



(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2010 002 359.0**

(51) Int Cl.: **G02B 1/00 (2006.01)**

(22) Anmeldetag: **25.02.2010**

G02B 5/08 (2006.01)

(43) Offenlegungstag: **16.09.2010**

(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **26.10.2017**

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:
12/393,287 26.02.2009 US

(72) Erfinder:
Schreiber, Horst, Rochester, N.Y., US; Smith, Charlene M., Corning, N.Y., US; Wang, Jue, Fairport, N.Y., US

(73) Patentinhaber:
Corning Inc., Corning, N.Y., US

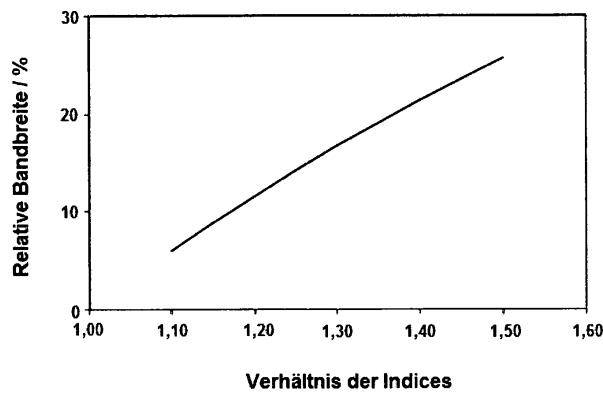
(56) Ermittelter Stand der Technik:

(74) Vertreter:
**isarpatent - Patentanwälte- und Rechtsanwälte
Behnisch Barth Charles Hassa Peckmann &
Partner mbB, 80801 München, DE**

**US 2005 / 0 147 894 A1
US 2006 / 0 222 961 A1**

(54) Bezeichnung: **Bei 193 nm stark reflektierender Weitwinkelspiegel und Verfahren zu dessen Herstellung**

(57) Hauptanspruch: Optisches Element, umfassend ein ausgewähltes Substrat und eine amorphe Beschichtung mit der Formel $(H_oL_o)^iH_o$ auf dem Substrat, wobei $(H_oL_o)^i$ ein Stapel aus einer Mehrzahl von i Beschichtungsabschnitten ist, die aus einer H_o -Schicht und einer L_o -Schicht auf dem Substrat bestehen, i im Bereich von 14 bis 20 liegt, H_o amorphes $MgAl_2O_4$ ist, und L_o amorphes SiO_2 ist, so dass eine amorphe $MgAl_2O_4$ - SiO_2 -Beschichtung auf dem Substrat gebildet ist, wobei die H_o -Schicht des ersten Abschnitts in Kontakt mit dem Substrat ist, wobei i im Bereich von 14 bis 20 liegt und die Dicke der i Abschnitte im Bereich von 600 nm bis 1200 nm liegt.



Beschreibung**Querverweis auf verwandte Anmeldungen**

[0001] Die Anmeldung beansprucht den Prioritätsvorteil der U. S.-Anmeldung mit der Serien-Nr. 12/393287, die am 26. Februar 2009 eingereicht wurde.

[0002] Die Erfindung betrifft stark reflektierende Weitwinkelspiegel, die in Lasersystemen eingesetzt werden können, die unterhalb von 200 nm betrieben werden, und ein Verfahren zum Herstellen solcher Spiegel.

Hintergrund

[0003] Laser, die unterhalb von 200 nm betrieben werden, wie beispielsweise ArF-Excimerlaser, stellen bevorzugte Beleuchtungsquellen in der Mikrolithographieindustrie dar. Die Industrie fordert ständig leistungsfähigere Excimerlaserquellen. Infolgedessen werden ständig größere Anforderungen an die optischen Bestandteile der Excimerlaser, zum Beispiel die stark reflektierenden Spiegel und andere optische Bestandteile gestellt, die in Excimerlasern eingesetzt werden, die bei einer Wellenlänge von 193 nm betrieben werden und mit hohen Wiederholungsraten arbeiten. Die stark reflektierenden Spiegel werden üblicherweise unter Verwenden wenigstens eines Materials mit einem hohen Brechungsindex und eines Materials mit einem niedrigen Brechungswinkel hergestellt, die in mehreren Schichten auf einem ausgewählten Substrat abgeschieden werden.

[0004] Die Abscheidung dünner optischer Schichten bzw. Filme ist in der Wissenschaft bekannt und es wurden mehrere verschiedene Verfahren oder Techniken zum Abscheiden derartiger dünner Schichten bzw. Filme eingesetzt. Zu den Verfahren, die zum Abscheiden dünner Zinnschichten verwendet werden und die jeweils im Vakuum durchgeführt werden, gehören (1) eine herkömmliche Abscheidung (Conventional Deposition, „CD“), (2) eine Ionen-gestützte Abscheidung (Ion Assisted Deposition, „IAD“), (3) ein Ionenstrahlspinnen (Ion Beam Sputtering oder „IBS“) und (4) eine Plasmaionengestützte Abscheidung (Plasma Ion Assisted Deposition, „PIAD“).

[0005] Beim Verfahren der herkömmlichen Abscheidung (CD) werden das/die abzuscheidende(n) Material (ien) entweder mittels eines Widerstandheizverfahrens oder mittels Elektronenbeschuss bis zur Schmelze erwärmt, wobei das Erwärmen in Gegenwart eines Substrats erfolgt, auf welches eine dünne Schicht abgeschieden werden soll. Wenn das abzuscheidende Material geschmolzen ist, tritt eine Verdampfung des Materials ein und eine dünne Schicht kondensiert auf der Oberfläche des Substrats. Bei den Temperaturen des geschmolzenen Materials, die bei diesem Verfahren eingesetzt werden, tritt eine gewisse Zersetzung der verdampften Substanz auf. Während eine solche Zersetzung bei Abscheidung eines elementaren Materials unproblematisch ist (zum Beispiel bei elementarem Aluminium, Silber, Nickel, usw.), stellt dies sehr wohl ein Problem dar, wenn das abzuscheidende Material eine Verbindung ist (zum Beispiel SiO_2 , HfO_2). Bei Oxidmaterialien werden in einem Versuch, die Stöchiometrie wiederherzustellen, während der Abscheidung geringe Mengen an Sauerstoff in die Kammer eingeleitet – eine so genannte reaktive Abscheidung. Die dünnen Schichten, die mit dem CD-Verfahren abgeschieden werden, sind im Allgemeinen porös und weisen während der Abscheidung nicht die ausreichende kinetische Energie (Oberflächenmobilität) zur Überwindung der Oberflächenenergie (Adhäsion) auf. Das Wachstum der dünnen Schichten erfolgt üblicherweise säulenförmig (K. Guenther, Applied Optics, Ausg. 23 (1984), S. 3806–3816), wobei das Wachstum in Richtung der Quelle erfolgt und eine Porosität aufweist, die mit zunehmender Dicke der dünnen Schichten zunimmt. Neben der großen Porosität der dünnen Schichten schließen weitere Probleme, die bei mittels CD abgeschiedenen, dünnen Schichten auftreten, eine Ungleichmäßigkeit des Brechungsindex, eine übermäßige Oberflächenrauigkeit und eine schlechte Absorption ein. Durch Anpassen der Abscheidungsraten und durch Erhöhen der Temperatur des Substrats während der Abscheidung sind einige, wenn auch nur geringfügige, Verbesserungen möglich. Eine Gesamtbetrachtung des Endprodukts ergibt jedoch, dass die CD-Techniken für hochqualitative optische Bestandteile, wie zum Beispiel Elemente aus dem Telekommunikationsbereich, Filter, Bestandteile von Laser und Sensoren, nicht geeignet sind.

[0006] Die Ionen-gestützte Abscheidung (IAD) ähnelt dem vorstehend beschriebenen CD-Verfahren, weist jedoch das zusätzliche Merkmal auf, dass die abgeschiedene dünne Schicht während des Abscheidungsprozesses mit energiereichen Ionen eines Inertgases (zum Beispiel Argon) plus etwas ionisiertem Sauerstoff (der bei dünnen Oxidschichten generell zur Verbesserung der Stöchiometrie der dünnen Schicht notwendig ist) bombardiert. Obwohl die Energie der Ionen üblicherweise im Bereich von 300 eV bis 1000 eV liegt, ist der Strom der Ionen am Substrat klein und beträgt gewöhnlich nur wenige Mikroampere/cm². (Die IAD ist daher ein Verfahren mit hoher Spannung und geringer Stromdichte.) Das Bombardement dient dazu, einen Impuls auf die abge-

schiedene dünne Schicht zu übertragen und eine ausreichende Oberflächenmobilität bereitzustellen, so dass die Oberflächenenergien überwunden werden können und dichte, glatte dünne Schichten erzeugt werden. Die Ungleichmäßigkeit des Index und die Transparenz der abgeschiedenen dünnen Schichten werden ebenfalls verbessert und beim IAD-Verfahren ist ein nur geringes oder gar kein Erwärmen des Substrats erforderlich.

[0007] Das Ionenstrahlputtern (IBS) ist ein Verfahren, bei dem ein energiereicher Ionenstrahl (zum Beispiel Argionen im Bereich von 500 eV bis 1500 eV) auf ein Zielmaterial, üblicherweise ein Oxidmaterial, gerichtet wird. Der durch den Aufprall übertragene Impuls reicht aus, um Zielmaterial auf ein Substrat zu sputtern (zu „zerstäuben“), wo es als glatte, dichte dünne Schicht abgeschieden wird. Das gesputterte Material trifft mit hoher Energie – in der Größenordnung von mehreren hundert Elektronenvolt – auf das Substrat auf, was zu einer großen Packungsdichte und einer glatten Oberfläche führt; jedoch ist eine hohe Absorption der abgeschiedenen dünnen Schichten ein gewöhnlicher Nebeneffekt des IAB-Verfahrens. Um sowohl die Stöchiometrie als auch die Absorption zu verbessern, kann ein IBS-Verfahren daher auch eine IAD-Quelle einschließen. Obwohl das IBS-Verfahren eine Verbesserung gegenüber dem CD- und dem IAD-Verfahren darstellt, gibt es nichtsdestotrotz Probleme beim IBS. Einige der Probleme des IBS-Abscheidungsprozesses schließen ein: (1) der Abscheidungsprozess ist sehr langsam; (2) er stellt mehr eine Labortechnik denn ein Herstellungsverfahren dar; (3) es gibt nur wenige IBS-Anlagen, üblicherweise Überbleibsel der Telekom-Blase, und es werden lediglich eines oder zwei Geräte von wenig Personal betrieben.; (4) die Substratkapazität ist ziemlich begrenzt; (5) die Gleichmäßigkeit der Abscheidung über das Substrat kann zur Einschränkung werden, was wiederum die Produktqualität beeinträchtigt und in einer höheren Ausschussrate resultiert; (6) da das Zielmaterial abgetragen wird, ändert sich die Gleichmäßigkeit der abgeschiedenen dünnen Schicht, was zu weiteren Qualitätsproblemen und zu einem häufigen Austausch des Zielmaterials und damit verbundener Ausfallzeit und Kosten führt; und (7) die Bombardierungs- bzw. Beschussenergie ist ziemlich hoch, was wiederum zu einer Zersetzung der abgeschiedenen Materialien und damit zur Absorption führt.

[0008] Die Plasmaionen-gestützte Abscheidung (PIAD) ähnelt dem vorstehend beschriebenen IAD-Prozess, außer dass der Impuls über ein Plasma mit geringer Spannung und hoher Stromdichte auf die abgeschiedene dünne Schicht übertragen wird. Typische Vorspannungswerte liegen im Bereich von 90–160 V und die Stromdichten liegen im Bereich von Milliampere/cm². Obwohl PIAD-Apparate im Industriebereich optischer Präzisionsinstrumente üblich sind und zum Abscheiden dünner Schichten eingesetzt wurden, gibt es ein paar Probleme beim PIAD-Verfahren, insbesondere bezüglich der Gleichmäßigkeit der abgeschiedenen dünnen Schicht. Die PIAD-Abscheidung wurde im Patent US 7,465,681 von G. Hart, R. Maier und Jue Wang als Erfinder beschrieben.

[0009] Laser, die unterhalb von 200 nm betrieben werden und auch als Laser im tiefen Ultraviolettbereich oder als „DUV“-(Deep Ultraviolet)Laser bekannt sind, wurden in der fortgeschrittenen optischen Lithographie im Rahmen der Herstellung gemusterter Silizium-Wafer zur Verwendung in der Halbleiterherstellung in Massenproduktion ausgiebig untersucht. Da sich die Halbleitertechnologie von 65 nm-Knoten hin zu 45 nm-Knoten und darunter entwickelt, ist zum Erreichen einer höheren Auflösung eine optische Inspektion „bei der Wellenlänge“ erforderlich. Die optische Messtechnik „bei der Wellenlänge“ erfordert, dass die zusammen mit den Inspektionssystemen verwendeten optischen Bestandteile leistungsfähiger sind, zum Beispiel stark reflektierende Weitwinkelspiegel sowohl für eine p- als auch für eine s-Polarisation mit Einfallswinkel im Bereich von 40° bis 50° bei einer Wellenlänge von 193 nm. Die stark reflektierenden Weitwinkelspiegel können auch in anderen Bereichen erforderlich sein, in denen ein ArF-Excimerlaser verwendet wird, zum Beispiel in der medizinischen Chirurgie, bei der Hochpräzisionsbearbeitung und -messung, bei in hohem Maße integrierten elektronischen Vorrichtungen und bei Kommunikationselementen.

[0010] Zum Herstellen stark reflektierender Spiegel sind im Allgemeinen wenigstens ein Material mit einem hohen Brechungsindex und ein Material mit einem niedrigen Brechungsindex erforderlich. Ein stark reflektierender Weitwinkelspiegel entspricht einer großen Bandbreite an Wellenlängen. Die Bandbreite wird durch das Verhältnis der Brechungsindices der Beschichtungsmaterialien beherrscht. Bei einem großen Einfallswinkel verengt sich die Bandbreite der p-Polarisation und das Reflexionsvermögen nimmt ab; und die Herstellung eines stark reflektierenden Weitwinkelspiegels wird dadurch zu einer technischen Herausforderung, wenn sowohl die s- als auch die p-Polarisation berücksichtigt werden müssen. Stark reflektierende Spiegel können durch Anordnen mehrerer Schichten von Metalloxiden, Fluoriden und Fluorid-Oxid-Hybriden erzeugt werden. Bei den Oxiden ist die Auswahl des Materials bei 193 nm stark eingeschränkt. Häufig wird eine Kombination aus Al₂O₃ und SiO₂ als entsprechendes Beschichtungsmaterial mit hohem und niedrigem Brechungsindex verwendet. Bei dem Al₂O₃- und SiO₂-System ist das Verhältnis der Brechungsindices (hoher Index : niedriger Index) bei 193 nm im Vergleich zu einem Verhältnis von 1,56 bei einer Kombination aus HfO₂ und SiO₂ bei 248 nm und zu 2,07 bei einer Kombination aus TiO₂ und SiO₂ bei 550 nm relativ klein (~1,16). Bei Fluoridma-

terialien kommen GdF_3 und LaF_3 als Materialien mit hohem Brechungsindex in Betracht, wohingegen MgF_2 und AlF_3 Materialien sind, die einen niedrigen Brechungsindex aufweisen. [Siehe D. Ristau et al., „Ultraviolet optical and microstructural properties of MgF_2 and LaF_3 coating deposited by ion-beam sputtering and boat and electron-beam evaporation”, *Applied Optics* 41, 3196–3204 (2002); C. C. Lee et al., „Characterization of AlF_3 thin films at 193 nm by thermal evaporation”, *Applied Optics* 44, 7333–7338 (2005); und Jue Wang et al., „Nanoporous structure of a GdF_3 thin film evaluated by variable angle spectroscopic ellipsometry”, *Applied Optics* 46 (16), 3221–3226 (2007).] Eine Kombination aus GdF_3 und AlF_3 ergibt bei 193 nm ein Verhältnis der Brechungsindizes von 1,23, was größer als dasjenige einer Kombination aus Al_2O_3 und SiO_2 ist, die ein Verhältnis von annähernd 1,16 aufweist. Eine Verdampfung von Fluoriden mittels thermischen Widerstands hat sich als gute Möglichkeit herausgestellt, um Fluoride zu verdampfen, ohne dabei eine Erschöpfung an Fluor einzubringen. Die Oberflächen-/Grenzflächenrauigkeit und die Ungleichmäßigkeit der Fluorid-Multilayer nehmen jedoch mit zunehmender Anzahl an Fluoridschichten und mit zunehmender Dicke derselben zu und führen zu einem höheren Streuverlust. Als Folge davon nimmt das mittlere Verhältnis der Brechungsindizes mit zunehmender Anzahl an Fluoridschichten ab und das schränkt die erreichbare Reflexion und Bandbreite ein.

[0011] Die US 20080204862 A1 beschreibt die Verwendung eines Oxid-Fluorid-Hybrid-Ansatzes zum Eliminieren von Streuverlust und zum Erhöhen der Stabilität der Umgebung. Mittels des in der US 20080204862 A1 beschriebenen Ansatzes wurde ein Reflexionsvermögen von annähernd 98,5% bei 193 nm und einem normalen Einfallsinkel erreicht. Die Bandbreite des stark reflektierenden Fluorid-Oxid-Hybrid-Spiegels ist jedoch aufgrund des Verhältnisses der Brechungsindizes von Al_2O_3 und SiO_2 , das bei 193 nm 1,16 beträgt, eingeschränkt. Die Bandbreite des stark reflektierenden Spiegels kann durch Austausch der Beschichtungsmaterialien zum Erhöhen des Verhältnisses verbessert werden. Ein technischer Ansatz ist die Verwendung eines Solgel-Prozesses, in welchem nanoporöse Strukturen eingebracht werden, um die Brechungsindizes der dünnen Schichten weiter zu reduzieren. Die nanoporösen dünnen Schichten können mittels Tauchbeschichtung oder Spin Coating bzw. Rotationsbeschichtung abgeschieden werden. Der Brechungsindex der nanoporösen dünnen Siliziumdioxidschicht kann sogar nur 1,20 betragen. [Siehe Jue Wang et al., „Scratch-resistant improvement of sol-gel derived nano-porous silica films”, *J. Sol-Gel Sci. and Technol.* 18, 219–224 (2000)]. Die Vorteile des aus einem Solgel stammenden sehr kleinen Brechungsindex wurden bei einer bei 193 nm Weitwinkel-Antireflexionsbeschichtung gezeigt, bei der 1 Schicht des Materials mit dem sehr kleinen Brechungsindex mittels Spin Coating auf die Oberfläche physikalisch verdampfter dünner Schichten aufgebracht wird. [Siehe T. Murata et al., „Preparation of high-performance optical coatings with fluoride nanoparticles films made from autoclaved sols”, *Applied Optics* 45, 1465–1468 (2006)]. Dieses Verfahren ist jedoch nicht für stark reflektierende Spiegel geeignet. Obwohl erhebliche Anstrengungen unternommen wurden, um ein geeignetes Beschichtungssystem mit hohen/niedrigen Brechungsindizes zu finden und so das Leistungsvermögen stark reflektierender optischer Elemente zu verbessern, existiert derzeit im Stand der Technik kein solch zufriedenstellendes Beschichtungssystem.

[0012] US 2005 0 147 894 A1 beschreibt ein Verfahren, das Folgendes umfasst: Bereitstellen eines Substrats, wobei das Substrat einen ersten Bereich und einen zweiten Bereich umfasst; Bilden eines mehrschichtigen Spiegels über dem Substrat; Bilden einer Phasenverschiebungsschicht über dem mehrschichtigen Spiegel; Bilden einer Deckschicht über der Phasenverschiebungsschicht; Entfernen der Deckschicht und der Phasenverschiebungsschicht im zweiten Bereich; Beleuchten der ersten Region und der zweiten Region mit EUV-Licht; und Spiegeln des EUV Lichts aus der ersten Region und der zweiten Region. US 2005 0 147 894 A1 beschreibt auch eine Struktur, die Folgendes umfasst: ein Substrat, wobei das Substrat einen ersten Bereich und einen zweiten Bereich umfasst; einen mehrschichtigen Spiegel, der sich über dem ersten Bereich und dem zweiten Bereich befindet; eine Phasenverschiebungsschicht, die sich über dem mehrschichtigen Spiegel in dem Bereich befindet; eine Intensitätsausgleichsschicht, die über dem mehrschichtigen Spiegel in dem zweiten Bereich angeordnet ist; und eine Deckschicht, die sich über der Phasenverschiebungsschicht im ersten Bereich und über der Intensitätsausgleichsschicht im zweiten Bereich befindet.

[0013] US 2006 0 222 961 A1 beschreibt ein Verfahren zum Bilden einer Maske, umfassend: Bereitstellen eines Substrats; Bilden eines mehrschichtigen Spiegels für EUV-Licht über dem Substrat; Bilden eines undichten Absorbers für das EUV-Licht über dem mehrschichtigen Spiegel; und Strukturieren des undichten Absorbers in einem ersten Bereich, der stark reflektierend ist und in einem zweiten Bereich, der schwach reflektierend ist. US 2006 0 222 961 A1 beschreibt ferner eine EUV-Maske mit: einem Substrat; einem mehrschichtigen Spiegel, der über dem Substrat angeordnet ist, wobei der mehrschichtige Spiegel einen ersten Bereich und einen zweiten Bereich aufweist; und einen undichten Absorber, der sich über dem zweiten Bereich des Multiplayer-Spiegels befindet, wobei der undichte Absorber die Phase des einfallenden Lichts um 180 Grad verschiebt.

Zusammenfassung

[0014] Die Erfindung ist auf stark reflektierende optische Elemente, die eine amorphe $MgAl_2O_4$ - SiO_2 -Beschichtung aufweisen, welche mit Fluorid angereichert ist und durch dichte glatte SiO_2 -Schichten abgeschlossen wird, und ein Verfahren zum Herstellen solcher Elemente unter Verwenden energiereicher Abscheidungsverfahren und der Spinellkristallform von $MgAl_2O_4$ als Quelle für die amorphe $MgAl_2O_4$ -Beschichtung gerichtet. Die hierin beschriebene Beschichtung und das hierin beschichtete Verfahren können zum Herstellen stark reflektierender Spiegel verwendet werden und können auch bei Strahlteilern, Prismen, Linsen, Auskopplern und ähnlichen Elementen, die in Lasersystemen eingesetzt werden, die < 200 nm betrieben werden, angewendet werden. Die Beschichtung kann auch Substrate aufgebracht werden, ausgewählt aus der Gruppe, die aus folgendem besteht:

- (a) Erdalkalimetallfluorid-Einkristalle
- (b) Siliziumdioxid, Quarzglas und F-dotiertes Quarzglas,
- (c) Aluminium, Titan, Si und Si_3N_4 , und
- (d) Siliziumdioxid, Quarzglas und F-dotiertes Quarzglas, welche jeweils eine metallische Beschichtung aufweisen.

[0015] In einer Ausführungsform ist die Erfindung auf ein Verfahren zum Herstellen optischer Element gerichtet, die eine Beschichtung aufweisen, die eine oder eine Mehrzahl von $MgAl_2O_4$ -Schichten und eine oder eine Mehrzahl von Siliziumdioxidschichten umfasst, wobei das Verfahren die Schritte des Bereitstellens einer Vakuumkammer und innerhalb der Kammer; des Bereitstellens eines optischen Elements, das aus einem ausgewählten Substratmaterial hergestellt ist, wobei das Element auf einer drehbaren Platte angeordnet ist; des Bereitstellens wenigstens einer Quelle ausgewählten Beschichtungsmaterials oder einer Mischung von Quellen von Beschichtungsmaterialien und des Verdampfens des Materials (der Materialien) unter Verwenden eines Elektronenstrahls, um einen Fluss an Beschichtungsmaterialdampf bereitzustellen, wobei der Fluss von der Materialquelle durch eine Maske mit einer ausgewählten Form zum optischen Element hin strömt (siehe **Fig. 3**); des Bereitstellens von Plasmaionen aus einer Plasmaquelle; des Drehens des Elements mit einer ausgewählten Drehfrequenz f ; und des Abscheidens des Beschichtungsmaterials auf der Oberfläche des optischen Elements als dünne Beschichtungsschicht und des Bombardierens der dünnen Schicht auf dem Element mit den Plasmaionen während des Materialabscheidungsprozesses, um so eine adhäsive, hermetische dünne Schicht auf dem Element zu bilden, umfasst. In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Quelle des ausgewählten Beschichtungsmaterials die Einkristallform von $MgAl_2O_4$, die als Einkristall oder als aus dem Einkristall hergestelltes Pulver vorliegen kann.

[0016] In einer weiteren Ausführungsform ist die Erfindung auf ein Verfahren zum Herstellen optischer Elemente gerichtet, die eine Beschichtung aufweisen, die eine oder eine Mehrzahl von $MgAl_2O_4$ -Schichten, eine oder eine Mehrzahl von Erdalkalimetallfluoridschichten und eine oder eine Mehrzahl von Siliziumdioxidschichten umfasst, wobei das Verfahren die Schritte des Bereitstellens einer Vakuumkammer und innerhalb der Kammer; des Bereitstellens eines optischen Elements, das aus einem ausgewählten Substratmaterial hergestellt ist, wobei das Element auf einer drehbaren Platte angeordnet ist; des Bereitstellens wenigstens einer Quelle ausgewählten Beschichtungsmaterials oder einer Mischung von Quellen von Beschichtungsmaterialien und des Verdampfens des Materials (der Materialien) unter Verwenden eines Elektronenstrahls, um einen Fluss an Beschichtungsmaterialdampf bereitzustellen, wobei der Fluss von der Materialquelle durch eine Maske mit einer ausgewählten Form zum optischen Element hin strömt; des Bereitstellens von Plasmaionen aus einer Plasmaquelle; des Drehens des Elements mit einer ausgewählten Drehfrequenz f ; und des Abscheidens des Beschichtungsmaterials auf der Oberfläche des optischen Elements als dünne Beschichtungsschicht und des Bombardierens der dünnen Schicht auf dem Element mit den Plasmaionen während des Materialabscheidungsprozesses, um so dichte, glatte und amorphe mehrschichtige optische Beschichtungen auf dem Element zu bilden, umfasst. Bei Fluoridmaterialien kann die Verdampfung auch mit Hilfe zweier Wärmewiderstandsschiffchen, die die Fluoridrohmaterialien enthalten, mit einem Satz partieller oder umgekehrter Masken in der gleichen Vakuumkammer, die für die Oxidbeschichtungen verwendet wird, erreicht werden. Eine Mehrzahl von Erdalkalimetallfluoridschichten kann durch abwechselndes Anschalten der beiden Quellen für die Verdampfung mittels thermischen Widerstands oder der beiden Quellen für die Verdampfung mittels Elektronenstrahl mit oder ohne Unterstützung durch Plasmaionen abgeschieden werden. Nach Bilden des Fluoridstapels wird eine Schicht aus SiO_2 mit dem gleichen Plasmaglättungsprozess, der in Verbindung mit der Abscheidung des Oxidstapels unter Verwenden der Maskentechnik beschrieben wurde, auf dem Fluoridstapel abgeschieden. Die Maske ist ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einer partiellen Maske (wie in **Fig. 3** des allgemein anerkannten Patents US 20080204862 A1 veranschaulicht) und einer umgekehrten Maske (wie im allgemein anerkannten US-Patent 7,465,681 B2 veranschaulicht). In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Maske eine partielle Maske, wie sie hierin in **Fig. 3** der beigefügten Zeichnung veranschaulicht ist. In einer bevorzug-

ten Ausführungsform ist die Quelle des ausgewählten Beschichtungsmaterials ebenfalls die Einkristallform von MgAl_2O_4 , die als Einkristall oder als aus dem Einkristall hergestelltes Pulver vorliegen kann.

[0017] In einer Ausführungsform ist die Erfindung auf ein optisches Element gerichtet, das ein ausgewähltes Substrat und eine amorphe Beschichtung mit der Formel $(\text{H}_o\text{L}_o)^i\text{H}_o$ auf dem Substrat umfasst, wobei $(\text{H}_o\text{L}_o)^i$ ein Stapel aus einer Mehrzahl von i Beschichtungsabschnitten ist, die aus einer H_o -Schicht und einer L_o -Schicht auf dem Substrat bestehen,

i im Bereich von 14 bis 20 liegt,

H_o amorphes MgAl_2O_4 ist, und

L_o amorphes SiO_2 ist,

so dass eine amorphe $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ -Beschichtung auf dem Substrat gebildet ist, wobei die H_o -Schicht des ersten Abschnitts in Kontakt mit dem Substrat ist.

[0018] In einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung ein optisches Element, bestehend aus: einem ausgewählten Substrat, das eine erste Beschichtung mit der Formel $(\text{H}_o\text{L}_o)^i\text{H}_o$, eine zweite Beschichtung mit der Formel $(\text{L}_f\text{H}_f)^j2\text{M}_o$ auf der ersten Beschichtung und eine dritte Beschichtung mit der Formel $(\text{L}_f\text{H}_f)^k2\text{M}_o$ auf der zweiten Beschichtung aufweist;

wobei $(\text{H}_o\text{L}_o)^i$ ein Stapel ist, der aus einer Mehrzahl von i H_oL_o -Abschnitten auf dem Substrat besteht, i im Bereich von 14 bis 20 liegt, H_o amorphes MgAl_2O_4 ist, L_o amorphes SiO_2 ist und die H_o -Schicht des ersten Abschnitts in Kontakt mit dem Substrat ist;

und $(\text{L}_f\text{H}_f)^j$ ein Stapel ist, der auf $(\text{H}_o\text{L}_o)^i\text{H}_o$ gebildet ist und aus einer Mehrzahl von j L_fH_f -Abschnitten besteht, die durch abwechselndes Anordnen von Schichten gebildet sind, wobei L_f die erste Schicht ist und H_f die zweite Schicht ist, j eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 6 ist, und 2M_o eine Beschichtung auf dem $(\text{L}_f\text{H}_f)^j$ -Stapel ist; und

$(\text{L}_f\text{H}_f)^k$ ein Stapel ist, der auf $(\text{L}_f\text{H}_f)^j2\text{M}_o$ gebildet ist und aus einer Mehrzahl von k L_fH_f -Abschnitten besteht, die durch abwechselndes Anordnen von Schichten gebildet sind, wobei L_f die erste Schicht ist und H_f die zweite Schicht ist, k eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 6 ist auf der $(\text{L}_f\text{H}_f)^k$ -Beschichtung, und 2M_o eine Beschichtung auf dem $(\text{L}_f\text{H}_f)^k$ -Stapel ist; und

L_f ein Metallfluorid mit einem niedrigen Brechungsindex ist und H_f ein Metallfluorid mit einem hohen Brechungsindex ist und 2M_o ein Oxidmaterial ist, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Siliziumdioxid, Quarzglas bzw. Kieselglas und mit F dotiertem Quarzglas bzw. Kieselglas.

[0019] Ein optisches Element, das ein ausgewähltes Substrat umfasst, das eine erste Beschichtung mit der Formel $(\text{H}_o\text{L}_o)^i\text{H}_o$, eine zweite Beschichtung mit der Formel $(\text{L}_f\text{H}_f)^j2\text{M}_o$ auf der ersten Beschichtung und eine dritte Beschichtung mit der Formel $\text{H}_f(\text{L}_f\text{H}_f)^k2\text{M}_o$ auf der zweiten Beschichtung aufweist;

wobei $(\text{H}_o\text{L}_o)^i$ ein Stapel ist, der aus einer Mehrzahl von i H_oL_o -Beschichtungsabschnitten auf dem Substrat besteht, i im Bereich von 14 bis 20 liegt, H_o amorphes MgAl_2O_4 ist, L_o amorphes SiO_2 ist und die H_o -Schicht des ersten Abschnitts in Kontakt mit dem Substrat ist; und

$(\text{L}_f\text{H}_f)^j$ ein Stapel ist, der auf $(\text{H}_o\text{L}_o)^i\text{H}_o$ gebildet ist und aus einer Mehrzahl von j L_fH_f -Abschnitten besteht, die durch abwechselndes Anordnen von Schichten gebildet sind, wobei L_f die erste Schicht ist und H_f die zweite Schicht ist, j eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 6 ist, und 2M_o eine Beschichtung auf dem $(\text{L}_f\text{H}_f)^j$ -Stapel ist; H_f eine Metallfluoridschicht mit einem ersten hohen Brechungsindex ist, die auf der zweiten Beschichtung gebildet ist, und

$(\text{L}_f\text{H}_f)^k$ ein Stapel ist, der auf der ersten H_f -Schicht mit hohem Brechungsindex aus einer Mehrzahl von k L_fH_f -Abschnitten gebildet ist, die durch abwechselndes Anordnen von Schichten gebildet sind, wobei L_f die erste Schicht ist und H_f die zweite Schicht ist, k eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 6 ist, und 2M_o eine Beschichtung auf dem $(\text{L}_f\text{H}_f)^k$ -Stapel ist; und

wobei L_f ein Metallfluorid mit einem niedrigen Brechungsindex ist und H_f ein Metallfluorid mit einem hohen Brechungsindex ist und 2M_o ein Oxidmaterial ist, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Siliziumdioxid, Quarzglas bzw. Kieselglas und mit F dotiertem Quarzglas bzw. Kieselglas.

[0020] Die Erfindung ist ferner auf ein Verfahren zum Herstellen eines stark reflektierenden optischen Elements gerichtet, wobei das Verfahren die Schritte umfasst: Bereitstellen einer Vakuumkammer und innerhalb der Vakuumkammer:

Bereitstellen eines Substrats, auf dem eine oder eine Mehrzahl von Beschichtungen abgeschieden werden sollen,

Bereitstellen wenigstens einer Quelle ausgewählten Beschichtungsmaterials oder einer Mischung von Quellen von Beschichtungsmaterialien und Verdampfen des Materials (der Materialien), um einen Fluss an Beschichtungsmaterialdampf bereitzustellen, wobei der Fluss von der Materialquelle durch eine ausgewählte Maske zum Substrat hin strömt;

Bereitstellen von Plasmaionen aus einer Plasmaquelle;

Drehen des Substrats mit einer ausgewählten Drehfrequenz f ;

Abscheiden des Beschichtungsmaterials (der Beschichtungsmaterialien) auf dem Substrat als eine oder eine Mehrzahl von Beschichtungsschichten und Bombardieren des Substrats und der dünnen Schicht bzw. Folie mit den Plasmaionen vor und während des Materialabscheidungsprozesses, um so ein Substrat mit einer oder einer Mehrzahl an Beschichtungen darauf zu bilden;

wobei das Beschichten des Substrats bedeutet, das Substrat mit einer ersten Beschichtung mit der Formel $(H_oL_o)^iH_o$, einer zweiten Beschichtung mit der Formel $(L_fH_f)^j2M_o$ auf der ersten Beschichtung und einer dritten Beschichtung mit der Formel $(L_fH_f)^k2M_o$ auf der zweiten Beschichtung zu beschichten, um ein optisches Element mit einer stark reflektierenden Beschichtung darauf bereitzustellen; und

wobei:

$(H_oL_o)^i$ ein Stapel ist, der aus einer Mehrzahl von i H_oL_o -Beschichtungsabschnitten auf dem Substrat besteht, i im Bereich von 10 bis 25 liegt, H_o amorphes $MgAl_3O_4$ ist, L_o amorphes SiO_2 ist und die H_o -Schicht des ersten Abschnitts in Kontakt mit dem Substrat ist; und

$(L_fH_f)^j$ ein Stapel ist, der auf $(H_oL_o)^iH_o$ gebildet ist und aus einer Mehrzahl von j L_fH_f -Abschnitten besteht, die durch abwechselndes Anordnen von Schichten gebildet sind, wobei L_f die erste Schicht ist und H_f die zweite Schicht ist, j eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 6 ist, und $2M_o$ eine Beschichtung auf dem (L_fH_f) -Stapel ist; $(L_fH_f)^k$ ein Stapel ist, der auf der ersten H_f -Schicht mit hohem Brechungsindex aus einer Mehrzahl von k L_fH_f -Abschnitten gebildet ist, die durch abwechselndes Anordnen von Schichten gebildet sind, wobei L_f die erste Schicht ist und H_f die zweite Schicht ist, k eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 6 ist, und $2M_o$ eine Beschichtung auf dem $(L_fH_f)^k$ -Stapel ist; und

L_f ein Metallfluorid mit einem niedrigen Brechungsindex ist und H_f ein Metallfluorid mit einem hohen Brechungsindex ist und $2M_o$ ein Oxidmaterial ist, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Siliziumdioxid, Quarzglas und mit F dotiertem Quarzglas. Beim Bilden der optischen Elemente werden die Fluoridstapel in einer Ausführungsform mit einem Satz partieller oder umgekehrter Masken aus mittels Elektronenstrahl oder thermischem Widerstand erwärmt Verdampfungsquellen abgeschieden. In einer anderen Ausführungsform werden die Fluoridstapel mit einem Satz partieller oder umgekehrter Masken aus mittels Elektronenstrahl oder thermischem Widerstand erwärmt Verdampfungsquellen mit einem Fluor-haltigen Inertgas abgeschieden.

[0021] Die Erfindung ist auch auf ein Verfahren zum Herstellen eines stark reflektierenden optischen Elements gerichtet, wobei das Verfahren die Schritte umfasst: Bereitstellen einer Vakuumkammer und innerhalb der Vakuumkammer:

Bereitstellen eines Substrats, auf dem eine oder eine Mehrzahl von Beschichtungen abgeschieden werden sollen,

Bereitstellen wenigstens einer Quelle ausgewählten Beschichtungsmaterials oder einer Mischung von Quellen von Beschichtungsmaterialien und Verdampfen des Materials (der Materialien) unter Verwenden eines Elektronenstrahls, um einen Fluss an Beschichtungsmaterialdampf bereitzustellen, wobei der Fluss von der Materialquelle durch eine ausgewählte Maske zum Substrat hin strömt;

Bereitstellen von Plasmaionen aus einer Plasmaquelle;

Drehen des Substrats mit einer ausgewählten Drehfrequenz f ;

Abscheiden des Beschichtungsmaterials (der Beschichtungsmaterialien) auf dem Substrat als eine oder eine Mehrzahl von Beschichtungsschichten und Bombardieren des Substrats und der dünnen Schicht bzw. Folie mit den Plasmaionen vor und während des Materialabscheidungsprozesses, um so ein Substrat mit einer oder einer Mehrzahl an Beschichtungen darauf zu bilden;

wobei das Beschichten des Substrats bedeutet, das Substrat mit einer ersten Beschichtung mit der Formel $(H_oL_o)^iH_o$, einer zweiten Beschichtung mit der Formel $(L_fH_f)^j2M_o$ auf der ersten Beschichtung und einer dritten Beschichtung mit der Formel $H_f(L_fH_f)^k2M_o$ auf der zweiten Beschichtung zu beschichten, um ein optisches Element mit einer stark reflektierenden Beschichtung darauf bereitzustellen; und

wobei:

$(H_oL_o)^i$ ein Stapel ist, der aus einer Mehrzahl von i H_oL_o -Beschichtungsabschnitten auf dem Substrat besteht, i im Bereich von 14 bis 20 liegt, H_o amorphes $MgAl_2O_4$ ist, L_o amorphes SiO_2 ist und die H_o -Schicht des ersten Abschnitts in Kontakt mit dem Substrat ist; und

$(L_fH_f)^j$ ein Stapel ist, der auf $(H_oL_o)^iH_o$ gebildet ist und aus einer Mehrzahl von j L_fH_f -Abschnitten besteht, die durch abwechselndes Anordnen von Schichten gebildet sind, wobei L_f die erste Schicht ist und H_f die zweite Schicht ist, j eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 6 ist, und $2M_o$ eine Beschichtung auf dem $(L_fH_f)^j$ -Stapel ist; H_f eine Metallfluoridschicht mit einem hohen Brechungsindex ist, die auf der zweiten Beschichtung gebildet ist, und

$(L_fH_f)^k$ ein Stapel ist, der auf der H_f -Schicht mit dem ersten hohen Brechungsindex gebildet ist aus einer Mehrzahl von k L_fH_f -Abschnitten, die durch abwechselndes Anordnen von Schichten gebildet sind, wobei L_f die

erste Schicht ist und H_o die zweite Schicht ist, k eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 6 ist, und $2M_o$ eine Beschichtung auf dem $(L_f H_f)^k$ -Stapel ist; und wobei L_f ein Metallfluorid mit einem niedrigen Brechungsindex ist und H_f ein Metallfluorid mit einem hohen Brechungsindex ist und $2M_o$ ein Oxidmaterial ist, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Siliziumdioxid, Quarzglas und mit F dotiertem Quarzglas. Beim Bilden der optischen Elemente werden die Fluoridstapel in einer Ausführungsform mit einem Satz partieller oder umgekehrter Masken aus mittels Elektronenstrahl oder thermischem Widerstand erwärmt Verdampfungsquellen abgeschieden. In einer anderen Ausführungsform werden die Fluoridstapel mit einem Satz partieller oder umgekehrter Masken unter Verwenden von mittels Elektronenstrahl oder thermischem Widerstand erwärmt Verdampfungsquellen mit einem Fluorhaltigen Inertgas abgeschieden.

[0022] In manchen Ausführungsformen der Erfindung besteht L_f aus AlF_3 und MgF_2 . In manchen Ausführungsformen ist H_f ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus LaF_3 und GdF_3 .

Kurze Beschreibung der Figuren

[0023] **Fig. 1** ist ein Graph, der die relative Bandbreite eines Spiegels als Funktion des Verhältnisses der Brechungsindices veranschaulicht.

[0024] **Fig. 2** ist ein schematisches Diagramm eines standardmäßigen $MgAl_2O_4$ - SiO_2 -Spiegels gemäß der Erfindung.

[0025] **Fig. 3** ist ein schematisches Diagramm eines modifizierten PIAD-Verfahrens zum Abscheiden dünner Oxidschichten auf optischen Elementen mit in situ-Plasmaglättung.

[0026] **Fig. 4** ist ein Graph, der das Brechungsindextiefenprofil einer 196 nm dicken $MgAl_2O_4$ -Schicht, die mittels des modifizierten PIAD-Verfahrens mit in situ-Plasmaglättung abgeschieden wurde, veranschaulicht.

[0027] **Fig. 5** ist ein Graph, der das Brechungsindextiefenprofil einer 198 nm dicken $MgAl_2O_4$ -Schicht, die mittels eines Standard-PIAD-Verfahrens abgeschieden wurde, veranschaulicht.

[0028] **Fig. 6** ist eine AFM-Aufnahme der 196 nm dicken $MgAl_2O_4$ -Schicht, die mittels des modifizierten PIAD-Verfahrens mit in situ-Plasmaglättung ($rms = 0,27$ nm) abgeschieden wurde.

[0029] **Fig. 7** ist eine AFM-Aufnahme der 198 nm dicken $MgAl_2O_4$ -Schicht, die mittels eines Standard-PIAD-Verfahrens abgeschieden wurde ($rms = 0,71$ nm).

[0030] **Fig. 8** zeigt eine Röntgenbeugung (XRD) einer 196 nm dicken $MgAl_2O_4$ -Schicht, die mittels eines modifizierten PIAD-Verfahrens mit in situ-Plasmaglättung abgeschieden wurde.

[0031] **Fig. 9** zeigt eine XRD eines $MgAl_2O_4$ -Spinells als Ausgangsmaterial für die Abscheidung der amorphen dünnen $MgAl_2O_4$ -Schicht.

[0032] **Fig. 10** ist ein Balkendiagramm, das die Verteilung der relativen Absorption von $MgAl_2O_4$ -Spiegeln mit verschiedenen Anzahlen an Schichten veranschaulicht.

[0033] **Fig. 11** ist ein schematisches Diagramm eines mit Oxid geglätteten und mit Fluorid angereicherten Oxidspiegels.

[0034] **Fig. 12** ist ein Graph, der die Winkelreflexion eines mit Oxid geglätteten und mit Fluorid angereicherten Oxidspiegels bei 193 nm veranschaulicht.

Ausführliche Beschreibung

[0035] Wie hierin verwendet, bezeichnet der Begriff „Abschnitt“ ein $H_o L_o$ - oder $L_f H_f$ -Schichtenpaar, das Wiederholungen aufweist, so dass eine sich wiederholende mehrschichtige Struktur gebildet ist, wobei die tiefgestellten Indices „o“ und „f“ entsprechend für Oxid und Fluorid stehen. Der Begriff „Stapel“ bezeichnet eine Mehrzahl solcher Schichten. In **Fig. 11** bedeutet daher die Angabe $(H_o L_o)^i H_o$, dass auf dem Substrat ein Stapel gebildet ist, der aus einer Mehrzahl von „i“ Abschnitten besteht, die durch das Schichtenpaar $H_o L_o$ gebildet sind (ein Abschnitt entspricht einem Schichtenpaar), das auf dem Substrat in der Reihenfolge H_o und dann

L_o abgeschieden wurde, und dass nach Bilden des letzten Abschnitts des Stapels, d. h. des i. Abschnitts des Stapels, der mit einer L_o -Schicht endet, eine finale H_o -Schicht oben auf dem Stapel angeordnet wird. Das H_o -Material ist hierbei $MgAl_2O_4$ und das L_o -Material ist ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus SiO_2 , mit F dotiertem SiO_2 und Quarzglas. Die Angaben $(L_fH_f)^i2M_o$ und $(L_fH_f)^k2M_o$ bedeuten, dass, nachdem der $(H_oL_o)^jH_o$ -Stapel gebildet wurde, ein $(L_fH_f)^i2M_o$ -Stapel auf dem $(H_oL_o)^jH_o$ -Stapel gebildet wird und dann ein $(L_fH_f)^k2M_o$ -Stapel auf dem $(L_fH_f)^i2M_o$ -Stapel gebildet wird. Der $(L_fH_f)^i2M_o$ - und der $(L_fH_f)^k2M_o$ -Stapel weisen eine Mehrzahl von „j“ bzw. „k“ Abschnitten aus L_fH_f -Schichtenpaaren auf, die auf dem Substrat in der Reihenfolge L_f und dann H_f abgeschieden wurden und jeder Stapel endet mit einem Stapel aus $2M_o$ -Schichten. Das heißt, dass, wenn der j. oder der k. Abschnitt gebildet werden, der mit einer H_f -Schicht endet, ein Stapel aus $2M_o$ -Schichten oben auf der finalen H_f -Schicht des Stapels angeordnet wird (oder diese abdeckt). H_o , L_o , L_f , H_f und $2M_o$ sind so, wie hierin beschrieben. Die Werte für „i“, „j“ und „k“ liegen entsprechend in einem Bereich von 14–20, 2–6 und 2–6. Das heißt, dass es, wenn $i = 14$ ist, 14 Abschnitte von H_oL_o -Paaren gibt, auf die eine finale (oder deckende) H_o -Schicht folgt. Die Werte für j und k haben die gleiche Bedeutung bei den L_fH_f -Abschnitten. Das heißt, dass es, wenn $j = 6$ ist, 6 Abschnitte von L_f und H_f -Paaren gibt, auf die eine finale (oder deckende) $2M_o$ -Schicht oder ein $2M_o$ -Schichtenstapel folgt. Ebenso bezeichnet der Begriff „Quarzglas“ oder „Kieselglas“, wie er hierin verwendet wird, ein Quarzglas- bzw. Kieselglasausgangsmaterial zum Abscheiden einer L_o -Schicht oder einer Deckschicht, wobei das Quarz- bzw. Kieselglas hochreines HPFS®-Quarzglas (Corning Incorporated) oder ein ähnliches Material, das von anderen Quellen erhältlich ist, ist.

[0036] Bezuglich der Dicken der einzelnen Schichten, Abschnitte und Stapel beim Beschichten mit $MgAl_2O_4$ - SiO_2 , bilden die Dicken von H_o und L_o zusammen einen Stapel aus Abschnitten, deren Dicke im Bereich von 600 bis 1200 nm, bevorzugt im Bereich von 860 nm bis 1100 nm liegt. Bezuglich der Fluoridabschnitte weist jeder Abschnitt der H_f und L_f Schichten eine Dicke im Bereich von 20 nm bis 40 nm und 30 nm bis 50 nm auf; die Dicken eines Stapels aus H_f und L_f -Abschnitten liegt im Bereich von 140 nm bis 420 nm. Die Dicke des $2M_o$ -Beschichtungsmaterials liegt im Bereich von 5 nm bis 75 nm. Die $2M_o$ -Materialien sind ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus SiO_2 , mit F dotiertem SiO_2 , Quarz- bzw. Kieselglas, mit Al_2O_3 dotiertem SiO_2 und mit F dotiertem Al_2O_3 .

[0037] Bei Ausführen der Erfindung können einzelne Materialschichten oder -abschnitte geglättet werden, um ihre Dichte zu erhöhen und ihre Oberflächenrauigkeit zu reduzieren (und dadurch die Streuung zu minimieren), wobei dies entweder durch in situ-Plasmaglättung oder durch „Abschalten“ des abgeschiedenen Materials und durch Aufbringen nur des glättenden Plasmas auf die Oberfläche erfolgen kann. Wenn Oxide beschichtet werden, stammt das glättende Plasma aus einem Sauerstoff-haltigen Inertgas mit einem Satz partieller oder umgekehrter Masken. Wenn Fluoride beschichtet werden, stammt das glättende Plasma aus einem Fluor-haltigen Inertgas mit einem Satz partieller oder umgekehrter Masken oder aus einer Mischung aus Sauerstoff und Inertgas, wenn sich eine als Puffer wirkende SiO_2 -Schicht auf dem Fluoridstapel befindet.

[0038] Stark reflektierende Spiegel für Laserlithographiesysteme werden üblicherweise unter Verwenden eines ausgewählten Substrats, das mit abwechselnd angeordneten Schichten eines Materials mit einem hohen Brechungsindex („H“) und eines Materials mit einem niedrigen Brechungsindex („L“) beschichtet ist, hergestellt. Die ausgewählten Substrate können Materialien aus Erdalkalimetallfluorid-Einkristallen (Einkristalle von CaF_2 , BaF_2 , SrF_2 , BaF_2), Glasmaterialien (zum Beispiel und ohne Einschränkung SiO_2 , HPFS® (Corning Incorporated), BK7™ und SF10™ (Schott Glass)), metallische Materialien (zum Beispiel und ohne Einschränkung Aluminium, Titan), Glasmaterialien mit einer metallischen Beschichtung und andere Materialien (zum Beispiel und ohne Einschränkung Si und Si_3N_4) sein.

[0039] Die Bandbreite eines stark reflektierenden Spiegels wird hauptsächlich durch das Verhältnis der Brechungsindices der H- und L-Beschichtungsmaterialien bestimmt, wenn die Materialien im Spektralbereich von Interesse absorptionsfrei sind. Bei 193 nm sind Oxidbeschichtungsmaterialien und insbesondere Materialien mit einem Brechungsindex, wie beispielsweise Al_2O_3 , nicht absorptionsfrei. Wenn SiO_2 als Beschichtungsmaterial mit niedrigem Index verwendet wird, beträgt das Brechungsverhältnis von Al_2O_3 zu SiO_2 zudem nur 1,16. Diese beiden Faktoren, Absorption und niedriges Brechungsverhältnis, vermindern das hohe Reflexionsvermögen und die Bandbreite der mit Al_2O_3 - SiO_2 beschichteten Spiegel. Wenn Metallfluoride als Beschichtungsmaterialien verwendet werden, sind die resultierenden Beschichtungen nahezu absorptionsfrei und das Verhältnis der Brechungsindices für eine (GdF_3 - AlF_3)-Beschichtung kann sogar 1,23 betragen, basierend auf den Ergebnissen der Fluorideinzelschichten. Wenn die Anzahl an Metallfluoridschichten zunimmt, nimmt das mittlere Brechungsverhältnis jedoch ab, vorwiegend aufgrund der Zunahme der Porosität der dünnen Fluoridschicht. Die Abnahme der Packungsdichte der dünnen Metallschicht führt auch zu einem hohen Streuverlust. Als Folge davon sind auch das Reflexionsvermögen und die Bandbreite der Fluorid-basierten Spiegel eingeschränkt. Um breitbandige stark reflektierende Spiegel zur Verwendung bei 193 nm herzustellen, ist es erfor-

derlich, eine Lösung zu finden, um die Absorption der dünnen Schicht und den Streuverlust zu reduzieren und ebenso das Verhältnis der Brechungsindices zu erhöhen.

[0040] Die vorliegende Erfindung, wie sie hierin beschrieben ist, ergibt sich aus der Kombination von fünf technischen Lösungen, die erfolgreich in der Erfindung umgesetzt wurden, um das Ziel, die Bandbreite stark reflektierender Spiegel bei 193 nm zu erhöhen, zu erreichen. Die erfolgreiche Umsetzung dieser Lösungen führte zu einem mit Oxid geglätteten und mit Fluorid angereicherten Oxidspiegel mit einem bei 193 nm großen Weitwinkelreflexionsvermögen. Die umgesetzten technischen Lösungen sind:

1. Das Verhältnis der Brechungsindices wurde erhöht, indem eine amorphe dünne Schicht aus MgAl_2O_4 (Brechungsindex, $n = 1,96$) anstelle von Al_2O_3 (Brechungsindex $n = 1,84$) in der Oxid-basierten Multilayer eingesetzt wurde. Die dünne amorphe MgAl_2O_4 -Schicht wurde durch Verwenden von MgAl_2O_4 -Einkristallspinellen als Quelle für das Beschichtungsmaterial erzeugt. Die MgAl_2O_4 -Einkristallspinelle können als Einkristall oder als aus dem Einkristall hergestelltes Pulver vorliegen.
2. Dichte, dünne amorphe MgAl_2O_4 -Schichten wurden unter Verwenden eines modifizierten PIAD-Abscheidungsverfahrens, das eine *in situ*-Plasmaglättung einschloss, auf dem Substrat abgeschieden.
3. Die Absorption der äußersten MgAl_2O_4 -Schichten wurde mittels einer Anreicherung mit Fluorid-Multilayer durch Abscheiden eines oder einer Mehrzahl an Abschnitten, die aus einer Schicht aus Fluoridmaterial mit einem niedrigen Brechungsindex und aus einer Schicht aus einem Fluoridmaterial mit einem hohen Brechungsindex bestehen, verringert.
4. Ein Streuverlust der abgeschiedenen, mit Fluorid angereicherten Schichten wurde durch Verwenden eines Satzes partieller oder umgekehrter Masken ausgeschlossen, wobei SiO_2 -Schichten zwischen den Abschnitten eingefügt wurden, um die Struktur der dünnen Fluoridschichten zu Puffern und zu steuern. Das Einbringen von SiO_2 kann zwischen Stapeln, die aus einer Mehrzahl von Fluoridabschnitten bestehen, erfolgen. Wenn zum Beispiel insgesamt 15 Fluoridabschnitte vorhanden sind, kann eine SiO_2 -Schicht nach jedem 5. Abschnitt eingefügt werden.
5. Der Fluoridstapel wurde von der Umgebung durch eine abschließende SiO_2 -Schicht (als äußerste Schicht) isoliert, so dass ein mit Oxid geglätteter und mit Fluorid angereicherter Oxidspiegel gebildet wurde. Das heißt, dass die letzte Beschichtungsschicht des mit Oxid geglätteten und mit Fluorid angereicherten Oxidspiegels eine SiO_2 -Schicht ist.

[0041] Als Folge der vorhergehenden Schritte, wird ein stark reflektierender Spiegel erzeugt, der ein ausgewähltes Substrat, eine mehrschichtige MgAl_2O_4 - SiO_2 -Beschichtung auf dem Substrat, einen oder eine Mehrzahl von Stapeln aus einer Metallfluoridbeschichtung (ohne oder vorzugsweise mit zwischen den Abschnitten der Metallfluoridbeschichtung eingefügten SiO_2 -Schichten) und eine finale äußerste SiO_2 -Schicht oder einen Abschnitt aus mehreren Schichten, um das Fluoridbeschichtungsmaterial gegen die Umgebung abzuschließen, umfasst.

Erhöhte Bandbreite eines Oxid-basierten Spiegels durch Verwenden von MgAl_2O_4

[0042] Standardmäßige stark reflektierende Spiegel umfassen eine Multilayer aus einem Material H mit einem hohen Brechungsindex und einem Material L mit einem niedrigen Brechungsindex, d. h. sie sind ein H-L-basierter Spiegel. Die Bandbreite des Spiegels wird durch das Verhältnis der hohen zu den niedrigen Brechungsindices, die zum Bilden der Mehrschichtstruktur verwendet werden, beherrscht. Zur Verdeutlichung der Funktionsweise der Beschichtung wird ein standardmäßiger Viertelwellenspiegel bei normalem Einfallswinkel als Beispiel verwendet. Der Viertelwellenspiegel umfasst Stapel mit Schichten mit hohem und niedrigem Brechungsindex in einer Formel der Gleichung (1)

$$(\text{HL})^i\text{H} \quad (1)$$

in der H und L einer Viertelwelle der Schichten mit hohem und niedrigem Brechungsindex entsprechen und i die Anzahl der H-L-Paare ist. Die relative Bandbreite $\Delta\lambda/\lambda_0$ kann beschrieben werden durch

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = \frac{4}{\pi} \sin^{-1} \left(\frac{y-1}{y+1} \right) \quad (2)$$

wobei y das Verhältnis des hohen Brechungsindex n_H zum niedrigen Brechungsindex n_L , entsprechend der Schichten H bzw. L ist, und $\Delta\lambda$ die Bandbreite der Mitte des stark reflektierenden Spiegels bei einer Wellenlänge von λ_0 ist. **Fig. 1** zeigt die relative Bandbreite des Spiegels als Funktion des Verhältnisses der Brechungsindices. Wie **Fig. 1** zeigt, ist die relative Bandbreite dem Verhältnis der Brechungsindices proportional. Anders ausgedrückt, erfordert ein breitbandiger Spiegel ein großes Verhältnis der Brechungsindices. Bei Verwenden

von $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ als HL-Beschichtungspaar ist die Bandbreite des $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ -basierten Spiegel bei 193 nm aufgrund der Zunahme des hohen Brechungsindex von 1,84 für Al_2O_4 auf einen höheren Brechungsindex von 1,96 für MgAl_2O_4 um 44% breiter als diejenige des $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -basierten Spiegels. Um diese breite Bandbreite zu erreichen, ist es erforderlich, dass die mehrschichtige MgAl_2O_4 -Beschichtung unter geringer Streuung und geringer Absorption für eine Anwendung bei 193 nm stark reflektierenden Spiegeln abgeschieden wird.

Abscheidung dichter dünner amorpher MgAl_2O_4 -Schichten

[0043] Die hierin verwendeten dünnen MgAl_2O_4 -Schichten wurden unter Verwenden eines modifizierten PIAD-Verfahrens abgeschieden. Die Verteilung des Abscheidungsflusses und dessen Wechselwirkung mit den Plasmaionen kann die optischen und mechanischen Eigenschaften der dünnen Schichten verändern, wie von Wang et al. in „Wavefront control of SiO_2 -based ultraviolet narrow-bandpass filters prepared by plasma-ion assisted deposition”, Applied Optics 46 (2), S. 175–179 (2007) beschrieben wurde. Daneben kann die Kristallphase der dünnen PIAD-Schichten durch Variieren der Höhe der Impulsübertragung durch die Plasmaionen während der Abscheidung der dünnen Schichten verändert werden, wie von Wang et al. in „Crystal phase transition of HfO_2 films evaporated by plasma ion-assisted deposition”, Applied Optics 47 (13), C189–192 (2008) diskutiert wurde. MgAl_2O_4 weist eine Spinelkristallstruktur auf. Zur Verwendung als Beschichtung für stark reflektierende optische Elemente ist es erforderlich, dass das Material als dichte und amorphe dünne MgAl_2O_4 -Schicht abgeschieden wird, wodurch es möglich ist, die auf $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ -basierte Multilayerstruktur mit einem vernachlässigbaren Streuverlust bei 193 nm zu steuern.

[0044] Um die Bildung dichter, dünner amorpher Schichten zu erreichen, wurde eine Plasmaglättung („PS“) in den PIAD-Prozess aufgenommen, bei welcher einer Maskentechnik eingesetzt wird, was zu einer *in situ*-Plasmaglättung führt, wie sie in **Fig. 3** beschrieben ist, die schematisch den *in situ*-Plasmaglättungsprozess veranschaulicht. **Fig. 3** zeigt eine Abscheidungsanordnung **20** mit einer Vakuumkammer **11**, in der eine drehbare Elementhalterung **22** angeordnet ist, auf der zu beschichtende optische Elemente **12** angeordnet sind, einen Elektronenstrahl **16-1**, der auf ein Ziel **17-1** auftrifft, um einen Dampffluss **15-1** zu erzeugen, der durch die Maske **14-1** strömt, so dass eine Schicht aus einem Beschichtungsmaterial, zum Beispiel MgAl_2O_4 mit hohem Brechungsindex, auf den Elementen **12** abgeschieden wird. Nach Fertigstellen der 1. Schicht tritt ein anderer Elektronenstrahl **16-2** auf, der auf ein Ziel **17-2** auftrifft, um einen Dampffluss **15-2** zu erzeugen, der durch die Maske **14-2** strömt, so dass eine Schicht aus dem zweiten Beschichtungsmaterial, zum Beispiel SiO_2 mit einem niedrigen Brechungsindex, auf der 1. Schicht auf den Elementen **12** abgeschieden wird. Durch Wiederholen der Schichten mit hohem und niedrigem Brechungsindex kann ein Oxidstapel mit einer sich wiederholenden Schichtenstruktur aus den beiden Beschichtungsmaterialien auf den Oberflächen der Elemente aufgebaut werden. Ferner gibt es eine Plasmaquelle **18**, die Plasma **19** erzeugt. Die drehbare Elementhalterung **22** kann Öffnungen durch das Halterungselement zur Platzierung optischer Elemente **12** aufweisen, so dass nur eine Seite des optischen Elements beschichtet wird. Während der Abscheidung der dünnen Schichten treten die Plasmaionen in Wechselwirkung mit den abgeschiedenen Oxidmolekülen in der Zone β , während in der Zone α das Plasma die vorhandene Oberfläche bombardiert, was zu einer *in situ*-Plasmaglättung führt. Dieser Beschichtungsprozess mit *in situ*-Plasmaglättung kann durch eine Impulsübertragung von dem Plasma pro abgeschiedenem Atom P, welche sich als Summe der Impulsübertragungen in der Zone α (P_α) und der Zone β (P_β) (das heißt, die Summe der Impulsübertragungen von dem Plasma aus dem PS- und dem PIAD-Prozess) während der Beschichtung ergibt, in Einheiten von (Atomeinheit eV)^{0,5}, beschrieben werden, wie in Gleichung (3) gezeigt ist:

$$P = P_\alpha + P_\beta = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{\alpha}{R} \kappa + \frac{\beta}{n_s f} \right) J_i \sqrt{2m_i eV_b} \quad (3)$$

in der V_b die Vorspannung des Plasmas ist; J_i und m_i entsprechend der Plasmaionenfluss in Ionen/(cm² s) und die Masse in Atomeinheiten sind; R die Abscheidungsrate in nm/s ist; e die Ladung der Elektronen ist; n_s die Atomdichte an der Oberfläche der abgeschiedenen Schichten in Atome/cm² ist; und κ ein Einheitenumrechnungsfaktor ist; und α und β die Radianen der Maske im schattierten und nicht-schattierten Bereich des Dampfflusses relativ zu der Mitte der drehbaren Platte, die mit einer Frequenz f gedreht wird, sind, wobei die Frequenz f im Bereich von 4 bis 36 rpm liegt.

[0045] In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung werden die dünnen Schichten unter Verwenden einer „partiellen Maske“, wie sie in **Fig. 3** veranschaulicht ist, oder der „umgekehrten Maske“, wie sie in dem allgemein anerkannten US-Patent Nr. 7,456,681 beschrieben ist, anstelle einer regelmäßigen Maske, wie sie gewöhnlich in der Industrie verwendet wird, auf dem Substrat oder einer anderen dünnen Schicht abgeschieden. Das Einstellen des Verhältnisses von α zu β , der APS-(Advanced Plasma Source)Parameter, der Abschei-

dungsrate und der Drehfrequenz des Substrats ermöglicht eine voneinander getrennte Steuerung der Höhe der Impulsübertragung bei der Plasma-gestützten Abscheidung und der Plasmaglättung. Dies führt zu einer verbesserten Glattheit der Oberfläche der dünnen Schichten sowie einer Gleichmäßigkeit des Volumens der dünnen Schicht, was für verlustarme DUV-Anwendungen entscheidend ist. Die Form der beim Ausführen der Erfindung verwendeten Maske wird grundsätzlich durch das Verhältnis von α/β bestimmt und sollte zwischen 1 und 4 ($1 \leq \alpha/\beta \leq 4$) liegen. Eine „regelmäßige“ Maske würde keine Öffnung durch die Maske aufweisen und befände sich direkt über dem Ziel 17; eine umgekehrte Maske, wie sie im US-Patent Nr. 7,456,681 beschrieben ist, würde eine Öffnung durch die Maske aufweisen. Bei Verwenden einer „partiellen Maske“, wie sie in **Fig. 5** gezeigt ist, sollte das Verhältnis von α/β im Bereich von 1 bis 4 liegen.

[0046] **Fig. 4** zeigt das Brechungsindextiefenprofil (bei einer Wellenlänge von 193 nm) einer 196 nm dicken MgAl_2O_4 -Schicht, die mit dem modifizierten PIAD-Verfahren mit in situ-Plasmaglättung abgeschieden wurde. Der einzige Brechungsindex n im Tiefenprofil der dünnen Schicht z/nm zeigt eine dichte und homogene Mikrostruktur der dünnen Schicht. In **Fig. 4** stellt z einen Querschnitt durch die dünne Schicht dar, wobei die Grenzfläche zwischen Substrat und dünner Schicht bei $z = 0 \text{ nm}$ liegt und die Grenzfläche zwischen der dünnen Schicht und Luft bei $z = 193 \text{ nm}$ liegt. Die gebildete Oberflächenrauigkeit der 196 nm dicken MgAl_2O_4 -Schicht beträgt 0,3 nm in rms. Zum Vergleich dazu zeigt **Fig. 5** das Brechungsindextiefenprofil einer 198 nm dicken MgAl_2O_4 -Schicht, die mit einem Standard-PIAD-Prozess ohne in situ-Plasmaglättung abgeschieden wurde. Obwohl bei 193 nm ein mittlerer Brechungsindex von 1,96 erhalten wird, gibt das Indextiefenprofil ein geringes Ausmaß an Ungleichmäßigkeit mit zunehmender Dicke der dünnen Schicht an. Das heißt, dass der Brechungsindex leicht abnimmt, wenn die Dicke der dünnen Schicht zunimmt. Aus dem Vergleich der **Fig. 4** und **Fig. 5** lässt sich schließen, dass die Oberflächenrauigkeit der mittels des Standard-PIAD-Verfahrens abgeschiedenen dünnen MgAl_2O_4 -Schicht aus der **Fig. 5** dreimal größer als diejenige der in **Fig. 4** gezeigten dünnen Schicht (modifiziertes PIAD-Verfahren mit in situ-Plasmaglättung) ist. Der Unterschied in der Oberflächenrauigkeit wird weiter durch die AFM-Messung bestätigt. Die gemessene Oberflächenrauigkeit in RMS (root-mean-square, quadratisches Mittel) über $5\mu \times 5\mu$ beträgt bei der standardmäßig abgeschiedenen dünnen Schicht 0,71 nm (**Fig. 7**, Standard-PIAD-Abscheidung) und bei der mittels des modifizierten Verfahrens abgeschiedenen dünnen Schicht 0,27 nm (**Fig. 6**, modifiziertes PIAD-Verfahren mit in situ-Plasmaglättung), was einer Oberflächenverringerung von annähernd 62% entspricht.

[0047] Ein geeignetes Einstellen der in Gleichung (3) beschriebenen Abscheidungsparameter ermöglicht, dichte, glatte und amorphe dünne Schichten abzuscheiden und gleichzeitig eine unveränderte chemische Zusammensetzung beizubehalten. Die gewünschte amorphe dünne MgAl_2O_4 -Schicht wurde auf SiO_2 -Substraten abgeschieden, wie schematisch in **Fig. 3** veranschaulicht ist. Die sich drehende Substrathalterung **12**, die im oberen Bereich der Kammer **11** angeordnet ist, wurde, bezogen auf das Plasma, mit einer negativen Vorspannung versehen. Die Ionen aus der Plasmaschicht wurden zu den Substraten hin beschleunigt, so dass sie die wachsende dünne Schicht bombardieren, während die Elektronen zurückgeworfen werden, was zu einer Plasmaionen-gestützten Abscheidung (PIAD) führt. Die Impulsübertragung von den Plasmaionen pro abgeschiedenem Atom wurde über die Abscheidungsrate, die Vorspannung des Plasma, den Plasmaionenfluss und die Ionenmasse auf Basis von Gleichung (3) variiert. Während der Abscheidung der dünnen Schichten wurde für eine chemisch reaktive Abscheidung direkt Sauerstoffgas in die Vakuumkammer eingeleitet (4~12 sccm), während Argon (10~20 sccm) als Arbeitsgas für die Plasmaquelle verwendet wurde. Die typische Abscheidungsrate und die typische Vorspannung liegen entsprechend in Bereichen von 0,02 nm/s bis 0,25 nm/s und von 100 V bis 140 V. XRD-Ergebnisse bestätigen ferner, dass eine amorphe Struktur der dünnen Schichten erhalten wird, was eine Abscheidung von Multilayer für Spiegel ohne Zunahme der Oberflächen- und Grenzflächenrauigkeiten ermöglicht. **Fig. 8** zeigt das XRD-Muster der 196 nm dicken MgAl_2O_4 -Schicht nach Abziehen des Hintergrunds vom SiO_2 -Substrat. Das XRD-Muster aus **Fig. 8** zeigt deutlich, dass die dünne MgAl_2O_4 -Schicht amorph ist. **Fig. 9** zeigt das XRD-Muster des MgAl_2O_4 -Spinellkristall-Rohmaterials, das für die Elektronenstrahlverdampfung verwendet wurde. Die in **Fig. 9** gezeigten Brechungspeaks stimmen mit denjenigen der MgAl_2O_4 -Spinellstruktur überein. Das Ergebnis des Vergleichs der **Fig. 8** und **Fig. 9** bestätigt, dass der modifizierte PIAD-Prozess eine Abscheidung dünner amorpher MgAl_2O_4 -Schichten sogar dann zulässt, wenn das Ausgangsmaterial hochkristallin ist. Die Fähigkeit, eine dichte und amorphe, dünne MgAl_2O_4 -Schicht zu bilden, ermöglicht die Abscheidung von MgAl_2O_4 - SiO_2 -Multilayern, die eine glatte Oberfläche und glatte Grenzflächen aufweisen. Aufgrund dieser Fähigkeit, solche dichten, amorphen und glatten Schichten abscheiden zu können, ist der Streuverlust des MgAl_2O_4 - SiO_2 -basierten Spiegels bei 193 nm vernachlässigbar. Als Folge des vorher Genannten ergibt sich dabei eine breite Bandbreite, die durch die MgAl_2O_4 - SiO_2 -Multilayer-Struktur aufgebaut wurde.

Verringerung der Absorption der äußersten MgAl_2O_4 -Schichten durch Anreicherung mit Fluorid-Multilayer

[0048] Aufgrund der Einschränkung durch die Bandlücke von MgAl_2O_4 bleibt ein gewisser Grad an Absorption in der dünnen amorphen MgAl_2O_4 -Schicht bei 193 nm erhalten. Der Extinktionskoeffizient der dünnen amorphen Schicht beträgt bei 193 nm $\sim 0,01$, was mittels spektroskopischer Ellipsometrie mit variablen Winkeln bestimmt wird. **Fig. 10** zeigt die Verteilung der relativen Absorption eines $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ -basierten Spiegels als Funktion der Anzahl an Schichten. Wie **Fig. 10** zeigt, nimmt die Absorption für die MgAl_2O_4 -Schichten in der Nähe der Grenzfläche zwischen Spiegel und Luft stark zu, wobei Schicht 1 die innerste Schicht darstellt, die dem Substrat am nächsten ist, und Schicht 31 die äußerste Schicht oder Außenschicht des MgAl_2O_4 ist. Es wurde jedoch festgestellt, dass die Absorption des MgAl_2O_4 -Stapels durch Anfügen wenigstens eines Stapels aus einer Mehrzahl von Metallfluoridschichten an die Oberfläche des $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ -Schichtenstapels verringert werden konnte. Da Fluoride eine relativ breitere Bandlücke als Oxide aufweisen, ist das Anfügen eines Fluoridstapels auf den Oxidstapel eine Lösung zur Verringerung der Absorption.

[0049] Es ist bekannt, dass die Oberflächenrauigkeit der thermisch verdampften Fluorid-Multilayer von den Fluoridmaterialien, den Abscheidungsparametern, den Substratarten und den Oberflächenbedingungen abhängt. Beim Ansatz, die Oxide mit Fluoriden anzureichern, verringert sich die Absorption der Oxide mit zunehmender Anreicherung mit Fluoriden. Derzeit wird die angereicherte Spiegeloberfläche rau wenn die Anzahl und die Dicke der Fluoridschichten zunehmen, was zu einem höheren Streuverlust bei 193 nm führt. Die Lösung, um einen Streuverlust der Fluorid-Multilayer zu eliminieren, ist einen Satz partieller oder umgekehrter Masken während der Abscheidung der Multilayer zur Anreicherung mit Fluoriden zu verwenden und während des *in situ*-Plasmaglättungsprozesses eine dichte, glatte SiO_2 -Schicht zwischen die Fluoridstapel einzufügen. Nach Puffer der Struktur aus dünnen Fluoridschichten und dem Ausglätten der vorhandenen Oberfläche kann der Ansatz der Fluoridanreicherung fortgesetzt werden. Dieser Ansatz der wiederholten Anreicherung mit Fluoriden und der Glättung mit SiO_2 kann in einer Formel

$$(\text{H}_o\text{L}_o)^j\text{H}_o(\text{L}_f\text{H}_f)^j2\text{M}_o\ldots(\text{L}_f\text{H}_f)^k2\text{M}_o \quad (4)$$

oder

$$(\text{H}_o\text{L}_o)^j\text{H}_f(\text{L}_f\text{H}_f)^j2\text{M}_o\ldots\text{H}_f(\text{L}_f\text{H}_f)^k2\text{M}_o \quad (5)$$

beschrieben werden, in der H_o und L_o einem Viertelwellen- MgAl_2O_4 mit hohem Index bzw. einem SiO_2 mit niedrigem Index entsprechen. 2M_o stellt eine Halbwellen- SiO_2 -Schicht dar. H_f und L_f sind Fluoridschichten mit entsprechend hohem bzw. niedrigem Brechungsindex. Eine schematische Darstellung des mit Oxid geglätteten und mit Fluorid angereicherten Oxidspiegels ist in **Fig. 11** gezeigt. Die L_f -Materialien weisen einen niedrigen Brechungsindex im Bereich von 1,30 bis 1,45 auf und H_f ist ein Material mit einem hohen Brechungsindex, welcher in einem Bereich von 1,60 bis 1,75 liegt. Beispiele für L_f schließen, ohne darauf beschränkt zu sein, Erdalkalimetallfluoride (CaF_2 , BaF_2 , MgF_2 und SrF_2) und AlF_3 ein. MgF_2 ist das bevorzugte Erdalkalimetallfluorid. Beispiele für H_f schließen, ohne darauf beschränkt zu sein, Metallfluoride der Lanthanoidreihe (LaF_3 , GdF_3 , PrF_3 , NdF_3 , PmF_3 , SmF_3 , EuF_3 , DyF_3 , HoF_3 , usw.) ein. LaF_3 und GdF_3 sind die bevorzugten Lanthanoidmetallfluoride. Beim Vergleichen der Stapel $(\text{H}_f\text{L}_f)^j$ und $(\text{H}_f\text{L}_f)^k$ können H_f und L_f in den beiden Stapeln gleich oder verschieden sein. Das heißt, dass bei einem Vergleich von Stapel j mit Stapel k :

- (a) L_f und H_f in beiden Stapeln gleich sind;
- (b) L_f in beiden Stapeln gleich ist und H_f verschieden ist;
- (c) L_f verschieden ist und H_f in beiden Stapeln gleich ist; und
- (d) L_f und H_f in beiden Stapeln verschieden sind. Ein Beispiel, bei dem AlF_3 und MgF_2 als L_f -Materialien und LaF_3 und GdF_3 als Materialien mit hohem Brechungsindex verwendet werden, können (a), (b), (c) und (d) sein:

- (a) $(\text{H}_f\text{L}_f)^j = (\text{LaF}_3\text{AlF}_3)^j$ und $(\text{H}_f\text{L}_f)^k = (\text{LaF}_3\text{AlF}_3)^k$;
- (b) $(\text{H}_f\text{L}_f)^j = (\text{LaF}_3\text{AlF}_3)^j$ und $(\text{H}_f\text{L}_f)^k = (\text{GdF}_3\text{AlF}_3)^k$;
- (c) $(\text{H}_f\text{L}_f)^j = (\text{LaF}_3\text{AlF}_3)^j$ und $(\text{H}_f\text{L}_f)^k = (\text{LaF}_3\text{MgF}_2)^k$; und
- (d) $(\text{H}_f\text{L}_f)^j = (\text{LaF}_3\text{AlF}_3)^j$ und $(\text{H}_f\text{L}_f)^k = (\text{GdF}_3\text{MgF}_2)^k$.

[0050] Daneben kann 2M_o in den beiden Stapel gleich oder verschieden sein. Zum Beispiel ist 2M_o sowohl im Stapel j als auch im Stapel k SiO_2 oder 2M_o ist im Stapel j SiO_2 und im Stapel k mit F dotiertes SiO_2 .

[0051] Es ist wichtig zu beachten, dass auf dem mit Fluorid angereichertem Oxidspiegel eine dichte, glatte SiO_2 -Schicht angeordnet ist, wie in den Formeln (4) und (5) angegeben ist. Diese SiO_2 -Schicht isoliert den

Fluoridstapel von der Umgebung und verlängert die Lebensdauer der optischen Elemente. **Fig. 12** zeigt die Winkelreflexion eines mit Oxid geglätteten und mit Fluorid angereicherten Oxidspiegels bei 193 nm.

[0052] Während die Erfindung unter Bezugnahme auf eine begrenzte Anzahl von Ausführungsformen beschrieben wurde, werden Fachleute, die einen Nutzen aus dieser Offenbarung ziehen, erkennen, dass andere Ausführungsformen in Betracht kommen können, die nicht über den Umfang der Erfindung, wie sie hierin beschrieben ist, hinausgehen. Dementsprechend sollte der Umfang der Erfindung nur durch die beigefügten Ansprüche definiert sein.

Patentansprüche

1. Optisches Element, umfassend ein ausgewähltes Substrat und eine amorphe Beschichtung mit der Formel $(H_oL_o)^iH_o$ auf dem Substrat, wobei $(H_oL_o)^i$ ein Stapel aus einer Mehrzahl von i Beschichtungsabschnitten ist, die aus einer H_o -Schicht und einer L_o -Schicht auf dem Substrat bestehen,
i im Bereich von 14 bis 20 liegt,
 H_o amorphes $MgAl_2O_4$ ist, und
 L_o amorphes SiO_2 ist,
so dass eine amorphe $MgAl_2O_4$ - SiO_2 -Beschichtung auf dem Substrat gebildet ist, wobei die H_o -Schicht des ersten Abschnitts in Kontakt mit dem Substrat ist,
wobei *i* im Bereich von 14 bis 20 liegt und die Dicke der *i* Abschnitte im Bereich von 600 nm bis 1200 nm liegt.

2. Beschichtung nach Anspruch 1, wobei *i* im Bereich von 14 bis 20 liegt und die Dicke der *i* Abschnitte im Bereich von 860 nm bis 1200 nm liegt.

3. Optisches Element nach Anspruch 1, wobei:
das Element ein Spiegel ist;
i einen Wert im Bereich von 14 bis 20 hat;
die amorphe Beschichtung mit der Formel $(H_oL_o)^iH_o$ eine Dicke im Bereich von 860 nm bis 1200 nm hat; und
das Substrat ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus
(a) Erdalkalimetallfluorid-Einkristallen,
(b) Siliziumdioxid, Quarzglas und mit F dotiertem Quarzglas,
(c) Aluminium, Titan, Si und Si_3N_4 und
(d) Siliziumdioxid, Quarzglas und mit F dotiertem Quarzglas, welche jeweils eine metallische Beschichtung aufweisen.

4. Optisches Element nach Anspruch 3, wobei das Element ferner eine Deckbeschichtung aus einem amorphen Material aufweist, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus amorphem SiO_2 , mit F dotiertem SiO_2 und Quarzglas, wobei sich die Deckbeschichtung auf der $(H_oL_o)^iH_o$ -Beschichtung befindet.

5. Optisches Element nach Anspruch 1, wobei das Substrat ein Erdalkalimetallfluorid-Einkristall-Substrat ist, *i* einen Wert im Bereich von 14 bis 20 hat, die Dicke der amorphen $(H_oL_o)^iH_o$ -Beschichtung im Bereich von 860 nm bis 1200 nm liegt, und eine Deckbeschichtung aus einem amorphen Material, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus amorphem SiO_2 , mit F dotiertem SiO_2 und Quarzglas, auf der amorphen $(H_oL_o)^iH_o$ -Beschichtung angeordnet ist.

6. Optisches Element nach Anspruch 5, wobei das Substrat CaF_2 ist.

7. Optisches Element, bestehend aus:
einem ausgewählten Substrat, das eine erste Beschichtung mit der Formel $(H_oL_o)^iH_o$, eine zweite Beschichtung mit der Formel $(L_fH_f)^j2M_o$ auf der ersten Beschichtung und eine dritte Beschichtung mit der Formel $(L_fH_f)^k2M_o$ auf der zweiten Beschichtung aufweist;
wobei $(H_oL_o)^i$ ein Stapel ist, der aus einer Mehrzahl von i H_oL_o -Abschnitten auf dem Substrat besteht, *i* im Bereich von 14 bis 20 liegt, H_o amorphes $MgAl_2O_4$ ist, L_o amorphes SiO_2 ist und die H_o -Schicht des ersten Abschnitts in Kontakt mit dem Substrat ist; und
 $(L_fH_f)^j$ ein Stapel ist, der auf $(H_oL_o)^iH_o$ gebildet ist und aus einer Mehrzahl von j L_fH_f -Abschnitten besteht, die durch abwechselndes Anordnen von Schichten gebildet sind, wobei L_f die erste Schicht ist und H_f die zweite Schicht ist, j eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 6 ist, und $2M_o$ eine Beschichtung auf dem $(L_fH_f)^j$ -Stapel ist; und

$(L_f H_f)^k$ ein Stapel ist, der auf $(L_f H_f)^i 2M_o$ gebildet ist und aus einer Mehrzahl von $k L_f H_f$ -Abschnitten besteht, die durch abwechselndes Anordnen von Schichten gebildet sind, wobei L_f die erste Schicht ist und H_f die zweite Schicht ist, k eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 6 ist auf der $(L_f H_f)^k$ -Beschichtung, und $2M_o$ eine Beschichtung auf dem $(L_f H_f)^k$ -Stapel ist; und

L_f ein Metallfluorid mit einem niedrigen Brechungsindex ist und H_f ein Metallfluorid mit einem hohen Brechungsindex ist und $2M_o$ ein Oxidmaterial ist, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Siliziumdioxid, Quarzglas und mit F dotiertem Quarzglas.

8. Optisches Element nach Anspruch 7, wobei:

das Element ein Spiegel ist;

das Substrat ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Erdalkalimetallfluorid-Einkristallen, Siliziumdioxid, Quarzglas und mit F dotiertem Quarzglas,

Aluminium, Titan, Si und Si_3N_4 und

Siliziumdioxid, Quarzglas und mit F dotiertem Quarzglas, welche eine metallische Beschichtung aufweisen; und

die amorphe Beschichtung mit der Formel $(H_o L_o)^i H_o$ eine Dicke im Bereich von 860 nm bis 1200 nm hat.

9. Optisches Element nach Anspruch 7, wobei:

das Substrat ein Erdalkalimetallfluorid-Einkristall-Substrat ist,

i einen Wert im Bereich von 14 bis 20 hat und die Dicke der amorphen $(H_o L_o)^i H_o$ -Beschichtung im Bereich von 860 nm bis 1200 nm liegt;

j einen Wert im Bereich von 2 bis 6 hat;

k einen Wert im Bereich von 2 bis 6 hat; und

in jeder Schicht der $(L_f H_f)^i$ - und $(L_f H_f)^k$ -Stapel die Dicke von L_f im Bereich von 30 nm bis 50 nm liegt und die Dicke von H_f im Bereich von 20 nm bis 40 nm liegt und die Dicke der Stapel im Bereich von 140 nm bis 420 nm liegt.

10. Optisches Element nach Anspruch 9, wobei das optische Element ein Spiegel ist und das Substrat CaF_2 ist.

11. Verfahren zum Herstellen eines stark reflektierenden optischen Elements, wobei das Verfahren die Schritte umfasst:

Bereitstellen einer Vakuumkammer und innerhalb der Vakuumkammer:

Bereitstellen eines Substrats, auf dem eine oder eine Mehrzahl von Beschichtungen abgeschieden werden sollen,

Bereitstellen wenigstens einer Quelle ausgewählten Beschichtungsmaterials oder einer Mischung von Quellen von Beschichtungsmaterialien und Verdampfen des Materials /der Materialien, um einen Fluss an Beschichtungsmaterialdampf bereitzustellen,

wobei der Fluss von der Materialquelle durch eine ausgewählte Maske zum Substrat hin strömt;

Bereitstellen von Plasmaionen aus einer Plasmaquelle;

Drehen des Substrats mit einer ausgewählten Drehfrequenz f ;

Abscheiden des Beschichtungsmaterials/der Beschichtungsmaterialien auf dem Substrat als eine oder eine Mehrzahl von Beschichtungsschichten und Bombardieren des Substrats und der Folie mit den Plasmaionen vor und während des Materialabscheidungsprozesses, um so ein Substrat mit einer oder einer Mehrzahl an Beschichtungen darauf zu bilden;

wobei das Beschichten des Substrats bedeutet, das Substrat mit einer ersten Beschichtung mit der Formel $(H_o L_o)^i H_o$, einer zweiten Beschichtung mit der Formel $(L_f H_f)^i 2M_o$ auf der ersten Beschichtung und einer dritten Beschichtung mit der Formel $(L_f H_f)^k 2M_o$ auf der zweiten Beschichtung zu beschichten, um ein optisches Element mit einer stark reflektierenden Beschichtung darauf bereitzustellen; und wobei:

$(H_f L_f)^i$ ein Stapel ist, der aus einer Mehrzahl von $i H_f L_f$ -Beschichtungsabschnitten auf dem Substrat besteht, i im Bereich von 10 bis 25 liegt, H_o amorphes $MgAl_3O_4$ ist, L_f amorphes SiO_2 ist und die H_o -Schicht des ersten Abschnitts in Kontakt mit dem Substrat ist; und

$(L_f H_f)^i$ ein Stapel ist, der auf $(H_o L_o)^i H_o$ gebildet ist und aus einer Mehrzahl von $j L_f H_f$ -Abschnitten besteht, die durch abwechselndes Anordnen von Schichten gebildet sind, wobei L_f die erste Schicht ist und H_f die zweite Schicht ist, j eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 6 ist, und $2M_o$ eine Beschichtung auf dem $(L_f H_f)^i$ -Stapel ist; $(L_f H_f)^k$ ein Stapel ist, der auf der ersten H_f -Schicht mit hohem Brechungsindex aus einer Mehrzahl von $k L_f H_f$ -Abschnitten gebildet ist, die durch abwechselndes Anordnen von Schichten gebildet sind, wobei L_f die erste Schicht ist und H_f die zweite Schicht ist, k eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 6 ist, und $2M_o$ eine Beschichtung auf dem $(L_f H_f)^k$ -Stapel ist; und

L_f ein Metallfluorid mit einem niedrigen Brechungsindex ist und H_f ein Metallfluorid mit einem hohen Brechungsindex ist und $2M_o$ ein Oxidmaterial ist, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Siliziumdioxid, Quarzglas und mit F dotiertem Quarzglas.

12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei die Fluoridstapel mit einem Satz partieller oder umgekehrter Masken aus mittels Elektronenstrahl oder thermischem Widerstand erwärmt Verdampfungsquellen abgeschieden werden.

13. Verfahren nach Anspruch 11, wobei die Fluoridstapel mit einem Satz partieller oder umgekehrter Masken aus mittels Elektronenstrahl oder thermischem Widerstand erwärmten Verdampfungsquellen mit einem Fluorhaltigen Inertgas abgeschieden werden.

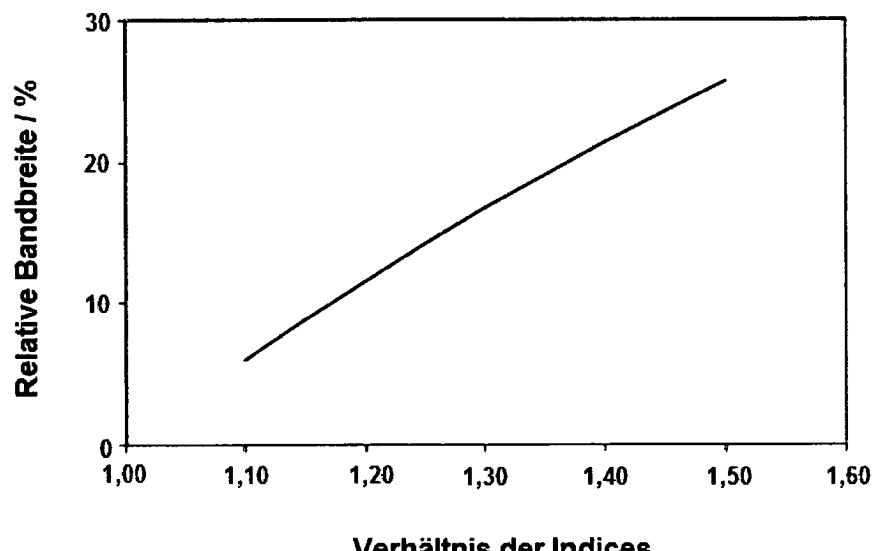
14. Verfahren nach Anspruch 11, wobei L_f ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus AlF_3 und MgF_2 .

15. Verfahren nach Anspruch 11, wobei H_f ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus LaF_3 und GdF_3 .

Es folgen 7 Seiten Zeichnungen

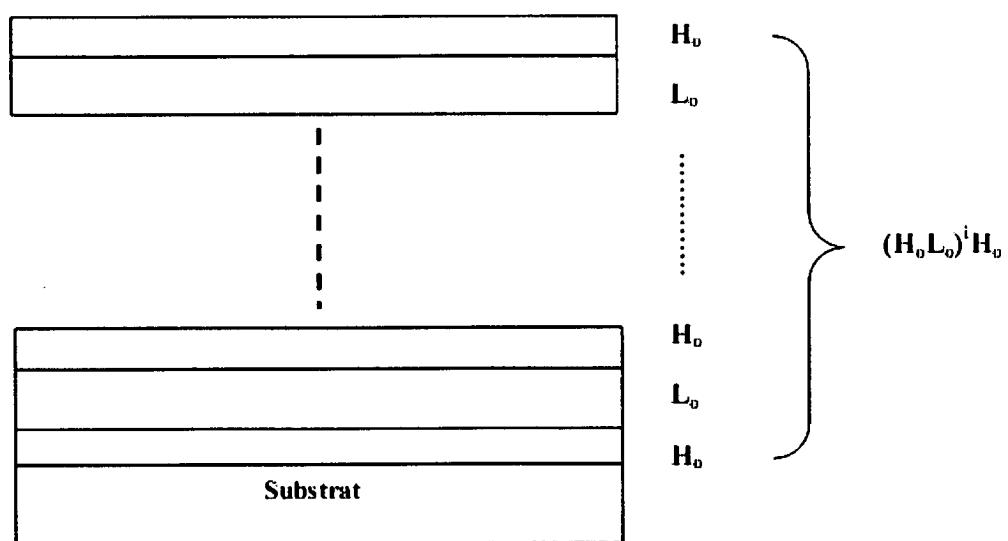
Anhängende Zeichnungen

Figur 1

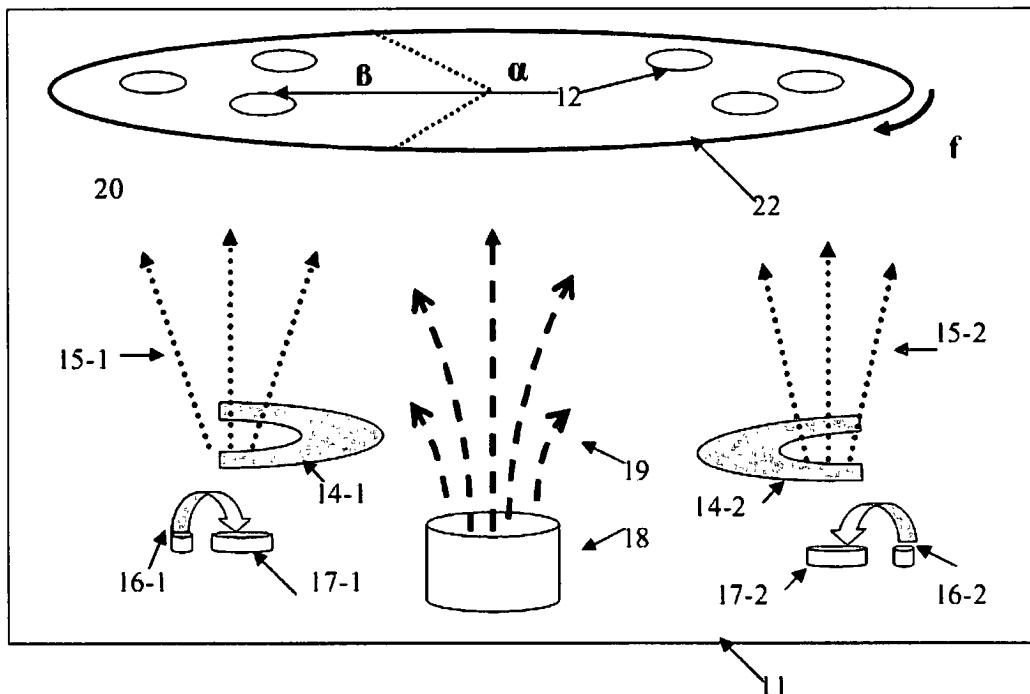


Verhältnis der Indices

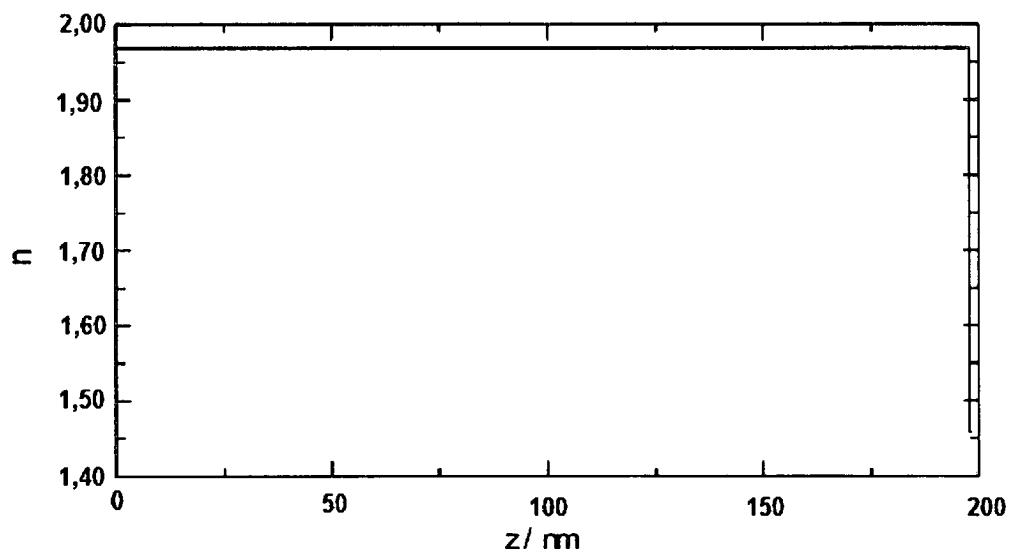
Figur 2



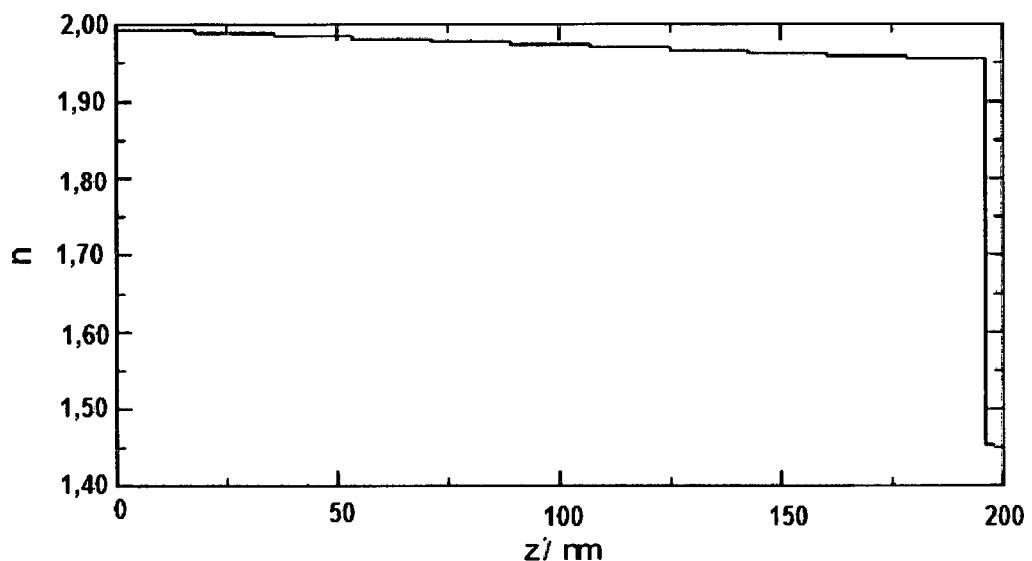
Figur 3



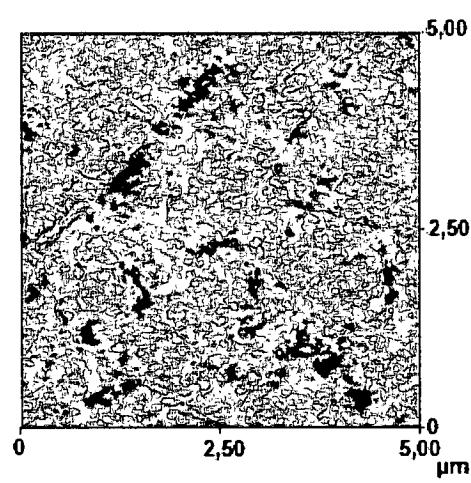
Figur 4



Figur 5

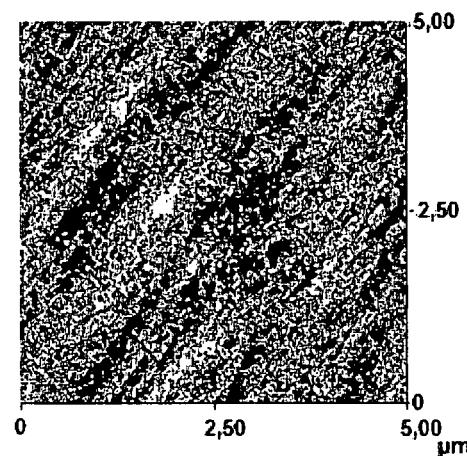


Figur 6



r-mgalo.001

Figur 7



s-mgalo.001

Figur 8

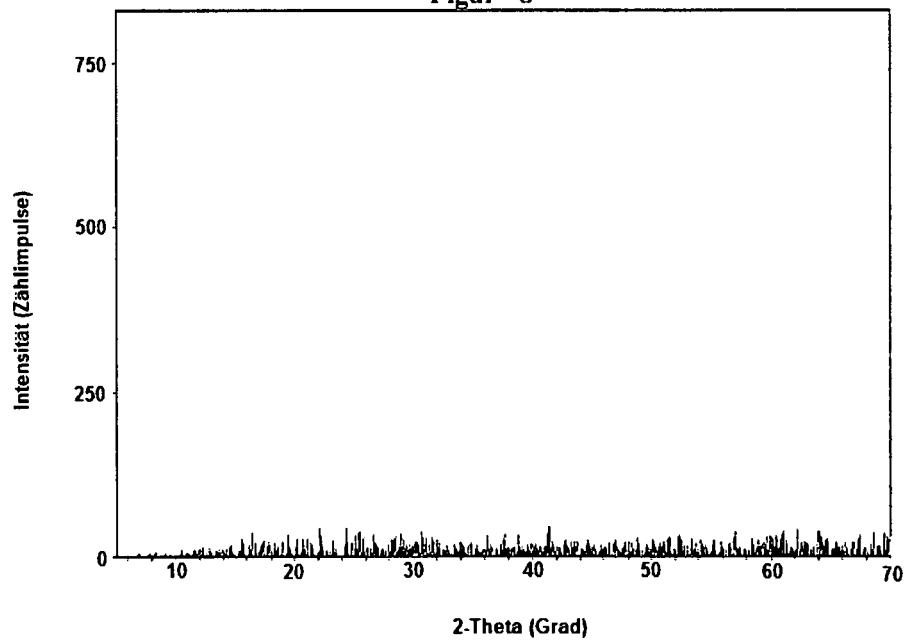


FIG. 9

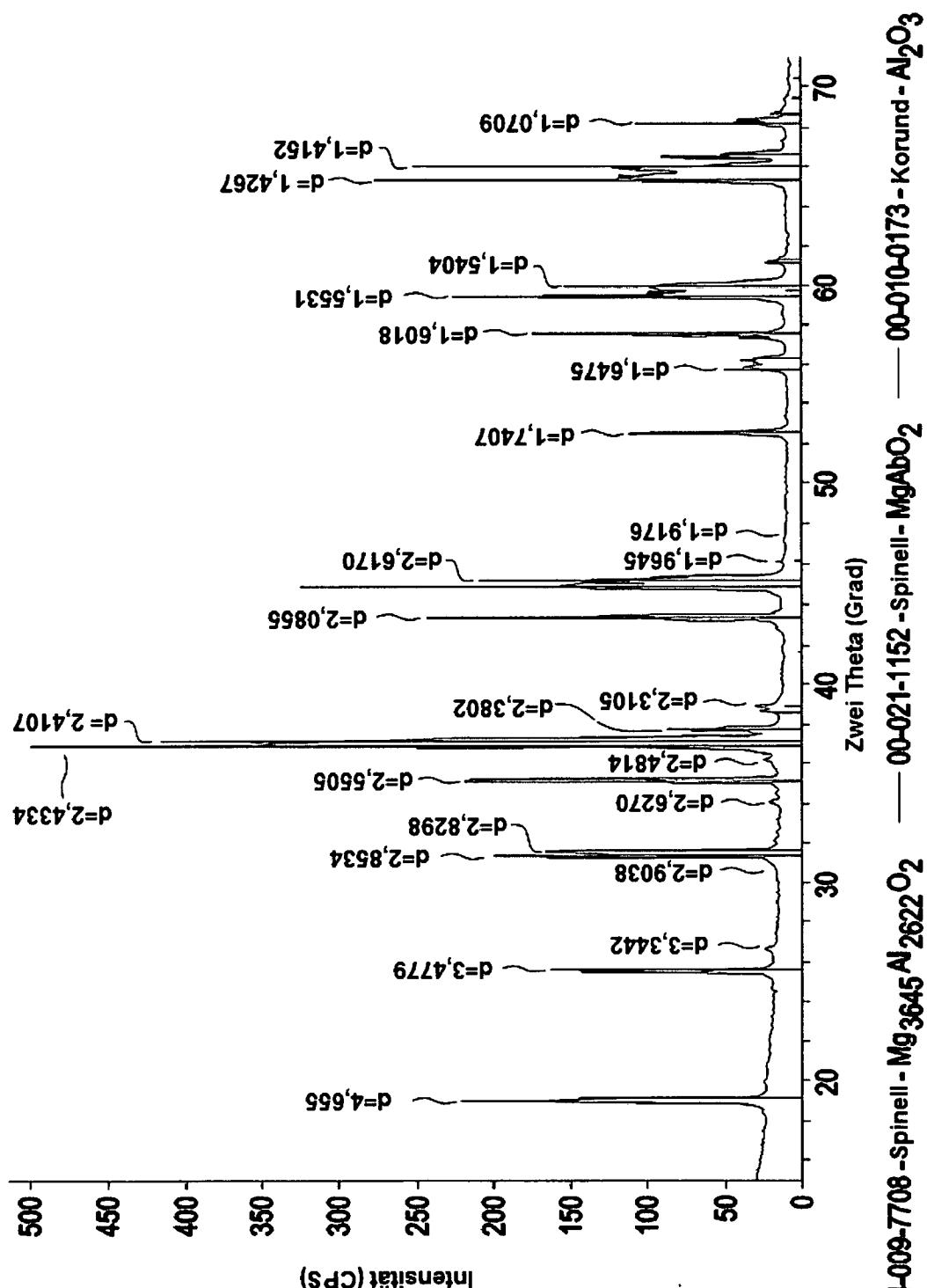
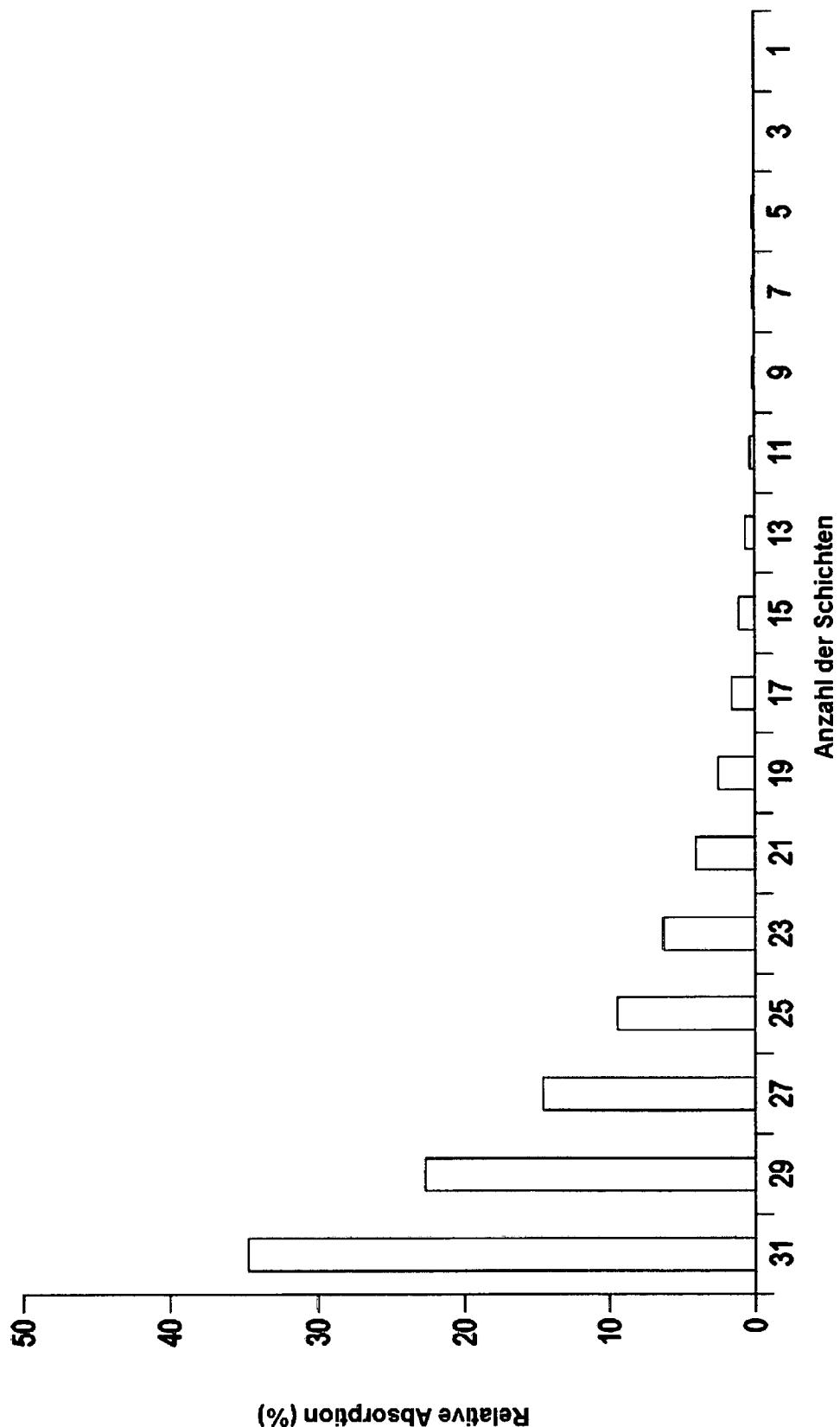
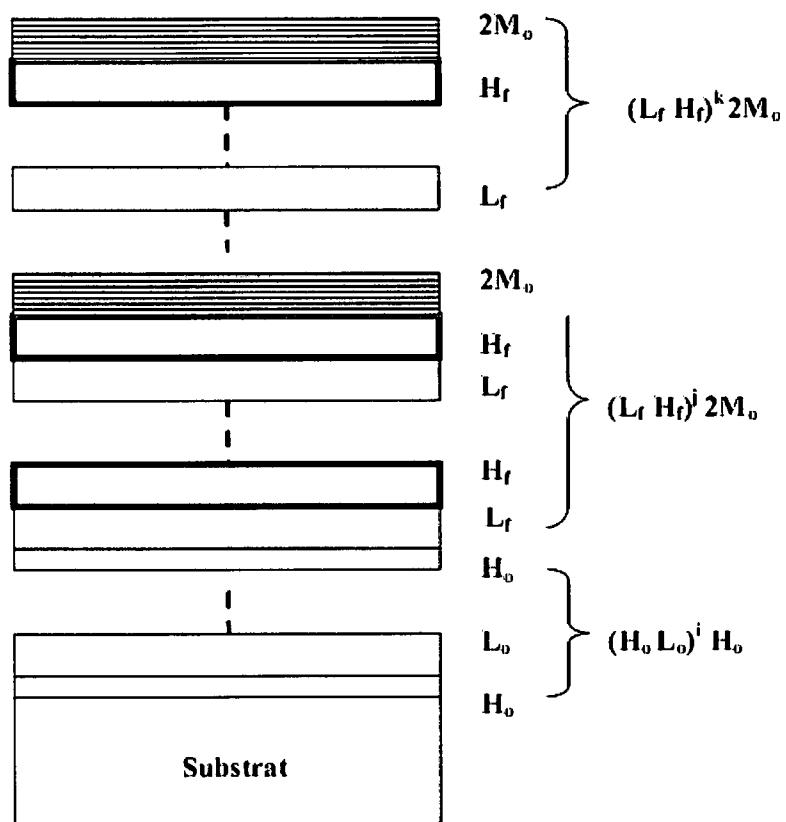


FIG. 10



Figur 11



Figur 12

