重要物理量之一是等离子体温度。在等离子体中存在电子和离子, 它们作热运动, 假设它们的速率服从麦克斯韦分布, 取电子热运动速率为 v_e , 质量为 m , 则电子温度 T_e 用下式定义:

$$\frac{1}{2}mv_e^2 = \frac{3}{2}kT_e \quad (4-3-3)$$

另外, T_e 可由下式确定

$$T_e = C \frac{1}{\sqrt{\kappa}} \frac{E}{P} \quad (4-3-4)$$

式中, C 为常数, κ 为损失系数, E 为电场强度, P 为压力。

在弹性碰撞时, 假设中性分子质量为 M , 则 κ 近似为 $2m/M$, 在非弹性碰撞时, κ 有更大的值。弹性碰撞中 T_e 与 E/p 有关且正比于 E/P 。这表明, T_e 是由电子在一平均自由程距离内运动过程中从外部电场获得的能量决定的。等离子体不仅随电场强度变化, 而且随压力发生变化。对离子可得到类似电子的上述公式, 可定义离子温度为 T_i 。当加上外部电场时, 因电子质量比离子小, 容易被加速, 获得高速。这表明 $T_e \gg T_i$ 。如取气体温度为 T_g , 当电子、离子和气体粒子混合时, 对其加上电场, 则可得出:

$$T_e \gg T_i > T_g \quad (4-3-5)$$

该式表示低压下气体电离的特征。

低压时 T_g 接近常温, 仅 T_e 变成高温, 约比 T_g 高 1-2 个数量级。这种状态称为低温等离子体即非平衡等离子体。低温等离子体中, 在热能作用下气体分子不会发生破裂。因为电子具有很高的能量, 所以容易实现气体分子的激发和电离。构成分子的原子间化学键强度约为几个电子伏特, 辉光放电能量平均为 1-10eV, 在本论文工作所采用的射频放电情况下, 放电能量大于 10eV。由此得出, 采用射频放电方法可有效发生化学反应。尽管气体处于低温, 电子的作用也会促使其发生化学反应, 会有效促进物质发生热分解反应。

等离子体中的反应非常复杂, 一般认为成膜过程主要与等离子体和固体表面的反应有关。有固体参与的等离子体反应有四类, 薄膜沉积由其中的第二类反应完成, 见 (4-3-2) 式。等离子体中的粒子通过扩散作用到达基片表面, 经过迁移、吸附反应直到生成薄膜。在等离子体沉积过程中, 参与的粒子包括电子、原子、分子(基态和激发态)、离子原子团、光子等。这一过程不仅发生在基片、电极表面和其附近处而且发生在气体中, 因此, 可认为制得的薄膜是含有各种化学键的非平衡状态膜。

等离子体的状态直接关系到成膜质量, 影响等离子体状态的参数对成膜都有影响, 这些参数可概括为:

- 1) 基片温度, 基片有无偏压作用;
- 2) 气体压力、流量和气体种类, 有无掺杂气体及掺杂气体含量比;
- 3) 与射频功率的关系及耦合方式
- 4) 基片种类。

影响放电的因素随基片结构、制作材料和反应装置发生变化。因此, 这些因素对成膜的影响需要对具体的系统进行研究。

由于 PECVD 的机制很复杂, 在实际应用中一般主要从工艺参数对薄膜沉积速率和薄膜光学性质的影响来探讨生长规律。而在诸多工艺参数中更着重于放电功率、工作气压、反应气体流量和基片温度。

§ 4.3.3 常用 PECVD 装置

已经应用的 PECVD 装置虽然多种多样, 但基本结构单元往往大同小异。如果按等离子体发生的方法划分, 有直流放电、射频放电和微波放电等几种。对以合成化合物见长的化学气相沉积来说, 直流放电显然有其局限性。目前用得最普遍的还是射频放电 PECVD 装置。PECVD 装置可分为感应耦合型和电容耦合型。

感应耦合型是应用得最早的 PECVD 装置, 见图 4-3。这种装置的反应器用绝缘材料如石英玻璃制成, 高频线圈环绕在反应器的外侧以产生等离子体。在等离子体中

电位分布均匀, 即为等离子体电位 V_p , 反应器表面电位为浮置电位 V_f , 约 10V 左右。放在等离子体中的基片表面电位与反应器电位相同。当载流螺旋型线圈在反应器中产生的磁场方向与等离子体流的方向一致时, 这种装置

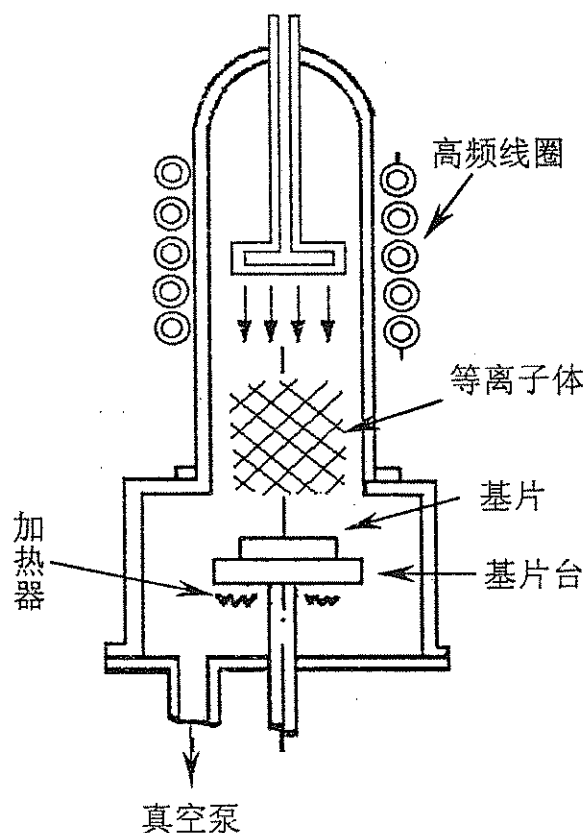


图 4-3 感应耦合型 PECVD 装置

中的高频线圈所产生的磁场对等离子体流有输送作用。离子沿磁场方向作拉摩运动，因此与中性分子的碰撞次数大大增加，使达到基片表面时能量很小，对基片和生长中的膜的轰击作用很小。该种装置的特点是：结构简单，反应器内污染少，但电场及气流分布不如平板型装置均匀，大面积沉积薄膜时膜厚均匀性较差，适合作小型实验性装置。

平行板电容耦合型装置是被普遍采用的一种装置，特别是在实际生产中用得最多的 PECVD 装置。其反应室结构如图 4-4 所示。通常这种装置的反应室外壳是用不锈钢制成并接地，因此从整体上说，反应室被处于零电位的导体所包围，射频电极与接地阳极的面积比相当大。这样，虽然 RF 电极产生的自偏压数值范围较大，但阳极附近的鞘电压却很低。由于 PECVD 工艺中是把基片放在阳极上的，这就可以使生长中的薄膜免遭荷能离子的轰击。

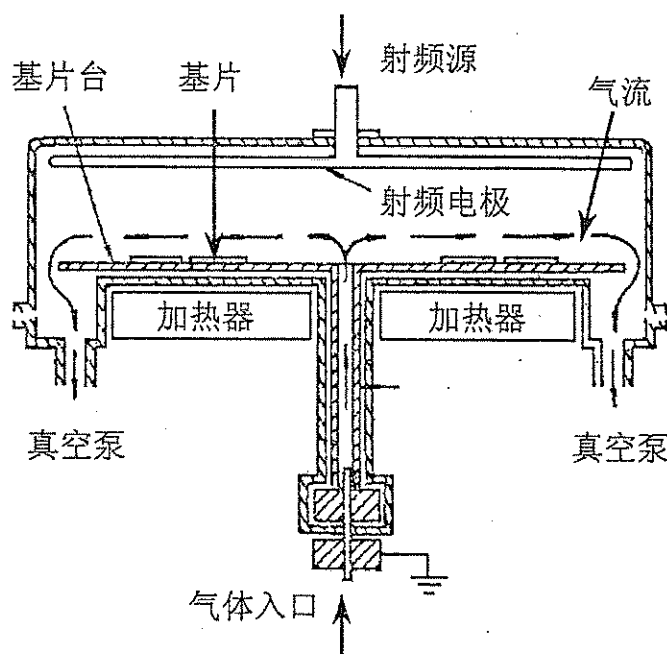


图 4-4 平行板电容耦合型 PECVD 装置反应室示意图

平板型电容耦合装置的突出特点正是可以获得大面积均匀的电场分布，气流和温场分布也比较理想。对于用化学气相沉积方法生长的薄膜，无论是什么材料，膜厚的均匀性都是至关重要的。因此在装置结构上都十分重视电场、气场和温场的均匀性。在图 4-4 所示的装置中，气流是从中央到四周流动的，气流分布比较均匀。采用四周逆向导入气体或从装置上部多

孔进气都有利于通过改善气场而获得大面积均匀薄膜沉积。为使温场分布均匀,通常采用外部和内部加热两种方式。图 4-4 中的装置是外部加热方式的。比较而言,外部加热便于操作,污染较小,而内部加热更利于准确控制温度。

平行板电容耦合型 PECVD 装置容易获得均匀稳定的电场、温场和气流分布,适合于制作大面积的薄膜,在工艺上也便于设计成自动化流水线。

一套完整 PECVD 装置的总体结构如图 4-5 所示。尽管各种类型 PECVD 装置的用途和大小不同,但主要都包括了气体导入与控制系统、等离子体发生器、反应室、真空的获得和测量、基片加热与温控系统、尾气处理等几个部分。

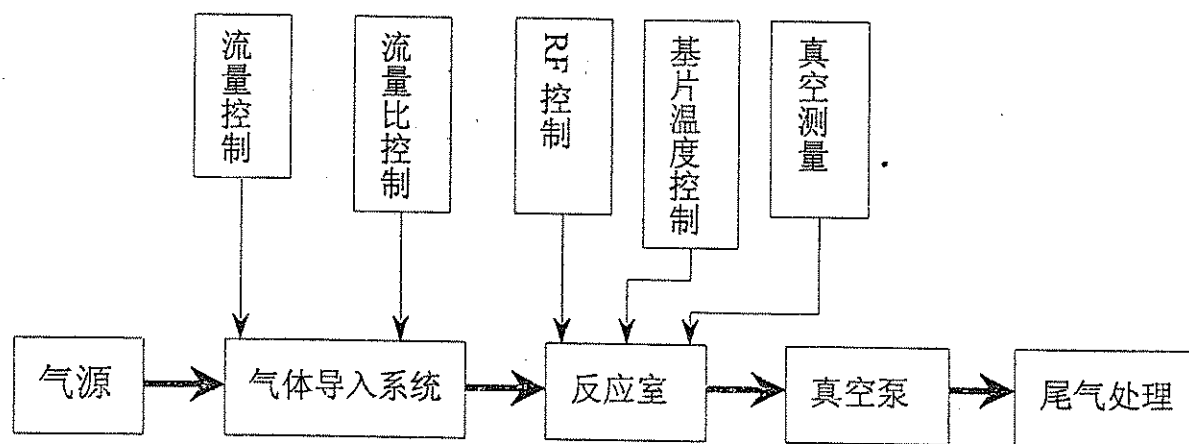


图 4-5 PECVD 装置总体结构示意图

§4.4 实验装置和工艺参数控制

用 PECVD 方法可以在低温下生成薄膜,并且可得到各种组成比的膜层,由于反应材料是气体,能稳定提供,因此可连续控制,从而可控制薄膜组成。PECVD 方法沉积出的 SiN_x 膜具有以下优点^[13]:

- 1) 能在低于 400° C 的条件下生长;
- 2) 膜层厚度均匀、致密性好无裂纹;
- 3) 能抵御碱金属离子的侵蚀;
- 4) 具有优良的耐湿性。

所有这些特性，都与制作 SAtt.PSM 的要求相一致。另外，对 PECVD 稍加改动，在阴极上加入极间耦合电容，并将工件置于阴极上，就可成为等离子体刻蚀设备。基于以上原因，本论文工作选用 PECVD 设备制作 SAtt.PSM 的 SiN_x 膜层。

图 4-6 是所用 PECVD 装置的结构示意图，为平行平板电容耦合类型。该装置完全是在本论文工作中自行设计和搭建的。图 4-7 是 PECVD 装置的实物照片。

整套装置主要包括反应室、气体导入与控制系统、等离子体发生装置、真空的获得和测量装置系统、基片加热与温控系统、尾气处理等几大部分。

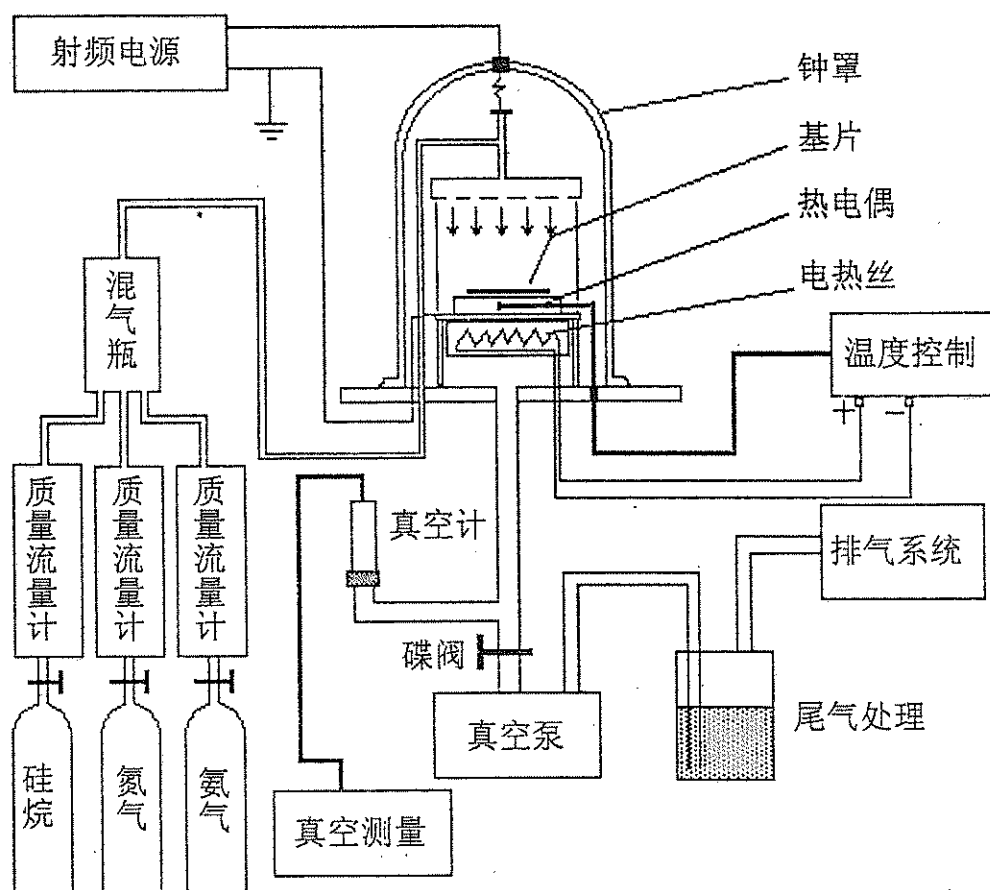


图 4-6 实验系统构成示意图

1. 反应室

反应室为钟罩式，材料为玻璃，内部直径约 200mm，高约 300mm，体积约 10 升。电极为两个不锈钢圆形平行平板，直径 160mm，两平板相距 100mm，

下部平板接地。在两极板四周用玻璃材料的环状壁封住，环状壁的下缘与下极板间留出导流缝隙，见图 4-6。钟罩上部设计了一块簧片，保证放置钟罩时射频阴极与上极板的良好接触。

2. 气体导入与流量及流量比控制

气体导入和控制系统包括气源、流量控制、混气装置和网状导入孔等几个部分。

反应气体为高纯氮气 (N₂) 和高纯硅烷 (SiH₄)，经减压器后分别进入各自的质量流量控制器。质量流量控制器和质量流量显示器采用北京建中机器厂生产的 D07-7A/ZM 型，流量控制准确度 $\pm 2\%$ ，重复精度 $\pm 0.2\%$ ，响应时间 1-4 秒，工作压力范围 0.05-0.3Mpa。控制 NH₃、N₂ 和 SiH₄ 的质量流量计量程分别为 1000ml/min、500ml/min 和 300ml/min。该型号质量流量控制器采用标准状态下的 N₂ 标定，在计算 SiH₄ 等其它气体的流量示数与实际流量的关系时需乘上相应的转换系数，即：

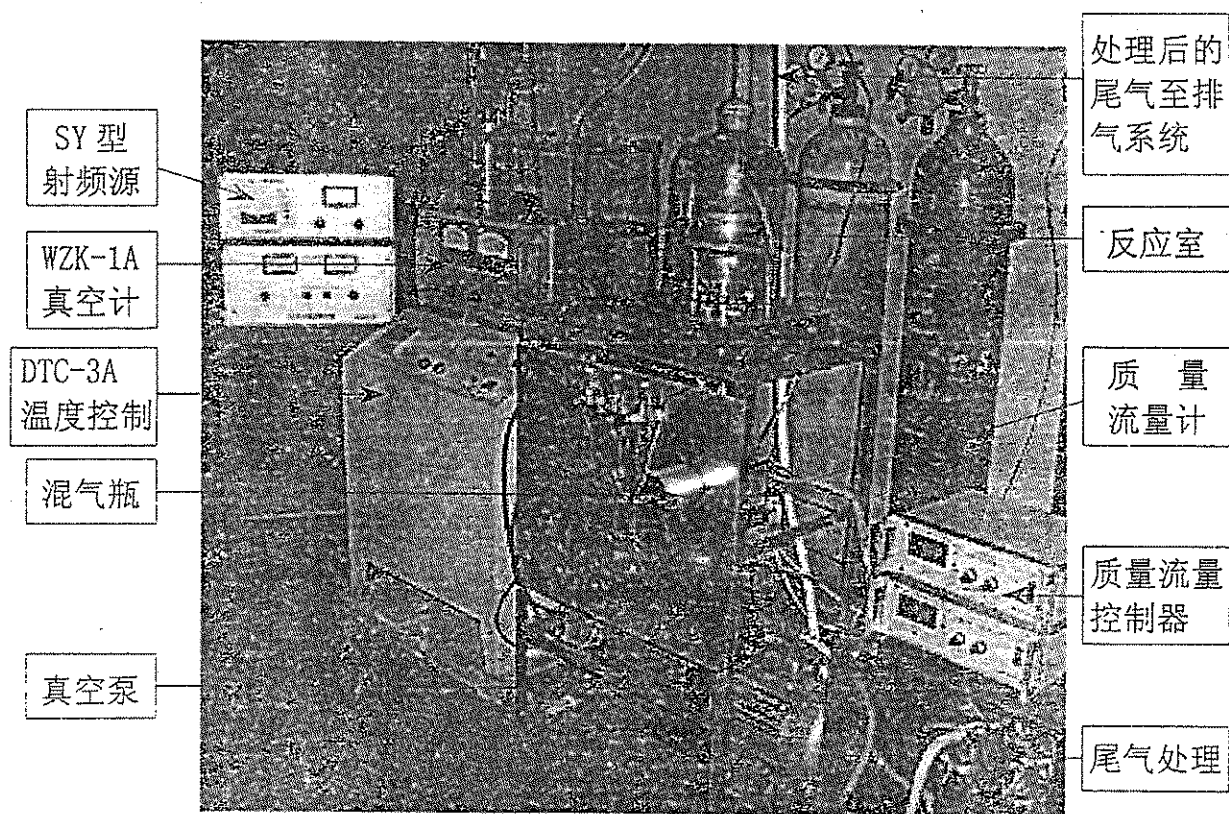


图 4-7 PECVD 装置照片

实际流量 = 显示流量 × 转换系数

SiH₄ 和 NH₃ 的转换系数分别为 0.599 和 0.719。

通过各路质量流量控制器的控制作用,可实现各反应气体流量的控制,进而可控制进入反应室的总气体流量,得到合适的反应气压。同时,也可按实验方案实现各反应气体的任意流量比例,以期制得组份适当的薄膜。

为使反应室中的气体成份均匀,各反应气体在进入反应室之前必须经过充分的混和。因此,从质量流量控制器出来的各种反应气体进入混气瓶得到充分混和后方被导入反应室。

反应室的进气没有采取中央单孔进气的方式,为更好地保证极间的气场均匀性和稳定性,在上极板采用了辐射型环状网孔,尽量使反应混和气由上自下均匀流动。

所有气路均使用不锈钢管,气路接头均采用硬接头方式,接头缝隙用聚四氟乙烯或铜垫圈密封。整个系统的气密性很好,从钟罩到质量流量控制器段的真空可达到接近 0.1Pa,加上所有气路,真空度可达到 1Pa 以下。

3. 等离子体产生装置

利用射频方式产生等离子体。射频发生器为中国科学院微电子中心制造的 SY 型 500W 射频功率源和 SP-II 型射频匹配器,频率 13.56MHz,最小可控制精度为 1W,同时可监控放电电流、自偏压和极间电压。射频装置的两极分别接到上、下极板,其中下极板与整个系统基座相连并接地,为零电势阳极。

4. 基片加热及温控系统

PECVD 方法要求成膜时基片的温度在 200°C 左右或更高一些,因此需要对基片进行加热。本系统采用内部加热方式,以便较精确地控制基片温度,发热元件为 800W 电热丝,设置在基片台(阳极)的下面,见图 4-8。

温度控制使用 DTC-3A 型可编程控温仪,由南京大学应用物理研究所制造。在附加冷端自动补偿(仪器配套器件为 Cu50 型铜电阻传感器)的条件下,DTC-3A 型的控温精度可达 ±1°C,测量精度为 0.2 级。选用铂铑铂热

电偶与控温仪配合。热传导过程中会出现温度梯度,为使测得的温度尽量与基片的实际温度接近,在阳极上附加了整块铜板,厚度 10mm,从铜板边缘钻孔到铜板中央即放置基片位置的下部,将铂铑铂热电偶放入其中,让测温点靠近基片,见图 4-8 所示。电热丝未与阳极接触,在真空状态下传热主要靠辐射,因此传热较慢。为此将温控系统的恒温时间定为 60min,实际实验中,加热 25min,40-50min 后温度可稳定在 210°C 左右。

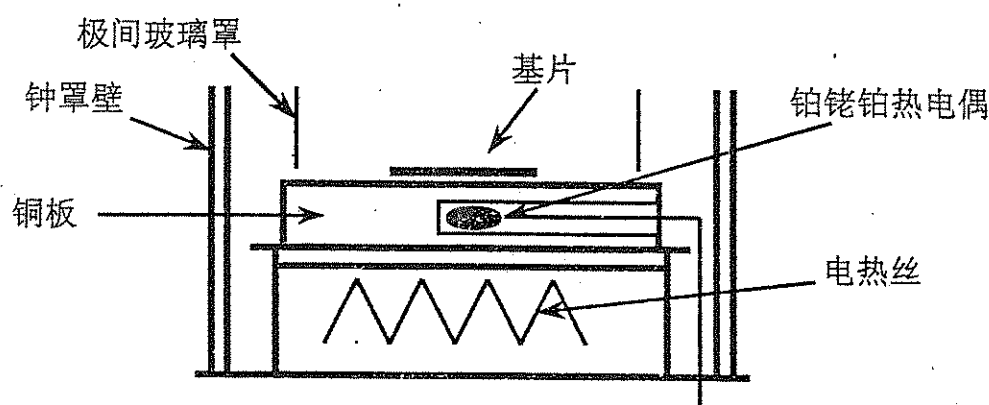


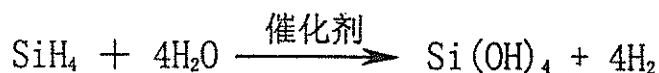
图 4-8 加热及温控系统局部示意图

5. 真空系统及尾气处理

使用机械真空泵,抽速为 9 升。为控制抽速,在真空泵前端加装了碟阀。真空度测量仪器为 WZK-1A 型热偶真空计。

SiH₄ 是一种强还原剂,高纯气体 SiH₄ 易燃、易爆、有毒。常温下用 N₂ 稀释到 5% 的 SiH₄ 遇空气即会燃烧,若浓度更高便会发生爆炸。因此,必须在真空状态下使用 SiH₄ 且系统中不能有空气或氧气等能与 SiH₄ 发生剧烈反应的物质存在。反应尾气也需严格处理。

SiH₄ 在某些催化剂的作用下极易水解^[17],其反应式为:



尾气处理因此采用一种碱性物质的饱和溶液,两级洗气瓶串连(图 4-6 中只画出其中一级)以保证尾气中的 SiH₄ 彻底水解。处理后的尾气送入排气系统抽出室外。对水解后产生的氢气,由于反应气流量本来不大,在反应过程中又反应掉相当部分,剩余的 SiH₄ 量较少,水解产生的氢气经空气

稀释后已没有什么危险性。

实际实验中,成功地解决了进行本实验工作的主要安全障碍,处理后的尾气未发现任何燃烧现象。

§ 4.5 工艺参数对膜层光学性质的影响

PECVD 制作 SiN_x 薄膜通常采用的反应体系有三种: SiH₄+NH₃+N₂、SiH₄+N₂和 SiH₄+NH₃。本论文工作选用了 SiH₄+NH₃+N₂和 SiH₄+N₂两种反应体系进行 SiN_x 薄膜沉积。

如本章第三节所述,工艺中主要考虑射频功率、工作气压、反应气体流量比和基片温度对薄膜性质的影响。

§ 4.5.1 折射率^[12-14, 18]

用 PECVD 方法制作的 SiN_x 薄膜的折射率与工艺参数的关系见图 4-9 所示。图中的流量比是指 SiH₄ 与 NH₃ 的比例。PECVD 系统的四个主要工艺参数对折射率都有影响,薄膜的折射率随 SiH₄ 流量比例和基片温度的增大而有一定程度的增加,见图 4-9(c)和(d);射频功率和工作气压的影响却正好相反,薄膜折射率会随射频功率和工作气压的加大而减小,见图 4-9(a)和(b)。折射率变化量对四个参数的敏感程度并不相同。从图中可以看出, SiH₄ 流量比只增加了 0.4 个百分点,折射率就增大了约 0.2。工作气压由 90Pa 左右上升到 135Pa,折射率也随之减小了约 0.2,根据实际成膜时的情况,要使工作气压得到该升幅,反应总气流量只需略为加大。而射频功率和基片温度对薄膜折射率的影响相对要弱一些,射频功率由 40W 提升到 200W,折射率缓慢减小了约 0.3;特别是基片温度,在变化量几乎达到 PECVD 常用温度范围的整个跨度时,折射率也只变化了不到 0.3。

如果单从薄膜的折射率参数看,要得到高的折射率就应采用较高的 SiH₄ 流量和基片温度以及较低的射频功率和工作气压(在抽气速率和反应室容积一定的情况下,反应气体总流量应当较小)。

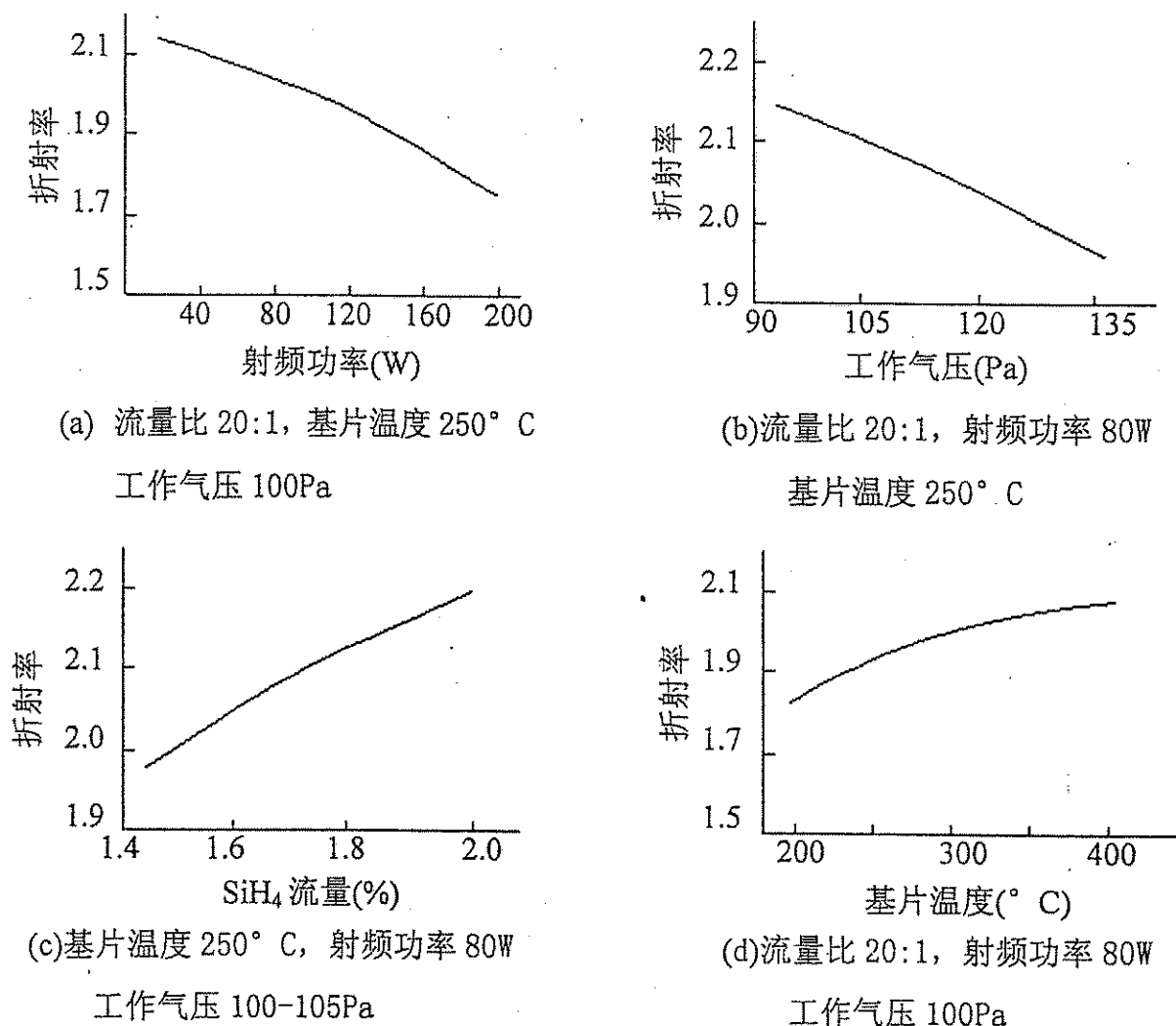
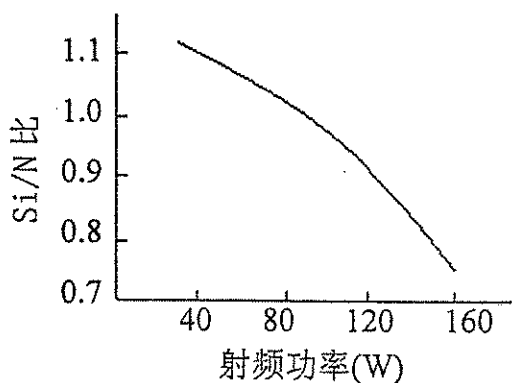


图 4-9 工艺参数对薄膜折射率的影响

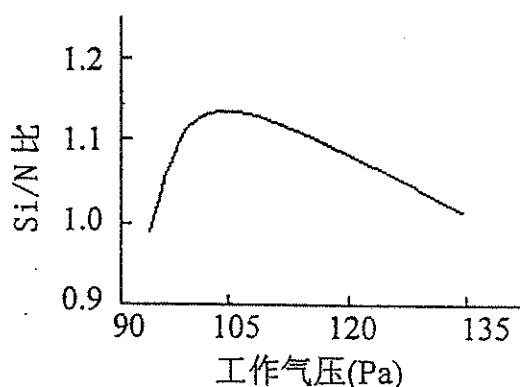
§ 4.5.2 薄膜中的 Si/N 比^[12-14, 18]

图 4-10 是工艺参数对薄膜中 Si/N 比的影响。图中的数据为 SiH₄+NH₃+N₂ 反应体系的实验数据, 流量比指 SiH₄ 与 NH₃ 的比例。Si/N 比随射频功率的增加而下降, 如图 4-10(a)。原因在于: Si-H 键的键能为 325MJ/mol, 而 N-H 键的键能为 435MJ/mol, 使 N-H 键断裂需要更多一些的能量, 射频功率增加可以使 N-H 键更多地断裂, 为反应气体提供了充分的氮的自由基, 使硅氮化学反应充分, 过剩硅原子数下降, 最终导致 Si/N 比减小。Si/N 比随工作气压的变化较为复杂, 不是一种单调地增加或减小的关系, 而是先随工作气压的增大而增大, 到一定程度后若工作气压继续增大, Si/N 比

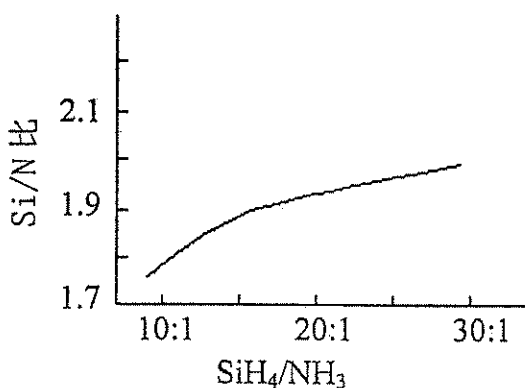
反而会减小, 见图 4-10(b)。当 SiH₄/NH₃ 比增大时 Si/N 比也会增大, 说明反应气体中 SiH₄ 比例的加大会使硅自由基的数目增加, 因而沉积时薄膜中的硅比例得到提高。基片温度升高会使 Si/N 比有增大的趋势, 但在 200—220° C 的较低温度段, Si/N 比随温度的升高有一定降幅, 见图 4-10(d)。



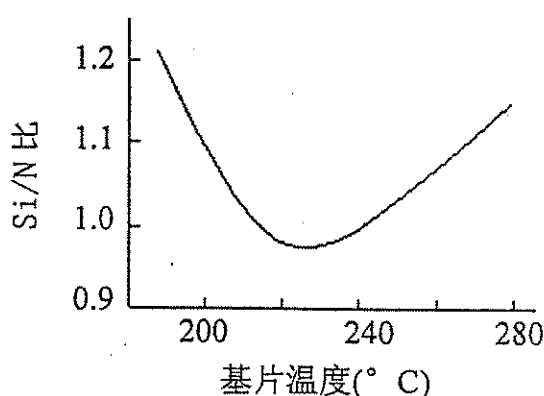
(a) 流量比 20:1, 基片温度 250° C
工作气压 100Pa



(b) 流量比 20:1, 射频频率 80W
基片温度 250° C



(c) 基片温度 250° C, 射频频率 80W
工作气压 100-105Pa



(d) 流量比 20:1, 射频频率 80W
工作气压 100Pa

图 4-10 工艺参数对 Si/N 比的影响

如果单从 Si/N 比的角度看, 要提高薄膜中的 Si/N 比, 应选取较低的射频频率和基片温度、较高的 SiH₄ 流量比例和适当的工作气压。

§ 4.5.3 薄膜生长速率^[12-14, 18]

在 SiH₄+NH₃+N₂ 反应体系中, 薄膜的生长速率主要受 SiH₄ 流量比例、工作气压和基片温度的影响, 而在充分电离的情况下随射频频率的变化很

不明显。薄膜生长速率随 SiH₄ 流量比例和工作气压的加大而有所上升, 在 SiH₄ 流量比例为 1.8% 时, 约为 18nm/min; 工作气压由 95Pa 上升到 135Pa 时, 生长速率随之由 15nm/min 增加到 20nm/min。随基片温度的升高, 生长速率的变化是先减后升(在 200—280° C 温段), 在 200° C 时约为 20nm/min, 在 240° C 左右为最低约 17nm/min。

§ 4.5.4 用于 SAtt. PSM 的 SiN_x 薄膜生长参数选择

薄膜性质受 PECVD 工艺参数的影响情况随成膜装置的具体构成和反应体系的不同而有所差别。一般而言, Si/N 比高的薄膜, 由于膜层中过剩的 Si 原子较多, 薄膜的消光系数就会比较大; 折射率高的薄膜表明其膜层致密性好、耐腐蚀等特性较好。因此, 在沉积 SAtt. PSM 的 SiN_x 膜层时, 需要得到 Si/N 比高、折射率也高的薄膜。

SiH₄ 流量比增大时, 薄膜的折射率和 Si/N 比都增大, 因此应该使用较大的 SiH₄ 流量比。

射频功率增大时, 折射率和 Si/N 比都呈下降趋势, 在能够满足基本成膜条件的情况下, 可以考虑适当减小射频功率。

薄膜折射率随工作气压的增大而减小, 似乎应当使用较小的总反应气体流量, 但 Si/N 比随压力的变化不是单调的, 所以应兼顾考虑两个薄膜参数的变化而采用适当的工作气压。实际成膜时的工作气压约在 100Pa 左右。

基片温度对 Si/N 比和折射率的影响也不一致, 同样需要折中考虑。从上面分析的曲线来看, 一种选择是采用 300° C 以上的基片温度, 另一种选择是采用约 200° C 的基片温度, 靠调制其它工艺参数来达到增大折射率的目的。

薄膜的沉积速率也是一个需要兼顾的因素。沉积速率太高, 很可能导致薄膜的致密性差, 抗腐蚀能力减弱。

综合以上所述, 制备 SAtt. PSM 所用薄膜时应主要采取加大 SiH₄ 流量比例和适当减小射频功率的手段来达到增大薄膜折射率和 Si/N 比到适当值的目的, 同时兼顾考虑其它因素如基片温度和工作气压的影响, 从而使薄膜的折射率和消光系数满足指定的 $n-k$ 曲线。

SiN_x 薄膜要满足 SAtt. PSM 的要求就必须有较大的吸收, 膜层中的 Si/N 比应当较高。NH₃ 中各键的离解能为 368kJ/mol 和 435kJ/mol, 比 N₂ 的离解能 941.8kJ/mol^[17] 要低得多, 在射频放电情况下, NH₃ 更易离化, 在等离子体中产生大量的氮和氮氢离子。为得到膜层中较高的 Si/N 比, NH₃ 的流量就要很小。而在本实验系统的流量控制中, 控制精度为量程的 2%, 流量小意味着控制相对误差很大, 这样就很难控制薄膜的 Si/N 比。而 N₂ 的离解能相对较大, 在相同的射频功率作用下产生的活性氮离子较少, 薄膜的 Si/N 比对 N₂ 的流量相对而言不太敏感, 较易控制。因此, 相对而言, 采用 SiH₄ + N₂ 的反应体系更有利于 SiN_x 薄膜中的 Si/N 比控制。表 4-2 是部分采用 SiH₄ + N₂ 的反应体系制备的 SiN_x 薄膜样片的工艺参数, 样片重新编号为 1—3。表 4-3 是 1-3 号 SiN_x 薄膜的光学参数和厚度, 其详细的测试和计算过程将在第五章给出。

表 4-2 SiN_x 薄膜的 PECVD 工艺参数

样片号	SiH ₄ /N ₂ 流量比	总流量 (ml/min)	基片温度 (° C)	射频功率 (W)	工作压力 (Pa)
1	1:5	96	202	20	~70
2	1:3	100	202	20	~70
3	1:1	100	205	20	~60

表 4-3 1-3 号 SiN_x 薄膜的光学参数和厚度

样片号	n	k	$d(\text{nm})$
1	3.38	1.09	70.0
2	3.54	1.28	85.0
3	3.70	1.72	128.0

1—3 号样片主要用于分析 SiH₄ 和 N₂ 的流量比对薄膜 n 、 k 参数及薄膜中 Si/N 比的影响。为增大 SiN_x 薄膜的 n 、 k 参数使之满足 n - k 曲线, 按前面分析, 这三块样片沉积时反应气体中的 SiH₄/N₂ 流量比由 1:5 逐渐加大到 1:1。为保证反应室的工作气压不会有太大的变化, 在改变流量比的同时, 保持总反应气体流量在 100ml/min 左右。其它成膜工艺参数也尽量保持不

变。薄膜沉积时间均为 120Sec。1—3 号样片的实际工艺参数见表 4-2。从表中可以看出,除设定的 SiH₄/N₂ 流量比变化之外,其它工艺参数基本保持不变,达到了实验的预期要求。

§4.6 薄膜厚度的实时监控^[12-16]

SAtt.PSM 的相移量和透过率都与膜层的厚度有关。在获得薄膜光学参数满足 $n-k$ 曲线的薄膜生长条件后,薄膜的厚度就将直接决定制得薄膜的相移量和透过率。因此,薄膜厚度是薄膜性能的另一主要因素,薄膜厚度的控制也是制作出高质量 SAtt.PSM 膜层的关键工艺。

为使薄膜厚度得到精确的控制,一般都采取实时监控的方法。主要的膜厚实时监控方法有微平衡法、石英晶振法、光学方法、电学方法和光电方法等几大类。各种膜厚实时监控方法中,最适合于 PECVD 成膜技术的是光学方法。PECVD 工艺中,气场和电场的均匀性会因其它测量器件的加入而受到破坏,从而影响等离子体的状态和沉积的薄膜的性质。因此,PECVD 成膜工艺的膜厚监控应采用不影响成膜状态、对已沉积薄膜无损伤的方法,光学监控方法的特点正好满足了这一要求。在光学监控方法中又以监控精度最高的椭圆偏振方法为最佳。

目前所提到的光学法测量主要是指利用光的偏振效应测量膜厚的方法^[16],因此称为偏振度量法或称为椭圆偏振法。

椭圆偏振法的基本原理可概括为^[16]:当入射光以较大角度入射到薄膜表面时,可测量出偏振方向平行于入射面和偏振方向垂直于入射面的两反射光分量的振幅比和相移差;测量时将单一波长的激光束经过起偏器和 $1/4$ 波片转变为椭圆偏振光,并以一定角度入射到试样表面,经反射后,偏振状态发生改变,然后测出其相对振幅衰减 ($\text{tg } \psi$) 和位相差 (Δ),利用 ψ 和 Δ 与薄膜的折射率 n 、消光系数 k 和厚度 d 之间的关系,依据光源波长和入射角便可确定薄膜的各参数。

虽然已利用光的电磁理论导出了薄膜厚度的数学公式,根据测量的有关数据可计算出薄膜的厚度,但因计算复杂,需要花费很多时间,因此通

常在实施实时监控时须借助于计算机进行计算。利用椭圆偏振法进行实时膜厚监控的光路图如图 4-11 所示。

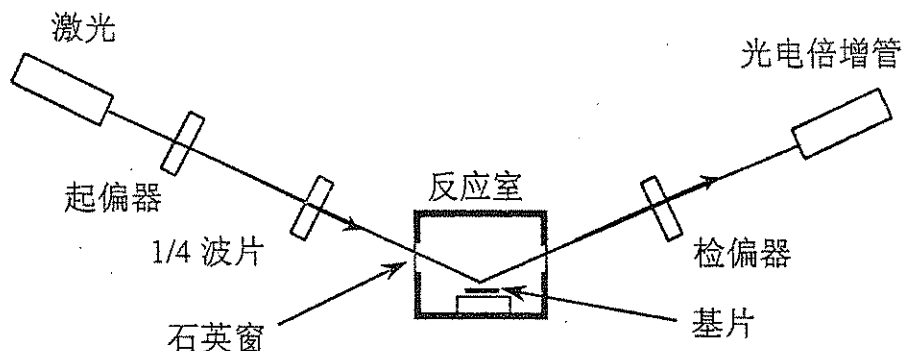


图 4-11 椭圆偏振法监控膜厚光路示意图

采用椭圆偏振法监控膜厚的最大优点在于精度非常高，一般可达到 $0.5\text{nm}^{[16]}$ 。

§4.7 小结

单层衰减型相移掩膜 (SAtt. PSM) 的制作难点在于其衰减相移膜层的制备，除线宽和缺陷控制外，SAtt. PSM 的其它性能要求基本上都需要在成膜时实现。因此，膜层材料和成膜方法的选择就十分重要。

按照材料选择的五个基本原则，SiN_x 是一种适合于 365nm 和 248nm 曝光波长的 SAtt. PSM 膜层材料，它的组分连续可调，能实现 0—100% 的任意透过率，化学惰性和抗辐照性能良好，对检测波长的透过率较低，同时还具备了掩膜材料的常规特性如刻蚀性能良好、对基片附着力强等。

PECVD 成膜技术中，气体反应材料能稳定提供并可连续控制，得到各种组成比的 SiN_x 薄膜。PECVD 方法沉积出的 SiN_x 膜具有：薄膜生长温度低；膜层厚度均匀、致密性好无裂纹；能抵御碱金属离子的侵蚀；具有优良的耐湿性等突出优点。这些特性与制作 SAtt. PSM 膜层的要求相一致。基于以上原因，本论文工作选用 PECVD 设备制作 SAtt. PSM 的 SiN_x 膜层。

利用 PECVD 可沉积折射率连续变化的薄膜的特点，以本论文工作为基

础, 探讨将该化学成膜方法用于制备光学薄膜的优点和前景, 将会是很有意义的工作。

在本论文工作中自行设计和搭建了一套平行平板电容耦合型 PECVD 装置。整套装置主要包括反应室、气体导入与控制系统、等离子体发生装置、真空获得与测量系统、基片加热与温控系统、尾气处理等几大部分。成功地解决了高精度反应气体流量控制和高精度基片温度控制, 通过混气瓶充分混和反应气体、辐射状多孔进气及对称平行平板电极等技术手段, 实现了反应区电场和气场的均匀分布。选用一种碱性催化剂, 通过两级串联洗气方式, 成功地实现了易燃易爆反应尾气的水解处理, 保证了实验工作的安全进行。该装置沉积出了厚度均匀的高质量 SiN_x 薄膜, 为全面分析 SAtt. PSM 的 SiN_x 膜层性能与工艺参数的关系奠定了良好的实验设备基础。

PECVD 的主要工艺参数——射频功率、反应气体流量比、工作气压和基片温度——对薄膜的折射率和 Si/N 比有不同的影响。本章全面分析了这些工艺参数与 SiN_x 薄膜性能参数之间的关系, 根据 SAtt. PSM 对其膜层的性能要求, 从实验中总结出: 综合考虑各工艺参数的作用, 制备用于 SAtt. PSM 的 SiN_x 薄膜时, 应主要采取加大 SiH₄ 流量比例和适当减小射频功率的手段来达到增大薄膜折射率(与薄膜致密度有关)和 Si/N 比(与薄膜消光性能有关)的目的, 同时适当兼顾其它因素如基片温度和工作气压的影响。

给出了用 SiH₄+N₂ 反应体系制备的三块 SiN_x 薄膜样片的工艺参数以及光学参数和厚度结果。从参数值可看出, SiH₄/N₂ 流量比、射频功率、基片温度和工作气压等工艺参数均得到精确的控制, 薄膜沉积具有良好的重复性。

根据 PECVD 工艺的特点, SiN_x 薄膜的厚度实时监控应采用不影响等离子体成膜状态、对已沉积薄膜无损伤且监控精度高的椭圆偏振方法。

参考文献

1. A. Callegari, A. T. Pomerene, H. J. Hovel, and E. D. Babich, Optical properties of hydrogenated amorphous-carbon film for attenuated phase-shift mask applications, J. Vac. Sci. Technol., 1993, B11(6),

- 2697-2699.
2. S. Ito, H. Hazama, T. Kamo, H. Miyazaki, H. Sato, K. Hayashi, H. Shigemitsu, and I. Mori, Optimization of optical properties for single-layer halftone masks, SPIE, 1994, 2197, 99-110.
 3. H. Mohri, K. Hashimoto, T. Tominaga, Y. Morikawa, J. Fujikawa, H. Inomata, Y. Iimura, W. Gotoh, M. Takahashi, and H. Sano, Manufacturing of half-tone masks I. Blank, SPIE, 1994, 2254, 238-247.
 4. K. Kawano, M. Asano, S. Tanaka, T. Iwamatsu, H. Sato, and S. Ito, Lithographic performance of SiN_x single-layer halftone mask, SPIE, 1995, 2512, 348-355.
 5. H. Mitsui, H. Sakai, and Y. Yamaguchi, Development of the W/Si Film for the Single-layered Attenuated Phase Shifting Mask for 248nm Lithography, SPIE, 1995, 2512, 343-347.
 6. C. C. Cheng, T. B. Wu, and J. Y. Gan, (LaNiO₃)_x(Ta₂O₅)_{1-x} oxide thin films for attenuated phase-shifting mask blank, SPIE, 1996, 2793, 146-154.
 7. M. Nakajima, N. Yoshioka, J. Miyazaki, H. Kusunose, K. Hosono, H. Morimoto, W. Wakamiya, K. Murayama, Y. Watakabe, and K. Tsukamoto, Attenuated phase-shifting mask with a single-layer absorptive shifter of CrO, CrON, MoSiO and MoSiON film, SPIE, 1994, 2197, 111-121.
 8. Y. S. Yan, C. C. Cheng, C. L. Lin, J. Y. Gan, T. B. Wu, L. C. Tuo, and J. J. Wang, Ta-Si-O absorptive shifter for the attenuated phase-shifting mask, SPIE, 1996, 2793, 155-164.
 9. K. K. Shih, and D. B. Dove, Thin film materials for the preparation of attenuating phase shift masks, J. Vac. Sci. Technol., 1994, B12(1), 32-36.
 10. D. S. O' Grady, and P. B. Wilber, Attenuating Phase-Shift Mask by Thermal Oxidation of Chrome, SPIE, 1994, 2197, 194-200.
 11. H. Mitsui, H. Suda, et al., Development of novel W/Si material for the single-layered attenuated phase-shifting mask, SPIE, 1994, 2254, 71-74.
 12. 田民波, 刘德令, 薄膜科学与技术手册, 1991, 机械工业出版社
 13. 赵化侨, 等离子体化学与工艺, 1993, 中国科技大学出版社
 14. 小沼光晴[日], 张光华编译, 等离子体与成膜技术, 1994, 国防工业出版社
 15. 甄汉生, 等离子体加工技术, 1990, 清华大学出版社
 16. 王力衡等, 薄膜技术, 1991, 清华大学出版社
 17. 郝润蓉, 方锡义, 钮少冲, 无机化学丛书, 第三册, 1988, 科学出版社
 18. 杨爱龄等, PECVD 氮化硅膜德性质与生长条件的关系, 杭州大学学报, 1990, 17(2), 174-183

第五章 SiN_x 薄膜的参数测量

在 20 世纪, 薄膜技术迅猛发展, 在学术研究和实际应用中都取得了丰硕的成果, 薄膜的应用领域也大为扩展。薄膜的种类已经非常丰富, 但每一类薄膜都不是通用的。一个具体的应用场合都有它对薄膜的特殊要求, 也就是说只有具有某些特定性质的薄膜才能适用。因此, 伴随着制膜技术的发展和薄膜应用领域的拓宽, 薄膜测量技术也必然随之发展。对本论文工作所针对的 SAtt. PSM 而言, 膜层需要测量的重要指标是 SiN_x 薄膜的光学参数 (折射率和消光系数) 和厚度。

用于制作 SAtt. PSM 的 SiN_x 薄膜是吸收薄膜, 其光学参数和厚度的测量与计算比透明薄膜更复杂。本章从各种吸收薄膜测量技术中选用简便易行的光度测量方法, 测量垂直入射光从薄膜一侧入射的总反射率、从基片一侧入射的总反射率以及总透过率, 利用自行编制的计算机反演算法软件计算 SiN_x 薄膜的厚度和 365nm 波长下的复折射率。 SiN_x 薄膜的光学参数与薄膜中的 Si/N 原子比密切相关, 本章利用 X 射线光电子能谱法 (XPS) 测量 SiN_x 薄膜中的 Si/N 比。全面分析 SiN_x 薄膜的光学参数和 Si/N 比与 $\text{SiH}_4 + \text{N}_2$ 反应体系工艺参数的关系, 通过 $n-k$ 曲线判定制得的 SiN_x 薄膜的光学参数是否满足 SAtt. PSM 的要求。综合前一章的分析, 得到用于 SAtt. PSM 的 SiN_x 薄膜的 PECVD 完整制备工艺体系。

§5.1 吸收薄膜参数的光度测量法

用以制作 SAtt. PSM 的薄膜要求对入射光具有 180° 位相延迟和指定透过率。对入射光的衰减意味着 SAtt. PSM 的膜层比透明薄膜多一个光学参数—消光系数 k (透明薄膜的 $k=0$)。虽然可以用与透明薄膜类似的测量方法, 但多一个未知量, 需测量的物理参量就要多一个, 并且参数值的计算也更复杂。

常用的复折射率测量方法有光度测量方法^[1,2]、椭圆偏振测量法^[3-6]和外差干涉测量法^[7]。椭圆偏振测量法主要利用偏振光束在薄膜上的反射和透射时出现的偏振变换，从而求出薄膜的光学参数和厚度，是一种偏光分析方法，其最大特点是测量精度高。外差干涉测量法用相移干涉技术测出不同入射角下两垂直偏振的相应位相，再代入由菲涅耳方程导出的特殊方程组求出薄膜的复折射率。其特点是解决了诸如光源的稳定性、散射光、内部反射等因素对测量精度的影响。

本论文工作采用简便易行的光度测量方法对制备的 SiN_x 薄膜的复折射率和厚度进行测量。

光度测量法是利用薄膜的复折射率和厚度与薄膜样片反射率和透射率的关系，通过测量薄膜透射率、膜侧入射光的总反射率和基片侧入射光的总反射率等三个物理量，从而计算出薄膜的复折射率和厚度^[2]。在垂直入射情况下，可得到形式最简单的计算公式。因此，实际测量中均采用垂直入射光。

1. 透射率和反射率的测量

如果把薄膜看成是夹在两平行界面之间的介质，就可以在这样的边界条件下，以膜厚度和光学常数为参量，求解麦克斯韦方程组，推导出入射到薄膜的光的反射和透射公式。如图 5-1 所示， ϕ_0 、 ϕ_1 和 ϕ_2 分别表示入射角和折射角， n_0 、 N_1 、 n_2 分别表示空气、薄膜和石英基片的折射率， N_1 为复数，薄膜厚度为 d ， r_1 、 t_1 表示由空气与薄膜界面处反射和透射的菲涅耳系数， r_2 、 t_2 表示薄膜与基片界面处反射和透射的菲涅耳系数。

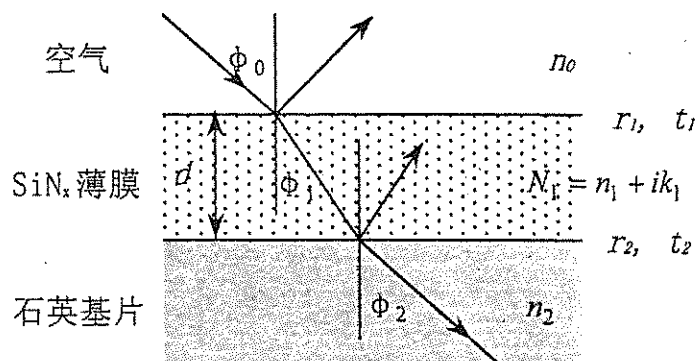


图 5-1 光通过薄膜的反射和透射

入射光的电场矢量平行于入射面的分量 (p 分量) 和垂直于入射面的分量 (s 分量) 的振幅反射率为 $R_{p,s}$, 振幅透射率为 $T_{p,s}$, 如果考虑到在膜内的多次反射, 则有:

$$\begin{aligned} R_{p,s} &= |R_{p,s}| \exp(i\Delta R_{p,s}) \\ &= \frac{r_{1p,s} + r_{2p,s} \exp(-2i\delta_1)}{1 + r_{1p,s} r_{2p,s} \exp(-2i\delta_1)} \end{aligned} \quad (5-1-1)$$

$$\begin{aligned} T_{p,s} &= |T_{p,s}| \exp(i\Delta T_{p,s}) \\ &= \frac{t_{1p,s} t_{2p,s} \exp(-2i\delta_1)}{1 + r_{1p,s} r_{2p,s} \exp(-2i\delta_1)} \end{aligned} \quad (5-1-2)$$

$$\delta_1 = (2\pi / \lambda) N_1 d_1 \cos \phi_1 \quad (5-1-3)$$

其中, λ 为真空中的波长, 反射的菲涅耳系数为:

$$r_i = \frac{\eta_{i-1} - \eta_i}{\eta_{i-1} + \eta_i} \quad i=1,2 \quad (5-1-4)$$

式中:

$$\eta_i = \begin{cases} n_i / \cos \phi_i & p \\ n_i \cos \phi_i & s \end{cases} \quad i=0, 1, 2 \quad (5-1-5)$$

注意式中的 n_i 当 $i=1$ 时为复数。 p 和 s 分量的透射菲涅耳系数可以用反射的菲涅耳系数分别表示为:

$$t_{ip} = \frac{\cos \theta_{i-1}}{\cos \theta_i} (1 + r_{ip}) \quad (5-1-6)$$

$$t_{is} = 1 + r_{is} \quad (5-1-7)$$

这样, 可得到能量反射率和透射率分别为:

$$R_{p,s} = |R_{p,s}|^2 \quad (5-1-8)$$

$$T_{p,s} = \frac{n_2}{n_0} |T_{p,s}|^2 \quad (5-1-9)$$

通过光学量的测量, 求薄膜的光学常数或光学常数和薄膜厚度, 只需测量反射或透射的光学量中两到三个独立量, 再求解联立方程组就可以了。

2. 垂直入射的透射率和反射率

薄膜的光学量中, 最简单也最容易测量的是垂直于膜表面入射光的透射率和反射率。利用自动分光光度计及其附设的镜面反射率测量装置, 可以很容易地进行测量。但对斜入射光的透射率和反射率的测量, 不但需要特殊的装置。还因为入射角增加, 入射到试样上的光的投射面积增大, 所以应采用大面积试样。另外, 还因为透射率和反射率对入射角极为敏感, 所以应以较高的准确度测量入射角。

在垂直入射条件下, (5-1-1) 到 (5-1-9) 式简化为:

$$R = \frac{r_1 + r_2 \exp(-2i\delta_1)}{1 + r_1 r_2 \exp(-2i\delta_1)} \quad (5-1-10)$$

$$T = \frac{t_1 t_2 \exp(-2i\delta_1)}{1 + r_1 r_2 \exp(-2i\delta_1)} \quad (5-1-11)$$

$$\delta_1 = (2\pi / \lambda) n_1 d_1 \quad (5-1-12)$$

$$r_i = \frac{n_{i-1} - n_i}{n_{i-1} + n_i} \quad i = 1, 2 \quad (5-1-13)$$

$$t_i = 1 + r_i \quad (5-1-14)$$

$$R = |R|^2 \quad (5-1-15)$$

$$T = \frac{n_2}{n_0} |T|^2 \quad (5-1-16)$$

薄膜对入射光的透射率, 定义为透射光强度对入射光强度的比值。

3. 基片的影响

对单独存在的薄膜, 可以直接测量其透射率, 但薄膜都是贴附在基片上的, 见图 5-2。所以通过基片测量的透射率不是由 (5-1-9) 式给出的薄膜透射率。它应包括基片对光的吸收和在基片里面的反射损失。

在采用平行平板基片的情况下, 可以从垂直入射光的透射率和反射率的测量值, 求出薄膜真正的透射率和反射率。

在基片无吸收的情况下, 测量的透射率为 T_0 , 从薄膜一侧和基片侧入射光的反射率分别为 R_0 和 R_0' , 如果考虑在基片内多次反射, 则有下列表达式成立^[2]:

$$R_0 = R_0 + \frac{T_0^2 R_s^2}{1 - R_s R_0'} \quad (5-1-17)$$

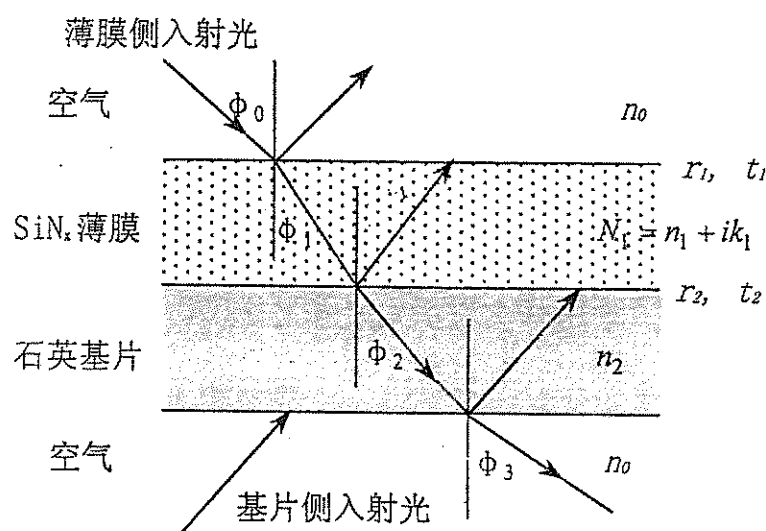


图 5-2 光通过薄膜的反射和透射

$$T_0 = \frac{T_0(1 - R_s)}{1 - R_s R_0'} \quad (5-1-18)$$

$$R_0' = R_s + \frac{R_0'(1 - R_s)}{1 - R_s R_0'} \quad (5-1-19)$$

式中, T_0 、 R_0 和 R_0' 分别是垂直入射光的透射率及膜侧和基片侧入射光的反射率, R_s 是基片和介质相接触的界面反射率。如果测量的基片反射率为 R_s , 则有:

$$R_s = \frac{2 R_s}{1 + R_s} \quad (5-1-20)$$

利用(5-1-17)式至(5-1-20)式, 并通过实际测量得到的 R_0 、 T_0 、 R_0' 和

R_s 值, 求出 T_0 、 R_0 和 R_0' 。

基片存在吸收的情况下, 在测量透射率时, 应把未镀膜的基片插到参照光的一侧, 用以消除基片的吸收, 这时可用下式代替 (5-1-18) 式:

$$T_0 = \frac{T_0(1 + R_0)}{1 - R_s R_0'} \quad (5-1-21)$$

如果基片的折射率较小, 反射率中二次以上的项可以忽略(用玻璃或熔融石英作基片就属这种情况), (5-1-17) 式至 (5-1-20) 式可简化为:

$$R_0 = R_0 + T_0^2 R_s \quad (5-1-22)$$

$$T_0 = T_0(1 - R_s) \quad (5-1-23)$$

$$R_0' = R_s + R_0' \quad (5-1-24)$$

$$R_s = 2 R_s \quad (5-1-25)$$

在本论文工作中, 采用石英材料作基片, 利用紫外—可见自动分光光度计测量得到薄膜针对 365nm 的透射率 T_0 、膜侧反射率 R_0 和基片侧反射率 R_0' 以及基片的反射率 R_s , 由 (5-1-22) 到 (5-1-24) 式算出薄膜的透射率 T_0 、膜侧反射率 R_0 和基片侧反射率 R_0' , 再由 (5-1-10) 到 (5-1-16) 式就可计算出薄膜的折射率、消光系数和厚度。

对薄膜材料的折射率、消光系数和厚度参数, 很难用测量得到的反射率和透射率以显函数的形式表示出来, 所以应采用计算机作逐次逼近计算或用其它反演算法以得到最后结果。

§5.2 由测量物理量计算 n 和 k 的方法

在复折射率的测量中, 无论光度测量法、椭圆偏振测量法还是外差干涉测量法, n 和 k 都不能用实验测得的物理量以显函数的形式表示出来, 因此要联立求解方程组, 必须采用其它的方法。

常用的由测量物理量得到 n 和 k 值的方法主要有两种: 作图法和计算机反演算法。

所谓作图法是：由各种可能出现的 n 和 k 值，预先计算出对应的测量物理量的值，制成参数对照表，然后以 n 和 k （测量物理量）为坐标，画出测量物理量（ n 和 k ）的变化曲线；实际测量完成后，根据所测物理量的值，在图中找出 n 和 k 的值。其特点是直观、快速，但精度差。

计算机普遍应用以后，人们利用计算机的快速计算能力，发展出了计算机反演算法。

最原始的计算机反演算法是逐次逼近方法。其原理与作图法大致相同，即把不同的 n 和 k 值交给计算机进行计算，将计算结果与物理量的实际测量值用最小二乘方等方法进行比较判断，当两者的误差小于设定值时，此时的 n 和 k 值就认为是待求的值。 n 和 k 值的变化步长一般由相应物理量的测量精度和对 n 和 k 值的计算精度要求决定。

逐次逼近法原理简单，但在计算精度要求高（ n 和 k 值的变化步长很小）的场合，其计算量太大而导致计算时间过长。为解决这个问题，目前已发展出许多优化算法，如模拟退火算法^[8]、遗传算法^[9]、神经网络算法^[10]等。

§5.3 测量结果及分析

用于 SAtt.PSM 的 SiN_x 薄膜用本论文工作中自行设计和搭建的 PECVD 装置沉积。由于是针对 I 线曝光机，薄膜折射率 n 和消光系数 k 的测量应使用波长为 365nm 的入射光。由于测量仪器的限制，本论文工作中选择了光度测量方法进行薄膜光学参数和厚度 d 的测量。因为有三个参数需要计算，因此必须有三个测量物理量，这里选择了薄膜垂直透过率、薄膜侧入射的垂直反射率和基片侧入射的垂直反射率。另外，使用椭圆偏振方法对薄膜的厚度进行测量，作为薄膜厚度计算结果的参考值。薄膜基片采用对 365nm 光波无吸收的石英材料，其折射率为 1.475^[12]。

§ 5.3.1 SiN_x 薄膜的光学参数和厚度

1. 计算结果

薄膜的垂直反射率和透过率在四川大学分析测试中心进行测量, 使用仪器为日本 SHIMADZU 公司制造的 UV2100 型紫外—可见自动分光光度计, 分光精度为 0.3nm。垂直反射率测量使用该型仪器配套的 ISR-260 积分球, 测量光路如图 5-3 示, 入射角为 8° , 在加上仪器配套的专用垫片后可使入射角为 0° 即垂直入射。标准反射样为 BaSO₄ 压制的白盘。表 5-1 为 1—3 号 SiN_x 样片的垂直透过率测量结果, 表 5-2 为 1—3 号 SiN_x 样片及石英基片的垂直反射率测量结果,。因仪器原因, 反射率的测量值略有波动, 故每一垂直反射率均测量 10 次, 经处理后再作计算。透过率的测量值非常稳定, 故未作多次测量。所用石英基片对 365nm 的垂直透过率为 0.92, 各样片的垂直透过率以此作归一化处理。所用分光光度计的透过率测量误差约为 0.3-0.5%。

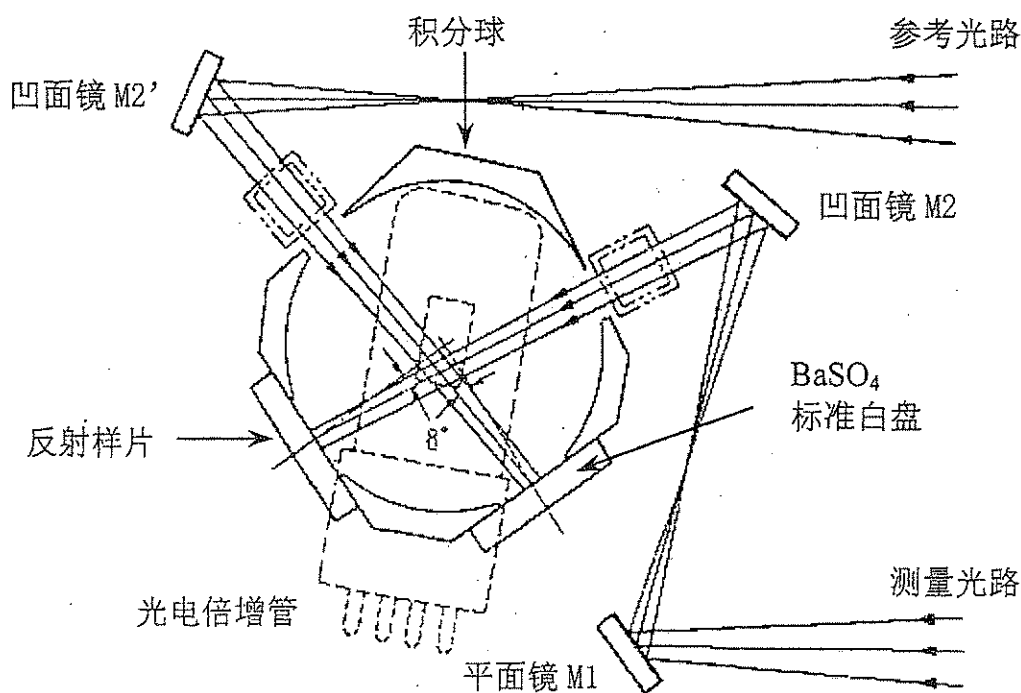


图 5-3 垂直反射率测量光路图

表 5-1 各样片及基片的 365nm 垂直透过率测量值 (%)

样片号	1	2	3	石英基片
透过率	3.80	0.97	0.15	92
归一化透过率	4.13	1.05	0.16	1.00

对各样片和石英基片的垂直反射率测量值计算平均值及标准偏差:

$$\text{平均值: } \bar{x} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m x_i \quad (5-2-1)$$

$$\text{标准偏差: } S = \sqrt{\frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m (x_i - \bar{x})^2} \quad (5-2-2)$$

式中, x_i 为物理量的第 i 个测量值, m 为该物理量的测量次数。按肖维涅准则, 在标准偏差为 S 的一组测量值中, 若某测量值的误差, 出现的概率小于 $1/2m$, 则该值为非常值, 可以剔除。当测量次数为 8、9、10 次时, 满足肖维涅准则的极限误差值分别为 $1.86S$ 、 $1.92S$ 和 $1.96S^{[1]}$ 。对垂直反射率的每组测量值按肖维涅准则反复进行判定和剔除, 即剔除非常值后, 对剩余的测量值再进行判定和剔除, 直至所有剩余测量值均小于极限误差值。

表 5-2 各样片及基片的 365nm 垂直反射率测量值 (%)

样片号	测量次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	膜侧反射率	35.5	35.4	36.2	33.2	33.6	34.0	35.1	35.4	33.7	35.0
	基片侧反射率	19.9	20.3	20.9	19.7	18.8	21.4	18.8	20.5	18.0	20.5
2	膜侧反射率	<u>32.5</u>	37.4	37.6	36.7	37.6	<u>34.4</u>	36.5	37.8	36.8	36.5
	基片侧反射率	20.2	25.9	25.7	23.9	23.7	22.3	21.0	23.4	22.6	23.2
3	膜侧反射率	39.0	38.7	40.7	41.4	40.5	39.4	40.5	42.6	40.7	41.6
	基片侧反射率	27.3	26.8	27.8	26.3	25.7	29.1	27.8	27.3	25.0	27.7
基片反射率		2.8	2.6	3.7	4.8	4.5	3.5	3.4	5.0	5.1	4.1

表 5-3 垂直反射率的测量均值及标准偏差

样片		均值 (%)	标准偏差	结果 (%)
1	膜侧反射率	34.7	0.0100	34.7±1.0
	基片侧反射率	19.9	0.0107	19.9±1.1
2	膜侧反射率	36.7	0.00543	36.7±0.5
	基片侧反射率	23.5	0.0190	23.5±1.9
3	膜侧反射率	40.5	0.0120	40.5±1.2
	基片侧反射率	27.1	0.0119	27.1±1.2
基片反射率		3.95	0.00890	3.95±0.9

按肖维涅准则处理后的结果是：除 2 号样片的第 1、6 次测量值大于极限误差应被舍去外（表 5-2 中带下划线的数据），其它所有的测量值都应保留。表 5-3 是各样片及石英基片垂直反射率的测量平均值和标准偏差。

薄膜的复折射率和厚度用自行编制的计算机反演算法软件进行计算，软件的计算流程图见图 5-4。因计算量并不太大，采用遍历搜寻的方法。

采用最小二乘方方法对计算值和实际测量值之间的接近程度进行判定，其计算公式为：

$$\Delta = (T_m - T_0)^2 + (R_{1m} - R_0)^2 + (R_{2m} - R_0')^2 \quad (5-2-3)$$

角标 m 表示测量值，代表从薄膜一侧垂直入射光的反射率，2 代表从基片一侧垂直入射光的反射率， T 为透过率， R 为反射率。 Δ 越小表示计算值越接近测量值。

搜寻分粗搜和细搜两步进行。第一步粗搜，理想化学配比的 Si₃N₄ 的折射率约 2.0(365nm)，消光系数约为 0^[12]，单质 Si 的折射率约为 4.38(366nm)^[13]，消光系数约 2.7^[12]，因此，搜寻范围为：折射率 n 为 2.00—4.50，步长 0.05，消光系数 k 为 0.00—2.80，步长 0.05，厚度 d 为 10—400nm，步长 2nm。第二步细搜，以粗搜找到的最小 Δ 对应的 n' 、 k' 、 d' 值为准，搜寻范围变为 $n' \pm 0.1$ 、 $k' \pm 0.1$ 、 $d' \pm 4\text{nm}$ ，步长分别为 0.01、0.01 和 0.5nm。计算使用 PIII600EB 兼容机，整个计算过程耗时约 30 分钟。

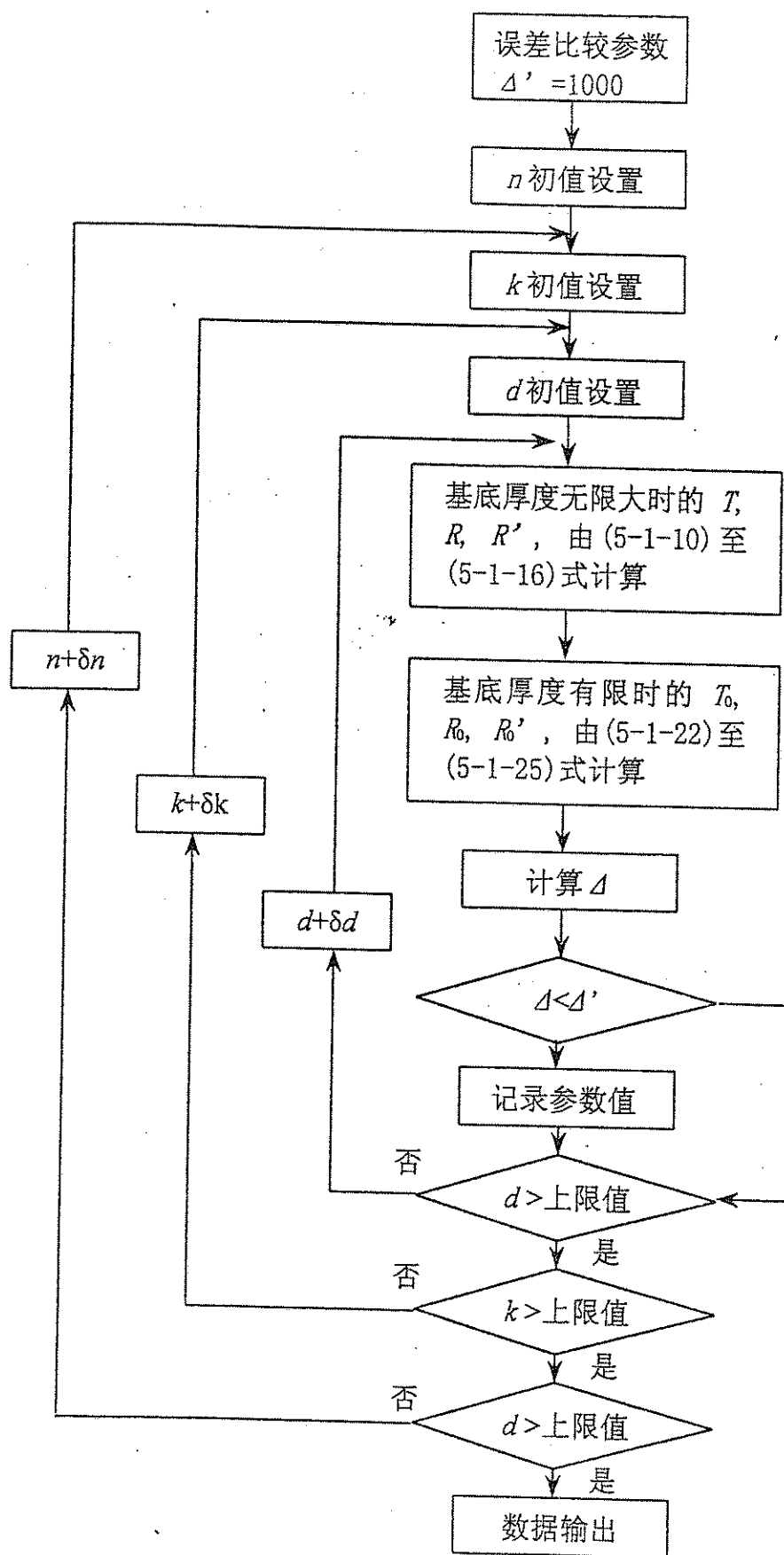


图 5-4 薄膜复折射率和厚度的计算机反演计算程序流程图

表 5-4 垂直反射率和透过率的计算值与测量值

样片号	参数	测量值(%)	计算值(%)	误差(%)
1	透过率	4.13	4.1	0.03
	膜侧反射率	34.7	34.3	0.4
	基片侧反射率	19.9	20.2	0.3
2	透过率	1.05	1.1	0.05
	膜侧反射率	36.7	37.1	0.4
	基片侧反射率	23.5	23.2	0.3
3	透过率	0.16	0.2	0.04
	膜侧反射率	40.5	40.9	0.4
基片侧反射率		27.1	27	0.1

表 5-5 计算得到的薄膜光学参数和厚度

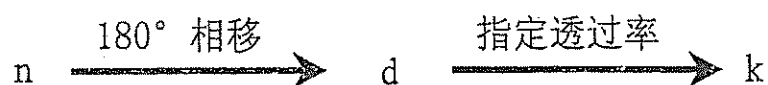
样片号	n	k	$d(\text{nm})$	Δ	$d_e(\text{nm})$
1	3.38	1.09	70.0	$2.55\text{e-}5$	79.0
2	3.54	1.28	85.0	$1.62\text{e-}5$	84.0
3	3.70	1.72	128.0	$1.71\text{e-}5$	131.0

计算结果如表 5-4 和表 5-5 所示。

表 5-5 中的薄膜厚度 d_e 为使用椭偏仪测量得到的结果, 只有 1 号样片的厚度与椭偏仪测量结果有较大出入, 2、3 号样片的计算结果则符合的很好。

2. n - k 曲线

制作 SAtt. PSM 的 SiN_x 薄膜的光学参数应当满足特定的 n - k 曲线。根据薄膜 n 、 k 、 d 参数之间的关系, 得到 n - k 曲线的步骤为:



将 n 的变化范围设定为 1.0—6.0, 步长 0.01, 对每一确定的 n 值, 薄膜要满足 180° 的相移, 则可由

$$d = \frac{\lambda}{2(n-1)} \quad (5-2-4)$$

得到相应的薄膜厚度 d 值。对指定透过率下的 k 值计算仍然使用第一节的相关公式进行反演计算, k 的值由 0.01 变化至 2.8, 将计算得到的透过率与指定透过率作比较, 最接近的透过率值所对应的 k 即为所求。

图 5-5 为 365nm 波长下, 指定透过率分别为 3%、5% 和 10% 的 $n-k$ 曲线以及 1—3 号样片对应的 (n, k) 点。可以看出, 1 号样片的复折射率正好落在透过率为 3% 的 $n-k$ 曲线上, 说明要制作目标透过率为 3% 的 SAtt. PSM, 1 号样片的 SiN_x 薄膜的复折射率就能满足要求。2 号和 3 号样片的 k 值都偏大。如果制作目标透过率在 3% 以上的 SAtt. PSM, 就还需要进一步降低 SiN_x 薄膜的 k 值。

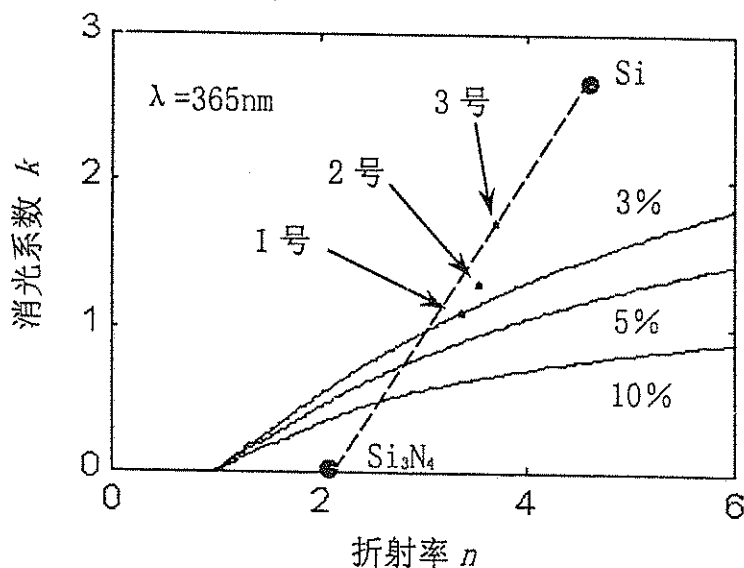


图 5-5 $n-k$ 曲线与各样片 n 、 k 参数的位置

3. 薄膜参数与制膜工艺参数的关系

由前面计算得到的各号样片薄膜的 n 、 k 参数, 可绘制出它们随 PECVD 工艺参数的变化曲线。

图 5-6(a) (b) 是 n 、 k 参数和薄膜生长速率随 SiH₄/N₂ 比的变化曲线。随着反应气体中 SiH₄ 比例的增加, 薄膜的 n 、 k 参数都呈上升趋势, 这与 SiH₄ + NH₃ + N₂ 反应体系的变化趋势相同。在分析该三气源反应体系时曾作出结

论, 应采取加大反应气体中 SiH_4 比例的方法来提高薄膜的 n 、 k 参数, 从 $\text{SiH}_4 + \text{N}_2$ 反应体系的结果看来, 这个结论也是适用的。在 SiH_4/N_2 比较小时, n 、 k 参数随 SiH_4 比例的增加而增大较快; 在 SiH_4/N_2 比较大时, n 、 k 参数随 SiH_4 比例增加而增大的趋势逐渐减缓, 从下一节的分析可以看到, 此时薄膜中的单质 Si 含量已渐趋饱和。

图 5-6(c) 是薄膜生长速率与 SiH_4/N_2 比的关系。随着 SiH_4/N_2 比的增大, 薄膜生长速率几乎成线性增加。

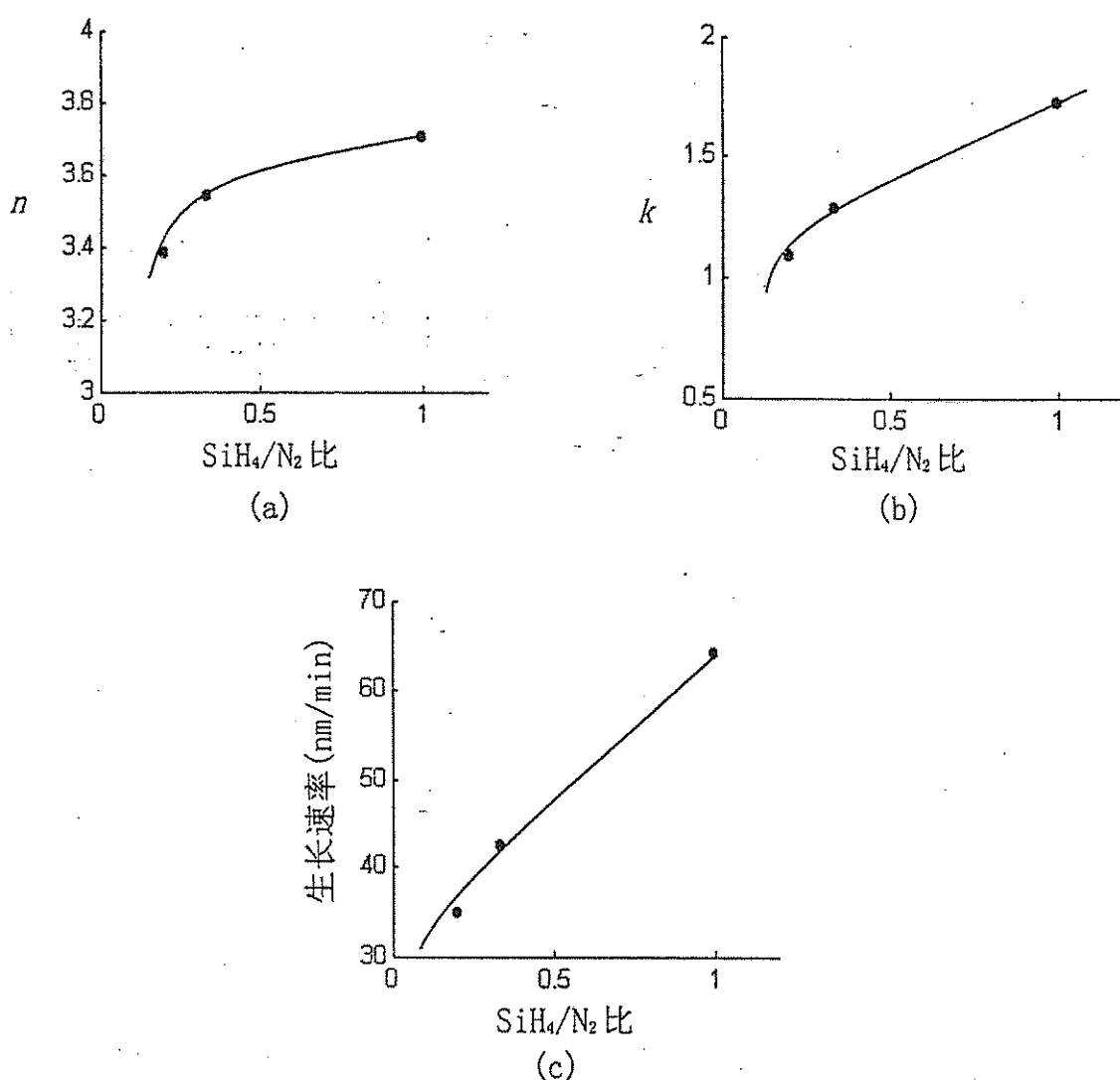


图 5-6 薄膜的 n 、 k 参数和生长速率与 SiH_4/N_2 比的关系

综合本节所述, 要制作针对不同 SA_{Att}. PSM 目标透过率的 SiN_x 薄膜, 通过改变成膜时反应气体中的 SiH_4 比例, 从而改变薄膜的 k 参数, 是一个非

常有效的方法。

§ 5.3.2 SiN_x 薄膜的 Si/N 比

SiN_x 薄膜中的 Si/N 比对薄膜性质的影响很大^[2, 14]。对这里主要考虑的薄膜 n 、 k 参数而言, Si/N 比都有非常直接而显著的影响。一般来说, 对于相同的 Si/N 比, 薄膜的密度越大 n 就越大; 当密度相同时, Si/N 比越大, n 值和 k 值越高^[2]。因此, 在使用 PECVD 装置制作 SiN_x 薄膜时应该考虑工艺参数对制得薄膜中 Si/N 比的影响。

测量薄膜元素组份的常用方法之一是 XPS (X 射线光电子能谱法, X-ray Photoelectron Spectrom)。XPS 的主要特点是它能在不太高的真空度下进行组份分析。其基本原理是: 用 X 射线照射固体时, 由于光电效应, 原子的某一能级的电子被击出物体之外, 此电子称为光电子, 如果 X 射线光子的能量为 $h\nu$, 电子在该能级上的结合能为 E_b , 射出固体后的动能为 E_c , 则它们之间的关系为 $h\nu = E_b + E_c + W_s$, W_s 为功函数, 它表示固体中的束缚电子除克服各别原子核对它的吸引外, 还必须克服整个晶体对它的吸引才能逸出样品表面, 即电子逸出表面所做的功。当入射 X 射线能量一定后, 若测出功函数和电子的动能, 即可求出电子的结合能。根据 XPS 电子结合能标准手册即可对被分析样品的元素组成进行鉴定。

1—3 号样片的 Si/N 比在四川大学分析测试中心的 XPS 实验室测定。图 5-7(a)–(c) 分别是 1—3 号样片的测量总谱。所有电子能谱都以 C-284.8eV 为准进行标定, 横坐标为电子结合能 (Binding Energy, B.E.), 单位为电子伏特 (eV), 纵坐标为探测强度 (Count Per Second, CPS)。

从各样片的电子能谱总谱可以看出, 被检测的 1—3 号 SiN_x 薄膜中, 除含有 Si 和 N 外, 还含有相当比例的 O (氧)。薄膜中的氧可能来自两种途径: 一是沉积薄膜时反应气体中夹杂着少量的 O₂, 原因可能是原料气体不纯或反应室真空度不够高而残留少量空气; 二是薄膜沉积完成后, 存放时薄膜表面被部分氧化或被杂质污染。SiN_x 薄膜中通常含有 H (氢), 因为 XPS 不能对该元素进行探测, 所以在谱中没有 H 的峰出现。

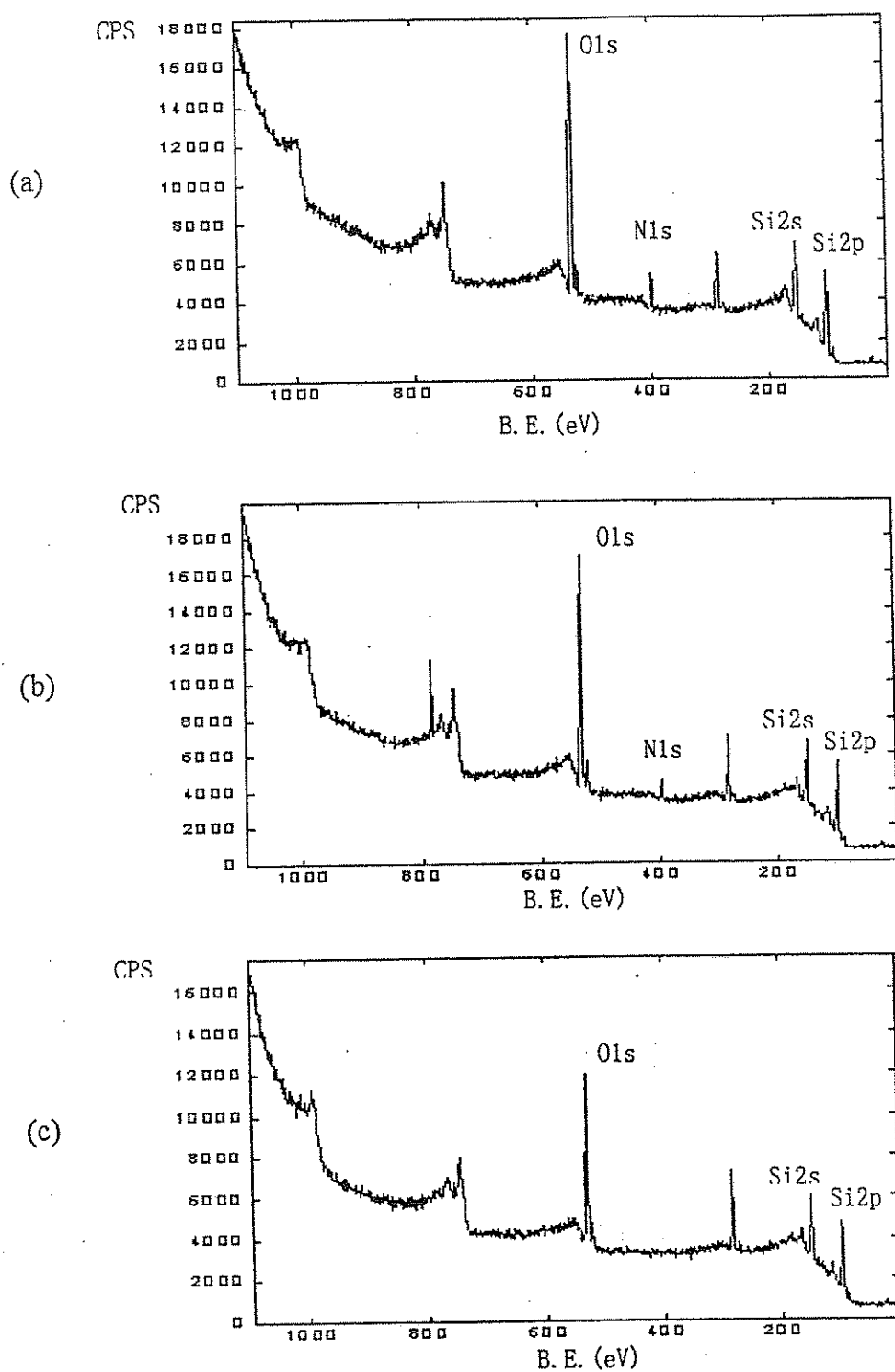


图 5-7 各样片 XPS 总谱

图 5-8 到图 5-10 分别是 1—3 号样片的 Si、N 元素分谱。由各元素的分谱经过特定的计算方法就可以得到薄膜中各因素的原子比例。

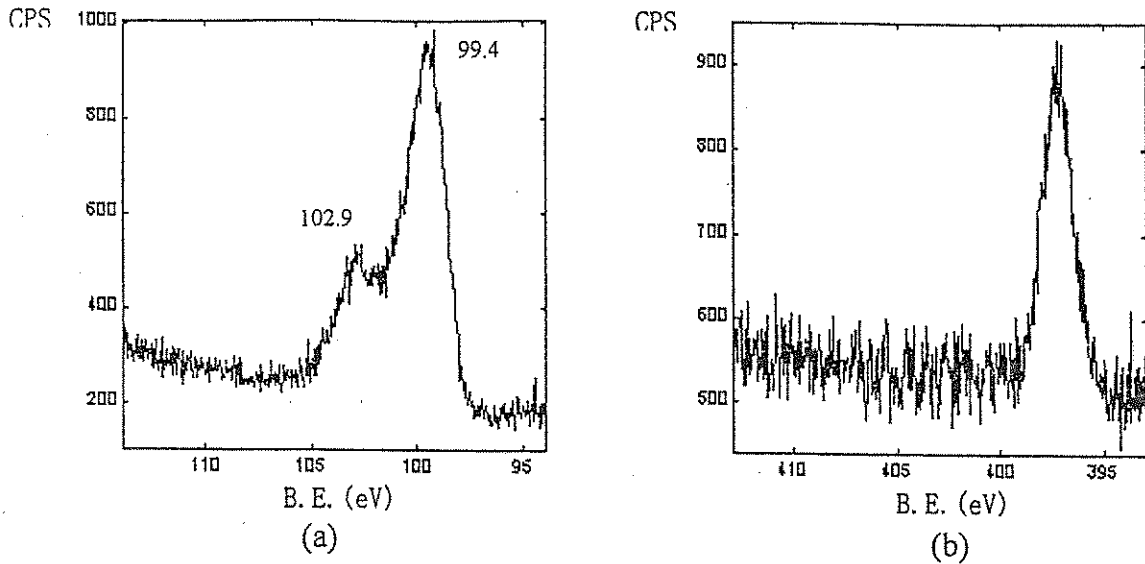


图 5-8 1 号样片的 Si、N 分谱

应注意到在 Si 的分谱中有两个峰存在，一个在 103eV 附近，一个在 99eV 附近。根据 XPS 电子结合能标准手册，前一峰值对应与 N 结合的 Si，而后一峰值对应单质 Si。由此不难判定沉积出的 SiN_x 薄膜是不符合理想化学配比的，其中有游离的单质 Si 原子存在。XPS 谱中某元素的峰值高低与其含量有直接的关系，各样片的 Si 分谱中，对应于单质 Si 的峰值明显要高出许多，据此可判断 1—3 号 SiN_x 薄膜中均含有大量的单质 Si 原子，其数目要比与 N 原子结合的 Si 原子数目多出许多。

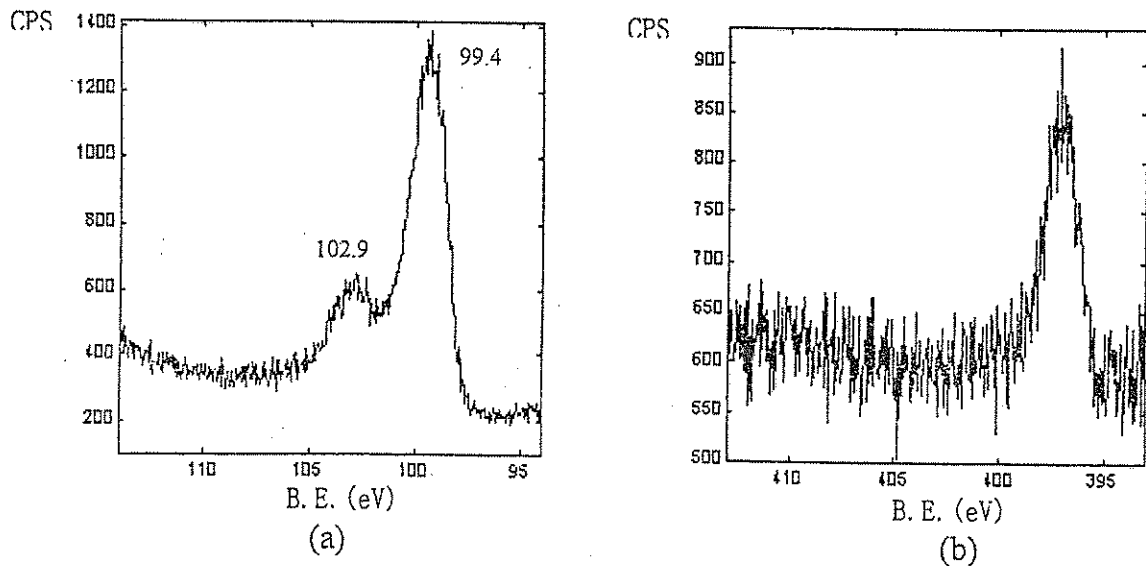


图 5-9 2 号样片的 Si、N 分谱

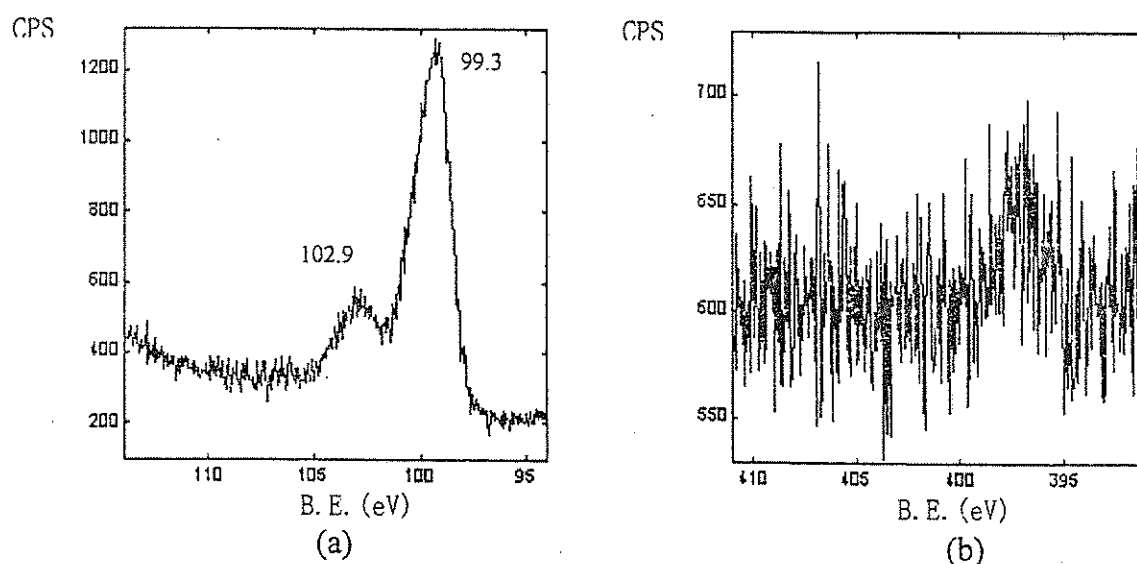


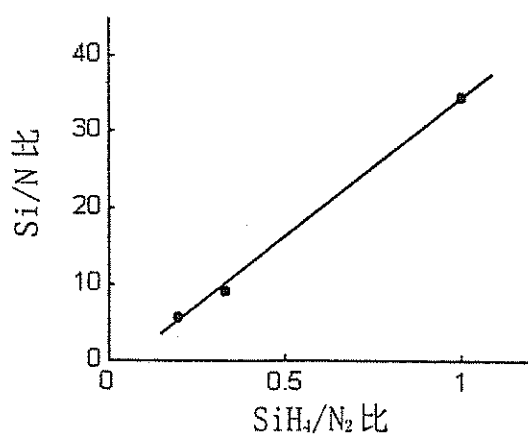
图 5-10 3 号样片的 Si、N 分谱

表 5-6 是根据各元素分谱计算出的 SiN_x 薄膜中 Si、O 和 N 的原子数百分比。表中最后一列为 Si/N 比。

 表 5-6 SiN_x 薄膜中 Si、O、N 原子数百分比

样片号	N(%)	O(%)	Si(%)	Si/N 比
1	8.6	44.1	47.3	5.5
2	5.7	42.9	51.5	9.0
3	1.7	39.9	58.4	34.4

由表中数据看出, 反应气体中 SiH₄/N₂ 流量比增加时, 用 PECVD 沉积得到的 SiN_x 薄膜中的 Si 含量得到了明显增大, 而 N 含量则有明显下降, 其结果是使薄膜中的 Si/N 比得到大幅提高。


 图 5-11 薄膜 Si/N 比与反应气体 SiH₄/N₂ 比的关系

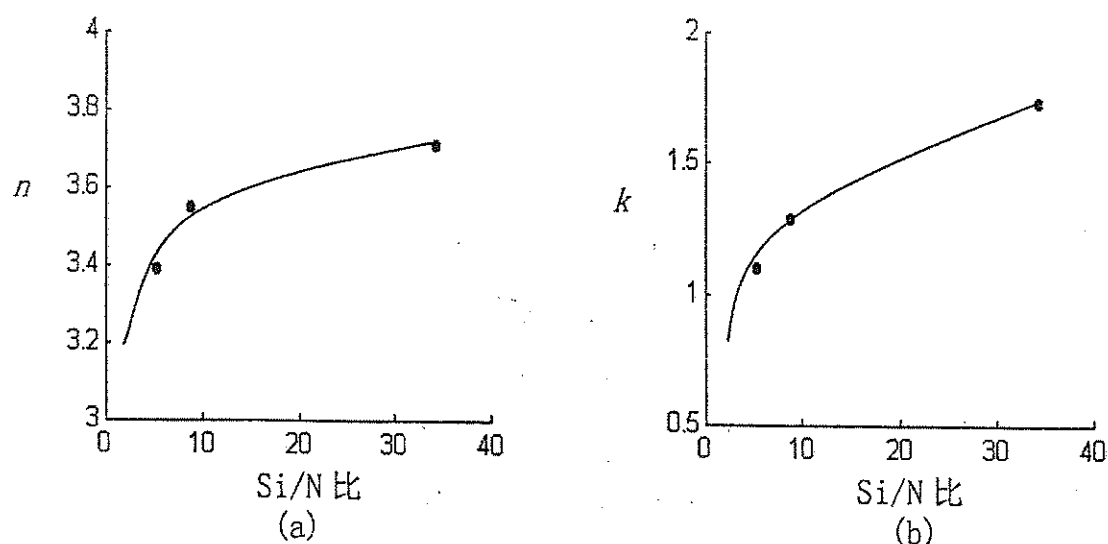
图 5-12 n 、 k 参数与 Si/N 比的关系

图 5-11 是薄膜中的 Si/N 比随反应气体中 SiH_4 比例变化的曲线, 二者大致是一种线性变化关系, 即反应气体中 SiH_4 比例的增加导致薄膜中 Si/N 比线性增大。图 5-12 是薄膜 n 、 k 参数值随 Si/N 比的变化曲线, 对比图 5-6 (a) 和 (b), 可以看出 n 、 k 参数随 Si/N 比的变化趋势与它们随 SiH_4/N_2 比的变化趋势完全相同。这一点并不难理解, 在薄膜的致密度不变时, Si/N 比越高, n 、 k 值就越大, 而由图 5-11 反映出 Si/N 比与 SiH_4/N_2 比成线性关系, 出现上述结果便是一种必然。因此可以这样说, 反应气体中 SiH_4/N_2 比对薄膜 n 、 k 值的影响, 实质上是直接改变了薄膜中的 Si/N 比, 宏观上表现出来即是薄膜 n 、 k 值的变化。

§5.4 小结

本章实现了 SiN_x 薄膜复折射率和厚度的测量, 1 号 SiN_x 薄膜满足制作目标透过率为 3% 的 SAAtt. PSM 对薄膜光学参数的要求。

本章详细研究了高吸收薄膜 n 、 k 、 d 参数的光度测量方法, 编制出利用透射率和反射率反演计算 n 、 k 、 d 参数的计算机程序。采用光度测量法测定 SiN_x 薄膜的 n 、 k 值和厚度。通过测量垂直入射光从薄膜一侧入射的总反射率、从基片一侧入射的总反射率以及总透过率, 利用计算机反演算法

实际测算出采用 SiH₄+N₂ 反应体系制作的 1—3 号 SiN_x 薄膜样片的 n 、 k 、 d 值, 其中 1 号样片的 (n, k) 点正好落在 3% 目标透过率的 SAtt. PSM 的 n - k 曲线上, 符合其对薄膜光学参数的要求。SiN_x 薄膜的 n 、 k 参数均随反应气体中 SiH₄ 流量比例的增大而增大。

SiN_x 薄膜的光学参数与薄膜中的 Si/N 原子比密切相关, 本章利用 X 射线光电电子能谱法 (XPS) 测量 SiN_x 薄膜中的 Si/N 比。全面分析了 SiN_x 薄膜的光学参数和 Si/N 比与 SiH₄+N₂ 反应体系工艺参数的关系, 改变 SiN_x 薄膜 n 、 k 值的有效方法是改变 PECVD 反应气体中的 SiH₄/N₂ 比。SiH₄/N₂ 比的变化将直接改变制得 SiN_x 薄膜中的 Si/N 比, 从宏观上表现出来便是 SiN_x 薄膜 n 、 k 值发生了变化。

综合本章的结果和第四章对 SiH₄+NH₃+N₂ 反应体系的分析, 可以得出以下结论: 无论采用 SiH₄+NH₃+N₂ 反应体系还是 SiH₄+N₂ 反应体系, 要使 PECVD 方法沉积出的 SiN_x 薄膜的 n 、 k 参数满足 SAtt. PSM 对膜层光学性能的要求, 直接和有效的方法是改变反应气体中 SiH₄ 的流量比例。对任何透过率的 SAtt. PSM, 要用 PECVD 方法沉积其 SiN_x 薄膜, 可通过改变反应气体中 SiH₄ 的流量比例, 便能导致 SiN_x 薄膜中的 Si/N 原子比连续变化, 从而使 SiN_x 薄膜的复折射率连续改变, 直至得到满足 SAtt. PSM 指定透过率要求的 n 、 k 值。

参考文献

1. T. C. Paulick, Inversion of normal-incidence (R, T) measurements to obtain $n+ik$ for thin films, *Applied Optics*, 25(4), 562-564.
2. 田民波, 刘德令, 薄膜科学与技术手册, 1991, 机械工业出版社
3. G. Jakopic, and W. Papousek, Unified analytical inversion of reflectometric and ellipsometric data of absorbing media, *Applied Optics*, 2000, 39(16), 2727-2732
4. G. Cormier, and R. Boudreau, Genetic algorithm for ellipsometric data inversion of absorbing layers, *J. Opt. Soc. Am. A*, 2000, 17(1), 129-1134
5. J. Lekner, Inversion of the s and p reflectances of absorbing media, *J. Opt. Soc. Am. A*, 1997, 14(6), 1355-1358
6. W. McGahan, B. Johs, and J. Woollam, Techniques for ellipsometric measurement of the thickness and optical constants of thin absorbing films,

- Thin Solid Films, 1993, 234, 443-446
7. M. Chiu, J. Lee, and D. Su, Complex refractive-index measurement based on Fresnel's equations and the use of heterodyne interferometry, Applied Optics, 1999, 38(9), 4047-4052
 8. S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt, and M. P. Vecchi, Optimization by simulated annealing, Science, 1983, 220(4598), 671-680
 9. G. Cormier, R. Boudreau, Genetic algorithm for ellipsometric data inversion of absorbing layers, J. Opt. Soc. Am A 2000, 17(1), 129-134
 10. M. F. Tabet, and W. A. McGahan, Use of artificial networks to predict thickness and optical constants of thin films from reflectance data, Thin Solid Films, 2000, 370, 122-127
 11. 朱世国等, 大学基础物理实验, 四川大学出版社
 12. S. Ito, H. Hazama, T. Kamo, H. Miyazaki, H. Sato, K. Hayashi, H. Shigemitsu, and I. Mori, Optimization of optical properties for single-layer halftone masks, SPIE, 1994, 2197, 99-110.
 13. 郝润蓉, 方锡义, 钮少冲, 无机化学丛书, 第三册, 1988, 科学出版社
 14. 赵化侨, 等离子体化学与工艺, 1993, 中国科技大学出版社

第六章 总 结

相移掩膜技术是光学光刻中应用的主要波前工程技术之一，是目前国际上的研究热点。为提高光学光刻设备的分辨率，拓展其适用范围，本文以信息光学为基础，围绕单层衰减型相移掩膜 (SAtt. PSM) 这一波前工程技术进行研究。做了大量的模拟计算和实验工作，成功地制备出用于单层衰减型相移掩膜的 SiN_x 薄膜。本文的工作在以下几个方面有所创新：

1. 以部分相干成像理论为基础，建立了部分相干成像计算机仿真软件系统，为研究单层衰减型相移掩膜这一波前工程技术对光学光刻质量的改进作用，为采用单层衰减型相移掩膜提高光学光刻质量的设计方案，提供了良好的计算手段。针对国内主流的 I 线曝光机，全面研究了单层衰减型相移掩膜对改善成像系统分辨率和对比度的作用以及掩膜透过率对成像质量的影响。
2. 总结出单层衰减型相移掩膜膜层材料的选择原则，论证了 SiN_x 是制作性能优良的衰减相移膜层的理想材料。
3. 制备高质量的衰减相移膜层是制作单层衰减型相移掩膜的关键和难点。根据衰减相移膜层的性能要求，选择了可沉积组份连续变化薄膜的等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 方法制备衰减相移膜层。自行设计和搭建一套平行平板电容耦合型 PECVD 装置，成功实现高精度反应气体流量控制和高精度基片温度控制，制备出高质量的 SiN_x 薄膜。
4. 根据 $\text{SiH}_4 + \text{NH}_3 + \text{N}_2$ 和 $\text{SiH}_4 + \text{N}_2$ 两种反应体系的实验结果，总结出采用 PECVD 方法制备用于单层衰减型相移掩膜的 SiN_x 薄膜的完整工艺体系。要得到光学参数满足单层衰减型相移掩膜性能要求的 SiN_x 薄膜，最直接和有效的方法是改变反应气体中的 SiH_4 流量比例，SiN_x 薄膜的 n 、 k 参数值将随之变化。
5. 研究了高吸收光学薄膜的 n 、 k 、 d 参数检测方法，编制了利用

薄膜透过率和反射率计算薄膜参数的计算机反演计算软件, 用简便易行的光度测量方法实现了吸收薄膜的光学参数和厚度测量, 揭示出 PECVD 工艺的反应气体流量比、SiN_x 薄膜的 Si/N 原子比和 SiN_x 薄膜的复折射率三者之间的内在联系。

6. SiH₄ 是非常危险的反应气体, 本文选用一种高效催化剂, 采用二级串联处理方式, 安全、彻底、高效地实现了易燃易爆反应尾气的处理, 扫清了实验工作的最大安全障碍。

目前, 集成电路的加工水平已达到 0.18 μm , 正在向 0.13 μm 和更小线宽的加工水平迈进。作为波前工程主要技术之一的相移掩膜技术, 必将在光学光刻技术迎接新挑战的过程中发挥重要作用。进一步深入研究衰减型相移掩膜及其制作工艺, 对提高我国的集成电路加工水平, 推动我国的半导体产业不断向前发展, 都将具有十分重大的意义。

致 谢

本论文是在导师王植恒教授的悉心指导下完成的。从论文的选题、理论的验证、实验的进行、具体问题的讨论到论文的撰写、审阅和修改都凝聚着王老师的心血和汗水。多年来，我在学习、工作和生活上都得到了王老师无微不至的关怀，王老师渊博的学识、敏锐的思维、严谨的治学态度、坚忍不拔的毅力和开朗大度的性格深深地影响和启发了我，从王老师那里学到的思维方法、知识和经验，将使我受益终身。在此，我要向王老师表示最衷心的感谢。

四川大学物理系的傅克祥教授和谢茂浓教授在论文的理论计算工作和前期的矢量衍射理论研究工作方面、在 PECVD 装置的设计和搭建以及制膜方案等实验工作方面分别给予了悉心的指导和极大的帮助，使这两方面的工作得以顺利完成。在此向两位老师表示诚挚的谢意。

衷心感谢四川大学物理系的吕百达教授、郭永康教授、杨经国教授，在攻读博士学位期间给予的关心和帮助。

特别感谢中科院光电所微细加工光学技术国家重点实验室的冯伯儒研究员、杜春雷研究员、林大健研究员、李展博士等同志对本文工作的支持和关心。

我所在的课题组是一个勤奋、活跃、团结、互助的研究集体，能在这样的集体里学习和工作，我感到非常的荣幸。周传宏、王磊博士、聂娅、廖清君、赖成军、刘细成硕士一直无私地帮助和支持我的工作，在此向他们表示诚挚的谢意。

衷心感谢我的妻子、女儿和父母对我工作的全力支持。

感谢国家自然科学基金和微细加工光学技术国家重点实验室开放基金对本文工作的资助。

张奇志

2001 年 3 月

攻读博士学位期间撰写的论文

- 1 Q. Zhang, Zh. Wang, K. Fu, J. Wen, "Polarization-splitting characteristic of groove phase gratings with subwavelength structures," SPIE, 1998, 3557, 185-190.
- 2 张奇志, 周传宏, 傅克祥, 王植恒, "阶梯形浮雕和折射率位相光栅的衍射性质比较," 光电工程, 2000, 27 (2), 43-47
- 3 Q. Zhang, Y. Nie, Ch. Zhou, Zh. Wang, "Comparison of Diffraction properties of sinusoidal relief-modulated and index-modulated phase gratings," SPIE, 2001, 7, accepted.
- 4 周传宏, 张奇志, 王磊, 聂娅, 王植恒, "介质光栅导模共振行为研究," 中国科学(审稿中)
- 5 Zh. Wang, K. Fu, Q. Zhang, D. Zhang, J. Wen, "Vetor Algorithm for Light Transmission in Sub-wavelength Microstructur Film," SPIE, 1998, 3557, 101-109
- 6 K. Fu, Zh. Wang, Q. Zhang, J. Zhang, Y. Nie, "Resonance peak theory of reflection guided-mode resonance filters," CHINESE JOURNAL OF LASERS, 1999, B8(4), 313-321
- 7 Ch. Zhou, L. Wang, Q. Zhang, Y. Nie, Zh. Wang, "Polarization conversion of dielectric grating in conical diffraction mounting," SPIE, 2001, 7, accepted.
- 8 K. Fu, Zh. Wang, Q. Zhang, Y. Nie, "Comparison between scattering-matrix algorithm and reflective and transmissive coefficient matrix algorithm for diffraction of multilayer gratings," Optik, in reviewing.
- 9 傅克祥, 张大跃, 王植恒, 张奇志, 张靖, "位相光栅的严格模式理论及其全反射特性," 物理学报, 1998, 47 (8), 1278-1288
- 10 Y. Nie, Zh. Wang, Ch. Zhou, Q. Zhang, "Mode-matching analysis of

- deep-etched phase grating," J. Opt. Comm., 2000, 21(6), 229-231
- 11 周传宏, 王植恒, 聂娅, 张奇志, 傅克祥, "槽型位相光栅各级衍射的偏振特性分析," 光电工程, 2001, 3, 已录用。
 - 12 傅克祥, 王植恒, 张靖, 张奇志, "反射式共振滤光片的旁带反射率和滤光带宽的计算," 激光杂志, 2000, 21 (5), 27-28, 30
 - 13 傅克祥, 王植恒, 张靖, 张奇志, "对正交浮雕光栅傅立叶模方法的快速实现," 光学学报, 2001, 21 (2), 236-241
 - 14 K. Fu, Zh. Wang, D. Zhang, J. Zhang, **Q. Zhang**, "A modal theory and recursion RTCM algorithm for gratings of deep grooves and arbitrary profile," Science in China, 1999, 42(6), 636-645
 - 15 傅克祥, 王植恒, 张大跃, 张靖, 张奇志, "亚波长表面正弦介质光栅的高反射特性," 中国激光, 1999, A26(9), 799-802
 - 16 傅克祥, 王植恒, 张大跃, 张靖, 张奇志, "大深度任意剖面形状光栅的模式理论和 RTCM 递推算法," 中国科学(中文) 1999, A29(4), 356-365
 - 17 Y. Nie, Zh. Wang, K. Fu, Ch. Zhou, **Q. Zhang**, "Polarizing beam splitter based on the effects of birefringent and resonance anomaly," Optical Engineering, in reviewing.

攻读博士学位期间承担的科研项目

1. 高反射亚波长微结构薄膜的研制, 国家自然科学基金, 1999—2001
2. 单层衰减型相移掩膜的研制, 中科院微细加工光学技术国家重点实验室开放基金, 1999.7—2000.12

