

文章编号 1004-924X(2012)11-2395-07

长春光机所深紫外光学薄膜技术研究进展

张立超^{1*}, 高劲松²

- (1. 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所 应用光学国家重点实验室, 吉林 长春 130033;
2. 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所
中科院光学系统先进制造技术重点实验室, 吉林 长春 130033)

摘要:综述了深紫外光学薄膜技术在中科院长春光学精密机械与物理研究所的研究进展。为满足高性能深紫外光学系统对薄膜光学元件的需求,在以下方面开展了系统研究:定制了两台深紫外光学薄膜专用沉积设备,分别用于高性能深紫外光学薄膜的热蒸发与离子束溅射沉积工艺,实现了 $\phi 410$ mm 光学元件的镀膜;通过优化薄膜沉积工艺,双面镀膜样品在 193 nm 处典型透过率为 98.5%~99%;对影响光学元件面形精度的因素进行了考察,可实现的膜厚均匀性为 0.1%(rms),能够满足高质量深紫外光学系统的容差要求;采用 X 射线衍射方法对薄膜应力进行了测量,并采用有限元方法分析了应力对元件面形的影响;针对影响薄膜实用性能的因素,提出了针对性的解决方法,采用紫外辐照方法恢复了环境污染引起的透过率下降,发展了基于晶振监控法的膜厚精确控制方法。基于这些研究的阶段性成果,明确了下一步的研究方向。

关键词:深紫外光学;光学薄膜;薄膜沉积;薄膜测量;透过率;面形精度

中图分类号:TB43; TN23 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/OPE.20122011.2395

Developments of DUV coating technologies in CIOMP

ZHANG Li-chao^{1*}, GAO Jin-song²

- (1. *State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics and Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;*
 - (2. *Key Laboratory of Optical System Advanced Manufacturing Technology, Changchun Institute of Optics and Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)*
- * *Corresponding author, E-mail: lichaod@yahoo.com.cn*

Abstract: Developments of Deep Ultraviolet(DUV) coating technologies in Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences(CIOMP) were reviewed. Some researches were carried out systematically to meet the requirements of high quality DUV optical systems for coating processes. Two special systems were customized for evaporation and ion beam sputter deposition techniques respectively, which could coat the substrates for $\phi 410$ mm optical elements. After optimizing deposition technology, the typical transmission for a both-side coating sample at 193 nm is in the range of 98.5%~99%. The factors that effect on the figure accuracy of optical elements were

收稿日期:2012-09-07;修订日期:2012-09-25.

基金项目:国家科技重大专项资助项目;科技部国际合作资助项目(No. 2011DFA50590)

investigated, the obtained thickness uniformity of coatings is 0.1% rms and it meets the required tolerances of high quality DUV optical system. Coating stresses were measured by using X-ray diffraction technique and their effects on the figure error were analyzed by using finite element simulation. In consideration of the practical utilities of coatings, several kind of solving methods were proposed such as the recovery of the transmission degradation caused by environmental pollution with UV radiation and the accurate control of coating thicknesses based on crystal monitor technique. Finally, it points out the research directions in further based on the results mentioned above.

Key words: DUV optics; optical coating; coating deposition; coating measurement; transmission; figure error

1 引 言

作为现代应用光学领域中最重要的一环之一,光学加工能力的高低直接制约着光学仪器与光电系统的可实现性。近年来,光学系统日趋精密与复杂化,对成像质量提出了越来越高的要求,相应的光学加工能力也必须不断突破才能适应这些新的需求。深紫外光学系统正是其中的典型代表:为追求更高的成像分辨率,系统采用尽量短的应用波长,同时为使系统具有极高的成像质量,光学设计的复杂程度不断提高,对元件的加工容差也有了更为苛刻的要求。如深紫外投影光刻^[1]与深紫外显微镜^[2]等,其系统通常具有几十个光学元件,每个光学元件需要具有亚纳米量级的面形精度,同时还需满足非常严格的中频、高频误差要求,这些要求无一不是对目前加工技术极限的挑战。

光学加工的最后道工序——光学镀膜的情况亦是如此。与其它波段相比,深紫外光学镀膜面临着一些特殊困难:一方面,由于波长已接近材料的短波吸收限,加工时必须克服材料的吸收等损耗,以实现接近 100% 的透过率;另一方面,在深紫外波段,环境污染对薄膜光学性能的影响开始显现。另外,由于应用波长的缩短,对薄膜的制造容差也相应降低,这对薄膜应力和膜厚不均匀性等影响元件面形的因素提出了更高的要求。这一系列困难,使得高性能深紫外光学薄膜的实现具有更高的技术难度。鉴于此,中科院长春光机所近年来针对高性能深紫外光学系统中的光学镀膜,薄膜的光学性能、影响光学元件面形的相关因素以及实用性能等问题进行了系统研究。本文对这些问题进行了分析,介绍了相关研究进展,并对后续研究做出了展望。

2 深紫外光学镀膜面临的主要问题

2.1 光学薄膜的光学性能

在深紫外波段,能够用于镀膜的材料极其有限,这主要是因为该波段的光子能量已大于多数材料的禁带宽度,因此材料中电子由价带跃迁到导带产生的本征吸收不可避免。另一方面,对成像质量的苛刻要求会使系统有几十个透射面。为使系统的透过率达到使用标准,必须使薄膜的透过率尽量接近于 100%。在这种情况下,镀膜材料只能选择在这一波段尽量“透明”的少数几种氟化物与氧化物。与体材料相比,薄膜材料在镀制过程中会引入包括杂质缺陷和结构缺陷在内的各种缺陷,使薄膜的实际吸收系数远大于体材料的本征吸收系数。因此,提高薄膜透过率的关键在于如何开发适用于深紫外波段的镀膜设备,并在此基础上优化薄膜沉积工艺,以降低薄膜的吸收损耗。

2.2 影响光学元件面形的主要因素

在光学镀膜过程中,膜厚均匀性与薄膜应力是影响元件面形的两个主要因素。膜厚均匀性的高精度控制,需要根据镀膜设备的配置和沉积工艺的具体情况,采取膜厚修正挡板、基片倾斜等方法实现。对于薄膜应力及其引起的面形变化,则需要发展合适的应力测试方法,并对实测结果进行针对性分析。

在深紫外波段,高性能光学系统对元件的面形精度具有极高的要求。以深紫外光刻为例,其应用波长为 193 nm,系统波像差必须控制在 $\lambda/50$ 以内,具体落实到每个透射面,其面形精度必须优于 1 nm(rms)。这一容差实际上包含了面形加工、检测以及镀膜等众多因素,因此在镀膜过程中

能够分配到的容差只是其中的一小部分。必须根据实际情况,对膜厚均匀性与薄膜应力等影响元件面形精度的因素进行分析,并根据元件面形的容差要求,对这些因素进行严格的控制。

2.3 光学薄膜的实用性能

目前,在深紫外波段的应用波长以 193 nm 为主。这一波长已接近真空紫外,与其它波段的最显著区别就在于薄膜的光学性能对使用环境的影响极其敏感^[3]。薄膜表面沉积的有机物覆盖层等因素都能够对薄膜的光学性能产生不利影响,因此在文献中通常被称为“污染”。采取适当的措施消除这种“污染”对薄膜光学性能的影响,是提高薄膜在使用环境下性能的前提条件。

在深紫外光学系统中,通常具有数十个光学元件。从实用角度出发,为确保系统具有足够的透过率,每个光学元件的透过率峰值波长需统一至系统的应用波长,即达到所谓的“峰值匹配”。由于光学系统工作波长较短,极大增加了膜厚控制的难度。因此,有必要发展合适的沉积速率标定方法实现膜厚控制精度,进而实现峰值匹配,确保系统的透过率。

3 深紫外光学薄膜沉积设备与工艺

根据具体应用要求,选择合适的沉积设备是实现高性能光学薄膜的前提条件。应用波长为 193 nm 的光学系统中主要采用透射式光学元件,其减反膜的镀膜材料必须采用少数在该波段本征吸收相对较小的氟化物。传统上采用热蒸发(包括热舟蒸发和电子束蒸发)方式实现这种高性能的氟化物薄膜制备。然而,由于在热蒸发方法中沉积粒子能量较低,薄膜结构通常较为疏松,损耗较大且稳定性差。因此,通常采用对衬底施加高温来解决这一问题。不过对于面形要求极高的光学元件来说,这种做法存在风险,因为光学元件的面形在施加高温时容易被破坏。相对来说,离子束溅射可以在衬底温度较低的情况下实现高质量的光学薄膜,避免破坏元件面形的风险,近年来该工艺被应用于深紫外薄膜制备领域,显示出了很好的前景^[4-5]。基于这一情况,同时开展了热蒸发与离子束溅射两种制备工艺的研究。

热蒸发镀膜工艺采用的 Leybold SYRUSpro 1110 DUV 热蒸发镀膜机见图 1,这是为适应高性

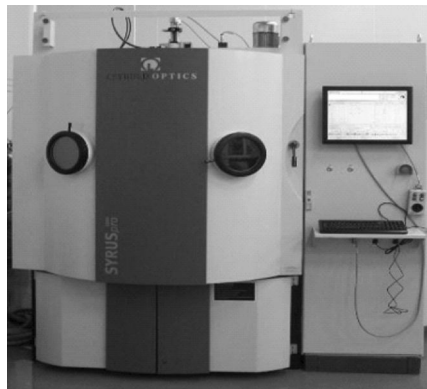


图 1 Leybold SYRUSpro 1110 DUV 镀膜机

Fig. 1 Leybold SYRUSpro 1110 DUV coating system

能深紫外光学元件镀膜的要求而专门开发的沉积设备。配置如下:真空室内径为 1 100 mm,极限真空度小于 2×10^{-7} mbar;在对大口径光学元件镀膜时,采用行星盘夹具,可以一次镀制最大口径为 410 mm 的 4 个光学元件;配有热舟蒸发和电子束蒸发系统各 2 套,能够实现 2 种不同的沉积工艺;真空室内采用 3 对陶瓷加热片,采用红外辐射方式为真空室提供均匀加热,最高基底温度可达 400 °C。

与热蒸发方法不同,目前离子束溅射方法并没有成熟的商用设备。因此,根据深紫外光学薄膜制备要求,定制了一款专用设备。



图 2 New spector FGA 离子束溅射镀膜机

Fig. 2 New spector FGA ion beam sputter coating system

该设备(图 2)是 Veeco 公司 Spector 的改进型号。对于离子束溅射制备氟化物沉积工艺,最关键的问题在于如何解决由氟化物的选择性溅射而造成的失氟。针对这一问题,真空室、离子源、氟化物配气系统、尾气处理系统等部分都进行了特殊设计,以适应通入氟化物辅助气体的反应溅射。该设备配备 40.6 cm(16 in)溅射源和 30.4

cm(12 in)辅助源,分别用于溅射与辅助;本底真空度为 1.066×10^{-5} Pa,共有 3 个 35.6 cm (14 in)溅射靶位,可以一次完成 4 个 30.4 cm (12 in)光学元件的镀膜。

经过工艺优化,目前可实现的典型透过率水平如图 3、图 4 所示。

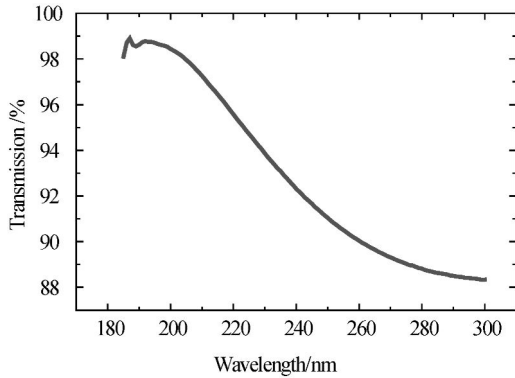


图 3 热蒸发方法典型制备结果

Fig. 3 Typical result by evaporation coating method

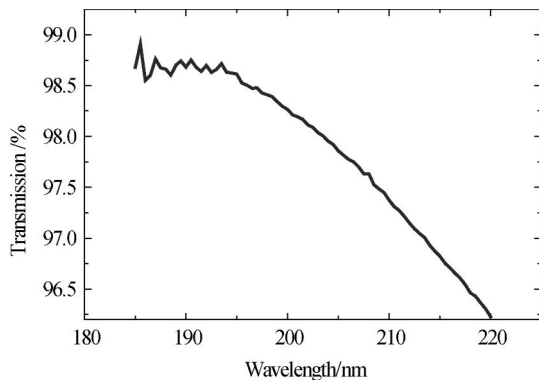


图 4 离子束溅射方法典型制备结果

Fig. 4 Typical result by ion beam sputtering method

目前,在普通的实验条件下,采用两种方法制备出的薄膜在 193 nm 处双面透过率的典型结果均在 98.5%~99%之间。在对实验条件(镀膜材料、镀膜基底的等级、抛光及镀膜前后基底处理)进行严格约束的情况下,部分样品可获得超过 99%的透过率。

4 光学元件面形相关因素

4.1 膜厚均匀性

图 5 所示为离子束溅射镀膜机测量膜厚均匀性的典型结果。通过对溅射靶与基片倾斜角度的

调整,可将 $\varphi 200$ mm 内的均匀性控制在 $\pm 0.5\%$ (PV),其 rms 值为 0.1%。按照这样的均匀性指标,对工作于 193 nm 的减反膜,如果按照总膜厚为 100 nm 估计,膜厚不均匀性带来的元件面形误差约为 0.1 nm(rms),远小于 1 nm(rms)的单个元件的面形精度指标。在此基础上,可以通过增加膜厚修正挡板的方法,实现更高的膜厚均匀性。

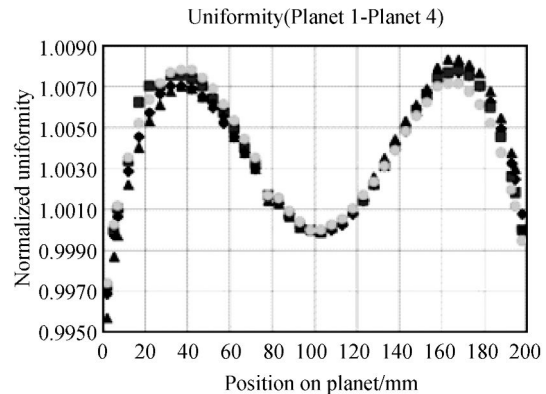


图 5 离子束溅射方法的膜厚均匀性

Fig. 5 Uniformity of coatings by ion beam sputtering method

对于热蒸发镀膜机,由于影响均匀性的因素更加复杂,必须将蒸发源的位置、形状、蒸发特性和基片各点在公转与自转结合的过程中形成的轨迹全部考虑在内,因此均匀性调整相对更加困难,且只能采用挡板才能实现均匀性的修正。因此,其均匀性指标稍低于离子束溅射设备,目前在有效镀膜口径内能够实现的均匀性为 $\pm 0.75\%$ (PV)。

4.2 薄膜应力对光学元件面形的影响

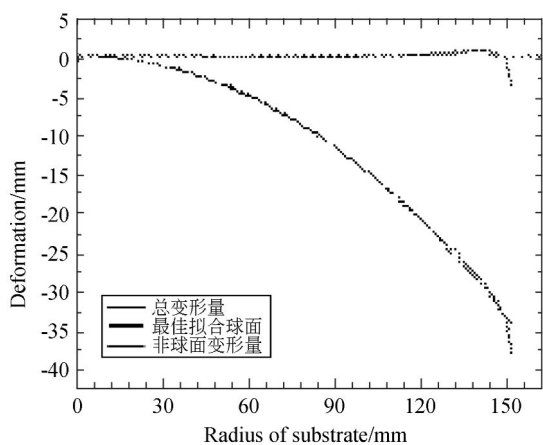
应力一直是光学薄膜研究的一个重要问题。然而,多数相关研究都偏向于应力本身的产生和演化机制。关于薄膜应力如何影响光学元件面形的问题,只能检索到一些零星的文献,针对高性能深紫外光学系统这种对元件面形精度具有极高要求的应用,尚缺乏系统研究。因此,首先对所制备的薄膜进行了应力测量,然后将实测结果带入有限元仿真程序,以考察应力对元件面形的实际影响。

目前存在如下几种应力测试方法:(1)面形法:将测试基片镀膜前后的面形相减,将变形量的 power 值带入 stoney 公式求出应力大小^[6];(2)激光偏转法:在镀膜前后分别进行测量,通过从基片反射的激光光束镀膜前后各自的偏转量计算出

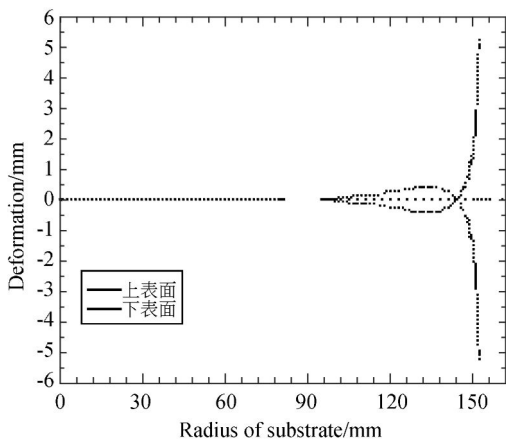
基片曲率,带入 stoney 公式求出应力大小^[7]; (3) X 射线衍射法:直接对镀膜后的基片进行广角衍射测试,其结果与标准 PDF 卡片进行比对,计算出应力的大小^[8]。对这 3 种方法分别进行了考察,测试结果表明,采用前两种方法进行应力测量存在着很大的不确定因素:首先,这两种方法均以 stoney 公式为基础,但 stoney 公式本身就是一个近似公式,会带来原理性误差;其次,这两种方法需要在镀膜前后进行 2 次测试,定位重复性等实际问题难以解决;最后,在这两种方法中,所获得的结果并不是单纯的应力值,而是包含其它因素如重力、夹具的支撑等的影响而产生的综合结果,而目前尚无能够将这些因素分离出来的有效方法。由于这些不确定因素的存在,前两种方法并不能够满足应力的精确测量需要。因此,实际的

应力测试多采用 X 射线衍射方法。用该方法对典型 MgF_2/LaF_3 减反膜进行了实际测试,结果显示其张应力约为 700 MPa。

由图 6 所示的应力-薄膜面形变化分析,可以总结出如下规律:单面镀膜时,元件变形较大,在 $\varphi 300$ mm 的通光口径内甚至超过了 30 nm;变形量主要为球面变形,去除球面变形后剩余的非球面变形显示了很强的边缘效应。在双面镀膜的情况下,上表面与下表面的变形量互相抵消,但 2 个表面的非球面变形仍然存在,无法穿透基片互相抵消,因此上下表面的边缘效应仍然各自独立存在。因此,薄膜应力引起的变形主要集中在边缘,直接导致元件的可用通光口径缩小。以图 7(b) 为例,全口径的变形量已超过 0.6 nm(rms),这一变形量显然过大。如果按照 0.1 nm(rms) 的容差衡量,那么通光口径只能缩小到原来的 95% 才能够满足这一容差要求。



(a)单面镀膜
(a)Single-side coating



(b)双面镀膜
(b)Both-side coating

图 6 薄膜应力-面形变化示意图

Fig. 6 Sketch of relation of coating stress and deformation

5 光学薄膜的实用性能

5.1 环境“污染”及其恢复方法

在深紫外波段,薄膜的光学性能易受环境的影响而发生改变,如图 7 所示。

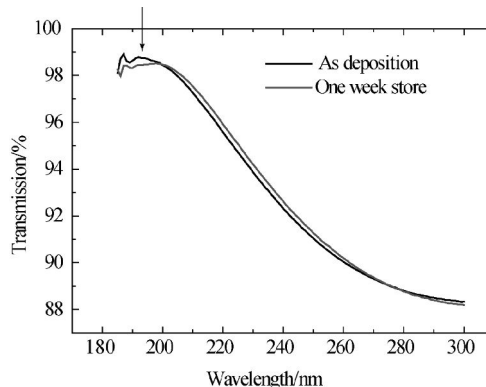


图 7 镀膜一周后透过率的下降情况

Fig. 7 Degradation of transmission after one week store

从图中可以看出,环境对于薄膜的“污染”效果在各波段并不相同,由“污染”引起的光学性能变化只在 200 nm 以下出现;在其它波段只存在由膜厚变化而引起的少许光谱漂移而无透过率下降,只有 200 nm 以下的透过率存在实质性的变化,这是由薄膜表面覆盖的碳氢化合物^[3]的吸收所引起的,这种碳氢化合物覆盖层可以采用紫外

辐照的方法消除。

采用自行研制的紫外辐照处理设备对薄膜进行了处理。为实现高效的清洁效果,该设备配置了功率为 35 W、辐射波长为 254/185 nm 的汞灯,辐照光强为 28 mW/cm^2 ;为实现大口径样品的处理,还特别定制了样品仓,可容纳 $\varphi 400 \text{ mm}$ 的样品。

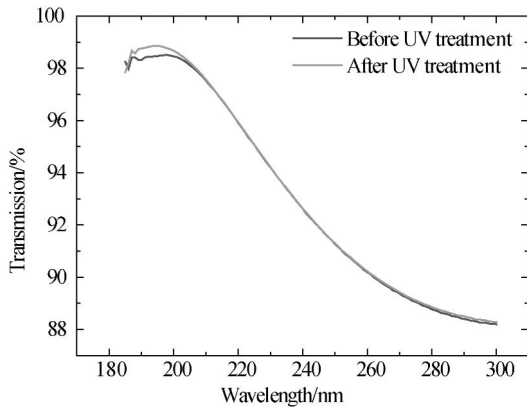


图 8 经过紫外辐照后透过率的恢复情况

Fig. 8 Recovery of transmission after UV irradiation

图 8 为紫外辐照前后薄膜透过率曲线。从中可以看出:一方面,在 200 nm 以下的波长范围,恢复了由碳氢化合物覆盖层引起的透过率的下降;另一方面,在辐照前后薄膜的透过率在 200 nm 以上是重合的,辐照过程不会使薄膜的物理或光学厚度发生变化,只对表面覆盖层产生作用。大量实验结果表明,对于已受“污染”的薄膜,实现透过率的恢复通常只需 5~30 min 的紫外辐照,而经过处理后,碳氢化合物在表面沉积而形成新的“污染”则是一个长期的过程。因此,紫外辐照方法是一种非常理想的处理方法。

5.2 薄膜沉积速率的精确标定

高性能深紫外光学系统中通常采用大口径曲面光学元件,镀膜过程只能采用行星夹具实现,因此无法对其进行直接监控;另一方面,目前在 193 nm 波段也没有成熟的商用设备可以实现膜厚的光学监控。基于上述原因,在深紫外波段无法采用光学方法实现膜厚的监控,目前深紫外光学薄膜的膜厚监控主要采用晶振监控法实现。

晶振监控法是一种离线监控方法,该方法建立在薄膜沉积过程中真空室内各点膜厚空间分布相对固定的基础上,利用对镀膜基片的厚度进行

精确的离线测量,以实现镀膜基片厚度与晶振片显示厚度的比值,即 Tooling Factor 的精确标定,从而实现薄膜厚度的精确控制。

针对这一监控方法开展了系统工作。首先,发展了基于 X 射线衍射仪的薄膜膜厚精确测量方法^[9],该方法能够获得的单层膜膜厚与多层膜周期厚度测量精度分别为 0.1 和 0.01 nm;其次,发展了基于统计原理的薄膜沉积速率精确标定方法^[10];最后,将这种方法扩展,使其适用于晶振膜厚监控。经过实际验证,采用该方法能够实现的膜厚控制精度优于 0.3 nm^[11],并且有进一步提高的余地。该方法完全可以应用于深紫外光学镀膜,以满足薄膜膜厚的高精度控制要求。

6 结论与展望

综述了中科院长春光机所深紫外光学薄膜技术的研究进展。为解决高性能深紫外光学系统对薄膜光学元件的需求,在以下方面开展了系统研究:定制了 2 台深紫外光学薄膜专用沉积设备,分别用于高性能深紫外光学薄膜的热蒸发与离子束溅射沉积工艺,能够实现 $\varphi 410 \text{ mm}$ 光学元件镀膜,通过优化薄膜沉积工艺,双面镀膜样品在 193 nm 处典型透过率在 98.5%~99%;对影响光学元件面形精度的因素进行了考察,可实现的膜厚均匀性为 0.1% (rms),能够满足高质量深紫外光学系统的容差要求;采用 X 射线衍射方法对薄膜应力进行了测量,并采用有限元方法分析了应力对元件面形的影响;针对影响薄膜实用性能的因素,发展了针对性的解决方法,采用紫外辐照方法恢复了环境污染引起的透过率的下降,发展了基于晶振监控法的膜厚精确控制方法。

上述研究进展为后续研究指明了方向:(1)薄膜的透过率仍存在一定的提升空间,将通过继续优化薄膜沉积工艺来实现;(2)继续对膜厚修正挡板进行优化,进一步提高薄膜的膜厚均匀性,并针对实际的元件面形考察膜厚均匀性分布,开发针对性的调整方法;(3)继续开展薄膜应力实验,以获得不同工艺条件下的薄膜应力、薄膜热应力、薄膜应力在基片上的空间分布等实测数据,并将其带入有限元计算模型,深入明确薄膜应力-元件面形之间的关系,找到确保元件面形的针对性解决

方法;(4)全面开展包括紫外辐照、超声清洗、激光辐照、真空退火、等离子清洗等基片与薄膜处理方法的研究,使薄膜在实际使用环境下具有更高的

寿命;(5)在现有的晶振膜厚控制技术路线下,进一步提高膜厚控制精度,实现薄膜峰值波长的高精度匹配,确保光学系统的透过率。

参考文献:

- [1] BURNING J H. Optical Lithography: 40 years and holding [J]. *SPIE*, 2007, 6520: 652004-1-13.
- [2] THOMAS S, TOBIAS B, HOACHIM H, *et al.*. DUV-microscopy objectives: technology driver that forces the production to switch from the micrometer scale to the nanometer scale [J]. *SPIE*, 2005, 5965: 59651H.
- [3] MCCLAY J, DEMARCO M, FAHEYWELZEL U, *et al.*. SVG 157-nm lithography approach [J]. *SPIE*, 2000, 4000: 1582-1589.
- [4] TOSHIYA Y, KEIJI N, KEIICHI S, *et al.*. Fluoride coatings for DUVVUV optics fabricated by Ion Beam Sputtering method [C]. *Optical Interference Coatings*, 2004.
- [5] GUNSTER S, GORTZ B, RISTAU D, *et al.*. IBS deposition of dense fluoride coatings for the vacuum ultraviolet free electron laser [J]. *SPIE*, 2005: 59630L.
- [6] YING W, YUEGUANG Z, WEILAN S, *et al.*. Optical properties and residual stress of YbF₃ thin films deposited at different temperatures [J]. *Appl. Opt.*, 2008, 47(13): 319-323.
- [7] MONTCALM C. Reduction of residual stress in extreme ultraviolet Mo/Si multilayer mirrors with postdeposition thermal treatments [J]. *Opt. Eng.*, 2001, 40(3): 469-477.
- [8] WELZEL U, LIGOT J, LAMPARTER P, *et al.*. Stress analysis of polycrystalline thin films and surface regions by X-ray diffraction [J]. *J. Appl. Crystallography*, 2005, 38(1): 1-29.
- [9] 张立超. 纳米级薄膜膜厚的精确测量 [J]. *光机电信息*, 2011, 27(10): 45-49.
- ZHANG L CH. Accurate determination of thicknesses for nanometer thin films [J]. *OME Information*, 2010, 27(10): 45-49. (in Chinese)
- [10] 张立超. 晶振膜厚监控技术中 Tooling Factor 的精确标定 [J]. *光机电信息*, 2010, 27(11): 56-60.
- ZHANG L CH. Accurate calibration of tooling factors for quartz crystal coating thickness monitoring technique [J]. *OME Information*, 2011, 27(11): 56-60. (in Chinese)
- [11] 张立超. 溅射法制备多层膜沉积速率的标定 [J]. *光学精密工程*, 2010, 18(20): 2530-2536.
- ZHANG L CH. Calibration of deposition rates of multilayer coatings by sputtering depositions [J]. *Opt. Precision Eng.*, 1997, 5(1): 133-141. (in Chinese)

作者简介:



张立超(1979—),男,吉林省吉林市人,博士,副研究员,2000年、2003年于吉林大学分别获得学士、硕士学位,2007年于中科院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位。主要从事短波光光学薄膜技术的研究。E-mail: lichao@yahoo.com.cn



高劲松(1968—),男,吉林白城人,研究员,博士生导师,1989年于浙江大学获得学士学位,2005年于中科院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事光学薄膜与电磁功能薄膜等方面的研究。E-mail: gaojs@ciomp.ac.cn