文章编号　2095-1531(2015)02-0169-13

深紫外光刻光学薄膜

张立超*,才玺坤,时　光
(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)

摘要:深紫外波段是目前常规光学技术的短波极限,随着波长的缩短,深紫外光学薄膜开发面临一系列特殊的问题;而对于深紫外光刻系统这样的典型超精密光学系统来说,对薄膜光学元件提出的要求则更加苛刻。本文主要介绍了适用于深紫外光刻系统的薄膜材料及膜系设计;对薄膜沉积工艺、元件面形保障、大口径曲面均匀性等超精密光学元件的指标保障关键问题进行了讨论;对环境污染与激光辐照特性等光刻系统中薄膜元件环境适应性的重要因素进行了深入分析。以上分析为突破高性能深紫外光刻光学薄膜开发瓶颈,更好地满足深紫外光刻等极高精度光学系统的应用需求指明了方向。

关　键　词:深紫外光刻;超精密光学;膜系设计;光学性能保障;环境适应性
中图分类号:O484　　**文献标识码**:A　　doi:10.3788/CO.20150802.0169

Optical coatings for DUV Lithography

ZHANG Li-chao*, CAI Xi-kun, SHI Guang
(*State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Applied Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun* 130033, *China*)
* *Corresponding author, E-mail: zhanglc@sklao.ac.cn*

Abstract: Deep-ultraviolet(DUV) is the shortest wavelength of conventional optical techniques. With the wavelength shrinks, DUV optical coatings are confronted with a series of technical problems. As a kind of typical ultra precision optical system, DUV lithography system proposes stringent requirements on DUV coating optics. In this paper, coating materials and the coating design procedures of DUV coatings are summarized. Then, key problems on the guarantee of optical properties are discussed such as coating deposition techniques, surface figure preservation of coated optics, coating thickness distribution correction of large curved surfaces. Finally, detailed analysis for the environmental adaptability of DUV coatings are made to critical factors such as the environmental contaminations and the laser irritation characters. The above analysis points out directions to breakthrough bottlenecks on the development of DUV lithograph coatings and meet the requirements of ultra-precision DUV optical systems.

Key words: DUV lithography; ultra precision optics; coating system design; optical property guarantee; environmental adaptability

收稿日期:2014-11-21;**修订日期**:2015-02-13
基金项目:国家科技重大专项资助项目(No. 2009ZX2005)

1 引 言

现代微电子技术的发展根源于光刻技术的不断演进,光刻曝光光学系统以摩尔定律的速度不断刷新分辨率记录。为确保这一趋势不断延续,最直接的手段就是缩短光学系统的应用波长。在这一思路的指引下,人们不断追求更短波长的大功率激光光源,从 248 nm KrF 激光到193 nm ArF 激光,甚至一度试图采用波长更短的 157 nm F_2激光[1]。

当光刻应用波长缩短至深紫外波段时,对光学系统的设计、制造以及集成提出的技术要求难度急剧增加,从而催生了超精密光学制造技术并使其不断走向成熟。深紫外光刻薄膜技术就是其中重要的组成部分,其难点主要来自于两个方面:一方面,为适应不断缩小的特征尺寸,光学系统对波像差提出了越来越严苛的要求,包括镀膜在内的光学元件制造过程已正式进入亚纳米量级时代,不断突破制造技术的极限水平;同时,对于光刻投影物镜这种极小像差光学系统,膜系对系统成像质量的影响不可忽略,必须在光学设计阶段就将膜系整合到系统进行整体像质评估。另一方面,在深紫外波段,已没有任何透明的光学材料或薄膜材料,由此引发的薄膜制备工艺以及实际使用环境下的寿命等问题必须得到妥善解决。

具体来说,深紫外光刻薄膜关键技术主要包含以下三方面的问题:适用于光刻系统的镀膜材料,以及投影物镜的膜系设计;实现超精密光学元件指标保障所需的镀膜工艺及面形控制方法;针对光刻机在实际使用环境下的性能评估。

2 深紫外光刻薄膜材料与膜系设计

2.1 光学薄膜材料及其工艺特性

深紫外波段的最显著特点在于材料已开始出现吸收。目前主流光刻设备采用 193.4 nm 曝光波长,对应 6.4 eV 的光子能量,已大于绝大多数材料的禁带宽度。即使是熔石英、氟化钙这样能级带隙非常宽的光学材料,也不可避免地在该波长具有吸收。这种情况对光学薄膜这种人造材料来说更加明显。可能采用的镀膜材料,只有少数几种能级带隙非常宽的氧化物如 SiO_2或氟化物如 MgF_2、LaF_3、AlF_3、GdF_3等[2],而且这些材料对该波长的吸收也不可忽略,必须通过优化沉积工艺降低薄膜吸收,从而尽量降低其对系统性能指标的影响。

作为极其复杂的极小像差系统,深紫外光刻投影物镜通常包含 20 ~ 30 个镜片。如果每个面的透过率降低仅仅 0.1%,那么相应地就会引起系统透过率下降 4% ~6%,进而影响光刻机在单位时间内的曝光硅片产量。因此降低薄膜吸收、散射等损耗,实现尽量高的透过率,是深紫外光刻光学薄膜的重要指标。在这种情况下,实现结构尽量理想、缺陷尽量少的薄膜,以最大程度降低膜层的吸收损耗、散射损耗,是镀膜材料选择及工艺开发的根本出发点。

针对这些氟化物的沉积过程、薄膜物相及光学性能, Lingg 和 Macleod 最早开展了系统研究[3]。通过对热蒸发方法制备的各种镧系元素三价氟化物(LnF_3)的考察,发现这些薄膜仍遵守 Ostwald 规则,即:在薄膜生长结晶过程中,会出现多相共存的现象,镀膜时基底温度越高,就越能促使不稳定或亚稳态晶相转变为更稳定的高温晶相[4]。因此,采用常规热蒸发方法沉积高性能深紫外光学薄膜,需要通过提高基底温度实现。例如 MgF_2必须在基底高温的情况下镀制,否则将会形成牢固度差、结构疏松、环境适应性较差的“软膜”。这一工艺原则不仅对于 LaF_3、GdF_3等结晶材料适用,对 AlF_3等薄膜晶相通常为非晶态的材料也同样适用—AlF_3镀膜也必须在高温下进行以确保其致密性,否则薄膜内部的空隙会吸水使光学性能产生漂移[5],如图 1 所示。

作为波像差控制要求接近 1 nm 量级的极高精度光学系统,深紫外光刻系统对薄膜提出了极为苛刻的要求,薄膜必须具有极为接近体材料的致密性,以对吸收、散射损耗以及各向异性等影响系统成像质量的因素实现严格控制。实现深紫外光刻所要求的近乎理想的薄膜,主要困难来自于如下几方面:

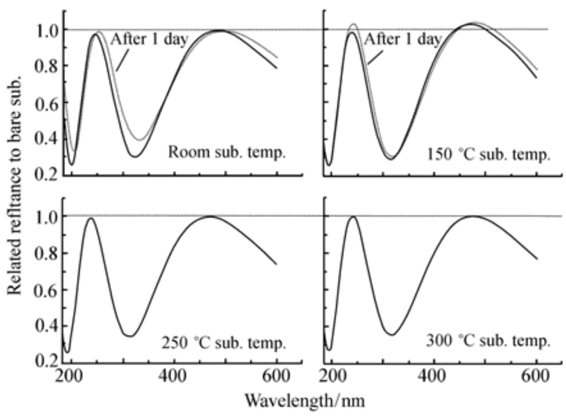


图 1　不同温度下制备 AlF_3 薄膜的光学性能老化曲线

Fig. 1　Aging effect of AlF_3 coatings prepared at different substrate temperatures

(1)从材料自身特点来看,这些材料,尤其是高折射率的 LaF_3 和 GdF_3 等,在生长过程中会随着厚度的增加产生膜层越来越疏松的现象,形成折射率在垂直方向上的梯度分布[6]。这种结构不仅会影响膜系光学性能,使其偏离设计指标,更加重要的是,疏松结构不可避免地导致薄膜内缺陷的增加,这意味着膜层具有更大的吸收,同时由于空气中残余的水汽更容易进入孔隙,从而导致镀膜元件在激光辐照环境下光学性能加速老化。

(2)在镀膜过程中,为确保均匀性,待镀镜片需以镀膜机中轴线为公转中心采取行星运动方式。因此如果从镜片上某一点观察,沉积粒子的入射角时刻在改变。尤其对于某些大口径、曲率半径比较小的镜片,最大入射角甚至可能达到80°。

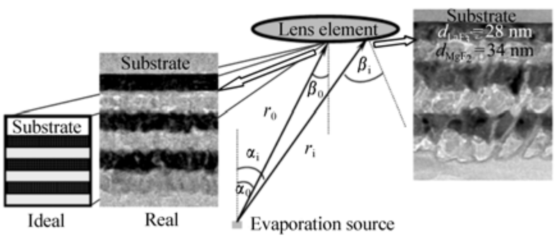


图 2　由倾斜沉积导致的薄膜结构差异

Fig. 2　Micro structure difference on coatings caused by oblique angle deposition

这种大角度入射将会引起薄膜的倾斜生长,从而一方面导致膜层疏松而增加吸收,另一方面还可能使薄膜出现各向异性[7],从而导致入射光偏振态的改变。这对于采用偏振光入射的高 NA 系统来说极为不利。

(3)薄膜在生长过程中,不可能获得完全理想的单晶或非晶状态,实际制备的薄膜将会存在晶界、微孔洞、杂质等缺陷。在深紫外波段,这些缺陷将成为导致吸收与散射损耗的主要因素,必须尽量予以去除。

2.2　高 *NA* 投影物镜的膜系设计及评价

面对不断提高的分辨率要求,光刻投影物镜采用不断增加数值孔径(*NA*)的方式予以实现。目前应用于22 nm 及以下节点投影物镜的 *NA* 值已达1.35。为实现这一分辨率要求,系统还需同时采用偏振光照明[8]。从光学设计的观点来看,在高 *NA* 系统中,由于光线在镜片上入射角范围的增加,必然使高斯光学中的旁轴近似原则无法严格成立,从而不可避免地引入像差。当 *NA* 值超过0.93 时,光线最大入射角可达60°~70°,在这种情况下,传统的标量波像差不足以精确描述系统成像质量,还必须考虑偏振像差的贡献。

当入射角范围较大时,薄膜对系统成像质量的影响需要从两方面考虑,即采用琼斯光瞳进行分析的矢量波像差分析,以及利用穆勒矩阵作为工具的偏振态变化评价。

在基于琼斯光瞳的偏振像差分析方法中,入射光被表示成二维琼斯矢量,其中的两个元素均为复数,分别用于描述两个偏振分量的振幅与位相信息。光线在每两个镜片间传播及穿透每个包含薄膜的界面时,对入射光的影响都可用特定的 2×2 琼斯矩阵表示。对这些琼斯矢量进行连乘,可得到整个系统的琼斯矢量,其物理意义为系统对偏振入射光波前的改变。琼斯矢量可分解为光瞳切趾、标量波像差、二次衰减、旋转以及延迟等分量[9]。琼斯光瞳分析法的优势在于琼斯矩阵各分解量具有清晰的物理含义,可完备地表达偏振光在系统中的改变。可采用这一工具进行偏振光追迹,对含真实膜系的投影物镜进行全面的偏振像差评估。在这一过程中,膜系设计的目标是

优化膜系所对应的琼斯矩阵,如图3所示。

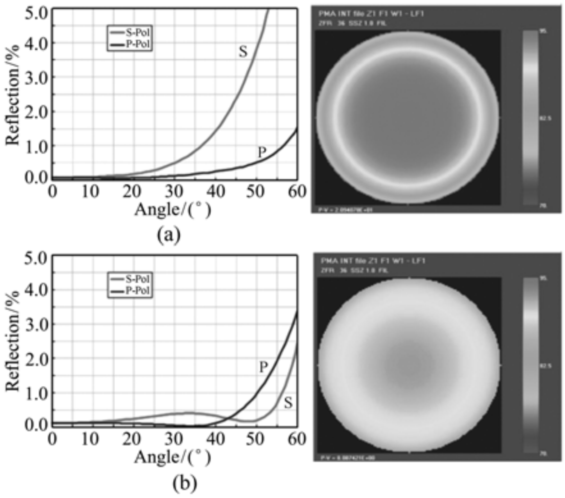


图3　利用偏振光追迹分析减反膜引起的切趾

Fig. 3　Apodization analysis of AR coatings by using polarization ray tracing

通过优化膜系,抑制了 s 光与 p 光的偏振分离,实现了从图 3(a)到图 3(b)的切趾改善[10]。从薄膜角度出发,对琼斯矢量其它分解量的分析可参见其他文献[11]。

琼斯分析法也并非完全没有不足之处。琼斯矢量与琼斯矩阵中的元素均为矢量,这种纯矢量方法只能应用于完全偏振光的分析,而无法对部分偏振光进行处理。在高 *NA* 投影物镜中存在多种照明方式,既包括非偏振光照明,也包括偏振光照明,即使偏振光照明也有不同的偏振方向甚至自定义方式。在这些不同的照明模式下,照明系统的功能是按照需要产生偏振/非偏振光,而对投影物镜的要求则是确保入射光的偏振状态不变,即确保偏振度与偏振纯度等指标。如果上述指标未实现,即使物镜的波像差满足要求,也仍然会由于硅片平面所需特定偏振态的光强不够而导致光刻线宽达不到预期值。琼斯矩阵不适用于分析镀膜元件对入射光线偏振度的改变,此类分析只能利用穆勒矩阵实现。

与琼斯矩阵不同,穆勒矩阵是完全由实数构成的 4×4 矩阵,用于描述两个斯托克斯矢量的关系,两个斯托克斯矢量都是含 4 个元素的一阶向量,分别用于表示入射光与出射光的强度和偏振态[12]。穆勒矩阵中的 4 个元素是可实际测量的光强量,可用这些分量直接表示入射光或出射光的偏振度与偏振方向。穆勒矩阵的另一个优点是可以对单个元件进行测量。例如前文提到的由于沉积粒子大角度入射引起的各向异性,就可利用穆勒矩阵测试仪实现直接评估其对入射光偏振态的改变效果[13]。

综上所述,基于琼斯矩阵与穆勒矩阵的两种方法各有其特点与使用范畴,是实现偏振光照明条件下投影物镜成像质量全面评价的两种互补的手段。

3　超精密光学元件的指标保障方法

3.1　深紫外光学薄膜沉积方法与工艺

3.1.1　热蒸发沉积方法与工艺

热蒸发是最常用的光学薄膜沉积方法。在深紫外波段,基于大量的镀膜材料与沉积工艺研究,已形成了一个共识:采用电阻加热的热蒸发方法,通常可获得吸收损耗更小的优质深紫外薄膜[14]。从物理实质看,热蒸发是一个两步的材料生长过程:第一步采用热电阻或电子束为镀膜材料提供能量,实现材料的蒸发或升华,沉积粒子获得较低的热动能(通常 ~0.1 eV 量级);在第二步过程中,沉积粒子被基底表面接收,实现薄膜的生长。由于粒子在沉积前的初始动能极小,所以基底温度是一个极其关键的参数,因为在 Ostwald 规则下,薄膜形成稳定晶相所需要的时间随基底温度上升而下降,因为基底能够提供的温度越高,基底表面上的沉积粒子就越能在短时间之内规整到合适的位置,如果规整时间小于猝冷时间将形成更理想的晶体,反之结晶质量将变差,从而导致各种缺陷的增加而使薄膜具有更大的损耗[4]。

因此,尽量提高镀膜时的基底温度是热蒸发镀膜工艺的出发点。然而受现实的情况制约,衬底温度不可能提升到晶体生长所期望的理想温度:其一,深紫外光刻具有极高的面形保障要求,单个元件镀膜后面形需控制在 1 nm 以下,如果镀膜时对镜片施加过高的温度,将使其面形精度得到破坏;其二,为使镀膜时腔室内残余气体含量尽量减小以获得更低的吸收损耗,镀膜机的本底真

空通常维持在 10^{-6} mbar 量级甚至更高的高真空状态,考虑到高真空设备的密封、高温环境下设备运行的可靠性等具体问题,镀膜设备所能提供的基底温度也不可能过高。所以实际的沉积工艺必须在降低薄膜吸收与保障元件面形等约束条件下综合考虑折中方案,应首先选择合适的沉积温度,然后在此基础上对其它沉积工艺参数进行优化,使薄膜元件获得最佳的综合性能指标。

如前文所述,深紫外薄膜制备过程中面临一些具体技术困难,人们一直在寻求相应的解决方案。

Cangemi 等人面向材料在垂直方向上的折射率梯度问题,效仿氧化物在可见-近紫外波段采用的策略,即利用不同材料结合形成混合膜层[15]以获得更佳的光学、机械与物理性能,按照一定比例将高折射率材料(如 LaF_3 或 GdF_3)与低折射率材料(如 MgF_2 或 AlF_3)共蒸发形成混合氟化物材料[16],消除了薄膜在垂直方向上的折射率不均匀性。

Bauer 等人[17]为解决沉积粒子大角度入射导致的薄膜倾斜生长问题,对镀膜机内部的几何布局进行了调整,通过在蒸发源和元件之间增加一个预先设计好的角度限制挡板,对以大角度沉积到基底上的沉积粒子进行遮挡,从而限制了实际沉积到基底上的粒子入射角,有效抑制了由倾斜生长导致的薄膜结构疏松与各向异性。

Taki 等人针对在相对低温(200 ℃)条件下制备的疏松多孔、含杂质较多的薄膜,发展了充氟后处理方法[18]。如图 4 所示,采用纯 F_2 气体在高温下(300 ℃)对薄膜进行两步过程的结构修饰,即首先对失氟缺陷区域进行氟化处理,然后采用高温使薄膜致密化,获得了光学性能与环境适应性均非常理想的薄膜,采用该方法处理的薄膜甚至在吸收更大的 157 nm 处也能够实现超过 99% 的双面透过率。

3.1.2　离子辅助沉积与溅射方法

由于常规热蒸发方法陷入了一个两难的境地,一方面沉积粒子动能较低,另一方面基底温度不能加得太高,这种情况迫使人们对镀膜方法进行改进。典型的思路是将基底温度维持在相对低的温度,而给沉积粒子施加额外的动能。这样虽然由于基底温度较低而导致沉积粒子的猝冷时间较短,但由于沉积粒子的能量得到了有效增加,从而使规整时间短于猝冷时间,这样可使沉积粒子在表面迁移结束前获得理想的膜层结构。

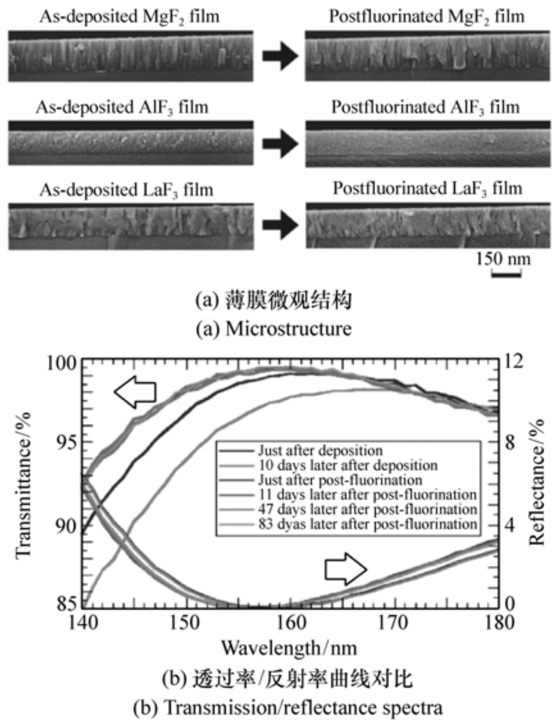


图 4　氟化物薄膜充氟后处理前后(a)薄膜微观结构与(b)透过率/反射率曲线对比

Fig. 4　Changes of (a) microstructure and (b) transmission/reflectance spectra of fluoride coatings before and after postfluorination

实现这一思路的途径有两种:采用离子辅助或溅射方法(又可分离子束溅射与磁控溅射)。两者的最大区别在于:离子辅助热蒸发针对的是热蒸发过程的第二个物理阶段,即在沉积粒子到达表面后,通过离子束对其施加额外能量;而溅射过程则是在与热蒸发的第一个物理阶段,即材料由靶材转化成沉积粒子的阶段中,就对其施加较大的能量(通常在数个 eV,比热蒸发高一个数量级以上),使其在到达基底表面上时就具有较高动能。

离子辅助热蒸发和溅射方法可克服普通热蒸发沉积的缺点,在低温沉积的条件下获得致密、低粗糙度与低散射损耗的薄膜。然而,这些方法面

临一个共同的问题，即较高能量的离子出现，会使沉积粒子或靶材产生择优溅射，造成氟化物失氟而得不到化学计量比理想的薄膜，最终使膜层具有较大的吸收。为解决这一问题，反应离子辅助热蒸发或反应溅射，即在纯氟或氟化物气体中进行辅助蒸镀[19]或辅助溅射[20-22]的方案被提出。经过不断努力，这些方法制备出的膜层，在193 nm处最佳消光系数可达 ~1×10^{-4}，双面透过率最好结果在99.5% ~99.7%之间，已非常接近采用热蒸发方法所获得的最好结果，具有极高的实用潜力。

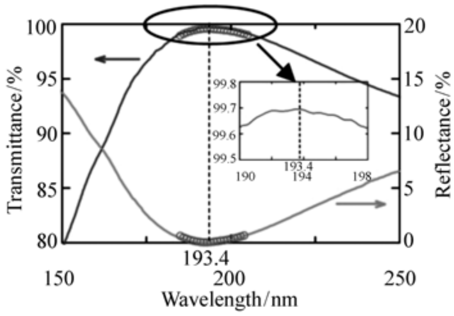


图5　离子束溅射制备减反膜透过率/反射率曲线

Fig. 5　Transmission/reflectance curves of an AR coating prepared by ion beam sputter method

3.1.3　溶胶-凝胶法

从传统上来说，溶胶-凝胶法并不是纯粹的光学薄膜，但是在深紫外波段，这种方法却有其独特的优势：一方面，与其它方法相比，采用这种方法制备的薄膜缺陷非常少，因此具有较高的激光损伤阈值；另一方面，由于深紫外波段的光学材料极为有限，可选用的高、低折射率材料的折射率差异较小，实现高性能的光学薄膜并不容易，而溶胶-凝胶法的优势在于其膜层折射率可在一定范围内根据需要改变，因此可以获得折射率更低的膜层，给膜系的设计与制备带来了更大的宽容度，所设计出的膜系具有更好的光学性能，比如减反特性对波长或角度不敏感等。Nikon公司将这种方法用于深紫外薄膜的制备，成功地在160 ~190 nm波段获得了超过99.5%的透过率[23]，显示出了非常好的应用前景。

当然，溶胶-凝胶法自身也存在潜在的问题，比如其膜层填充密度不高、膜层粗糙度较大，能否

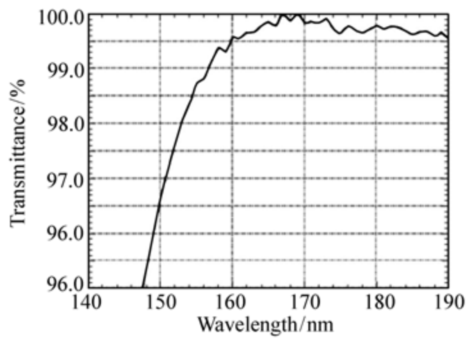


图6　溶胶-凝胶法制备减反膜透过率曲线

Fig. 6　Transmission curve of an AR coating prepared by solgel method

有效防止空气中残余水汽进入膜层[24]，并满足以193 nm光刻为代表的超精密光学系统对杂散光的要求等问题尚需深入研究。只有对这些问题进行系统考察，在经过对各方面性能的全面验证后，溶胶-凝胶法才可能投入实际的工程应用。

3.2　镀膜元件的关键性能指标保障

光刻投影物镜是在目前光学制造技术水平下能够实现的最复杂、精度最高的光学系统。目前主流193 nm投影物镜的波像差已达接近1 nm的水平，由此向设计、制造、集成各阶段提出的技术指标，都逼近目前极限水平。对于光学薄膜这一重要的制造环节来说也不例外。镀膜元件的各种关键性能保障主要体现在三方面：克服各种损耗，获得高透过率的减反膜；在沉积过程中控制可能改变面形的因素，实现亚纳米量级的元件面形保障；针对系统中面形各异的元件，发展膜厚修正方法，实现大口径曲面膜厚均匀性控制。

3.2.1　低损耗减反膜的实现

对于光刻机中的元件来说，光学薄膜的吸收损耗控制是最根本的要求。其意义不仅仅在于前文所述的系统透过率方面。更重要的是，薄膜的吸收是系统热像差的重要来源。即使每个透射面只有0.1% ~0.2%的吸收，对于包含20 ~30个镜片的投影物镜来说，所有薄膜的吸收总量仍可达5% ~10%，甚至有可能和物镜内所有透镜材料的吸收总量相当。在这种情况下，薄膜的吸收已成为系统热像差的一个重要来源，需要重点对其进行控制。

薄膜吸收损耗主要有两个来源。其中一个来

源是温度等工艺因素导致的不理想薄膜结构,如各种缺陷,已在镀膜材料与镀膜工艺部分进行了详细的讨论。而另外一种则是由镀膜材料或真空环境残余气体中的杂质所导致的污染。这种污染需通过两方面的努力减小:一方面,对材料进行严格筛选,选用尽量高纯度的镀膜材料(比如至少高于99.99%);另一方面,对设备性能进行严格约束,使其适用于"无污染"的深紫外光学薄膜。

为确保薄膜的光学性能,镀膜设备首先需配备大口径、高抽速的无油高真空泵,以确保镀膜过程中本底真空度维持在 10^{-6} mbar 量级甚至更低;设备腔室需采用特殊处理方法如电解抛光,以使镀膜时产生的粉尘等污染无法大量聚集到衬板壁上,以确保镀膜环境的洁净;必要的时候,需对镀膜过程采用残余气体监控(RGA),以确保各种残余气体的含量在控制指标以下等[25]。只有同时满足这些条件,低损耗的深紫外光学薄膜才能够实现。目前,在193 nm 处采用热蒸发方法所获得的最佳结果为99.8%[26],相当于单个透射面的吸收损耗低于0.1%。

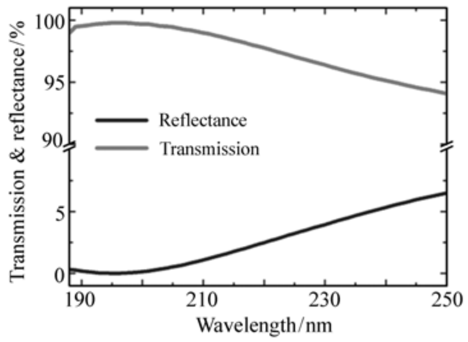


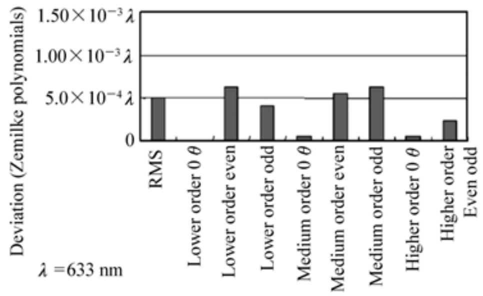
图7　热蒸发制备减反膜透过率/反射率曲线

Fig.7　Transmission/reflectance curves of an AR coating prepared by thermal evaporation method

3.2.2　极高精度元件镀膜过程中的面形保障

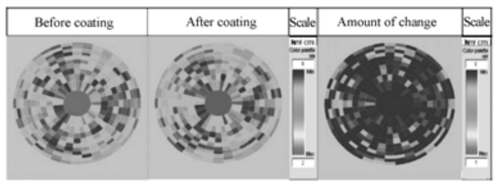
深紫外光刻对光学制造技术提出了严峻的挑战,系统中的元件在镀膜后应确保面形精度达到亚纳米量级的水平。对目前主要的镀膜方法,即常规热蒸发来说,确保元件面形的最重要环节在于镀膜前后的升温降温即退火过程。

退火过程对镜片的主要影响在于改变其体内的应力分布,并体现在表面面形与内部应力双折射两方面的变化上。在退火过程中,为实现良好的应力及面形控制,应对加热方法和退火工艺曲线进行细致的优化。在加热方法上,应优先考虑可使整个镜片体内均匀加热的方式,传统的电阻丝背加热方式由于只能对表面加热所以并不理想,相比较而言,红外辐射加热是更加优选的方式。退火过程要尽量缓慢,以使镜片内部可进行充份的热量交换,最大程度地降低材料体内的温度梯度。通常在维持腔室内温度分布在2 ℃以内、升温降温速率不高于0.5 ℃/min 的情况下,进行最高温度为300 ℃的退火时(包括在300 ℃下保温数个小时),元件波前误差中的低阶和高阶泽尼克分量在退火前后的变化量均可控制在0.6 mλ(波长632.8 nm)以内[18]。在退火工艺过程得到良好控制的情况下,退火前后镜片内部应力双折射变化量可控制在1 nm/cm 以内[27]。



(a) 波前

(a) Wavefront



(b) 应力双折射变化

(b) Birefringence of a lens due to the coating process

图8　镀膜前后元件波前与应力双折射变化

Fig.8　Changes of (a) wavefront and (b) birefringence of a lens due to the coating process

薄膜应力是另外一个可能影响元件面形的重要因素。对于光学薄膜应用,通常对应力的考虑是其数值是否大到使薄膜破裂或脱膜的程度。但对于元件面形精度要求达到亚纳米量级的超精密光学应用来说,这还远远不够。有限元仿真结果显示:薄膜对元件面形的影响基本符合Stoney方程所预测的弯曲,由此产生的power微小变化并

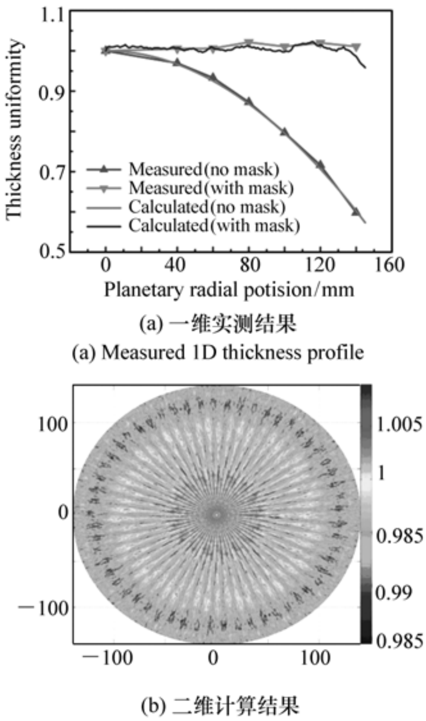
不影响成像质量；但如考虑深紫外光刻、甚至极紫外光刻等极高精度的要求，由于元件不能严格遵守尺寸无限大的假设，所以会在边缘产生一定的翘曲即“边缘效应”[28]。边缘效应随薄膜应力数值、分布，以及镜片的口径、面形、厚度等而异，通常会引起零点几个纳米的面形误差，对系统成像质量的影响不可忽略。解决这一问题有如下途径：通过优化镀膜工艺尽量降低薄膜应力，充分考虑各工艺因素对本征应力、热应力等分量的影响，采取折中工艺方案使组合总应力尽量降低；预先了解元件应力的数值及分布，在此基础上进行仿真，获得包含薄膜应力影响的实际面形，将其代入光学设计，评估对系统成像质量的影响；在镜片的结构设计上予以配合，比如在通光口径范围外充分预留空间，以使边缘效应导致的非球面变化中尽量多的部分落在通光口径之外。

3.2.3 大口径曲面膜厚均匀性控制

一直以来，膜厚均匀性控制是光学镀膜的关键问题之一。对光刻投影物镜来说，这一问题显得尤其突出：系统中通常有20～30个面形各异的元件，即需要在有限的时间之内完成40～60个面的镀膜，而且其中不乏大口径（最大可达300～350 mm）或小F数的强烈弯曲元件。在这种情况下，传统膜厚均匀性挡板设计方法，即针对某一个特定面形，通过一次又一次的实验结果反馈，不断进行手工修补的方法[11]已不能满足要求，客观上要求高效、可靠的膜厚均匀性控制方法。

膜厚均匀性修正本质上是一个数学问题，其关键难点在于如何建模，以计算用于遮挡膜厚修正挡板的形状，从而遮挡掉部分薄膜沉积束流，使在行星盘运动方式下的曲面元件在径向上取得一致的分布。这一问题的关键点在于：如果将修正挡板按照元件运动的迹线分割成若干块，同时也将元件按照径向距离分成若干块，那么每个挡板块对每个元件块形成的是一个多对多的遮挡关系，而不是一对一的关系[29]。如果从挡板块与元件块仅形成一对一的遮挡关系这一近似假设出发，则获得的挡板只能是一个近似的初始解，为使实际获得的径向厚度满足要求，仍需对这个初始解进行二次修正处理，比如通过随机尝试[17]或多次迭代逼近[30]的方法，才能最终获得足够理想的结果。

为解决这一问题，“遮挡矩阵”这一概念最近被提出。该工具用以描述挡板与基片之间多对多的遮挡关系，矩阵中的每个元素对应特定挡板块对特定元件块的遮挡效果。通过这一工具，膜厚均匀性修正档板的设计转化成了一个简单计算矩阵与向量乘积的过程，避免了已有方法中所必需的多次迭代的繁琐计算，更排除了可能因为初始挡板的形状不合适而无法获得合理结果的情形，使曲面膜厚均匀性修正问题得到了最终解决[29,31]。目前大口径曲面元件的均匀性已可实现3%（PV）的控制水平[26]如图9所示）。



(a) 一维实测结果
(a) Measured 1D thickness profile

(b) 二维计算结果
(b) Calculated 2D thickness profile

图9 典型12吋凸面元件膜厚均匀性校正结果
Fig. 9 Typical results of thickness correction on a 12-inch convex surface

4 深紫外光学薄膜元件的环境适应性

在深紫外波段，吸收是包括薄膜在内的材料所面临的最大问题。光学元件在该波段的环境适应性主要来自于吸收所带来的问题，可分为两方面：环境污染导致的吸收与激光辐照条件下的吸

收。

4.1　环境污染对深紫外光学薄膜的影响

环境污染是薄膜制备完成后，在实际使用环境中产生的光学性能退化。这种退化可能是和薄膜自身结构相关的，比如在不适宜的工艺条件下产生的疏松多孔结构吸水，也有可能是和薄膜结构无关的，比如空气中的有机物沉积到表面上导致的透过率下降。

严格来说，环境污染需要在一定的应用中才能够存在确切的定义，例如对由于光化学反应导致的元件光学性能退化问题来说，在不同的波长下被定义为“污染物”的分子成分均不同：波长为 365 nm 的光子只和几种含碘化合物反应，而 248 nm光子和一些碳氢化合物以及卤素化合物反应，193 nm 光子和大量种类的有机化合物反应，193 nm以下光子和几乎所有种类的碳氢化合物都能产生反应。

在 193 nm 波段，环境污染主要为空气中残存、或光刻工艺过程中产生的有机化合物，称为可沉积污染（或可挥发污染）。这些污染物的熔点较高（或蒸汽压较低），它们可以吸附到元件表面，导致镜头元件起雾（lens hazing），可影响系统透过率。另外，一部分有机物中含硅元素，会和残存的氧元素结合，形成 SiO_2，形成不可清除的沉积污染物（permanent haze）。这些污染物最终可能导致如下后果：透过率损失、均匀性损失、lens heating、鬼像、flair 以及散射，在严重的情况下会使芯片报废[32]。

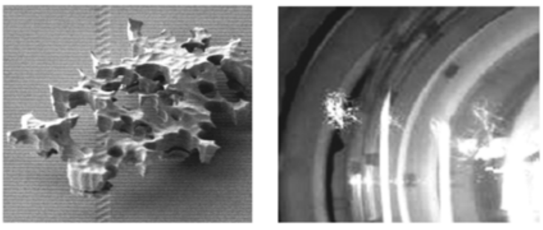


图 10　光刻物镜元件上的污染

Fig. 10　Contamination on a lithography lens

在这些环境污染的消除问题上，存在两种解决途径。第一种是半导体工厂通常采用的做法，即将光刻工艺厂房按照污染等级要求分成不同的区，其中曝光镜头位于等级最高的区域，对镜头进行符合要求的密封处理，防止低等级区域内的气体污染进入镜头；采用化学过滤法对各种需要控制的污染气体进行过滤，使其含量在安全线之下，并制定气体污染的例行监控策略，包括在必要时及时更换已不符合要求的化学滤网。

另一种途径则是借助外界能量实现对镀膜元件表面环境污染物的清洁。对于空气中的有机污染物，即使沉积到元件表面，与表面的结合也必然是松散的弱键合、甚至是物理吸附形式。这些污染物很容易被外界能量所驱逐，如紫外辐照[33]、激光辐照[34] 等方法，都被证明可以清洁元件表面，使透过率获得一定程度上的恢复。甚至在光刻机的运行过程中，也会发现在经过一段使用时间后，由于元件表面被不断地激光辐照而引起的系统透过率上升的“自清洁”现象[35]。

4.2　深紫外光学薄膜的激光辐照特性

4.2.1　深紫外微弱吸收的精确测试方法

在深紫外光刻系统中，镀膜元件需要在高重复频率下（最高可达 4 kHz 甚至更高），在长达 7 年的使用时间内，几乎不间断地连续正常工作。为满足这种苛刻的应用环境要求，必须对薄膜及光学材料的激光辐照特性进行考察，这是了解镀膜元件在长期激光辐照条件下使用寿命的基本前提。

从测量技术的角度看，深紫外光刻光学元件的吸收测试是一个典型的微弱吸收测量问题。由于系统中的元件比较多，即使每个镜片的表面只有 0.1% 的吸收，那么包含 20 ~ 30 个元件的系统总吸收将达到 4% ~ 6%，如果进一步考虑镜片光学材料的吸收，则系统将具有更大的总吸收，从而使由“lens heating”引起的热像差具有较大的数值：在未经热补偿之前，系统波像差的某些泽尼克项甚至可达 $\lambda/50$ 甚至 $\lambda/20$（193.4 nm 工作波长）[36]。因此，对这些吸收数值仅为 ~0.1% 甚至更低的光学元件实现精确测量，是吸收测量需要解决的核心问题。

为实现这一目标，已有多种方法被提出[37]。这些方法多数基于光热原理，即当元件被激光辐照时，所吸收的热量转换成温度的升高，通过直接或间接两种途径利用温度的变化获得吸收数值。

激光量热法[38] 是第一种途径的典型代表。

这种方法利用灵敏度可达 μK 量级的测温电阻精确测量并记录激光辐照过程中元件表面的温度变化，然后对升温降温曲线拟合获得吸收的精确数值。这种方法存在两个显著优势：由于测试原理基于直接的光热转换，更符合吸收的物理实质，适用于热像差评估的需要；同时，由于该方法是对温度进行直接测量，所以可获得吸收的绝对数值。

第二种途径则是利用元件吸热后温度升高所产生的局部膨胀，通过测量探测光信号强度的变化、偏转角度的变化或波前的变化，结合特定的传热计算推出吸收数值。这三种方法分别为热透镜法[39]、光热偏转法[40]和哈特曼波前法[41]。这三种方法各有优点。其中热透镜法的原理及结构简单，原理上最小可分辨的表面热变形为0.002 nm；光热偏转法可通过对探测光位置的调整而实现对同一个元件表面吸收和体吸收的分离；哈特曼波前法由于是基于波前的位相探测，所以可实现极高的灵敏度，在 193 nm 处可达$\lambda/10000$。这些方法目前得到了越来越广泛的应用，但目前尚存在一个关键问题，即这些方法都是间接测量法，所获得的吸收都是相对数值，如果需要得到吸收的绝对数值，则需要采用其它方法如激光量热法对其进行标定。虽然最近激光偏转法和哈特曼波前法都已开始尝试发展自我标定技术，但其严格有效性尚待进一步证实。

4.2.2 深紫外光学薄膜的激光辐照特性

传统上，对镀膜元件的长期激光辐照寿命评估，通常采用 ArF 激光，在符合投影物镜光强密度的条件下(例如0.2～5 mJ/cm^2/pluse)，采用尽量接近完整寿命脉冲数的马拉松实验(例如10～60亿个脉冲)获得[42]。

与通常电介质所具有的击穿电场相比，这一能量密度要小几个数量级，由此而导致的镜片温升也只有几度。与在大功率密度下的激光损伤行为不同，光刻投影物镜激光辐照寿命评估则强调在相对较低的能量密度下，薄膜光学性能在长时间辐照过程中的老化问题。

在如此低的能量密度下，很难观察到在高能量密度下经常发生的脱膜、膜层致密化[43]、甚至激光损伤[44]等现象。取而代之的是在显微镜下观察不到的、由于材料微观结构改变而引起的吸收变化。这种变化通常采用前述各种激光量热法，对材料进行若干次连续吸收测量，通过考察吸收数值随激光辐照的累积剂量变化情况获得，已在体材料的激光辐照过程中被一再得到证实[45-47]。而对于薄膜材料这种内在微观缺陷更多的人造材料中是否存在此类吸收，尚无相关研究，需要进一步考察。

另外，与体材料相比，薄膜还存在特殊的激光辐照特性。Apel 等人经过对 Al_2O_3薄膜对 193 nm 吸收特性进行了详细的考察，发现了两个有趣的现象：一方面，考察了双光子吸收数值与激光重复频率之间的关系，发现了二者之间服从指数关系，从而揭示了导致非线性吸收的两个光子的来源：它们实际来自于两个不同脉冲，即双光子吸收实际上是一个异步激励过程[48]。另一方面，通过对吸收数值随薄膜厚度变化规律的研究，发现线性吸收随膜厚线性变化、非线性吸收随膜厚非线性变化的规律，从而将薄膜厚度、激发态缺陷密度与激发态持续时间等物理量之间建立起了定量关系[49]。上述研究充分表明了在深紫外波段激光辐照环境下，薄膜吸收行为的复杂性，同时也为更好地把握相关规律，以及更加准确地为相关物理过程建模提供了经验。毫无疑问，针对薄膜在 ArF 激光辐照环境下的吸收特性，尤其是长期稳定性，尚需更深入的研究。

5 结束语

深紫外波段是目前常规光学技术的短波极限，对光刻薄膜光学元件的要求主要来自两方面：在此波段仅有少数能级带隙较大的几种氟化物与氧化物可以利用，且实现低损耗的高性能光学薄膜对沉积设备与工艺等均有极高的要求；光刻系统向镀膜元件提出了极其苛刻的性能指标，在对面形保障等关键技术上的要求逼近目前技术的极限水平。

为此，针对深紫外光刻系统对薄膜元件的要求，对薄膜材料与膜系设计、超精密光学元件的指标保障方法、深紫外光学薄膜元件的环境适应性进行了系统分析。深紫外光学薄膜的材料选择与制备技术都呈现出了与可见光波段所不同的复杂

性,其开发过程需要克服重重困难,吸收损耗、激光辐照寿命等性能背后都蕴含着丰富的学术与技术问题;另一方面,为满足超精密光学系统的性能要求,也需要发展元件-薄膜一体化光学设计、亚纳米量级甚至深亚纳米量级面形元件制造等前沿技术予以实现。基于这些进展,才能够突破高性能深紫外光刻光学薄膜开发所面临的瓶颈,更好地满足深紫外光刻等极高精度光学系统的应用需求。

参考文献:

[1] BRUNING J. Optical lithography 40 years and holding[J]. *SPIE*,2007,6520:652004.

[2] 薛春荣,范正修,邵建达.真空紫外光学薄膜及薄膜材料[J].激光与光电子学进展,2008,45(1):57-64.
XUE CH R,FAN ZH X,SHAO J D. Vaccum ultraviolet optical coatings and film materials[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*,2008,45(1):57-64. (in Chinese)

[3] LINGG L,MACLEOD H. Exploring the crystalline microstructure of thin films using a series of lanthanide trifluorides as a probe[J]. *Conference of Optical Interference Coatings*,2001,TuE2:1-3.

[4] LINGG L. Lanthanide trifluoride thin films structure, composition, and optical structures[D]. Ann Arbur,USA:the University of Arizona,1990.

[5] CHENG-CHUNG L,MING-CHUNG L,MASAAKI K,*et al*.. Characterization of AlF_3 thin films at 193 nm by thermal evaporation[J]. *Appl. Opt.*,2005,44(34):7333-7338.

[6] CHINDAUDOM P,VEDAM K. Determination of the optical constants of an inhomogeneous transparent LaF_3 thin film on a transparent substrate by spectroscopic ellipsometry[J]. *Opt. Lett.*,1992,17(7):538-540.

[7] CHUN G,MINGDONG K,DAWEI L,*et al*.. Microstructure-related properties of magnesium fluoride films at 193 nm by oblique-angle deposition[J]. *Opt. Express*,2013,21(8):960-967.

[8] 姚汉民,胡松,刑廷文.光学投影曝光微纳加工技术[M].北京:北京工业大学出版社,2006.
YAO H,HU S,XING T. *Optical Projection Exposure Technology of Micro and Nano Fabrication*[M]. Bejing:Beijing University of Technology Press,2006. (in Chinese)

[9] GEH B,RUOFF J,ZIEMMERMANN J,*et al*.. The impact of projection lens polarization properties on lithographic process at hyper-NA[J]. *SPIE*,2007,6520:65200F.

[10] KELKAR P,TIRRI B,WILKLOW R,*et al*.. Deposition and characterization of challenging DUV coatings[J]. *SPIE*,2008,7067:706708.

[11] YANGHUI L,WEIDONG S,YUEGUANG Z,*et al*.. Fabrication and measurement of low polarization anti-reflection coating at 248 nm[J]. *Optik*,2013,124(13):1441-1444.

[12] 廖延彪.偏振光学[M].北京:科学出版社,2003.
LIAO Y B. *Polarization Optics*[M]. Bejing:Science Press,2003. (in Chinese)

[13] ARTEAGA O,FREUDENTHAL J,WANG B,*et al*.. Mueller matrix polarimetry with four photoelastic modulators:theory and calibration[J]. *Appl. Opt.*,2012,51(28):6805-6817.

[14] ZACZEK C,MULLENDER S,ENKISCH H,*et al*.. Coatings for next generation lithography[J]. *SPIE*,2008,7101:71010X.

[15] STENZEL O,WILBRANDT S,SCHURMANN,*et al*.. Tailored nanocomposite coatings for optics[J]. *Conference of Optical Interference Coatings*,2010,2010,MD2:1-3.

[16] CABFWNU J,SCHREIBER H,WANF J. Dense homogeneous fluoride films for DUV elements and method of preparing same:US Patent 8169705B2[R],2012.

[17] BAUER H,HELLER M,KAISER N. Optical coatings for UV photolithography systems[J]. *SPIE*,1996,2776:353-365.

[18] TAKI Y,WARANABE S,TANAKA A. Postfluorination of fluoride films for vacuum-ultraviolet lithography to improve their optical properties[J]. *Appl. Opt.*,2006,45(7):1380-1385.

[19] BISCHOFF M,SODE M,GABLER D,*et al*.. Metal fluoride coatings prepared by ion-assisted deposition[J]. *SPIE*,2008,7101:71010L.

[20] AIKO O. Ion beam sputtering of fluoride thin films for 193 nm applications[J]. *Appl. Opt.*,2014,53(4):A330-A333.

[21] YOSHIDA T,NISHIMOTO K,SEKINE K,*et al.*. Fluoride antireflection coatings for deep ultraviolet optics deposited by ion-beam sputtering[J]. *Appl. Opt.*,2006,45(7):1375-1379.

[22] IWAHORI,FURUTA,TAKI Y,*et al.*. Optical properties of fluoride thin films deposited by RF magnetron sputtering[J]. *Appl. Opt.*,2006,45(19):4598-4602.

[23] MURATA T,ISHIZAWA H,MOTOYAMA I,*et al.*. Preparation of high-performance optical coatings with fluoride nanoparticle films made from autoclaved sols[J]. *Appl. Opt.*,2006,46(7):1465-1468.

[24] MURATA T,HIEDA J,SAITO N,*et al.*. Preparation and wettability examinations of transparent SiO_2 binder-added MgF_2 nano-particle coatings covered with fluoro-alkylsilane self-assembled monolayer[J]. *Appl. Opt.*,2012,51(13):2298-2305.

[25] RUDISILL J. Design deposition process tradeoffs for high-performance optical coatings in the DUV spectral region[J]. *SPIE*,2004,5273:30-40.

[26] LICHAO Z,XIKUN C. High performance fluoride optical coatings for DUV optics[J]. *SPIE*,2014,9281:92810A.

[27] OTANI M,ITOH T,KUWABARA S,*et al.*. Optical coatings for the 157 nm full-field exposure tool FS1[J]. *Conference of Optical Interference Coatings*,2004,WF4:1-3.

[28] SPENCE P,KANOUFF M,CHAUDURI A. Film-stress-induced deformation of EUV reflective optics[J]. *SPIE*,1999,3676:724-734.

[29] 张立超,高劲松.基于遮挡矩阵的膜厚修正挡板的设计[J].光学 精密工程,2013,21(11):2757-2763.
ZHANG L CH,GAO J S. Design of uniformity correction masks based on shadow matrix[J]. *Opt. Precision Eng.*,2013,21(11):2757-2763.(in Chinese)

[30] CUNDING L,MINGDONG K,CHUN G,*et al.*. Theoretical design of shadowing masks for uniform coatings on spherical substrates in planetary rotation systems[J]. *Opt. Express*,2012,21(8):23790-23797.

[31] LICHAO Z,XIKUN C. Uniformity masks design method based on the shadow matrix for coating materials with different condensation characteristics[J]. 2013,2013,Article ID 160792:1-4.

[32] PIC N,MARTIN C,VITALIS M,*et al.*. Defectivity decrease in the photolithography process by AMC level reduction through implementation of novel fiteration and monitoring solutions[J]. *SPIE*,2010,7638:76380M.

[33] JUE W,MAIER R,DEWA P,*et al.*, Nanoporous structure of a GdF_3 thin film evaluated by variable angle spectroscopic ellipsometry[J]. *Appl. Opt.*,2007,46(16):3221-3226.

[34] BLOOMSTEIN,LIBERMANN V,ROTHSCHILD M,*et al.*. UV cleaning of contanminated 157-nm reticles[J]. *SPIE*,2001,4346:669-675.

[35] WELLS G,HERMANS J,WATSO R,*et al.*. Optical path and image performance monitoring of a full field 157 nm scanner[J]. *SPIE*,2004,5377:91-98.

[36] NAKASHIMA T,OHMURA Y,OGATA T,*et al.*. Thermal aberration control in projection lens[J]. *SPIE*,2008,6924:69241V.

[37] 武潇野,张立超,时光.应用于高性能光学薄膜表征的光声光热检测技术[J].中国光学,2014,7(5):701-711.
WU X Y,ZHANG L CH,SHI G. Optical-thermal and optical-acoustics detecting techniques applied for the characterizations of high performance optical thin films[J]. *Chinese Optics*,2014,7(5):701-711.(in Chinese)

[38] WILLAMOWSKI U,RISTAU D,WELSCH E. Measuring the absolute absorptance of optical laser components[J]. *Appl. Opt.*,1998,37(36):8362-8370.

[39] BINCHENG L,MARTIN S,WELSCH E. Pulsed top-hat beam thermal lens measurement on ultraviolet dielectric coatings[J]. *Opt. Lett.*,1999,24(20):1398-1400.

[40] MUHLIG C,BUBLITZ,PAA W. Laser induced deflection(LID) method for absolute absorption measurements of optical materials and thin films[J]. *SPIE*,2011,8082:808225.

[41] SCHAFER B,GLOGER J,LEINHOS U,*et al.*. Photo-thermal measurement of absorptance losses, temperature induced wavefront deformation and compaction in DUV-optics[J]. *Opt. Express*,2009,25(17):23025-23036.

[42] LIBERMAN V, ROTHSCHILD M, SEDLACEK J, *et al*.. Marathon testing of optical materials for 193-nm lithographic applications[J]. *SPIE*, 1999, 3578: 1-15.

[43] CHO B, DANIELEWICZ E, RUDISILL E. Absorption measurement of high-reflectance coated mirrors at 193 nm with a Shack Hartmann wave[J]. *Opt. Eng.*, 2012, 51(2): 121803.

[44] NIISAKA S, WATANABE Y. Laser durability improvement of deep UV fluoride coatings[J]. *SPIE*, 2008, 7132: 71320H.

[45] BLASCHKE H, RISTAU D, WELSCH E, *et al*.. Absolute measurements of nonlinear absorption near LIDT at 193 nm [J]. *SPIE*, 2001, 4347: 447-453.

[46] MANN K, APEL O, ECKERT G, *et al*.. Testing of optical components for microlithography at 193 nm and 157 nm[J]. *SPIE*, 2001, 4346: 1340-1348.

[47] 赵灵，武潇野，谷永强，等. 激光量热法测量深紫外氟化物薄膜吸收[J]. 中国激光，2014，41(8)：0807001.
ZHAO L, WU X Y, GU Y Q, *et al*.. Measuring the absorptance of deep ultraviolet fluoride coatings with laser calorimetry [J]. *Chinese J. Lasers*, 2014, 41(8): 0807001. (in Chinese)

[48] APEL O, MANN K, ZOLLER A, *et al*.. Nonlinear absorption of thin Al_2O_3 films at 193 nm[J]. *Appl. Opt.*, 2000, 39 (18): 3165-3169.

[49] APEL O, MANN K, MAROWSKY G. Nonlinear thickness dependence of two-photon absorptance in Al_2O_3 films[J]. *Appl. Phys. A*, 2000, 71: 593-596.

作者简介：

张立超（1979—），男，吉林省吉林市人，博士，研究员，2000 年、2003 年于吉林大学分别获得学士、硕士学位，2007 于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位，主要从事光学薄膜技术方面的研究。E-mail：zhanglc@sklao.ac.cn

时　光（1985—），女，黑龙江鸡西人，硕士，助理研究员，2008 年、2011 年于电子科技大学分别获得学士、硕士学位，主要从事深紫外光学薄膜方面的研究。E-mail：nrconnie@163.com

才玺坤（1988—），男，吉林长春人，硕士，研究实习员，2010 年、2012 年于浙江大学分别获得学士、硕士学位。主要从事深紫外光学薄膜方面的研究。E-mail：christcxk@126.com