



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102046552 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 20

(21) 申请号 200980120121. 7

G02B 6/00(2006. 01)

(22) 申请日 2009. 05. 14

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

12/156, 429 2008. 05. 29 US

US 2008/0050910 A1, 2008. 02. 28, 第 5-34 段, 图 1.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 11. 26

US 2007/0003208 A, 2007. 01. 04, 第 2-51 段.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2009/003000 2009. 05. 14

Szulczewski 等. A theory for calculating the surface bond dissociation energy from collision-induced desorption threshold measurements. 《J. Chem. Phys. 》. 1993, 第 98 卷 (第 7 期), 第 5974-5977 页.

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/145871 EN 2009. 12. 03

(73) 专利权人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

审查员 李莲莲

(72) 发明人 M·J·康杰米 H·施赖伯 王珏

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 樊云飞 周承泽

(51) Int. Cl.

C03C 13/00(2006. 01)

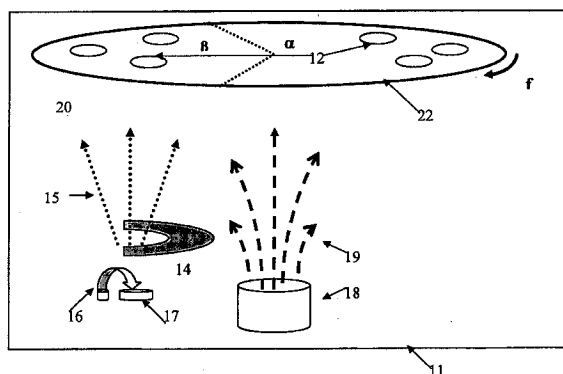
权利要求书1页 说明书7页 附图5页

### (54) 发明名称

用于金属氟化物光学元件的粘性气密性氧化物膜

### (57) 摘要

本发明涉及其上具有粘性气密性涂层的单晶碱土金属氟化物光学元件, 所述涂层通过化学方式而不仅是范德华力结合到金属氟化物光学元件的表面上, 结合能  $> 4$  电子伏特。可用于涂覆光学元件的材料选自下组:  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{F-SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{F-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiON}$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{ZrO}_2$  以及前述物质的 (任何组合物的) 混合物, 例如  $\text{SiO}_2/\text{HfO}_2$  和  $\text{F-SiO}_2/\text{ZrO}_2$ 。用于光学元件的优选碱土金属氟化物是  $\text{CaF}_2$ 。优选的涂覆材料是  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{F-SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$  和  $\text{F-SiO}_2/\text{ZrO}_2$ 。



1. 一种在碱土金属氟化物光学元件上制备粘性气密性涂层的方法,所述方法包括以下步骤:

提供真空室,且在真空室内,

提供由碱土金属氟化物单晶制成的光学元件,所述元件位于可旋转板上,所述碱土金属氟化物选自下组:MgF<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub>、BaF<sub>2</sub>、SrF<sub>2</sub>及其混合物;

提供选自 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、F-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiON、HfO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、F-SiO<sub>2</sub>及其混合物的至少一种涂覆材料源;

利用电子束蒸发所述涂覆材料,提供涂覆材料蒸气通量,所述通量从所述涂覆材料源出发,经过部分掩模或反向掩模,到达所述光学元件;

由等离子体源提供等离子体离子;

以在 4-36 转 / 分钟范围的选定的旋转频率  $f$  旋转所述元件;以及

将所述涂覆材料沉积在所述光学元件表面,作为膜,并且在所述涂覆材料的沉积过程中,用所述等离子体离子轰击在所述元件上的所述膜,从而在所述元件上形成粘性气密性涂层;

其中:

所述粘性气密性涂层通过化学方式结合到所述元件的表面上,结合能  $\geq 4$  电子伏特;

以及

在沉积所述涂覆材料的过程中,所述涂覆材料通过原位等离子体平滑处理,

所述可旋转板具有  $\alpha$  区和  $\beta$  区,所述掩模的形状由  $\alpha/\beta$  之比确定,所述比值在 1-4 的范围内。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述碱土金属氟化物是 CaF<sub>2</sub>。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述涂覆材料源选自下组的材料:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、F-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiON、HfO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>和 ZrO<sub>2</sub>及其混合物。

4. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述涂覆材料源选自下组的材料:SiO<sub>2</sub>和 F-SiO<sub>2</sub>。

5. 一种通过权利要求 1-4 中任一项所述方法制备的光学元件。

## 用于金属氟化物光学元件的粘性气密性氧化物膜

[0001] 相关申请交叉参考

[0002] 本申请要求 2008 年 5 月 29 日提交的美国申请第 12/156429 号的优先权。

### 技术领域

[0003] 本发明涉及其上具有粘性气密性氧化物膜的金属氟化物光学元件以及制备这种膜和光学元件的方法。具体地,本发明涉及其上具有氧化硅和掺杂氧化硅膜的碱土金属氟化物光学元件以及利用等离子体离子辅助沉积 (“PIAD”) 制备这种膜的方法。

### 背景技术

[0004] 沉积薄的光学薄膜是本领域已知的,并且人们已经利用多种不同的方法或技术沉积这种膜。在已经采用的全部在真空中进行的方法中,包括 (1) 常规沉积 (“CD”), (2) 离子辅助沉积 (“IAD”), (3) 离子束溅镀 (“或者 IBS”), 以及 (4) 等离子体离子辅助沉积 (“PIAD”)。

[0005] 在常规沉积 (CD) 方法中,待沉积材料通过电阻加热法或电子轰击法加热到熔融状态,该加热过程在要沉积膜的基材的存在下完成。在熔融状态下,所述材料发生蒸发,膜就冷凝在基材表面上。在此方法所用的材料熔融温度下,蒸发物发生一定程度的解离。虽然在沉积元素材料 (例如元素铝、银、镍等) 的情况下这种解离没有什么问题,但是当待沉积材料是化合物 (例如  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ ) 时,它就会带来问题。对于氧化物材料,为了恢复化学计量,在沉积过程中要向沉积室内注入少量氧,这种沉积称作反应性沉积。通过 CD 方法沉积的膜一般是多孔性的,沉积时缺乏足够的动能 (表面迁移率) 来克服表面能 (粘着力)。膜的生长通常是柱形的 [K. Gunther, Applied Optics, Vol. 23(1984), pp. 3806-3816], 朝着源材料的方向生长,其孔隙率随膜厚的增加而增大。除了高膜孔隙率外,CD 沉积膜遇到的其他问题包括折射率不均匀,顶面过于粗糙,吸收能力弱。在沉积过程中,通过调节沉积速率和升高基材温度,有可能做出一些改进,虽然改进不大。但是,对最终产品的总体考虑决定了 CD 技术不适合于高质量光学部件,例如电信元件、滤光器、激光组件和传感器。

[0006] 离子辅助沉积 (IAD) 类似于上述 CD 方法,其额外的特征是在沉积过程中,用惰性气体 (例如氩气) 的高能离子,再加上一些离子化氧 (在通常要用氧化物膜改善膜的化学计量的情况中) 轰击要沉积的膜。虽然离子能量通常在 300-1000 电子伏特的范围内,基材处的离子电流较低,通常为几微安 / 厘米<sup>2</sup>。(因此, IAD 是高压、低电流密度的过程。) 轰击的作用是将动量转移到正在沉积的膜上,提供足够的表面迁移率,从而克服表面能,产生致密、光滑的膜。对于 IAD 方法,沉积膜的不均匀折射率以及透明性也得到改善,基材仅需稍微加热或不需要加热。

[0007] 离子束溅镀 (IBS) 是将高能离子束 (例如 500-1500 电子伏特范围内的氩离子) 射向靶材,所述靶材通常是氧化物材料。通过冲击转移的动量足以溅起靶材,使之沉积在基材上,形成光滑、致密的膜。溅起材料到达基材时具有高能量,可能达到几百电子伏特,产生高堆积密度和光滑表面,但对沉积膜的高吸收作用是 IAD 方法的一个常见副效应。因此,

IBS 方法也可带一个 IAD 源,用来同时改善化学计量和吸收性。尽管 IBS 方法相对于 CD 和 IAD 而言有所进步,但 IBS 仍然存在问题。IBS 沉积方法的问题包括:(1) 该沉积方法非常慢;(2) 它更多的是实验室技术而不是生产方法;(3) 现有的 IBS 设施很少,一般是电信泡沫的残存品,由小型团队运行的一到两台机器;(4) 基材容量非常有限;(5) 在基材上的沉积均匀性可能成为限制因素,从而影响产品质量,导致高废品率;(6) 随着靶受到腐蚀,正在沉积的膜的均匀性发生变化,从而进一步导致质量问题,并且要频繁换靶,相应带来停工和成本问题;(7) 轰击能非常高,导致沉积材料解离,从而产生吸收问题。

[0008] 等离子体离子辅助沉积 (PIAD) 类似于上面的 IAD 方法,不同之处是动量通过低压、高电流密度等离子体转移到正在沉积的膜上。偏压通常在 90-160 伏的范围内,电流密度在毫安/厘米<sup>2</sup>的范围内。虽然 PIAD 仪器在精密光学工业上是常见的,并且已经用来沉积膜,但 PIAD 方法也有一些问题,特别是沉积膜的均匀性问题。PIAD 沉积见述于共同拥有的待审美国申请第 11/510140 号,发明人为 Jue Wang 等,公开号为 US 2008/0050910A1。

[0009] ArF 受激准分子激光器已经成为微光刻工业精选的照射源,在半导体制造中用于大规模生产图案化硅晶片。半导体加工已从 65 纳米发展到 45 纳米节点及以下,微光刻技术面临着继续提高分辨率、生产量和稳定性的挑战。因此,对受激准分子激光器组件的期望和要求也升高了。碱土金属氟化物光学晶体 (CaF<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>等),特别是 CaF<sub>2</sub>,是制备 ArF 激光器所用光学元件的优先光学材料,因为它们具有优异的光学性质和高带隙能 (band gap energies)。然而,对于 193 纳米激光的高于约 40 毫焦/厘米<sup>2</sup>的能流密度,仅在几百万次脉冲之后,抛光但未涂覆的 CaF<sub>2</sub>表面就发生退化。为延长基于受激准分子激光器的系统所用抛光 CaF<sub>2</sub>组件的寿命,人们提出了一些方案。这些方案包括改善表面精加工质量,以及真空沉积掺 F 的 SiO<sub>2</sub>薄层,如美国专利第 7242843 号和第 7128984 号所述。然而,半导体工业不断地要求受激准分子激光器源具有更好的性能,因此,在过去几年里,受激准分子激光器的功率从 40 瓦提高到 90 瓦,重复频率从 2 千赫提高到 6 千赫。根据受激准分子激光器的技术路线图,激光器功率将进一步提高到 120 瓦,重复频率将进一步提高到 8 千赫。功率和重复频率的提高对现有激光器光学组件的寿命提出了挑战。由于功率和重复频率提高,人们担心光学元件过早损坏,因为在激光器加速损坏测试中观察到气泡的形成,例如用涂覆了 F-SiO<sub>2</sub>的 CaF<sub>2</sub>光学元件在上述较高的功率和重复频率下运行。为了用在功率和重复频率更高的激光器系统中,需要改善涂覆了 F-SiO<sub>2</sub>的光学元件的环境稳定性,特别是在高湿度条件下。

[0010] 因此,鉴于更高的功率和重复频率在本行业变得更加普遍,需要新的方法或对现有方法作出改进。具体地,需要一种方法,它能在金属氟化物光学元件上产生光滑、致密的膜涂层,并且在这种元件用于功率和重复率更高的激光器系统中时,能够避免形成气泡。

## 发明内容

[0011] 本发明涉及其上具有粘性气密性涂层的单晶碱土金属氟化物光学元件,所述涂层通过化学方式结合到碱土金属氟化物光学元件表面上,结合能大于 4 电子伏特,而不是仅通过范德华力结合。可用于涂覆光学元件的材料选自下组:SiO<sub>2</sub>、F-SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、F-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiON、HfO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、TiO<sub>2</sub>和 ZrO<sub>2</sub>,以及前述物质(的任意组合物)的混合物,例如但不限于 SiO<sub>2</sub>、HfO<sub>2</sub>和 F-SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>。在一个实施方式中,用于光学元件的碱土金属氟化物是 CaF<sub>2</sub>。在

另一个实施方式中,涂覆材料是  $\text{SiO}_2$  和  $\text{F-SiO}_2$ 。

[0012] 在一个实施方式中,本发明涉及在碱土金属氟化物光学元件上制备粘性气密性涂层的方法,所述方法包括以下步骤:提供真空室;在真空室内提供由碱土金属氟化物单晶制成的光学元件,所述元件位于可旋转板上;提供至少一种选定的涂覆材料源或涂覆材料源混合物;利用电子束蒸发所述材料,提供涂覆材料蒸气通量(vapor flux),所述通量从所述材料源出发,经过具有选定形状的掩模,到达所述光学元件;由等离子体源提供等离子体离子;以选定的旋转频率  $f$  旋转所述元件;以及将所述涂覆材料沉积在所述光学元件表面,作为涂覆膜,并且在所述材料的沉积过程中,用所述等离子体离子轰击在所述元件上的膜,从而在所述元件上形成粘性气密性膜。该膜通过化学方式结合到所述元件的表面上,结合能  $\geq 4$  电子伏特;所述碱土金属氟化物选自下组: $\text{MgF}_2$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{BaF}_2$ 、 $\text{SrF}_2$ ,以及至少两种所述碱土金属氟化物的混合物;所述掩模选自下组:部分掩模和反向掩模。在一个优选的实施方式中,所述掩模是部分掩模。

[0013] 本发明还涉及其上具有粘性气密性涂层的光学元件。所述光学元件是由单晶碱土金属氟化物材料制成的成形光学元件,在所述元件的至少一个透光表面上具有通过化学方式结合的涂层,所述涂层以  $\geq 4$  电子伏特的结合能结合到所述元件表面上。碱土金属氟化物单晶材料选自下组: $\text{MgF}_2$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{BaF}_2$ 、 $\text{SrF}_2$ 以及至少两种所述碱土金属氟化物的混合物。在一个优选的实施方式中,所述光学元件由单晶  $\text{CaF}_2$  制成。所述涂覆材料选自下组: $\text{SiO}_2$ 、 $\text{F-SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{F-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiON}$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{ZrO}_2$  及其混合物。光学元件上涂层的厚度在 20-200 纳米范围内。在一个优选的实施方式中,所述厚度在 50-150 纳米范围内。在一个实施方式中,所述光学元件是  $\text{CaF}_2$  光学元件。在另一个实施方式中,所述光学元件上的涂覆材料是  $\text{SiO}_2$  和 / 或  $\text{F-SiO}_2$ 。

## 附图说明

[0014] 图 1 是  $\text{CaF}_2$  表面的示意图。

[0015] 图 2 是现有技术中涂覆了  $\text{F-SiO}_2$  的  $\text{CaF}_2$  光学元件由于用 193 纳米激光在 70 毫焦/厘米<sup>2</sup> 和 3 千赫条件下辐射 40M 脉冲后形成气泡而过早损坏的光学图像。

[0016] 图 3 是现有技术中涂覆了  $\text{F-SiO}_2$  的  $\text{CaF}_2$  光学元件因在 193 纳米激光辐射下形成气泡而过早损坏的 SEM 横截面图像。

[0017] 图 4 是  $\text{CaF}_2$  基材与  $\text{SiO}_2$  膜之间通过化学方式结合的界面的示意图。

[0018] 图 5 是在将  $\text{SiO}_2$  膜沉积到  $\text{CaF}_2$  光学元件上的过程中进行原位等离子体平滑处理的示意图。

[0019] 图 6 显示了 PIAD  $\text{SiO}_2$  膜的折射率随等离子体动量转移量的变化。

[0020] 图 7 显示了通过标准 PIAD 方法沉积的 60 纳米厚  $\text{SiO}_2$  膜上的等离子体平滑处理的效应。

[0021] 图 8A 是本发明通过 PIAD 沉积的  $\text{F-SiO}_2$  膜在 原位和在沉积后进行等离子体平滑处理之后的 AFM 图像。

[0022] 图 8B 是通过 PIAD 沉积的未经原位等离子体平滑处理的  $\text{F-SiO}_2$  膜的 AFM 图像。

[0023] 图 9A 是通过 PIAD 沉积的  $\text{F-SiO}_2$  膜经原位等离子体平滑处理后的折射率-深度曲线。

[0024] 图 9B 是通过 PIAD 沉积的未经原位等离子体平滑处理的 F-SiO<sub>2</sub>膜的折射率 - 深度曲线。

[0025] 图 10 是本发明涂覆了 F-SiO<sub>2</sub> 的粘性气密性 CaF<sub>2</sub>光学元件用 193 纳米激光在 70 毫焦 / 厘米<sup>2</sup>和 3 千赫条件下辐射 40M 脉冲后没有过早损坏的光学图像。

[0026] 图 11 是沉积在本发明的 CaF<sub>2</sub>光学元件上的粘性气密性 F-SiO<sub>2</sub>膜用 193 纳米激光在 70 毫焦 / 厘米<sup>2</sup>和 3 千赫条件下辐射 40M 脉冲后的 SEM 横截面图像。

### 具体实施方式

[0027] 本发明涉及可用于高功率、高重复频率激光系统的经涂覆的改进型光学元件,还涉及制备这种光学元件的方法。这种光学元件的例子包括但不限于透镜、部分反射和全反射镜、由碱土金属氟化物制成的窗口。CaF<sub>2</sub>是用于这种元件的优选的金属氟化物。

[0028] 利用本发明的方法,可以制备具有粘性气密性涂层的光学元件。本发明特别适用于涂覆和制备由碱土金属氟化物,例如 MgF<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub>、BaF<sub>2</sub>和 SrF<sub>2</sub>的单晶制成的光学元件,以及由这种金属氟化物的混合物,例如 (Ca, Sr)F<sub>2</sub>制成的元件。涂覆材料选自下组:SiO<sub>2</sub>、F-SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、F-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiON、HfO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、TiO<sub>2</sub>和 ZrO<sub>2</sub>及前述物质的(任意组合物的)混合物,例如但不限于 SiO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>和 F-SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>以及 SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>。在本文中, SiO<sub>2</sub>和 F-SiO<sub>2</sub>用作示例性涂覆材料, CaF<sub>2</sub>用作示例性光学元件 / 基材。

[0029] 本文所述的本发明有三个因素对于实现氟化物光学元件上的粘性气密性氧化物涂层,特别是 CaF<sub>2</sub>表面的目标是非常重要的。这三个因素是:

[0030] 1. 依靠在 CaF<sub>2</sub>晶体基材与氧化物膜的界面上形成化学键而不是范德华力,膜的粘着力增强。在 CaF<sub>2</sub>晶体基材与氧化物膜(例如但不限于基于 SiO<sub>2</sub>的膜)的界面上,化学结合强度是范德华力的 100 倍以上。这就形成了一种膜涂层,它强力粘着到碱土金属氟化物光学元件(例如由单晶 CaF<sub>2</sub>制成的透镜)的表面上,并对晶体表面形成气密性密封。

[0031] 2. 通过增大等离子体动量转移,膜的堆积密度增大。

[0032] 3. 通过掩蔽技术进行的原位等离子体平滑处理消除了涂层的点缺陷,提高了膜的光滑度。

[0033] 增强的膜的粘着力

[0034] 图 1 显示了 CaF<sub>2</sub>晶体的表面结合结构的示意图,图中虚线 40 代表 CaF<sub>2</sub>界面区域,将要于此处沉积膜。在 CaF<sub>2</sub>表面上形成 SiO<sub>2</sub>膜的机制是物理气相沉积(PVD),其中热蒸发的 SiO<sub>2</sub>或 F-SiO<sub>2</sub>通过电子束辐射产生,由蒸气输送到位于高度真空环境中的 CaF<sub>2</sub>基材处,并物理吸附在 CaF<sub>2</sub>表面上。SiO<sub>2</sub>膜与 CaF<sub>2</sub>基材之间的相互作用主要是范德华力。估计 SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>界面的范德华结合能大约为 0.04 电子伏特,与 Ca-O-Si 大于 4 电子伏特(比范德华结合能大两个数量级)的结合能相比是非常弱的。该弱界面结合可解释涂覆了 F-SiO<sub>2</sub>的 CaF<sub>2</sub>光学元件为什么常常在 193 纳米激光辐射下形成气泡并过早损坏。例如,图 2 显示了涂覆过 F-SiO<sub>2</sub>的 CaF<sub>2</sub>光学元件由于用 193 纳米激光在 70 毫焦 / 厘米<sup>2</sup>的能流密度和 3 千赫的重复频率条件下辐射 40M 脉冲(百万脉冲,10<sup>6</sup>脉冲)后形成气泡而过早损坏的光学图像。图 3 显示了用括号标出的涂覆过 F-SiO<sub>2</sub>的元件 41 的 SEM 横截面图像,以及当该光学元件受到前述辐射时,因 SiO<sub>2</sub>膜 42 从 CaF<sub>2</sub>基材 44 上脱层而形成的气泡 46(黑色隆起部分)。标记为 45 的区域是背景,来自要放置经过涂覆的 CaF<sub>2</sub>元件 / 基材 41 的表面;F-SiO<sub>2</sub>

涂层上面的白线是拍摄 SEM 照片时产生的反射伪像 (reflection artifact), 它不是涂层和 / 或基材中的任何缺陷导致的。因此, 白线源自涂覆制品掉落到放置制品的背景上时制品边缘的反射。与图 2 和图 3 所示形成气泡不同, 下面要讨论的图 10 和图 11 显示了根据本发明涂覆了粘性气密性  $\text{SiO}_2$  膜的  $\text{CaF}_2$  光学元件, 它在 70 毫焦 / 厘米<sup>2</sup> 和 3 千赫的条件下辐射 40M 次脉冲后, 膜没有出现任何损坏现象。

[0035] 图 4 显示了  $\text{SiO}_2$  膜和  $\text{CaF}_2$  基材的通过化学方式结合的界面 40 的示意图, 其中产生了显著量的 Ca-O-Si 键。据 J. Wang 等在“Extended lifetime offluoride optics”, 39<sup>th</sup> Boulder Damage Symposium, Proc. SPIE, Vol. 6720672001 (2007) 中报告, 在 Ar 等离子体轰击下, 氟原子很容易从  $\text{CaF}_2$  表面消耗。通过在 Ar 等离子体中插入氧气, 氟留下的空位可被氧占据, 氧具有桥连功能, 能化学连接 Ca 与 Si 原子, 使膜强烈地粘着到  $\text{CaF}_2$  基材上。

[0036] 如图 5 所示, 耗氟换氧的过程通过掩蔽技术控制, 其中  $\alpha$  区域和  $\beta$  区域分别对应于掩模遮蔽区域和未遮蔽的区域。图 5 显示了具有真空室 11 的沉积装置 20, 真空室内放置有可旋转元件架 22, 其上装有待涂覆的光学元件 12, 电子束 16 射向靶 17, 产生蒸气通量 15, 所示蒸气通量通过掩模 14, 沉积在元件 12 上。此外, 有一个产生等离子体 19 的等离子体源 18。可旋转元件架 22 可具有贯穿架部件的孔, 用于放置光学元件 12, 这样, 光学元件只有一面被涂覆。在沉积膜的早期阶段, 等离子体仅在  $\alpha$  区域轰击  $\text{CaF}_2$  基材表面, 而在  $\beta$  区, 等离子体离子与沉积的  $\text{SiO}_2$  分子 (或 F- $\text{SiO}_2$ ) 相互作用。脱氟换氧发生在  $\alpha$  区。在  $\beta$  区, Ar/ $\text{O}_2$  等离子体与沉积的  $\text{SiO}_2$  膜持续碰撞, 形成 Ca-O-Si 结合形式。这种界面结合得到增强的涂覆过程可用每个沉积原子的等离子体动量转移量 P 描述, 该量是涂覆过程中  $\alpha$  区 ( $P_\alpha$ ) 和  $\beta$  区 ( $P_\beta$ ) 的动量转移量之和, 单位是 (a. u. eV)<sup>0.5</sup>:

[0037] 
$$P = P_\alpha + P_\beta = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{\alpha}{n_s f} + \frac{\beta}{R} \kappa \right) J_i \sqrt{2m_i e V_b} \quad \text{方程 (1)}$$

[0038] 其中  $V_b$  是偏压;  $J_i$  和  $m_i$  分别是等离子体离子通量 [单位: 个离子 / (厘米<sup>2</sup>秒)] 和质量 (单位: 任意单位); R 是沉积速率, 单位是纳米 / 秒; e 是电子电荷; k 是单位换算因子;  $n_s$  是  $\text{CaF}_2$  表面原子密度, 单位是个原子 / 厘米<sup>2</sup>;  $\alpha$  和  $\beta$  是蒸气通量的掩模遮蔽和未遮蔽区域相对于可旋转板中心的弧度, 所述可旋转板以频率 f 旋转, 频率 f 在 4-36 转 / 分钟的范围内。通过调节掩模形状和高度、APS (先进等离子体源) 参数和板的旋转频率, 可以分别控制氟的消耗和等离子体辅助沉积过程中的动量转移量。相对而言, 掩模高度在靶 17 之上而在等离子体 19 之下, 如图 5 所示。对于具体形状的掩模, 掩模位置越高, 在界面消耗的氟就越多。沉积粘性气密性膜, 例如  $\text{SiO}_2$  膜时, 可用图 5 所示“部分掩模”或共同拥有的美国申请第 11/510140 号所述“反向掩模”代替本行业常用的常规掩模; 通过调节 APS 参数和旋转频率, 可确保沉积膜受到足够的离子轰击, 以便在沉积膜与  $\text{CaF}_2$  光学元件之间形成化学键。原则上, 实施本发明所用的掩模的形状取决于  $\alpha / \beta$  之比, 该比值应在 1-4 之间 ( $1 \leq \alpha / \beta \leq 4$ )。“常规”掩模没有贯穿掩模的孔, 位于靶 17 的正上方; 美国申请第 11/510140 号所述的反向掩模有一个贯穿掩模的孔。当使用图 5 所示“部分掩模”时,  $\alpha / \beta$  之比应在 1-4 的范围内。

[0039] 增大的膜堆积密度

[0040]  $\text{CaF}_2$  表面上覆盖了几纳米, 例如 1-5 纳米的  $\text{SiO}_2$  膜之后, 沉积过程马上进入等离子体辅助沉积阶段, 并伴以原位等离子体平滑处理。此过程可用方程 (1) 描述, 其中  $P_\alpha$  和

$P_{\beta}$  分别表示原位等离子体平滑处理和等离子体辅助沉积。基于方程 (1), 用于沉积膜的等离子体动量转移量  $P_{\beta}$  定义如下:

$$[0041] \quad P_{\beta} = \left( \frac{\beta}{2\pi R} \kappa \right) J_1 \sqrt{2m_e e V_0} \quad \text{方程 (2)}$$

[0042] 现在已经理解, 在保持正确的化学计量的时候, 无定形  $\text{SiO}_2$  膜的折射率与膜的堆积密度直接相关 (参见 J. Wang 等, “Elastic and plastic relaxation of densified  $\text{SiO}_2$  films”, Applied Optics, Vol. 47, No. 13, pp C131-C134)。图 6 显示了按照方程 2 所述, 在 193 纳米波长下,  $\text{SiO}_2$  膜的折射率 (实线) 随等离子体动量转移量  $P_{\beta}$  的变化关系。为作比较, 图 6 同时以虚线绘出了大块熔融氧化硅的折射率。由于等离子体轰击量小,  $\text{SiO}_2$  膜的折射率低于大块氧化硅的折射率, 表明其膜堆积密度小于大块氧化硅的堆积密度。增大等离子体动量转移量, 可以产生折射率高于大块氧化硅的折射率的致密化膜。对于  $\text{SiO}_2$  膜, 等离子体动量转移量是  $250 (\text{a. u. eV})^{0.5}$ , 对应于接近大块氧化硅堆积密度的膜堆积密度。根据本发明, 等离子体动量转移量进一步增加到  $280 (\text{a. u. eV})^{0.5}$ 。这样, 膜堆积密度大于大块材料的堆积密度, 形成更加致密化的  $\text{SiO}_2$  膜。

[0043] 原位等离子体平滑处理

[0044] 除界面强度和膜的堆积密度外, 在沉积膜的过程中, 避免涂层形成缺陷和基材表面重复出现抛光划痕也很重要。此目标可通过引入等离子体平滑处理技术实现。等离子体平滑处理效果可通过在标准 PIAD (等离子体离子辅助沉积)  $\text{SiO}_2$  膜上延长等离子体处理来展示。图 7 显示了 60 纳米  $\text{SiO}_2$  膜的表面均方根 (RMS) 粗糙度随等离子体处理的变化关系。RMS 值通过 AFM 测量获得。未涂覆的基材 (记作“基材”) 的 RMS 是 0.40 纳米。用标准 PIAD 方法 [即  $P_{\beta} = 250 (\text{a. u. eV})^{0.5}$ ] 沉积 60 纳米  $\text{SiO}_2$  膜 (记作“初沉积膜”) 之后, 表面 RMS 增加到 0.71 纳米。一分钟等离子体平滑处理 (记作“PS\_1 分钟”) 将 RMS 减小到 0.51 纳米, 3 分钟等离子体平滑处理 (记作“PS\_3 分钟”) 将 RMS 降至 0.42 纳米。图 8A 和 8B 显示了 60 纳米  $\text{SiO}_2$  层在进行 3 分钟等离子体平滑处理之前 (图 8A) 和之后 (图 8B) 的 AFM 图像。结果表明, 由于等离子体与沉积膜表面相互作用, 高空间频率结构显著减少, 而膜的体积性质没有改变。

[0045] 在  $\alpha$  区, 等离子体与  $\text{SiO}_2$  沉积表面继续相互作用, 其中真空室内的  $\text{SiO}_2$  蒸气通量被掩模阻断, 没有沉积发生。此区域发生的是等离子体平滑处理。如图 5 所简要示出的, 部分掩模使我们能够将等离子体平滑处理整合到 PIAD 过程中, 并使等离子体源发挥双重功能; 即  $\beta$  区内的等离子体辅助沉积和在  $\alpha$  区内原位等离子体平滑处理。

[0046] 等离子体平滑处理所用的等离子体动量转移量  $P_{\alpha}$  可通过下式确定:

$$[0047] \quad P_{\alpha} = \left( \frac{\alpha}{2\pi n_s f} \right) J_1 \sqrt{2m_e e V_0} \quad \text{方程 (3)}$$

[0048] 其中方程 (3) 是沉积膜如  $\text{SiO}_2$  而不是方程 (1) 中的基材的表面原子密度, 单位是个原子/厘米<sup>2</sup>。此方法称作原位等离子体处理, 因为等离子体每隔 3-4 个原子层就与沉积膜相继发生相互作用。

[0049] 将上述 3 个步骤结合起来, 就构成本发明揭示的在氟化物光学元件上沉积粘性气密性氧化物膜的新方法, 即: 通过引入氧桥结合方式提高界面粘合强度, 通过改进等离子体动量转移过程增大  $\text{SiO}_2$  膜的堆积密度, 以及通过掩模技术进行原位等离子体平滑处理, 结

果减少涂层缺陷。图 8A 显示了用本发明所揭示的技术得到的涂覆了 F-SiO<sub>2</sub> 的 CaF<sub>2</sub> 光学元件的 AFM 图像。为作比较,图 8B 显示了用标准方法得到的涂覆了 F-SiO<sub>2</sub> 的 CaF<sub>2</sub> 光学元件的 AFM 图像。由于本发明内容所采用的技术,基材抛光残余物对膜的形态的影响显著消除(图 8A),包括改善的界面结合,增大的膜堆积密度,以及原位等离子体平滑处理。另一方面,标准涂覆方法得到弱的界面结合、低的膜堆积密度以及高膜缺陷密度。

[0050] 图 9A 和 9B 分别绘出了在 ArF 受激准分子激光器波长为 193 纳米时,通过 PIAD 沉积的 F-SiO<sub>2</sub> 膜在经原位等离子体平滑处理和不经原位等离子体平滑处理情况下的折射率-深度曲线。这些深度曲线是通过对在膜上所得椭圆偏光谱测量数据(ellipsometric data)建模来确定的。此方法经证实可用于同时获取膜体积和膜表面信息[Jue Wang et al, Applied Optics, Vol. 47 (2008), pp. C189-C192]。折射率-深度曲线表明,经等离子体平滑处理的膜是均匀的,具有光滑表面[不均匀度<0.1%,均方根粗糙度(rms)=0.29 纳米],而未经平滑处理的膜是不均匀的,具有粗糙表面(不均匀度=1.8%,均方根粗糙度=2.17 纳米)。建模得到的表面粗糙度与图 8A 和 8B 所示 AFM 测量结果一致。在例如 CaF<sub>2</sub> 窗口与 F-SiO<sub>2</sub> 膜之间的弱范德华结合作用在开始沉积膜时导致膜的折射率减小,堆积密度较低,并得到粗糙表面,如图 9B 所示。另一方面,根据本发明,通过化学形式结合的表面再加上原位等离子体平滑处理,在 CaF<sub>2</sub> 上得到均匀、致密、光滑的 F-SiO<sub>2</sub> 涂层,如图 9A 所示。

[0051] 在升高的沉积室温度下,通过 PIAD 法在 CaF<sub>2</sub>(111) 窗口上沉积 76 纳米厚的粘性气密性 F-SiO<sub>2</sub> 膜。PIAD 在市售带电子枪蒸发仪的低温泵沉积系统[SYRUSpro 1110, 莱宝光学公司(Leybold Optics)]中进行,该系统配有先进的等离子体源(APS)。CaF<sub>2</sub> 窗口经超级抛光,用均方根粗糙度表示,表面粗糙度约为 0.2 纳米。CaF<sub>2</sub> 表面平行于(111) 平面,精度为 ±2°。将沉积系统抽至低于 5×10<sup>-6</sup> 毫巴的基压。沉积之前,在 Ar/O<sub>2</sub> 气体比等于 1.5 和偏压等于 50 伏的条件下进行低能等离子体清洁。利用偏压等于 140 伏的高能反应性等离子体产生通过化学结合的界面、均匀且致密的 F-SiO<sub>2</sub> 膜和经平滑处理的表面。用石英监控器将沉积速率控制在 0.25 纳米/秒。沉积时,将基材温度和元件架的中心转速分别保持在 120℃ 和 20 转/分钟。直接将氧气引入沉积室,使界面结合起来,并使氧化物膜维持正确的化学计量,而氩气用作等离子体源的工作气。在沉积时,α/β 之比和 Ar/O<sub>2</sub> 之比分别维持在 3 和 2。除了基于美国军用标准(MIL-M-13508C 第 4.4.5 节——研磨/第 4.4.6 节——粘着/第 4.4.7 节——湿度)的标准涂层耐受性测试外,还在 70 毫焦/厘米<sup>2</sup> 和 3 千赫的条件下进行了 40M(百万)次 193 纳米激光脉冲测试。没有发现涂覆了 F-SiO<sub>2</sub> 的 CaF<sub>2</sub> 光学元件因在 193 纳米激光辐射下形成气泡而过早损坏。与图 2 和 3 形成对照,图 10 和 11 显示了根据本发明的光学图像和 SEM 横截面图像,从中看不出经 193 纳米激光在 70 毫焦/厘米<sup>2</sup> 和 3 千赫的条件下进行 40M 次脉冲后,涂覆了 F-SiO<sub>2</sub> 的 CaF<sub>2</sub> 光学元件过早损坏,例如形成气泡。在图 10 中,元件/基材 100 的表面上看不到图 2 中那样的气泡。图 11 显示了背景 45、F-SiO<sub>2</sub> 膜 42 和 CaF<sub>2</sub> 基材 44(光学元件)。图 11 中没有图 3 中看到的因涂层从 CaF<sub>2</sub> 表面分层而形成的“隆起”。F-SiO<sub>2</sub> 涂层上方的白线是拍摄 SEM 照片时产生的反射伪像,这在图 3 中也看到了,它不是来自涂层和/或基材中的任何缺陷。

[0052] 虽然已经结合有限个实施方式对本发明进行了描述,但本领域的技术人员在了解本发明的益处后不难理解,可以设计其他实施方式,只要它们不背离本文所揭示的本发明的范围。因此,本发明的范围仅受所附权利要求限制。

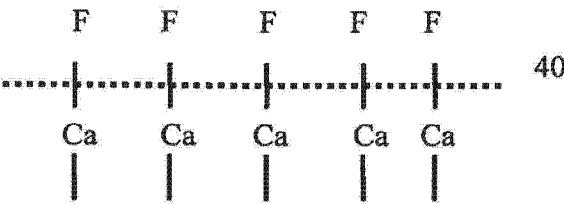


图 1

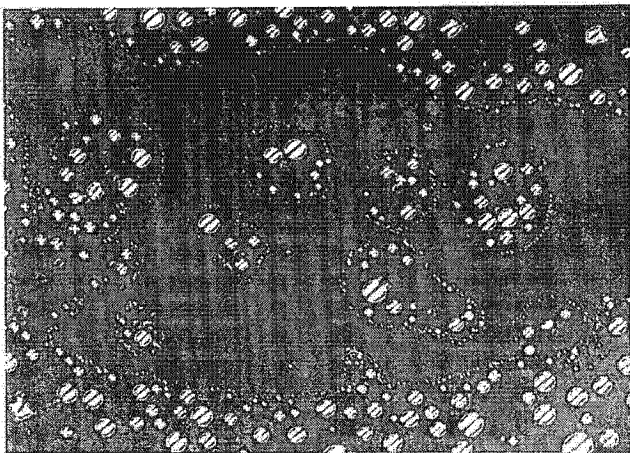


图 2 现有技术

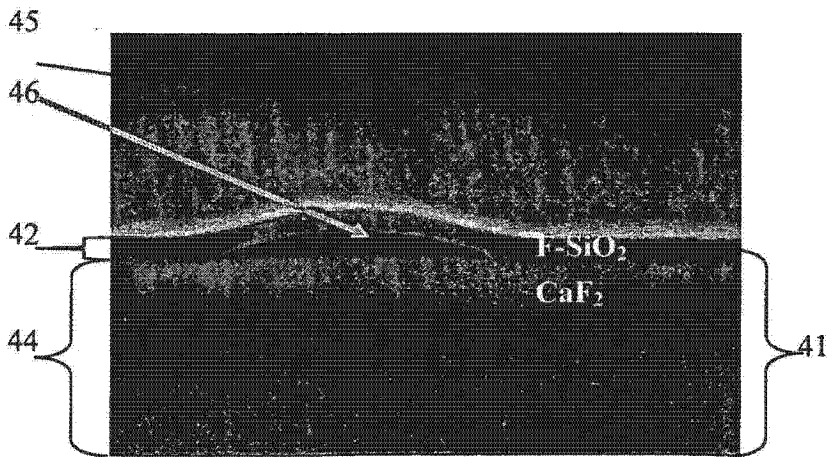


图 3 现有技术



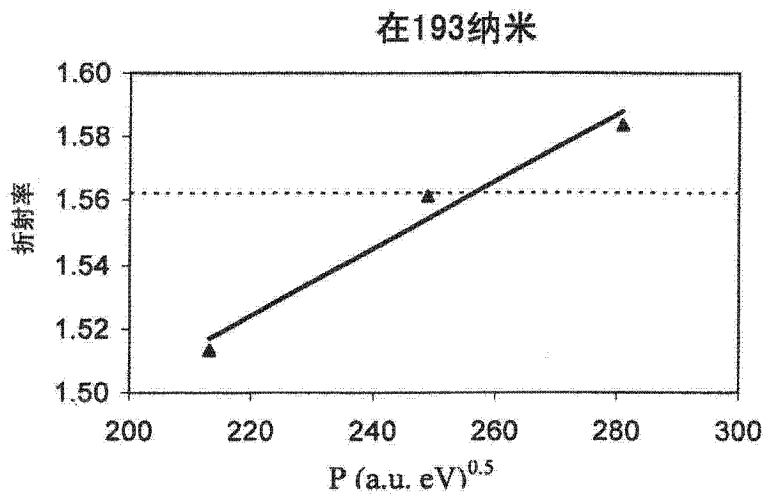


图 6

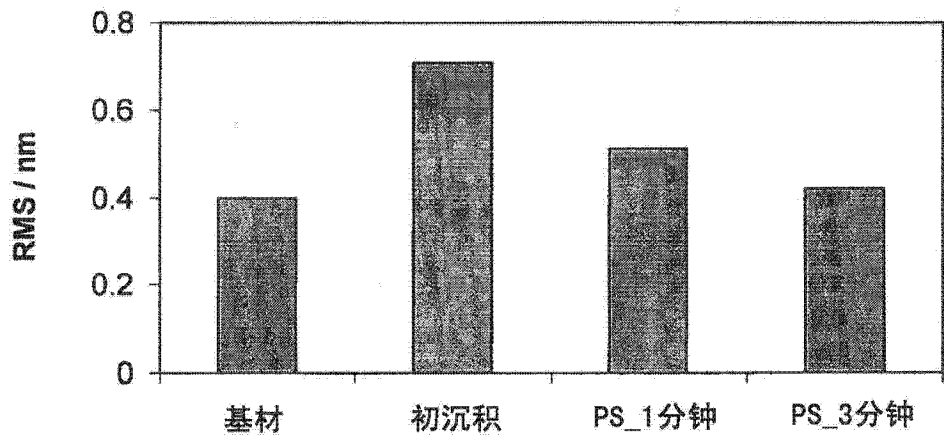


图 7

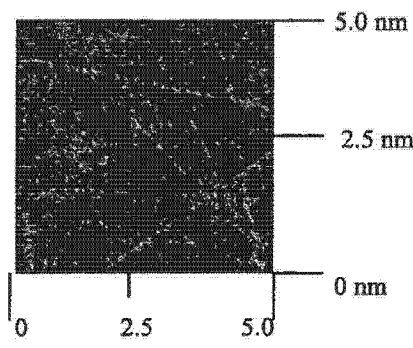


图 8A

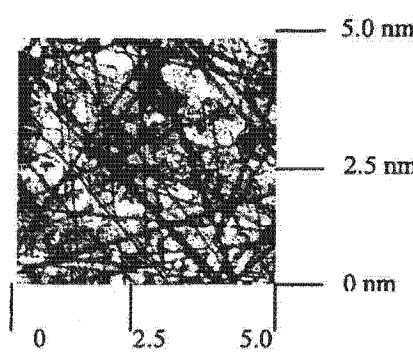


图 8B

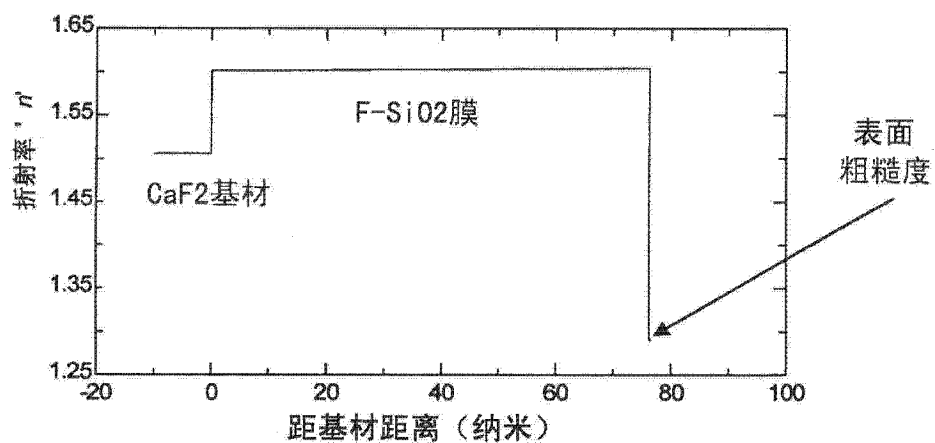


图 9A

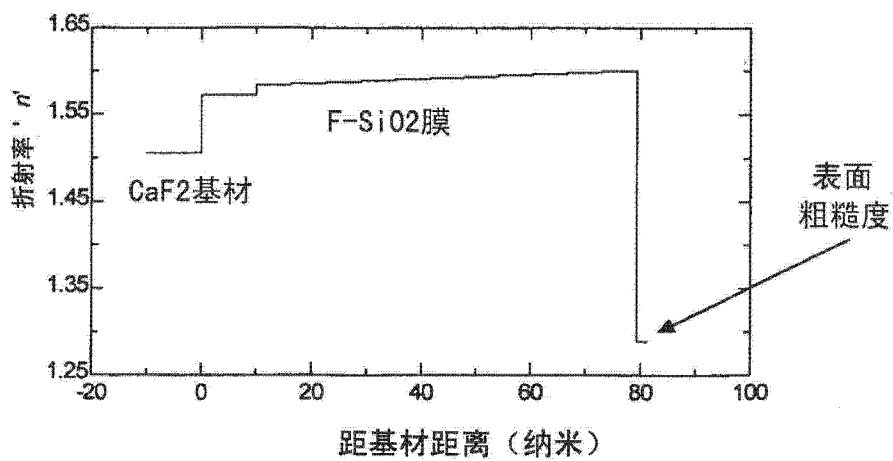


图 9B

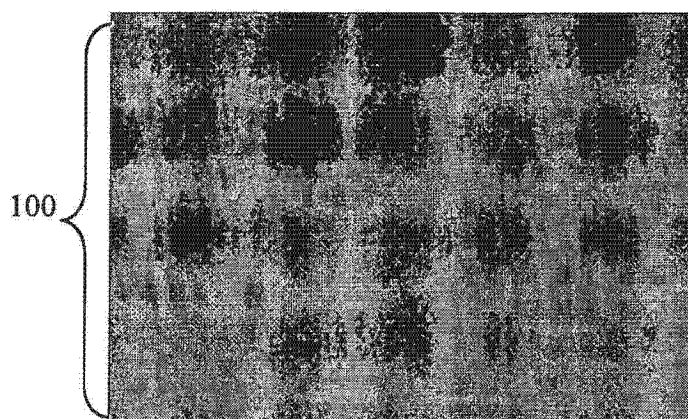


图 10

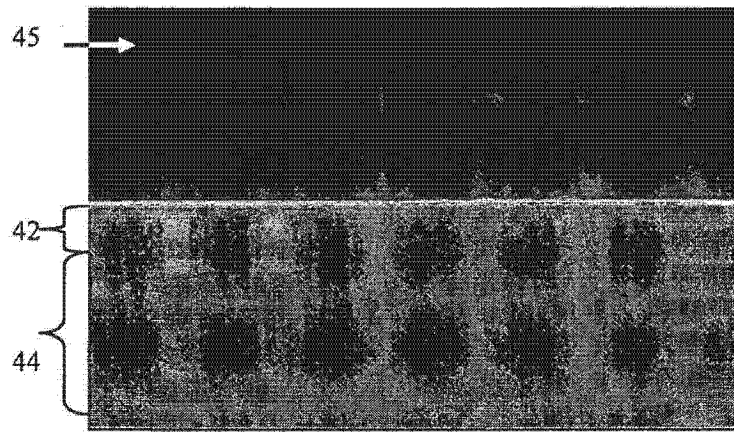


图 11