

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. Juni 2020 (11.06.2020)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/115111 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

G02B 1/113 (2015.01) G02B 1/12 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2019/083628

(22) Internationales Anmeldedatum:
04. Dezember 2019 (04.12.2019)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2018 221 189.2
07. Dezember 2018 (07.12.2018) DE

(71) Anmelder: CARL ZEISS SMT GMBH [DE/DE]; Ru-
dolf-Eber-Strasse 2, 73447 Oberkochen (DE).

(72) Erfinder: SHKLOVER, Vitaliy; Paulstraße 23, 89522
Heidenheim (DE). PAZIDIS, Alexandra; Hülbenweg 14,
73457 Essingen-Lautenburg (DE).

(74) Anwalt: KOHLER SCHMID MÖBUS PATENT-
ANWÄLTE PARTNERSCHAFTSGESELLSCHAFT
MBB; Gropiusplatz 10, 70563 Stuttgart (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,

BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN,
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz
2 Buchstabe g)

(54) Title: METHOD FOR FORMING NANOSTRUCTURES ON A SURFACE AND OPTICAL ELEMENT

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM BILDEN VON NANOSTRUKTUREN AN EINER OBERFLÄCHE UND OPTISCHES
ELEMENT

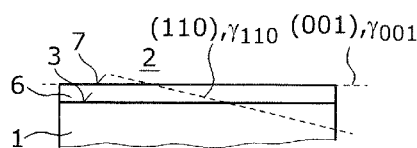


Fig. 3a

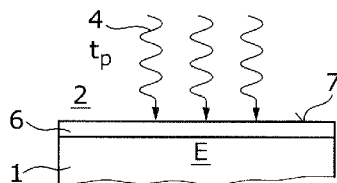


Fig. 3b

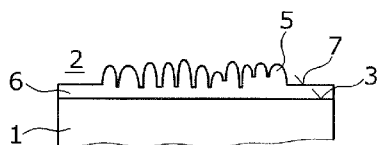


Fig. 3c

(57) Abstract: The invention relates to a method for forming particularly reflection-reducing nanostructures (5) on a preferably polished surface (3) of a crystalline, particularly ionic substrate (1) for transmission of radiation (11) in the FUV/VUV wavelength range, comprising: providing a surface (3, 7), which is not oriented along a lattice plane having minimal surface energy, on the substrate (1) or on a surface (7) of a layer (6), which is applied to the substrate (1) by a coating method, such as vacuum evaporation, and introducing an energy input (E) into the surface (7) for rearrangement of the surface (7), forming nanostructures (5), wherein the energy input (E) is generated by irradiating the surface (3, 7) with electromagnetic radiation (4). The invention also relates to an optical element for transmission of radiation in the FUV/VUV wavelength range.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Bilden von insbesondere reflexionsmindernden Nanostrukturen (5) an einer bevorzugt polierten Oberfläche (3) eines kristallinen, insbesondere ionischen Substrats (1) zur Transmission von Strahlung (11) im FUV/VUV-Wellenlängenbereich, umfassend: Bereitstellen einer Oberfläche (3, 7), die nicht entlang einer Gitterebene mit minimaler Oberflächenenergie orientiert ist, an dem Substrat (1) oder an einer Oberfläche (7) einer durch ein Beschichtungsverfahren, beispielweise Vakuumbedampfen, auf das Substrat (1) aufgetragenen Schicht (6), sowie Einbringen eines Energieeintrags (E) in die Oberfläche (7) zur Umlagerung der Oberfläche (7) unter Bildung der Nanostrukturen (5), wobei der Energieeintrag (E) durch Bestrahlen der Oberfläche (3, 7) mit elektromagnetischer Strahlung (4) erzeugt wird. Die Erfindung betrifft auch ein optisches Element zur Transmission von Strahlung im FUV/VUV-Wellenlängenbereich.

WO 2020/115111 A2

Verfahren zum Bilden von Nanostrukturen an einer Oberfläche und optisches
5 Element

Bezugnahme auf verwandte Anmeldungen

Diese Anmeldung beansprucht die Priorität der deutschen Patentanmeldung
10 DE 10 2018 221 189.2 vom 07.12.2018, deren gesamter Offenbarungsgehalt
durch Bezugnahme zum Inhalt dieser Anmeldung gemacht wird.

Hintergrund der Erfindung

15 Die Erfindung betrifft Verfahren zum Bilden von insbesondere
reflexionsmindernden Nanostrukturen an einer bevorzugt polierten Oberfläche
eines (ein-)kristallinen, insbesondere ionischen Substrats zur Transmission
von Strahlung im FUV/VUV-Wellenlängenbereich. Die Erfindung betrifft auch
ein optisches Element zur Transmission von Strahlung im FUV/VUV-
20 Wellenlängenbereich, welches ein (ein-)kristallines, insbesondere ionisches
Substrat aufweist.

Für hochbelastete optische Elemente im FUV/VUV-Wellenlängenbereich bei
Wellenlängen zwischen ca. 100 nm und ca. 280 nm, vor allem für die
25 Mikrolithografie, werden im Allgemeinen Fluoride als Substratmaterial
verwendet, insbesondere Flussspat (CaF_2) und Magnesiumfluorid (MgF_2).
Unter Bestrahlung mit hohen Intensitäten treten bereits nach ca. 10^6 Pulsen
erste Schädigungen an der Oberfläche des CaF_2 -Materials auf, vgl. [1, 2].
Durch die Wechselwirkung mit der FUV/VUV-Strahlung tritt im Volumen der
30 optischen Elemente lokale Fluorverarmung, resultierend in der Bildung von
Ca-Metallkolloiden auf, welche selbst als Keime für massive Degradation

dienen. Noch schneller tritt Fluorverarmung an der Oberfläche auf, wobei die freiwerdenden Fluoratomte in die Umgebung entweichen können.

Beispielsweise wurde an der Außenseite eines aus CaF_2 bestehenden Laser-
5 bzw. Entladungskammer-Fensters eines Excimerlasers bei einer
Laserenergiedichte von mehr als 20 mJ/cm^2 eine Degradation in Form eines
weißen, pulverartigen Beschlags beobachtet. Auf der Innenseite des
Entladungskammer-Fensters, die im Kontakt zum fluorhaltigen Lasergas
stand, trat hingegen keine Schädigung auf, was Rückschlüsse auf Fluor als
10 entscheidende Substanz liefert, um das Auftreten des pulverartigen Beschlags
bzw. die Degradation zu verhindern.

Es hat sich herausgestellt, dass die Oberflächenpräparation bzw. Reinigung
und anschließende Versiegelung der gereinigten Oberfläche eine wichtige
15 Rolle spielt, um die Strahlungsbeständigkeit von optischen Elementen zu
erhöhen. Es wurden zahlreiche Lösungen zur Verbesserung der
Strahlungsbeständigkeit vorgeschlagen:

Ultraschallreinigung oder Ätzen mit anschließender UV- und Plasmareinigung
20 (WO2009017634A2, DE102005040324A1 bzw. die parallele US712898462),
Versiegelung durch hochdichte, in fluorhaltiger Atmosphäre gesputterte
(US20050023131A1, JP2003193231A1), reaktiv abgeschiedene
(JPH11172421A1) oder nachbehandelte (US20040006249A1,
JPH11140617A1, JP2004347860A1) Metallfluoridschichten, Versiegelung von
25 optischen Elementen (beispielweise der Außenseite eines
Laserkammerfensters) mit Oxiden Al_2O_3 bzw. SiO_2 oder fluoriertem SiO_2
(DE10350114B4, DE102006004835A1, EP1614199B1, US20030021015A1,
US20040202225A1, US6466365B1, US6833949B2, US6872479B2) oder die
Verbesserung der Haftung von versiegelnden Oxydschichten durch eine
30 fluoridische Haftvermittlerschicht (US8399110 B2).

All diese Lösungen beeinflussen jedoch im Wesentlichen lediglich die Strahlungsbeständigkeit, ohne Transmissionsverluste durch Fresnelsche Reflexionen an Grenzflächen zu mindern. Um Transmissionsverluste durch Reflexion an den Oberflächen zu reduzieren, werden optische Elemente
5 typischerweise entspiegelt. Die Entspiegelung erfolgt grundsätzlich entweder durch das Aufbringen von Interferenzschichten oder durch Nanostrukturierung.

Die vorgeschlagenen Lösungen für strahlungsbeständigere Antireflex-Schichten (beispielsweise US5963365A1, US993371162) bieten einen
10 Kompromiss zwischen der Antireflexionswirkung (z.B. Breitbandigkeit, Einfallswinkel-Akzeptanz) und der Strahlungsbeständigkeit. Die Nanostrukturierung bietet den Vorteil, breitbandige Entspiegelungen mit einer vergleichsweise kleinen Dicke zu erreichen.

15 Die Idee, nanostrukturierte Oberflächen nach dem Mottenaugen-Prinzip als Entspiegelung zu verwenden, liegt bereits mehrere Jahrzehnte zurück [3, 4]. Es wurde viele Anwendungen für solche Subwellenlängen-Strukturen vorgeschlagen, beispielsweise in der Mikrolithografie (EP2177934B1, EP2372404B1) oder in einer lasergestützten Plasmalichtquelle
20 (US9530636B2) sowie zahlreiche Herstellungsverfahren beschrieben (u.a. in [5], US6359735B1, US2006024018A1, US7268948B2) unter anderem auch für den DUV-VUV-Wellenlängenbereich [6] und insbesondere für optische Elemente aus fluoridischen Kristallen (US6476968B1).

25 Einer praktischen Verwendung von lithografisch hergestellten nanostrukturierten Entspiegelungen auf fluoridischen Substraten im FUV/VUV-Spektralbereich stehen allerdings eine zu hohe Absorption und anisotropisches Ätzverhalten im Wege.

30 Aufgabe der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, Verfahren zum Bilden von Nanostrukturen an einer Oberfläche bereitzustellen, bei dem die Absorption der Oberfläche möglichst nicht vergrößert wird, sowie ein optisches Element mit einer solchen Oberfläche bereitzustellen.

5

Gegenstand der Erfindung

Diese Aufgabe wird gemäß einem ersten Aspekt gelöst durch ein Verfahren der eingangs genannten Art, umfassend: Bereitstellen einer Oberfläche, die
10 nicht entlang einer Gitterebene mit minimaler Oberflächenenergie orientiert ist, an dem Substrat oder an einer Schicht, die durch ein Beschichtungsverfahren, beispielweise Vakuumbedampfen, auf das Substrat aufgebracht ist, sowie Einbringen eines Energieeintrags in die Oberfläche zur Umlagerung der Oberfläche unter Bildung der Nanostrukturen.

15

Bei diesem Aspekt der Erfindung wird ausgenutzt, dass Oberflächen von (ein-) kristallinen Substraten bzw. Schichten, insbesondere von ionischen (ein-) kristallinen Substraten bzw. Materialien, bei denen die Netz- bzw. Gitterebenen Dipolcharakter haben, je nach freiliegender Gitterebene große
20 Unterschiede in ihrer Oberflächenenergie aufweisen. Bei dem Verfahren zum Bilden der Nanostrukturen verläuft die freiliegende Oberfläche des Substrats nicht entlang einer Gitterebene des Kristalls mit minimaler Oberflächenenergie, sondern typischerweise entlang einer oder mehreren anderen Ebene(n) oder weist eine von einer Ebene abweichende Geometrie
25 auf, so dass die Oberflächenenergie der freiliegenden Oberfläche größer ist als die minimale Oberflächenenergie.

Wird in eine solche (freiliegende) Oberfläche Energie eingetragen, die groß genug ist, um eine Aktivierungsenergie zu überwinden, die zur Umlagerung
30 der freiliegenden Oberfläche erforderlich ist, nimmt die freiliegende Oberfläche eine andere Konfiguration mit einer niedrigeren Oberflächenenergie ein. Die

Umlagerung von Atomen bzw. von Atomgruppen (von Gruppen, die dem chemischen Molekül einer ionischen Verbindung des Kristalls, z.B. CaF_2 , entsprechen) in den energetisch günstigeren Zustand führt zu einer Facettierung und damit zu einer Nanostrukturierung der freiliegenden Oberfläche.

Es ist für die Umlagerung nicht erforderlich, dass die gesamte freiliegende Oberfläche in eine Konfiguration mit einer geringeren Oberflächenenergie übergeht, vielmehr ist bereits die Verringerung des Anteils der freiliegenden Oberfläche, der einen energetisch ungünstigen Zustand aufweist und eine gleichzeitige Vergrößerung des Anteils der freiliegenden Oberfläche, der einen energetisch günstigeren Zustand aufweist, für die Bildung der Nanostrukturen ausreichend.

Experimentell wurde die Facettierung von poliertem CaF_2 (100) im Ultrahochvakuum (UHV) beim Tempern oder beim homoepitaktischen Wachstum im Temperaturbereich zwischen 874-1093 K beobachtet (vgl. [7]). Es ist bekannt [8], dass bei CaF_2 die (111)-Oberfläche die niedrigste Oberflächenenergie ($0,438 \text{ J/m}^2$) im Vergleich mit der (110)-Oberfläche ($0,719 \text{ J/m}^2$) und der (100)-Oberfläche ($0,979 \text{ J/m}^2$) besitzt. Das führt beim Energieeintrag zur Umlagerung bzw. Umordnung von Atomen im Einkristall, bis sich energetisch günstigere (111)-Facetten gebildet haben, wobei sich die weiter oben beschriebenen Nanostrukturen bilden.

Die Gitterebene, welche eine minimale Oberflächenenergie aufweist, hängt vom Material des Substrats bzw. des ionischen Kristalls ab. Für den Fall, dass das Substrat bzw. der ionische Kristall nicht aus CaF_2 , sondern aus MgF_2 gebildet ist, weist beispielsweise die (110)-Gitterebene und nicht die (111)-Gitterebene eine minimale Oberflächenenergie auf, d.h. die freiliegende Oberfläche sollte nicht entlang der (110)-Gitterebene verlaufen. Die

Gitterebenen werden in der vorliegenden Anmeldung wie allgemein üblich durch die Miller'schen Indizes beschrieben.

Der Energieeintrag kann grundsätzlich durch Konduktion und/oder durch
5 Konvektion in das Substrat eingebracht werden. Ein direkter Wärmeübertrag (Konduktion) durch einen Kontakt der Oberfläche bzw. des Substrats mit einem erwärmten bzw. beheizten Festkörper, der eine ausreichend große Temperatur für die Wärmeübertragung aufweist, oder durch Konvektion, z.B. durch ein an der Oberfläche entlang strömendes Fluid mit ausreichender
10 Temperatur, kann einen Energieeintrag in die freiliegende Oberfläche erzeugen, der eine Umlagerung der Oberfläche bewirkt. In der Praxis ist es jedoch schwierig bzw. nicht möglich, eine bereits fertig polierte Oberfläche einer Optik auf ca. 1000 K aufzuheizen und zu tempern, um die Nanostrukturierung der Oberfläche zu erreichen, weil die Oberflächenform
15 sich dabei zu stark verändern und von der Soll-Oberflächenform abweichen würde.

Bei einer Variante wird der Energieeintrag durch Bestrahlen der freiliegenden Oberfläche mit elektromagnetischer Strahlung erzeugt, d.h. die
20 elektromagnetische Strahlung stellt die (Wärme-)Energie für die Umlagerung bereit. Es hat sich gezeigt, dass die Bestrahlung der freiliegenden Oberfläche mit Strahlung ausreichend großer Intensität ($\sim 10^{-2} - 10^{-1} \text{ W/cm}^2$) ausreichend ist, um die Aktivierungsenergie zu überwinden und eine Umlagerung der freiliegenden Oberfläche zu bewirken. Um eine Veränderung der Geometrie
25 der Oberfläche zu vermeiden ist es vorteilhaft, nur den oberflächennahen Bereich des optischen Elements aufzuheizen, was durch die Bestrahlung erreicht werden kann, insbesondere wenn die Bestrahlung in einem Wellenlängenbereich erfolgt, in dem das Material des Substrats bzw. der epitaktisch aufgewachsenen Schicht die Strahlung stark absorbiert, so dass
30 die Eindringtiefe in das Substrat gering ist.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Oberfläche gepulst mit der elektromagnetischen Strahlung bestrahlt wird, da in diesem Fall die eingebrachte Energie möglichst vollständig für die Umwandlung der Oberfläche und nicht für die Erwärmung des Substrats eingesetzt wird.

5

Bei einer Variante wird die Oberfläche mit gepulster elektromagnetischer Strahlung mit Pulsdauern von weniger als 300 ns bestrahlt. Durch die Verwendung von Strahlung mit kurzen Pulsdauern in der Größenordnung von Nanosekunden kann die Wärmeausbreitung im Volumen des kristallinen Substrats wirksam verhindert werden, so dass ein Großteil der Wärme der Oberfläche zugeführt wird. Für die Erzeugung von Pulsen mit Pulsdauern in der oben angegebenen Größenordnung werden in der Regel Laserlichtquellen im Kurzpulsmodus verwendet, es ist aber grundsätzlich auch möglich, andere Lichtquellen, z.B. laserangeregte Plasmalichtquellen zur Erzeugung von Strahlung mit kurzen Pulsdauern zu verwenden.

15

Bevorzugt wird die Oberfläche mit elektromagnetischer Strahlung im FUV/VUV-Wellenlängenbereich oder im IR-Wellenlängenbereich bestrahlt. Wie weiter oben beschrieben wurde, sollte die Oberfläche mit elektromagnetischer Strahlung in einem Wellenlängenbereich bestrahlt werden, in dem das Material des Substrats bzw. der Schicht eine vergleichsweise große Absorption aufweist. Dies ist bei vielen fluoridischen Substraten bei Wellenlängen im FUV/VUV-Wellenlängenbereich von weniger als ca. 200 nm oder im IR-Wellenlängenbereich bei Wellenlängen von mehr als ca. 10000 nm der Fall.

20

25

Je größer die Absorption in dem jeweiligen Wellenlängenbereich ist, desto geringer ist typischerweise die Eindringtiefe in das Substrat, so dass die eingebrachte Energie auf die Oberfläche bzw. auf ein oberflächennahes Volumen konzentriert bleibt. Bei CaF_2 als Material ergibt sich aus dem Transmissionsspektrum (vgl. beispielsweise das Datenblatt

30

„<http://www.hellma-materials.com/text/986/en/ausblenden/hellma-materials-calcium-fluoride.html>“), dass die Verwendung von Strahlung bei Wellenlängen von weniger als 100 nm oder von mehr als 14 µm besonders vorteilhaft ist, weil CaF₂ in diesen Wellenlängenbereichen nur eine äußerst geringe
5 Transmission aufweist.

Bei einer Variante wird die Oberfläche mit elektromagnetischer Strahlung bei Wellenlängen von weniger als 200 nm bestrahlt. Im kurzwelligen Bereich können Excimerlaser mit einer Wellenlänge von 193 nm (ArF) bzw. 157 nm
10 (F₂) im Kurzpulsmodus oder laserangeregte Plasmalichtquellen verwendet werden, wobei bei allen diesen Lichtquellen die Degradationsgefahr aufgrund von Zwei-Photonen-Prozessen sehr hoch ist.

Bei einer weiteren Variante wird die Oberfläche mit elektromagnetischer
15 Strahlung bei Wellenlängen von mehr als 9 µm bestrahlt. Im langwelligen Wellenlängenbereich haben sich gütegeschaltete CO₂-Kurzpuls-Laser (vgl. beispielsweise EP1384293B1, US7327769 B2, US7903699B2) als vorteilhaft erwiesen. Derartige Laser haben einerseits eine ausreichende Leistung bzw. Intensität und liefern andererseits kurze Laserpulse mit Pulsdauern von
20 weniger als 100 ns, was die Wärmeausbreitung im Kristallvolumen wirksam verhindert. Die Laser-Wellenlänge von CO₂-Lasern liegt im Wellenlängenbereich von 9 µm bis 11 µm.

Bevorzugt wird zum Bereitstellen der freiliegenden Oberfläche das Substrat
25 entlang einer Gitterebene geschnitten, die nicht mit der Gitterebene mit minimaler Oberflächenenergie übereinstimmt. Wie weiter oben beschrieben wurde, ergeben sich insbesondere bei ionischen Kristallen je nach freigelegter Gitterebene starke Unterschiede in den Oberflächenenergien. Die Orientierung der Gitterebene, entlang derer der Kristall geschnitten wird, wird
30 in der Regel so gewählt, dass diese eine möglichst hohe Oberflächenenergie aufweist. Wird wie weiter oben beschrieben CaF₂ als Substrat-Material

gewählt, kann die freiliegende Oberfläche beispielsweise entlang der (100)-Gitterebene verlaufen, da diese eine vergleichsweise hohe Oberflächenenergie aufweist. Die Gitterebene, entlang derer die freiliegende Oberfläche geschnitten werden sollte, hängt vom Material des Substrats bzw.
5 von der auf das Substrat epitaktisch aufgewachsenen Schicht ab.

Bei einer weiteren Variante wird das Einbringen des Energieeintrags so lange durchgeführt, bis die Oberfläche, an der die Nanostrukturen gebildet sind, eine gegenüber der Oberfläche vor dem Einbringen des Energieeintrags um
10 mindestens 0,03 reduzierte Reflektivität für Strahlung im FUV/VUV-Wellenlängenbereich und/oder eine Reflektivität von weniger als 0,02 für Strahlung im FUV/VUV-Wellenlängenbereich aufweist. Wie weiter oben beschrieben wurde, hängt die Umlagerungsrate von mehreren Prozessparametern ab. Bei einer ausreichend langen Zeitdauer des
15 Energieeintrags kann die Reflektivität der Oberfläche aber in der Regel deutlich abgesenkt werden.

Unter der Reflektivität für Strahlung im FUV/VUV-Wellenlängenbereich wird verstanden, dass die Reflektivität im gesamten Wellenlängenbereich zwischen
20 100 nm und 280 nm um den oben angegebenen Wert (0,03) reduziert bzw. unter den oben angegebenen Wert (0,02) abgesenkt wird. Für den Fall, dass ein kleinerer Wellenlängenbereich betrachtet wird, der beispielsweise nur den VUV-Wellenlängenbereich zwischen ca. 100 nm und ca. 200 nm umfasst, kann die Reflektivität ggf. noch deutlich stärker abgesenkt werden,
25 beispielsweise um mehr als ca. 0,04 bis 0,05 und auch die absolute Reflektivität der Oberfläche, an der die Nanostrukturen gebildet sind, kann auf weniger als z.B. 0,01 abgesenkt werden.

Bei einer Variante ist/sind das Substrat und/oder die durch ein
30 Beschichtungsverfahren, beispielweise Vakuumbedampfen, aufgebrachte Schicht aus einem fluoridischen Kristall gebildet, der bevorzugt ausgewählt

wird aus der Gruppe umfassend: LiF , CaF_2 , MgF_2 , BaF_2 , SrF_2 , LaF_3 , YF_3 .

Neben dem weiter oben beschriebenen CaF_2 ist das hier beschriebene Verfahren auch zur Bildung von Nanostrukturen an anderen fluoridischen Einkristallen geeignet, beispielsweise an den weiter oben aufgezählten

- 5 Einkristallen. Insbesondere CaF_2 und MgF_2 weisen eine hohe Transmission im FUV/VUV-Wellenlängenbereich auf und eignen sich daher beispielsweise als Entladungskammer-Fenster für Excimerlaser.

Bei dem oben beschriebenen Verfahren kann die jeweilige Schicht durch

- 10 homoepitaktisches Wachstum aufgebracht werden d.h. das Substrat und die aufwachsende Schicht sind aus demselben Material gebildet. In diesem Fall sind typischerweise sowohl die Oberfläche der aufgetragenen Schicht als auch die Oberfläche des Substrats hinsichtlich ihrer Kristallstruktur gleich ausgerichtet und insbesondere nicht entlang einer Gitterebene mit minimaler
- 15 Oberflächenenergie orientiert. Alternativ kann die Schicht durch heteroepitaktisches Wachstum auf das Substrat aufgebracht werden. In diesem Fall kann eine einkristalline fluoridische Schicht beispielsweise aus den oben genannten Materialien oder ein Fluoridmischsystem, d.h. ein Mischkristall bzw. eine feste Lösung aus mindestens zwei Fluoriden,
- 20 beispielsweise aus $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{F}_2$ oder aus $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$, auf der Oberfläche eines Substrats aus einem anderen Material, insbesondere auf der Oberfläche eines anderen fluoridischen Einkristalls, z.B. CaF_2 , aufgebracht werden. In diesem Fall hat sich das Einbringen des Energieeintrags durch Bestrahlen der Oberfläche mit Strahlung im IR-Wellenlängenbereich als besonders günstig
- 25 erwiesen.

Gemäß einem weiteren Aspekt der Erfindung wird die Aufgabe gelöst durch ein Verfahren der eingangs genannten Art, umfassend: Bilden der Nanostrukturen durch dreidimensionale Inselbildung (Stranski-Krastanov

30 Wachstumsmodus) an einem fluoridischen Mischkristall, der durch ein Beschichtungsverfahren, beispielweise Vakuumbedampfen, auf der

Oberfläche des aus einem Metallfluorid, insbesondere aus CaF_2 , gebildeten Substrats erzeugt wird.

Dieser Aspekt der Erfindung basiert auf der Erkenntnis (vgl. [9]), dass die
5 Gitterfehlانpassung beim heteroepitaktischen Wachstum zu dreidimensionalem Inselwachstum führen kann (Stranski-Krastanov-Wachstumsmodus). Es ist ferner bekannt (vgl. [10]), dass im System CaF_2 - LnF_3 (Ln bezeichnet ein Element der Lanthan-Gruppe, d.h. La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) sehr breite
10 Konzentrationsbereiche existieren, in denen Mischkristalle (feste Lösungen) mit Fluorit-Kristallstruktur ($\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$) existieren. In Fig. 2 von [10] ist die Gitterkonstante als Parameter der Einheitszelle in Abhängigkeit von der Konzentration (in Mol-%) von LnF_3 angegeben. Aus der Darstellung in Fig. 2 kann man entnehmen, dass bereits geringere Konzentrationen der zweiten
15 Komponente, d.h. von LnF_3 , eine ausreichende Gitterfehlانpassung erzeugen können, um ein 3D-Inselwachstum durch den so genannten Volmer-Weber-Wachstumsprozess zu ermöglichen, wie dies in [9] beschrieben ist.

Durch geeignete Prozessparameterwahl beim Aufwachsen bzw. beim Bilden
20 des Mischkristalls aus CaF_2 und LnF_3 kann die Größe und Dichte der erzeugten Nanostrukturen angepasst werden, um eine möglichst gute Antireflex-Wirkung zu erreichen. Auch in diesem Fall kann das Einbringen eines Energieeintrags in die Oberfläche während des Aufwachsens bzw. während der Bildung des Mischkristalls zur Stützung der gewünschten
25 Strukturbildung verwendet werden. Insbesondere kann eine Bestrahlung der Oberfläche des Substrats, an dem das Metallfluorid aufwächst, mit elektromagnetischer Strahlung, speziell mit bevorzugt gepulster Strahlung im IR-Wellenlängenbereich, durchgeführt werden.

30 Bei einer weiteren vorteilhaften Variante umfasst das Verfahren: Aufbringen mindestens einer insbesondere konformalen, bevorzugt fluoridischen oder

oxidischen Schutzschicht auf die Nanostrukturen. Die Schutzschicht dient dazu, die Nanostrukturen bzw. die Oberfläche zu versiegeln, um auf diese Weise die Strahlungsbeständigkeit der Nanostrukturen bzw. der nanostrukturierten Oberfläche zu verbessern. Die Schutzschicht kann insbesondere ein Metallfluorid enthalten, welches durch Sputtern in einer fluorhaltigen Atmosphäre oder reaktiv abgeschieden bzw. einer Nachbehandlung unterzogen wird, wie dies in den eingangs zitierten Dokumenten US20050023131A1, JP2003193231A1, JPH11172421A1 bzw. US20040006249A1, JPH11140617A1, JP2004347860A1 beschrieben ist, welche durch Bezugnahme in ihrer Gesamtheit zum Inhalt dieser Anmeldung gemacht werden. Auch eine Versiegelung mit einer oxidischen Schutzschicht, beispielsweise mit Al_2O_3 , SiO_2 oder fluoriertem SiO_2 ist möglich.

Bevorzugt wird die Schutzschicht durch Atomlagenabscheidung (Atomic layer deposition, ALD) aufgebracht, um eine möglichst konforme Bedeckung der Nanostrukturen zu ermöglichen. Der ALD-Prozess stellt einen selbst-limitierenden Prozess dar, welcher es ermöglicht, die Schutzschicht Lage für Lage und damit homogen auf die Nanostrukturen aufzubringen. Auf diese Weise bleibt die mit den Nanostrukturen versehene Oberflächengeometrie auch nach dem Aufbringen der Schutzschicht erhalten.

Die Erfindung betrifft auch ein optisches Element der eingangs genannten Art, bei dem die Oberfläche des Substrats oder eine auf das Substrat durch epitaktisches Wachstum aufgebrachte Schicht Nanostrukturen aufweist, die gemäß dem weiter oben beschriebenen Verfahren gebildet sind bzw. gebildet wurden. Das transmissive optische Element kann im einfachsten Fall aus dem weiter oben beschriebenen Substrat bestehen. In diesem Fall weist das Substrat bereits die für das optische Element vorgesehene Geometrie auf bei der Oberfläche, an der die Nanostrukturen gebildet wurden, handelt es sich um eine polierte Oberfläche. Gegebenenfalls kann das Substrat aber auch nachbearbeitet werden, um das optische Element herzustellen, beispielsweise

indem das Substrat randseitig beschnitten wird, um dieses in eine Fassung einzubringen. Bei der Oberfläche des Substrats bzw. des optischen Elements, welche die Nanostrukturen aufweist, kann es sich um eine plane Oberfläche oder ggf. um eine gekrümmte Oberfläche handeln. Bei dem Material des
5 Substrats und/oder der Schicht kann es sich beispielsweise um CaF_2 , um MgF_2 oder um einen anderen fluoridischen Kristall handeln.

Bei einer Ausführungsform weist die Oberfläche, welche die Nanostrukturen aufweist, für Strahlung im FUV/VUV-Wellenlängenbereich eine Reflektivität
10 von weniger als 0,02, bevorzugt von weniger als 0,01 auf. Wie weiter oben beschrieben wurde, kann eine entsprechend geringe Reflektivität an der Oberfläche erzeugt werden, wenn die Prozessparameter geeignet gewählt werden bzw. wenn die Zeitdauer des Einbringens des Energieeintrags ausreichend lang ist.

15 Bei einer weiteren Ausführungsform ist das optische Element als Entladungskammer-Fenster für einen Excimerlaser ausgebildet. In diesem Fall ist das optische Element in der Regel als planparallele Platte ausgebildet. Typischerweise weist in diesem Fall zumindest eine (plane) Seite des
20 optischen Elements die weiter oben beschriebenen Nanostrukturen auf. Im Einbauzustand des Auskoppелеlements in dem Excimerlaser handelt es sich hierbei zumindest um die der Kammer zugewandte Innenseite des optischen Elements. Es versteht sich, dass auch andere transmissive optische Elemente als das hier beschriebene Auskoppelfenster mit Nanostrukturen versehen
25 werden können, um an diesen eine antireflektierende bzw. eine entspiegelnde Wirkung zu erzeugen.

Weitere Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung von Ausführungsbeispielen der Erfindung,
30 anhand der Figuren der Zeichnung, die erfindungswesentliche Einzelheiten zeigen, und aus den Ansprüchen. Die einzelnen Merkmale können je einzeln

für sich oder zu mehreren in beliebiger Kombination bei einer Variante der Erfindung verwirklicht sein.

Zeichnung

5

Ausführungsbeispiele sind in der schematischen Zeichnung dargestellt und werden in der nachfolgenden Beschreibung erläutert. Es zeigt

- 10 Fig. 1a-c schematische Darstellungen von mehreren Schritten eines Verfahrens zum Bilden von Nanostrukturen an einer Oberfläche eines Substrats aus CaF_2 ,
- 15 Fig. 2 schematische Darstellungen der Reflektivität der Oberfläche vor und nach dem Bilden der Nanostrukturen in Abhängigkeit von der Wellenlänge,
- 20 Fig. 3a-c schematische Darstellungen von mehreren Schritten eines Verfahrens zum Bilden von Nanostrukturen an einer Schicht aus MgF_2 ,
- 25 Fig. 4a-c schematische Darstellungen von mehreren Schritten eines Verfahrens zum Bilden von Nanostrukturen in Form von dreidimensionalen Inseln an einem Mischkristall auf einer Oberfläche eines Substrats aus CaF_2 , sowie
- Fig. 5 eine schematische Darstellung eines optischen Elements in Form einer Entladungskammer-Fensters eines Excimerlasers.

30 In der folgenden Beschreibung der Zeichnungen werden für gleiche bzw. funktionsgleiche Bauteile identische Bezugszeichen verwendet.

Fig. 1a zeigt ein (ein-)kristallines Substrat **1**, welches eine gegenüber einer Umgebung **2** freiliegende, plane Oberfläche **3** aufweist. Bei dem Substrat **2** handelt es sich im gezeigten Beispiel um CaF_2 , welches einen ionischen Kristall bildet. CaF_2 ist zur Transmission von Strahlung bei Wellenlängen im FUV/VUV-Wellenlängenbereich geeignet, d.h. dieses weist eine vergleichsweise geringe Absorption für Strahlung in diesem Wellenlängenbereich auf, so dass dieses Material als Substrat für ein transmissives optisches Element eingesetzt werden kann. An Stelle von CaF_2 kann auch ein anderes Material verwendet werden, welches eine ausreichende Transmission für Strahlung bei Wellenlängen im FUV/VUV-Wellenlängenbereich aufweist, beispielsweise MgF_2 . Auch andere fluoridische Kristalle, beispielsweise BaF_2 , SrF_2 , LaF_3 , YF_3 , LiF können als Substrat-Materialien verwendet werden.

Bei der in Fig. 1a gezeigten freiliegenden Oberfläche **3** handelt es sich um eine (100)-Gitterebene der nicht bildlich dargestellten Gitter-Struktur des Substrats **1**. Um die Oberfläche **3** freizulegen, wurde das Substrat **1** entlang der (100)-Gitterebene geschnitten. Das Freilegen der Oberfläche **3** des Substrats **1** entlang der (100)-Gitterebene kann aber auch durch eine andere Form von (mechanischer) Bearbeitung erfolgen. Die (100)-Gitterebene weist eine Oberflächenenergie γ_{100} von ca. $0,979 \text{ J/m}^2$ auf, die größer ist als die Oberflächenenergie γ_{111} von ca. $0,438 \text{ J/m}^2$ einer (111)-Gitterebene, welche die minimale Oberflächenenergie aller Gitterebenen des Substrats **1** aufweist. Die (110)-Gitterebene weist beispielsweise eine Oberflächenenergie γ_{110} von $0,719 \text{ J/m}^2$ auf, d.h. es gilt $\gamma_{100} > \gamma_{110} > \gamma_{111}$. Die in Fig. 1a dargestellte freiliegende Oberfläche **3** des Substrats **1** weist im FUV/VUV-Wellenlängenbereich zwischen 100 nm und 280 nm eine in **Fig. 2** gestrichelt dargestellte Reflektivität R in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ auf, die über den gesamten FUV/VUV-Wellenlängenbereich bei mehr als $0,035$ liegt, d.h. mehr als $3,5\%$ der auf die freiliegende Oberfläche **3** auftreffenden Strahlung wird an dieser reflektiert.

Um die Reflektivität R der freiliegenden Oberfläche 3 zu verringern, wird ein Energieeintrag E in die freiliegende Oberfläche 3 eingebracht. Bei dem in **Fig. 1b** gezeigten Beispiel wird die freiliegende Oberfläche 3 zu diesem Zweck mit elektromagnetischer Strahlung 4 bestrahlt, bei der es sich um Strahlung 4 im FUV/VUV-Wellenlängenbereich handelt. Die Intensität der Strahlung 4 wird so groß gewählt, dass eine Aktivierungsenergie zur Umlagerung von Atomen bzw. von Atomgruppen der freiliegenden Oberfläche 3 überschritten wird, so dass die freiliegende Oberfläche 3 ihre Konfiguration verändert und sich an dieser Nanostrukturen 5 bilden, d.h. die freiliegende Oberfläche 3 aufgeraut wird, wie dies in **Fig. 1c** (in übertriebenem Maßstab) dargestellt ist. Die Umlagerung wird dadurch begünstigt, dass die Oberflächenenergie γ_{100} der freiliegenden Oberfläche 3 deutlich größer ist als die minimale Oberflächenenergie γ_{111} entlang der (111)-Gitterebene.

Bei dem in Fig. 1a-c gezeigten Beispiel handelt es sich bei der bestrahlten Oberfläche 3 um eine polierte Oberfläche, deren im gezeigten Beispiel plane Grundgeometrie sich beim Einbringen des Energieeintrags E möglichst nicht verändern sollte. Da die Erhaltung der Geometrie der Oberfläche 3 beim Eintrag von Wärme ins Volumen des Substrats 1 nicht zwingend gewährleistet werden kann, ist es vorteilhaft, wenn der Energieeintrag E möglichst auf einen oberflächennahen Bereich begrenzt wird.

Um das Substrat 1 möglichst nur im Bereich der Oberfläche 3 aber nicht im Volumen zu erwärmen, wird FUV/VUV-Strahlung in einem Wellenlängenbereich verwendet, in dem das CaF_2 -Substrat eine möglichst große Absorption aufweist. Dies ist bei der Bestrahlung mit Wellenlängen von weniger als 200 nm, idealerweise von weniger als 100 nm der Fall. Um derartige Strahlung 4 zu erzeugen, kann beispielsweise ein ArF-Excimerlaser verwendet werden, der bei einer Wellenlänge von ca. 193 nm emittiert. Auch Excimerlaser bei anderen Wellenlängen, beispielsweise ein F_2 -Excimerlaser,

der bei einer Wellenlänge von ca. 157 nm emittiert, kann zu diesem Zweck eingesetzt werden. Auch laserangeregte Plasmalichtquellen, die Strahlung z.B. im extrem ultravioletten (EUV)-Wellenlängenbereich bei Wellenlängen von ca. 10 -100 nm emittieren, können ggf. zu diesem Zweck verwendet werden. Bei der Bestrahlung mit kurzwelliger Strahlung bei Wellenlängen von weniger als ca. 200 nm besteht jedoch die Gefahr, dass das CaF₂-Substrat durch Zwei-Photonen-Prozesse beschädigt wird.

Zusätzlich zur Bestrahlung der Oberfläche 3 bei einer Wellenlänge, bei welcher die Absorption des bestrahlten Substrat-Materials besonders groß ist, kann die Eindringtiefe der Strahlung 4 dadurch reduziert werden, dass die Bestrahlung gepulst erfolgt. Insbesondere kann die Eindringtiefe der Strahlung 4 reduziert werden, wenn die Pulsdauern t_p der einzelnen (Laser-)pulse vergleichsweise gering sind und z.B. bei weniger als 300 ns, bevorzugt bei weniger als 100 ns liegen. Derart niedrige Pulsdauern t_p können erreicht werden, wenn die entsprechenden (Laser-)Lichtquellen im Kurzpuls-Modus betrieben werden, beispielsweise unter Verwendung einer Güteschaltung oder dergleichen.

Die in Fig. 1c gezeigten Nanostrukturen 5 führen zu einer Facettierung der Oberfläche 3, die dazu führt, dass die in Fig. 2 dargestellte Reflektivität R der Oberfläche 3 abnimmt. Die Nanostrukturen 5 wirken daher in der Art einer Antireflex-Beschichtung der Oberfläche 3. Die Umlagerung der freiliegenden Oberfläche 3 bei der Bestrahlung erfolgt nicht instantan, sondern mit einer Umlagerungsrate bzw. mit einer Umlagerungsgeschwindigkeit, die typischerweise umso größer ist, je geringer die Bedeckung der Oberfläche 3 mit Adsorbaten ist.

Die Bestrahlung der Oberfläche 3 wird typischerweise so lange durchgeführt, bis die Reflektivität R der Oberfläche 3 durch die an dieser gebildeten Nanostrukturen 5 für eine vorgegebene Wellenlänge λ bzw. für einen

vorgegebenen Wellenlängenbereich, beispielsweise den FUV/VUV-Wellenlängenbereich zwischen ca. 100 nm und ca. 280 nm, einen vorgegebenen Wert unterschreitet. Bei dem beispielhaft in Fig. 2 mit einer durchgezogenen Linie dargestellten Reflektivitätsverlauf liegt die Reflektivität R der Oberfläche 3, an welcher die Nanostrukturen 5 gebildet sind, über den gesamten FUV/VUV-Wellenlängenbereich bei weniger als 0,02. Für den VUV-Wellenlängenbereich zwischen ca. 100 nm und 230 nm ist die Reflektivität R sogar noch geringer und liegt bei weniger als ca. 0,01.

Wie ebenfalls in Fig. 2 zu erkennen ist, wird durch die Bestrahlung die gestrichelt dargestellte Reflektivität R der in Fig. 1a dargestellten Oberfläche 3 vor der Bestrahlung im Vergleich zur Reflektivität R der in Fig. 1c dargestellten Oberfläche 3 nach der Bestrahlung um einen absoluten Wert von mindestens 0,02 reduziert, und zwar über den gesamten FUV/VUV-Wellenlängenbereich. Für den VUV-Wellenlängenbereich ist die Reduzierung der Reflektivität R sogar noch größer, d.h. in diesem Wellenlängenbereich wird die Reflektivität R um einen absoluten Wert von ca. 0,035 reduziert.

Abweichend von dem in Fig. 1b gezeigten Einbringen des Energieeintrags E in die Oberfläche 3 durch Bestrahlung mit Strahlung 4 im FUV/VUV-Wellenlängenbereich ist es auch möglich, den Energieeintrag E durch eine Bestrahlung mit IR-Strahlung bei Wellenlängen von mehr als ca. 9 μm einzubringen. Auch in diesem Fall ist es günstig, wenn die IR-Strahlung 4 bei Wellenlängen innerhalb eines Wellenlängenbereichs liegt, in dem das Material des Substrats 1 eine hohe Absorption aufweist, so dass die IR-Strahlung 4 eine möglichst geringe Eindringtiefe in das Substrat 1 aufweist und der Energieeintrag E bei der Bestrahlung im Wesentlichen auf die Oberfläche 3 konzentriert ist.

Bei CaF_2 als Material des Substrats 1, welches Strahlung 4 bei Wellenlängen von mehr als ca. 14 μm praktisch vollständig absorbiert, hat es sich als günstig

erwiesen, wenn die Bestrahlung mit Strahlung 4 bei Wellenlängen von mehr als 9 μm vorgenommen wird. Beispielsweise können zu diesem Zweck CO₂-Laser eingesetzt werden, die Laserstrahlung bei einer Wellenlänge im Bereich von 9 - 11 μm emittieren. Derartige CO₂-Laser erreichen einerseits eine
5 ausreichend große Leistung bzw. Intensität, die z.B. bei mehr als ca. 20 mJ/cm² liegen kann und können andererseits im Kurzpuls-Betrieb (bei einer Güteschaltung mit einem Q-Switch bzw. einem optischen Modulator) Pulsdauern von weniger als 100 ns erzeugen, was die Wärmeausbreitung im Volumen des kristallinen Substrats 1 auf besonders effektive Weise
10 verhindert.

Die Bestrahlung mit Wellenlängen im IR-Wellenlängenbereich hat den Vorteil, dass im Gegensatz zur Bestrahlung mit Wellenlängen im FUV/VUV-Wellenlängenbereich praktisch keine Beschädigung des Substrats 1 durch
15 Zwei-Photonen-Prozesse auftritt. An Stelle eines Infrarot- bzw. CO₂-Lasers kann auch eine andere Art von IR-Strahlungsquelle, beispielsweise eine Infrarotlampe, zur Bestrahlung verwendet werden. Eine solche Strahlungsquelle kann, genauso wie ein CO₂-Laser, sowohl im Dauerstrich-Betrieb (continuous wave, cw) oder gepulst Strahlung emittieren, wobei der
20 gepulste Modus wegen Gefahr der thermischen Verformung des optischen Elementes vorteilhaft ist.

Alternativ zu der in Fig. 1b gezeigten Einbringung des Energieeintrags E bzw. von Wärme in die Oberfläche 3 durch Bestrahlung kann der Energieeintrag E
25 ggf. auch durch direkte Wärmeübertragung, d.h. durch Konduktion, oder durch Konvektion erfolgen.

Alternativ zur Erzeugung der Nanostrukturen 5 unmittelbar an der Oberfläche 3 des kristallinen Substrats 1 ist es auch möglich, die Nanostrukturen 5 an
30 einer Oberfläche 7 einer Schicht 6 zu erzeugen, welche durch ein Beschichtungsverfahren, genauer gesagt durch Vakuumbedampfen bzw.

durch epitaktisches Wachstum, auf die Oberfläche 3 des Substrats 1 aufgebracht wurde, wie dies nachfolgend in Zusammenhang mit **Fig. 3a-c** dargestellt ist. Bei dem Substrat 1 handelt es sich bei dem in Fig. 3a-c gezeigten Beispiel um MgF_2 , bei dem anders als bei dem in Fig. 1a-c gezeigten Beispiel die (110)-Gitterebene die minimale Oberflächenenergie γ_{110} aufweist. Bei der freiliegenden Oberfläche 3 des MgF_2 -Substrats 1 handelt es sich um die (001)-Gitterebene, welche bei dem Substrat 1, das aus einem MgF_2 -Kristall besteht, die minimale Oberflächenenergie γ_{001} aufweist. Bei dem in Fig. 3a gezeigten Beispiel ist die Schicht 6 durch homoepitaktisches Wachstum auf die Oberfläche 3 des Substrats 1 aufgebracht, d.h. die Schicht 6 besteht ebenfalls aus MgF_2 und weist dieselbe Kristallstruktur auf wie der MgF_2 -Kristall des Substrats 1. Entsprechend verläuft auch die Oberfläche 7 der MgF_2 -Schicht 6 entlang der (001)-Gitterebene, deren Oberflächenenergie γ_{001} größer ist als die der (110)-Gitterebene mit minimaler Oberflächenenergie γ_{110} .

Auch bei dem in Fig. 3a-c beschriebenen Beispiel kann daher eine Umlagerung der Oberfläche 7 der Schicht 6 unter Bildung von Nanostrukturen 5 (vgl. Fig. 3c) erfolgen, indem die Schicht 7 mit elektromagnetischer Strahlung 4 bestrahlt wird, wie dies in Fig. 3b dargestellt ist. Auch MgF_2 weist eine vergleichsweise große Absorption im FUV/DUV-Wellenlängenbereich sowie im IR-Wellenlängenbereich auf. Daher kann die Bestrahlung mit elektromagnetischer Strahlung 4, insbesondere mit Laserstrahlung, bei den weiter oben in Zusammenhang mit Fig. 1a-c beschriebenen Wellenlängen erfolgen, wobei die Bestrahlung im IR-Wellenlängenbereich sich als günstig erwiesen hat. Auch kann die Bestrahlung der Oberfläche 7 gepulst erfolgen, um die Eindringtiefe der Strahlung 5 in das Volumen des Substrats 1 möglichst gering zu halten.

Alternativ zum homoepitaktischen Wachstum kann die Schicht 6 auch durch heteroepitaktisches Wachstum auf die Oberfläche 3 des Substrats 1

aufgebracht werden, wobei als Schicht-Material und/oder als Material des Substrats 1 ein fluoridischer Kristall verwendet werden kann. Auch in diesem Fall ist darauf zu achten, dass sich beim Aufwachsen der Schicht 6 eine Oberfläche 7 ausbildet, die nicht entlang einer Gitterebene mit minimaler Oberflächenenergie orientiert ist, da es in diesem Fall nicht möglich ist, die Oberfläche 7 durch einen Energieeintrag E umzulagern. Beim heteroepitaktischen Schichtwachstum ist darauf zu achten, dass der Gitterfehler zwischen dem Material der aufwachsenden Schicht 6 und dem Material des Substrats 1 nicht zu groß ist.

10

Fig. 4a-c zeigt ein Beispiel für die Bildung von Nanostrukturen 5, bei dem die unzureichende Gitteranpassung zwischen dem Substrat 1, bei dem es sich in diesem Fall um CaF_2 handelt, und einer heteroepitaktisch aufwachsenden Schicht 8 ausgenutzt wird, um inselförmige Nanostrukturen 5 zu bilden. Bei dem Material der aufwachsenden Schicht 8 handelt es sich bei dem in Fig. 4a-c gezeigten Beispiel um ein Metallfluorid, genauer gesagt um MgF_2 . An Stelle von MgF_2 können auch andere Fluoride oder ein fluoridischer Mischkristall als Schicht-Materialien verwendet werden. Bei geeigneten Prozessparametern beim Aufbringen der Schicht 8 kann im System $\text{CaF}_2 - \text{LnF}_3$ (Ln bezeichnet ein Element der Lanthan-Gruppe) ein Mischkristall mit einer Fluorit-Kristallstruktur gebildet werden, wie dies in der Referenz [10] beschrieben ist, die durch Bezugnahme in ihrer Gesamtheit zum Inhalt dieser Anmeldung gemacht wird. Wie den dort dargestellten Phasendiagrammen zu entnehmen ist, existieren vergleichsweise große Konzentrationsbereiche, in denen sich beim System $\text{CaF}_2 - \text{LnF}_3$ Mischkristalle mit Fluorit-Kristallstruktur ausbilden.

25

Wie aus [9] bekannt ist, führt eine Gitterfehlانpassung beim heteroepitaktischen Wachstum zur 3D-Inselwachstum. Wie in Fig. 4b dargestellt ist, wird das Inselwachstum, d.h. die Bildung der inselförmigen Nanostrukturen 5, durch das Einbringen eines Energieeintrags E in die Oberfläche 3 bzw. in den aufwachsenden Mischkristall 8 unterstützt, dies ist

30

aber nicht zwingend erforderlich. Das Einbringen des Energieeintrags E erfolgt bei dem in Fig. 4b gezeigten Beispiel durch das Bestrahlen mit Strahlung 4 im IR-Wellenlängenbereich, d.h. bei Wellenlängen von mehr als 1000 nm. Durch eine geeignete Prozessparameterwahl kann die Größe und die Dichte der erzeugten Nanostrukturen 5 angepasst werden, um eine möglichst gute antireflektierende Wirkung zu erzielen.

Wie in Fig. 4c dargestellt ist, kann auf die Nanostrukturen 5 eine beispielsweise fluoridische oder oxidische Schutzschicht 9 aufgebracht werden. Die Schutzschicht 9 wurde bei dem in Fig. 4c dargestellten Beispiel durch Atomlagenabscheidung auf der Oberfläche 3 des Substrats 1 deponiert. Dies ist günstig, da die Schutzschicht 9 konformal (Atomlage für Atomlage) aufgebracht wird und somit eine konforme Bedeckung der Nanostrukturen 5 ermöglicht, wie dies in Fig. 4c zu erkennen ist. Die Schutzschicht 9 dient dazu, die Nanostrukturen 5 bzw. die Oberfläche 3 zu versiegeln bzw. die Beständigkeit der Oberfläche 3 bei der Bestrahlung mit leistungsstarker Strahlung zu verhindern. Als Material für die Schutzschicht 9 eignen sich Oxide, beispielsweise Al_2O_3 , SiO_2 oder fluoriertes SiO_2 . Die in Fig. 4c gezeigte Schutzschicht 9 kann ebenfalls auf die in Fig. 1c bzw. auf die in Fig. 3c gezeigten Nanostrukturen 5 aufgebracht werden.

Fig. 5 zeigt ein optisches Element 10 in Form einer planparallelen Platte, welches ein Substrat 1 aus CaF_2 aufweist. Das optische Element 10 bildet ein Entladungskammer-Fenster eines Excimerlasers 11, in dessen Resonator-Strecke ein Gasgemisch, beispielsweise fluorhaltig, eingebracht ist. Wie in Fig. 5 zu erkennen ist, sind die – übertrieben groß – dargestellten Nanostrukturen 5 an der Innenseite und an der Außenseite des optischen Elements 10 gebildet, die sich außerhalb des Gehäuses des Excimerlasers 11 befindet. Die Laserstrahlung 12 des Excimerlasers 11 mit einer Wellenlänge von 157 nm tritt durch das optische Element 12 mit den Nanostrukturen 5 hindurch, die eine antireflektierende Wirkung für die Laserstrahlung 12 aufweisen. Auf den

Nanostrukturen 5, die an der Außenseite des optischen Elements 10 gebildet sind, ist die in Zusammenhang mit Fig. 4c beschriebene Schutzschicht 9 aufgebracht. Die Innenseite des optischen Elements 10 befindet sich in einer fluorhaltigen Atmosphäre und ist daher wesentlich strahlungsbeständiger, so dass dort keine Schutzschicht benötigt wird. Es versteht sich, dass auch andere optische Elemente als das in Fig. 5 gezeigte Entladungskammer-Fenster zur Entspiegelung mit Nanostrukturen 5 versehen werden können.

Referenzen:

10

- [1] Ute Natura, Stephan Rix, Martin Letz, Lutz Parthier, "Study of haze in 193nm high dose irradiated CaF₂ crystals", Proc. SPIE 7504, Laser-Induced Damage in Optical Materials: 2009, 75041P (2009).
- [2] S. Rix, U. Natura, F. Loske, M. Letz, C. Felser, and M. Reichling,
15 "Formation of metallic colloids in CaF₂ by intense ultraviolet light", Applied Physics Letters 99 (26) 261909 (2011).
- [3] W.H. Southwell, "Pyramid-array surface-relief structures producing antireflection index matching on optical surfaces", Journal of the Optical Society of America A8 (3), 549-553 (1991).
- 20 [4] S.J. Wilson and M.C. Hutley, "The optical properties of 'Moth eye' antireflection surfaces", Optica Acta 29 (7) 993-1009 (1982).
- [5] S. Chattopadhyay et al., "Anti-reflecting and photonic nanostructures", Materials Science and Engineering R 69, 1-35 (2010).
- [6] T. Lohmüller et al., "Biomimetic Interfaces for High-Performance Optics in
25 the Deep-UV Light Range", Nano Letters 8, 1429-1433 (2008).
- [7] H. Dabringhaus et al., "Studies of the Facetting of the Polished (100) Face of CaF₂", AIP Conference Proceedings 696 (1), 783-790 (2003).
- [8] R. I. Eglitis, H. Shi and G. Borstel, "First-principles calculations of the CaF₂ (111), (110), and (100) surface electronic and band structure", Surface
30 Review and Letters 13 (2 & 3) 149-154 (2006).

- [9] J. E. Prieto, L. Markov, "Stranski—Krastanov mechanism of growth and the effect of misfit sign on quantum dots nucleation", *Surface Science* 664,172-184 (2017).
- [10] B.P. Sobolev, P.P. Fedorov, "Phase diagrams of the CaF_2 - (Y, Ln) F_3 systems I. Experimental", *Journal of the Less Common Metals* 60 (1), 33-46 (1978)

Patentansprüche

1. Verfahren zum Bilden von insbesondere reflexionsmindernden Nanostrukturen (5) an einer bevorzugt polierten Oberfläche (3, 7) eines kristallinen, insbesondere ionischen Substrats (1) zur Transmission von Strahlung (12) im FUV/VUV-Wellenlängenbereich, umfassend:
Bereitstellen einer Oberfläche (3, 7), die nicht entlang einer Gitterebene mit minimaler Oberflächenenergie orientiert ist, an dem Substrat (1) oder an einer durch ein Beschichtungsverfahren, insbesondere Vakuumbedampfen, auf das Substrat (1) aufgetragenen Schicht (6), sowie
Einbringen eines Energieeintrags (E) in die Oberfläche (3, 7) zur Umlagerung der Oberfläche (3, 7) unter Bildung der Nanostrukturen (5), wobei der Energieeintrag (E) durch Bestrahlen der Oberfläche (3, 7) mit elektromagnetischer Strahlung (4) erzeugt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Oberfläche (3, 7) gepulst mit der elektromagnetischen Strahlung (4) bestrahlt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem die Oberfläche (3, 7) mit gepulster elektromagnetischer Strahlung (4) mit Pulsdauern (t_P) von weniger als 300 ns bestrahlt wird.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Oberfläche (3, 7) mit elektromagnetischer Strahlung (4) im FUV/VUV-Wellenlängenbereich bestrahlt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem die Oberfläche (3, 7) mit elektromagnetischer Strahlung (4) bei Wellenlängen von weniger als 200 nm bestrahlt wird.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Oberfläche (3, 7) mit elektromagnetischer Strahlung (4) im IR-Wellenlängenbereich bestrahlt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem die die Oberfläche (3, 7) mit elektromagnetischer Strahlung (4) bei Wellenlängen von mehr als 9 μm bestrahlt wird.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem zum Bereitstellen der Oberfläche (3, 7) das Substrat (1) entlang einer Gitterebene geschnitten wird, die nicht mit der Gitterebene mit minimaler Oberflächenenergie übereinstimmt.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Einbringen des Energieeintrags (E) so lange durchgeführt wird, bis die Oberfläche (3, 7), an der die Nanostrukturen (5) gebildet werden, eine gegenüber der Oberfläche (3, 7) vor dem Einbringen des Energieeintrags (E) um mindestens 0,03 reduzierte Reflektivität (R) für Strahlung (4) im FUV/VUV-Wellenlängenbereich und/oder eine Reflektivität (R) von weniger als 0,02 für Strahlung (4) im FUV/VUV-Wellenlängenbereich aufweist.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Substrat (1) und/oder die durch ein Beschichtungsverfahren, insbesondere Vakuumbedampfen, aufgebrachte Schicht (6) aus einem fluoridischen Kristall gebildet ist, der bevorzugt ausgewählt wird aus der Gruppe umfassend: CaF_2 , MgF_2 , BaF_2 , SrF_2 , LaF_3 , YF_3 , LiF .
11. Verfahren zum Bilden von insbesondere reflexionsmindernden Nanostrukturen (5) an einer bevorzugt polierten Oberfläche (3) eines kristallinen, insbesondere ionischen Substrats (1) zur Transmission von Strahlung (11) im FUV/VUV-Wellenlängenbereich, umfassend:

Bilden der Nanostrukturen (5) durch dreidimensionale Inselbildung an einem fluoridischen Mischkristall (8), der durch ein Beschichtungsverfahren, insbesondere Vakuumbedampfen, auf der Oberfläche (3) des aus einem Metallfluorid, insbesondere aus CaF_2 , gebildeten Substrats (1) erzeugt wird.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, weiter umfassend:
Aufbringen mindestens einer insbesondere konformalen, bevorzugt fluoridischen oder oxidischen Schutzschicht (9) auf die Nanostrukturen (5).

13. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem die Schutzschicht (9) durch Atomlagenabscheidung aufgebracht wird.

14. Optisches Element (10) zur Transmission von Strahlung (12) im FUV/VUV-Wellenlängenbereich, umfassend:
ein kristallines, insbesondere ionisches Substrat (1),
dadurch gekennzeichnet,
dass eine Oberfläche (3) des Substrats (1) oder eine Oberfläche (7) einer auf das Substrat (1) durch ein Beschichtungsverfahren, insbesondere Vakuumbedampfen, aufgetragenen Schicht (6) Nanostrukturen (5) aufweist, die gemäß einem Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche gebildet sind.

15. Optisches Element nach Anspruch 14, bei dem die Oberfläche (3), welche die Nanostrukturen (5) aufweist, für Strahlung im FUV/VUV-Wellenlängenbereich eine Reflektivität (R) von weniger als 0,02 aufweist.

16. Optisches Element nach Anspruch 14 oder 15, welches als Entladungskammer-Fenster (10) für einen Excimerlaser (11) ausgebildet ist.

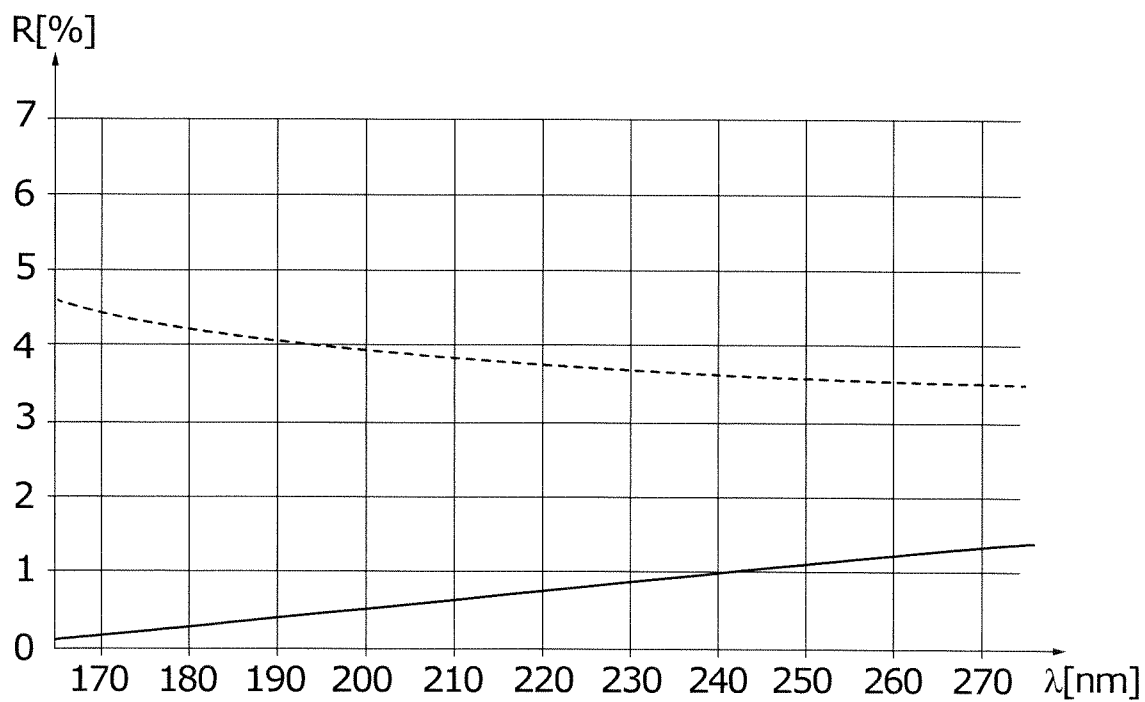
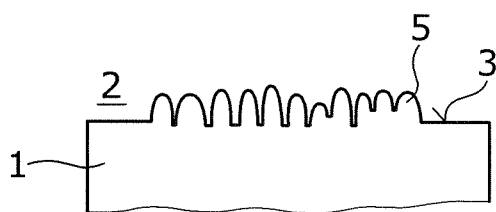
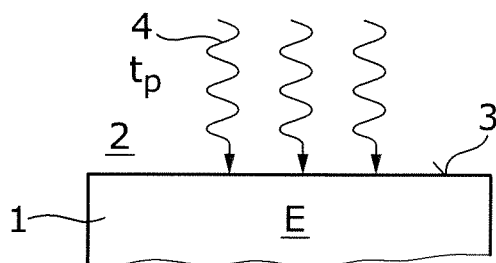
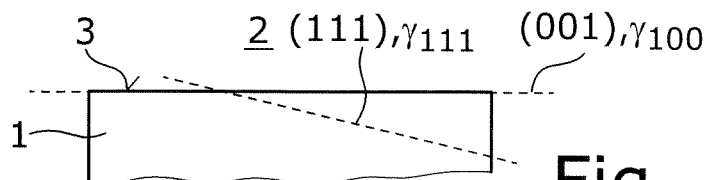


Fig. 2

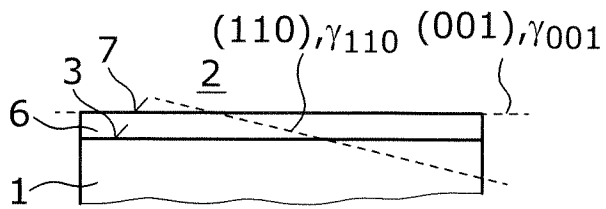


Fig. 3a

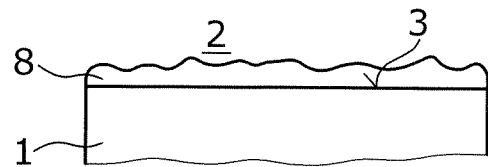


Fig. 4a

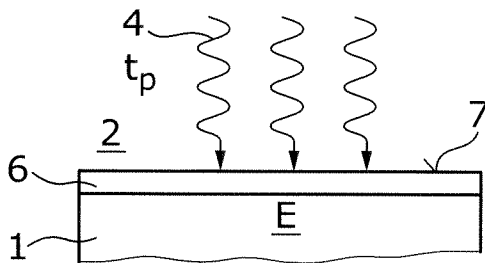


Fig. 3b

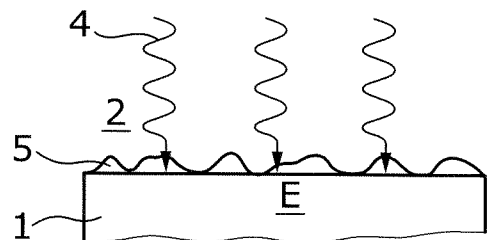


Fig. 4b

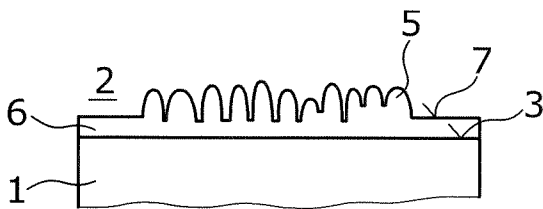


Fig. 3c

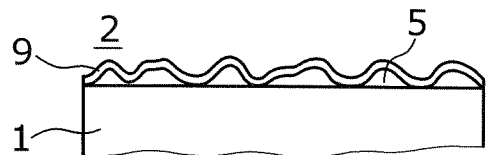


Fig. 4c

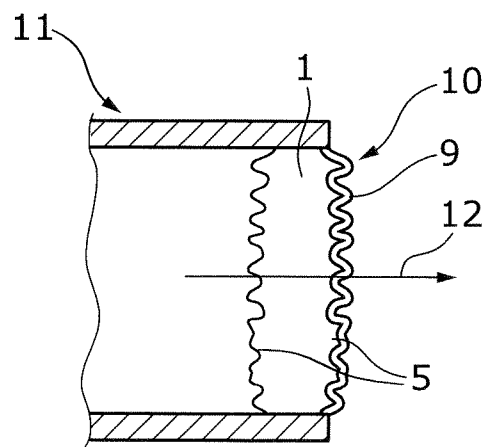


Fig. 5