

(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
26. Mai 2006 (26.05.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/053705 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

G02B 5/08 (2006.01) **G02B 1/11** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/012197

(22) Internationales Anmeldedatum:

15. November 2005 (15.11.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

60/628,128 17. November 2004 (17.11.2004) US

60/634,262 9. Dezember 2004 (09.12.2004) US

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **CARL ZEISS SMT AG** [DE/DE];
Carl-Zeiss-Strasse 22, 73447 Oberkochen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **ZACZEK, Christoph**
[DE/DE]; Lauterner Strasse 37, 73540 Heubach (DE).

PAZIDIS, Alexandra [DE/DE]; Humboldtstrasse 13, 73431 Aalen (DE). **ULLMANN, Jens** [DE/DE]; Kreuzmühle 11, 73447 Oberkochen (DE). **MÜLLENDER, Angelika** [DE/DE]; Ebner Hauptstrasse 28, 73432 Aalen (DE). **HAIDL, Markus** [DE/DE]; Hegelstrasse 49/6, 73431 Aalen (DE). **FELDERMANN, Horst** [DE/DE]; Mendelstrasse 2, 73432 Aalen (DE).

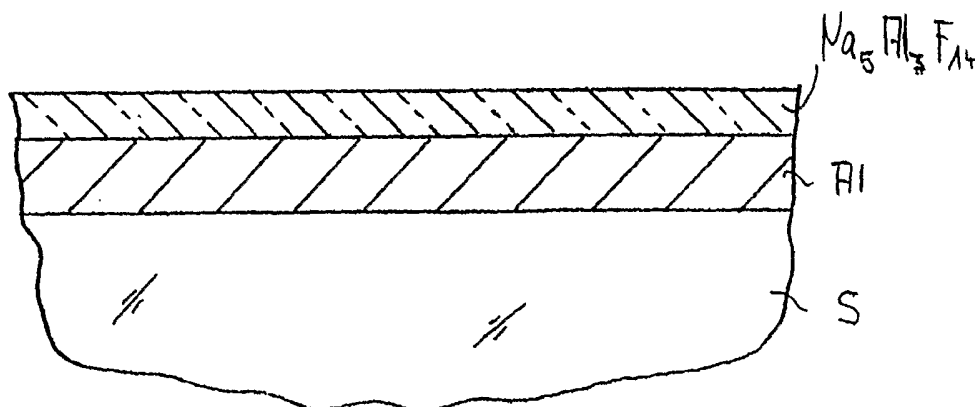
(74) **Anwalt: RUFF, WILHELM, BEIER, DAUSTER & PARTNER**; Kronenstrasse 30, 70174 Stuttgart (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** PROCESS FOR PROTECTING A METALLIC MIRROR AGAINST DEGRADATION, AND METALLIC MIRROR

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUM SCHUTZ EINES METALLSPIEGELS GEGEN DEGRADATION SOWIE METALL-SPIEGEL



(57) **Abstract:** In a process for protecting metallic mirrors for ultraviolet radiation with wavelengths ranging from about 120 nm to about 260 nm against degradation of its reflection properties caused by environmental influences, a metallic mirror which, in a preferred embodiment, comprises a metallic layer made of aluminium, is coated with a protective layer which, in a preferred variant, is made of chiolite ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$). In comparison with conventional dielectrically protected metallic mirrors, this dielectrically protected metallic mirror shows less degradation of its reflection properties when stored in ambient air. The resistance to degradation caused by UV radiation is also improved in comparison with conventional dielectrically protected metallic mirrors.

(57) **Zusammenfassung:** Bei einem Verfahren zum Schutz eines Metallsiegels für Ultraviolettstrahlung mit Wellenlängen zwischen ca. 120 nm und ca. 260 nm gegen Degradation von Reflexionseigenschaften durch Umwelteinflüsse wird ein Metallsiegel, der bei einer bevorzugten Ausführungsform eine Metallschicht aus Aluminium hat, mit einer Schutzschicht beschichtet, die bei einer bevorzugten Variante aus Chiolith ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$) besteht. Ein derartig dielektrisch geschützter Metallsiegel weist im Vergleich zu herkömmlichen dielektrisch geschützten Metallsiegeln eine geringere Degradation des Reflexionsvermögens bei Lagerung in Umgebungsluft auf. Auch die Beständigkeit gegen Degradation durch UV-Strahlung ist gegenüber herkömmlichen dielektrisch geschützten Metallsiegeln verbessert.

WO 2006/053705 A1



(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Beschreibung

Verfahren zum Schutz eines Metallspiegels gegen Degradation sowie Metallspiegel

5

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Schutz eines Metallspiegels für Ultraviolettstrahlung mit Wellenlängen $120 \text{ nm} \leq \lambda \leq 260 \text{ nm}$ gegen Degradation von Reflexionseigenschaften durch Umwelteinflüsse sowie auf einen durch dieses Verfahren dielektrisch geschützten
10 Metallspiegel.

15

20

In vielen optischen Systemen, die für den Einsatz mit Ultraviolettstrahlung aus dem Wellenlängenbereich zwischen 120 nm und ca. 260 nm vorgesehen sind, werden aufgrund des Funktionsprinzips oder aus Bauraumgründen Spiegel verwendet, die für den vorgesehenen Wellenlängen- und Winkelbereich ein möglichst hohes Reflexionsvermögen für die verwendete Ultraviolettstrahlung haben sollen. Das Reflexionsvermögen, welches üblicherweise durch den Reflexionsgrad R, d.h. das Verhältnis von reflektierter Intensität zu einfallender Intensität, repräsentiert wird, soll sich über die Einsatzdauer des optischen Systems nicht wesentlich ändern.

In vielen Anwendungen ist es wünschenswert oder zwingend, dass ein Spiegel das hohe Reflexionsvermögen über einen größeren Wellenlängenbereich und/oder über einen größeren Inzidenzwinkelbereich bereitstellt. Solche Spiegel werden häufig als „Breitbandspiegel“ bezeichnet. Eine Breitbandigkeit im Winkelraum ist beispielsweise bei Umlenkspiegeln in hochaperturigen betriebenen optischen Systemen für die Mikrolithografie gewünscht um zu vermeiden, dass der Reflexionsgrad für unterschiedliche Strahlen eines hochaperturigen Strahlungsbündels sich signifikant unterscheidet. Bei Verwendung mit schmalbandigen Lichtquellen spielt hier die Breitbandigkeit bezüglich der Wellenlänge keine Rolle. Bei Umlenkspiegeln in Spektralphotometern steht dagegen die Forderung nach einer Breitbandigkeit im Wellenlängenbereich im Vordergrund. Dort werden bei gewissen Anwendungen Spiegel mit hohem und möglichst konstantem Reflexionsvermögen ab ca. 120 nm bis in den nahen Infrarotbereich bei ca. 1 μm benötigt.

Metallspiegel können die Forderung nach Breitbandigkeit im Wellenlängen- und Winkelraum grundsätzlich erfüllen. Ein Metallspiegel im Sinne dieser Anmeldung hat ein Substrat und eine darauf aufgebrachte Spiegelschicht mit einer reflektierenden Metallschicht, die den wesentlichen Beitrag zum Reflexionsvermögen des Metallspiegels leistet. Insbesondere für Anwendungen bei Wellenlängen von 260 nm oder darunter werden häufig Metallschichten verwendet, die im Wesentlichen aus Aluminium bestehen. Dieses Material weist die höchste Reflektivität im Ultraviolettbereich auf. Wegen der starken Oxidationsneigung von Aluminium ist es jedoch nötig, die spiegelnde Aluminiumoberfläche gegen die Umgebungsatmosphäre zu schützen, um dauerhaft ein hohes Reflexionsvermögen sicherzustellen. Daher werden konventionelle Metallspiegel mit Aluminium dielektrisch geschützt, indem auf die Aluminiumschicht eine Schutzschicht aus einem für die zu reflektierende Strahlung transparenten dielektrischen Material aufgebracht wird, die den Metallspiegel gegen Degradation schützen soll. Gebräuchlich sind

im tiefen UV-Bereich (DUV) hier vor allem Einzelschichten aus Magnesiumfluorid (MgF_2).

5 Im Hinblick auf optische Nachteile von Metallspiegeln mit einer aus nur einem Material bestehenden dielektrischen Schutzschicht wird in der EP 0 939 467 A2 (vgl. US 5,850,309) vorgeschlagen, einen im Winkelraum breitbandigen Ultraviolettmetallspiegel dadurch aufzubauen, dass auf einer lichtundurchlässigen Aluminiumschicht ein dielektrisches Mehrschichtsystem mit abwechselnden Schichten aus niedrigbrechendem und hochbrechendem dielektrischen optischen Material aufbracht wird, bei dem die optischen Schichtdicken der Einzelschichten gewisse Bedingungen erfüllen.

15 Im Patent US 4,714,308 werden dielektrisch geschützte Aluminiumspiegel mit einer Einzelschicht aus Magnesiumfluorid erwähnt, die bei Lagerung in Umgebungsatmosphäre 30 Tage nach der Beschichtung ein um 10% – 20% reduziertes Reflexionsvermögen für eine Wellenlänge von 180 nm zeigten. Dies wird auf die geringe Schichtdicke der Magnesiumfluoridschicht (55 nm) zurückgeführt. Als Alternative mit 20 hohem Reflexionsvermögen und Beständigkeit wird vorgeschlagen, auf einer Aluminiumschicht mit mindestens 25 nm Schichtdicke ein Mehrschichtsystem mit abwechselnd niedrigbrechendem und hochbrechendem dielektrischen Material aufzubringen, bei dem die Einzelschichten $\lambda/4$ -Schichten erster oder höherer Ordnung sind und bei mindestens 25 einem Schichtpaar optische Schichtdicken von mindestens $(3/4)\lambda$ vorgesehen sind. Als hochbrechende Materialien werden Lanthanfluorid (LaF_3) oder Neodymfluorid (NdF_3) bevorzugt, als niedrigbrechende Materialien Magnesiumfluorid (MgF_2) oder Siliziumdioxid (SiO_2).

30 In der internationalen Patentanmeldung mit Veröffentlichungsnummer WO 2004/025370 der Anmelderin werden optische Abbildungssysteme für die Mikrolithografie mit zwei 45° -Umlenkspiegeln beschrieben. Im

interessierenden Inzidenzwinkelbereich um 45° ist bei einem der Umlenkspiegel das Verhältnis R_{sp} zwischen dem Reflexionsgrad R_s für s-polarisiertes Licht und dem Reflexionsgrad R_p für p-polarisiertes Licht größer und bei dem anderen Umlenkspiegel kleiner als 1, wodurch
5 nachteilige Effekte von polarisationsabhängig unterschiedlichen Reflexionsgraden der Umlenkspiegeln mindestens teilweise kompensiert werden können. Für Umlenkspiegel, die in dem interessierenden Inzidenzwinkelbereich p-polarisiertes Licht stärker reflektieren als s-polarisiertes Licht werden Metallspiegel mit einer Aluminiumschicht und einer
10 darauf aufgetragenen dielektrischen Einzelschicht beschrieben, deren Schichtdicke gewisse Voraussetzungen erfüllt. Als taugliche Materialien für die Einzelschicht werden je nach Wellenlänge der Strahlung Magnesiumfluorid (MgF_2), Aluminiumfluorid (AlF_3), Chiolith ($Na_5Al_3F_{14}$), Kryolith (Na_3AlF_6), Gadoliniumfluorid (GdF_3), Siliziumdioxid (SiO_2), Hafniumdioxid (HfO_2), Aluminiumoxid (Al_2O_3), Lanthanfluorid (LaF_3) oder Erbiumfluorid (ErF_3) angegeben.

Spiegel mit Einzelschichten aus SiO_2 sind z.B. in den Artikeln von R.J. Francis in: UV Spectrometry Group Bulletin, Vol. 6 (1978) S. 35ff
20 oder J.T. Cox et al. in: Journal de Physique 25 (1964) S. 250ff gezeigt.

Die Erfindung bezieht sich auch auf einen Spiegel für Ultraviolettlicht mit einer Wellenlänge $\lambda < 220$ nm, insbesondere zur Verwendung in einer Mikrolithographie-Projektionsbelichtungsanlage, sowie auf ein Verfahren
25 zur Herstellung eines solchen Spiegels.

Hochreflektierende Spiegel für den Bereich des tiefen Ultraviolettlichts mit Wellenlängen von weniger als 220 nm werden beispielsweise in Projektionsbelichtungsanlagen für die Mikrolithografie benötigt. Dabei
30 können beispielsweise ebene Umlenkspiegel im Beleuchtungssystem aus Bauraumgründen nützlich sein. In Projektionsobjektiven können sie ebenfalls als Faltungsspiegel und/oder im Zusammenhang mit einem

geometrischen Strahlteiler verwendet werden. In katadioptrischen Projektionsobjektiven werden darüber hinaus Konkavspiegel benötigt, die über einen weiten Inzidenzwinkelbereich hohe Reflexionsgrade haben sollen. Die Fähigkeit eines Spiegels, über einen weiten Inzidenzwinkelbereich einen hohen Reflexionsgrad bereitzustellen, wird hier als Breitbandigkeit bezeichnet.

Für einen wirtschaftlichen Betrieb von Projektionsbelichtungsanlagen ist es zudem erforderlich, dass die eingesetzten optischen Komponenten ihre optischen Eigenschaften über eine lange Lebensdauer ohne wesentliche Beeinträchtigung ihrer Funktionalität bereitstellen. Da im Anwendungsgebiet der Mikrolithografie als Lichtquellen im DUV-Bereich vorwiegend Excimer-Laser bei Arbeitswellenlängen von 248 nm, 193 nm oder 157 nm zum Einsatz kommen, wird die Widerstandsfähigkeit gegen strahlungsinduzierte Degradation auch als „Laserbeständigkeit“ bezeichnet.

Bei typischen Anwendungsfällen im Bereich der Mikrolithografie werden laserfeste Breitbandspiegel für Energiedichten bis ca. 10 mJ/cm^2 benötigt. Es hat sich gezeigt, dass die notwendige Breitbandigkeit mit Spiegeln erreicht werden kann, bei denen auf einem Substrat eine Mehrlagen-Reflexbeschichtung angebracht ist, die eine Aluminiumschicht und eine auf der Aluminiumschicht angebrachte dielektrische Schicht mit einer oder mehreren Einzelschichten umfasst. Der Reflexionsgrad von Aluminium als Funktion des Einfallswinkels zeigt eine geringe Schwankung aufgrund einer geringen s-p-Aufspaltung. Dies gilt bis hinunter zu Wellenlängen von ca. 90 nm (Plasmakante bzw. Plasmafrequenz des Elektronengases). Die auf der Aluminiumschicht aufgebrachte dielektrische Schicht kann einerseits als Reflexionsverstärkungsschicht dienen und hat häufig auch eine Schutzfunktion, um das Aluminium gegen Degradation durch Oxidation zu schützen.

Um den thermomechanischen Anforderungen zu entsprechen, werden für das Spiegelsubstrat bevorzugt Materialien mit geringem thermischen Ausdehnungskoeffizienten verwendet, beispielsweise glaskeramische Werkstoffe, wie die unter dem Markennamen ZERODUR® bekannte
5 Glaskeramik der Fa. Schott oder Spezialgläser, wie beispielsweise das unter der Bezeichnung ULE™ vertriebene Titanium-Silikatglas der Fa. Corning.

Aus der Patentschrift US 6,310,905 B1 sind hoch reflektierende Spiegel
10 für 193 nm Wellenlänge bekannt, die ein Substrat und eine auf dem Substrat angebrachte Mehrlagen-Reflexbeschichtung mit einer Aluminiumschicht und einer auf der Aluminiumschicht angeordneten, mehrlagigen dielektrischen Schicht haben. Die auf die Aluminiumschicht folgende Schicht besteht bei allen Ausführungsformen aus Magnesiumfluorid mit einer relativ geringen optischen Schichtdicke zwischen
15 $0,125 \lambda$ und $0,175 \lambda$, wobei λ die Arbeitswellenlänge des Spiegels ist. Auf die Magnesiumfluoridschicht ist ein mehrlagiges Wechselschichtsystem mit Einzelschichten aus hochbrechendem Lanthanfluorid und niedrigbrechendem Magnesiumfluorid angeordnet, wobei deren optische
20 Schichtdicken jeweils im Bereich zwischen $0,25 \lambda$ und $0,35 \lambda$ liegen. Die Einzelschichten der Mehrlagen-Reflexbeschichtung sollen mit jedem gängigen Beschichtungsverfahren aufgebracht werden können. Diese dielektrisch verstärkten Aluminiumspiegel sollen eine nur geringe Abhängigkeit ihres Reflexionsgrades von der Polarisierung des auftreffenden
25 Lichtes haben.

In der genannten Patentschrift ist im Zusammenhang mit Fig. 7 ein anderer konventioneller Spiegel beschrieben, der ein Substrat, eine auf dem Substrat angebrachte Aluminiumschicht und eine auf der Aluminiumschicht angebrachte dielektrische Schicht aus Magnesiumfluorid
30 mit 15 nm Schichtdicke hat. Ein solcher Spiegel mit einer Einzelschicht aus Magnesiumfluorid soll eine stärkere polarisationsabhängige

Aufspaltung des Reflexionsgrades und damit insgesamt einen geringeren Reflexionsgrad und darüber hinaus geringere Laserbeständigkeit haben.

- 5 Bei dielektrisch verstärkten Aluminiumspiegeln mit einer einfachen Schutzschicht aus Magnesiumfluorid wurde von den Erfindern der vorliegenden Anmeldung bei Wellenlängen unterhalb 220 nm eine deutliche Degradation der optischen Eigenschaften bei Bestrahlung mit Energiedichten bis ca. $0,1 \text{ mJ/cm}^2$ beobachtet. Bei 157 nm führten schon
10 Energiedichten von deutlich weniger als $0,1 \text{ mJ/cm}^2$ zu einer deutlichen Abnahme des Reflexionsgrades.

- In der Patentschrift US 4,714,308 sind Ultraviolett-Spiegel für Wellenlängen zwischen 150 und 300 nm beschrieben, bei denen auf einem
15 Substrat eine Aluminiumschicht, eine Magnesiumfluoridschicht und auf dieser ein Lanthanfluorid/Magnesiumfluorid-Wechselschichtsystem angebracht ist. Die direkt auf der aufgedampften Aluminiumschicht liegende Magnesiumfluoridschicht ist mit einer optischen Schichtdicke von $0,75 \lambda$ relativ dick und soll aufgrund ihrer Dicke als Schutzschicht
20 wirken.

- Die Patentschrift EP 0 280 299 B1 (entsprechend US 4,856,019) beschreibt Ultraviolettlicht-Spiegel, die bei Wellenlängen von ca. 308 nm, 248 nm oder 193 nm ausreichende Laserbeständigkeit haben sollen.
25 Dabei besteht eine auf einem Substrat angebrachte Mehrlagen-Reflexbeschichtung aus einer Aluminiumschicht und einer darauf angebrachten, mehrlagigen dielektrischen Schicht, die mit Ausnahme der äußersten Schicht aus Viertelwellenlängenschichten (optische Schichtdicke ca. $0,25 \lambda$) aus abwechselnd hochbrechenden und niedrigbrechenden dielektrischen Materialien besteht. Die beiden äußeren
30 Schichten sind Halbwellenlängenschichten (optische Schichtdicke $\lambda/2$). Bei einer Ausführungsform ist auf dem Wechselschichtpaket eine

ca. 1 mm dicke, einkristalline Platte aus Calciumfluorid als Schutzplatte angebracht. Die Spiegel sind für den Einsatz innerhalb eines Excimer-Lasers vorgesehen und müssen eine wirksame Wärmeabfuhr gewährleisten. Bevorzugte Substrate aus hochschmelzenden metallischen oder keramischen Materialien haben eine hohe thermische Leitfähigkeit und gleichzeitig einen relativ niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten.

Es ist eine Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zum Schutz eines Metallspiegels gegen Degradation des Reflexionsvermögens durch Umwelteinflüsse bereitzustellen, das einen wirksameren Schutz als herkömmliche Verfahren bietet. Weiterhin ist es eine Aufgabe der Erfindung, einen Breitband-Metallspiegel für Anwendungen im Ultraviolettbereich zwischen ca. 120 nm und ca. 260 nm bereitzustellen, der eine nur geringe Empfindlichkeit seines Reflexionsvermögens gegenüber Umwelteinflüssen beim Langzeiteinsatz aufweist.

Es ist eine andere Aufgabe der Erfindung, einen breitbandig wirksamen, hoch reflektierenden Spiegel für Ultraviolettlicht mit Wellenlängen von weniger 220 nm bereitzustellen, der sich durch hohe Strahlungsbeständigkeit bzw. vernachlässigbare Degradation unter langanhaltender Bestrahlung auszeichnet. Weiterhin ist es eine Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung solcher Spiegel anzugeben.

Diese und andere Aufgaben werden gemäß einer Formulierung der Erfindung gelöst durch ein Verfahren zum Schutz eines Metallspiegels für Ultraviolettstrahlung mit Wellenlängen von $120 \text{ nm} \leq \lambda \leq 260 \text{ nm}$ gegen Degradation von Reflexionseigenschaften durch Umwelteinflüsse, wobei ein Metallspiegel ein Substrat und eine darauf aufgebrachte Spiegelschicht mit einer reflektierenden Metallschicht umfasst und das Verfahren folgenden Schritt umfasst:

Beschichten der Spiegelschicht mit einer Schutzschicht, die im Wesentlichen aus Chiolith besteht.

5 Gemäß einer anderen Formulierung der Erfindung wird ein dielektrisch geschützter Metallspiegel für Ultraviolettstrahlung mit Wellenlängen $120 \text{ nm} \leq \lambda \leq 260 \text{ nm}$ bereitgestellt mit:

einem Substrat;

einer auf dem Substrat aufgetragenen Spiegelschicht mit einer reflektierenden Metallschicht; und

10 einer aus auf der Spiegelschicht aufgetragenen Schutzschicht, die im Wesentlichen aus Chiolith besteht.

Gemäß einer anderen Formulierung der Erfindung wird die Verwendung von Chiolith zur Herstellung einer dielektrischen Schutzschicht zum
15 Schutz eines Metallspiegels für Ultraviolettstrahlung mit Wellenlängen von $120 \text{ nm} \leq \lambda \leq 260 \text{ nm}$ gegen Degradation von Reflexionseigenschaften durch Umwelteinflüsse bereitgestellt.

Gemäß einer anderen Formulierung umfasst die Erfindung ein Verfahren
20 zum Schutz eines Metallspiegels für Ultraviolettstrahlung mit Wellenlängen von $120 \text{ nm} \leq \lambda \leq 260 \text{ nm}$ gegen Degradation von Reflexionseigenschaften durch Umwelteinflüsse, wobei ein Metallspiegel ein Substrat und eine darauf aufgetragene Spiegelschicht mit einer reflektierenden Metallschicht umfasst, mit folgenden Schritten:

25 Beschichten der Spiegelschicht mit einer Schutzschicht, die im Wesentlichen aus einem Schutzschichtmaterial besteht, das einen Schmelzpunkt $T_m < 1100^\circ\text{C}$ hat, wobei die Schutzschicht bei einer Beschichtungstemperatur zwischen 20°C und 150°C aufgebracht wird.

30 Vorteilhafte Weiterbildungen sind in den abhängigen Ansprüchen angegeben. Der Wortlaut sämtlicher Ansprüche wird durch Bezugnahme zum Inhalt der Beschreibung gemacht.

Bei einem erfindungsgemäßen Verfahren der eingangs erwähnten Art erfolgt eine Beschichtung der Spiegelschicht mit einer Schutzschicht, die im Wesentlichen aus Chiolith ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$) besteht. Bei einer Schicht, die
5 „im Wesentlichen“ aus Chiolith besteht, werden die chemisch-physikalischen Eigenschaften durch dieses niedrigbrechende Fluoridmaterial bestimmt, dessen Brechzahl geringfügig niedriger liegt als die Brechzahl von Magnesiumfluorid.

- 10 Die Erfinder haben in aufwendigen Untersuchungen festgestellt, dass bei konventionellen, dielektrisch geschützten Aluminiumspiegeln, bei denen Schutzschichten aus Magnesiumfluorid oder Siliziumdioxid bei typischen Beschichtungstemperaturen unterhalb 100°C aufgebracht wurden, die Schutzschichtstruktur relativ porös war. Bei den porösen
15 Schutzschichten wurde bei längerfristiger Lagerung eine Schichtkontamination der porösen Schutzschicht z.B. durch Aufnahme von Wasser und/oder Kohlenwasserstoffen beobachtet. Diese Kontamination wird verantwortlich gemacht für die mit längerer Lagerzeit beobachtete Abnahme des Reflexionsvermögens bei Wellenlängen unterhalb von ca.
20 190 nm, wobei das Ausmaß dieser Degradation mit abnehmender Wellenlänge zunahm. Ein teilweise irreversibler Anteil der Degradation wird durch thermische bzw. photoinduzierte (insbesondere bei Wellenlängen $\lambda < 200 \text{ nm}$) Oxidation des Aluminiums an der Grenzfläche zwischen Schutzschicht und Aluminium-Metallschicht zurückgeführt.
25 Unterhalb von ca. 180 nm Wellenlänge wurde auch ein relativ geringer Reflexionsgrad für unpolarisiertes Licht beobachtet.

Im Gegensatz dazu zeigten mit Chiolith geschützte Aluminiumspiegel mit einer thermisch verdampften Aluminiumschicht einen geringeren
30 Einbau von Wasser und Kohlenwasserstoffen auch schon bei Schichten, die bei Raumtemperatur aufgebracht wurden. Beobachtet wurde eine im Vergleich zu herkömmlichen Schichten deutlich geringere Degradation

von mit Chiolith geschützten Metallspiegeln, insbesondere solchen mit einer Aluminiumschicht. Es hat sich außerdem gezeigt, dass erfindungsgemäß geschützte Metallspiegel bei kleinen Energiedichten von weniger als $0,1 \text{ mJ/cm}^2$ eine bessere Stabilität gegen
5 Ultraviolettbestrahlung aufweisen als die genannten konventionellen, dielektrisch geschützten Metallspiegel. Dies wird auf den geringeren Kontaminationsgrad zurückgeführt.

Eine „Metallschicht“ im Sinne dieser Anmeldung wird durch ein Material
10 mit überwiegend metallischem Charakter gebildet, z.B. hinsichtlich elektrischer Leitfähigkeit. Eine Metallschicht kann insbesondere aus einem Reinmetall (im Wesentlichen nur eine Metallatomsorte), einer Metallegierung mit mindestens zwei Metallatomsorten oder aus einem Halbmetall, z.B. Silizium, bestehen.

15 Als Spiegelschicht wird vorzugsweise eine Metallschicht aufgebracht, die im Wesentlichen aus Aluminium besteht. Deren Schichtdicke sollte so ausgelegt sein, dass die Metallschicht undurchlässig für die verwendete Ultraviolettstrahlung ist. Typische Schichtdicken können im Bereich
20 von 50 nm oder darüber liegen, beispielsweise zwischen 60 nm und 100 nm. Bei Schichtdicken $< 60 \text{ nm}$ wurde gelegentlich eine Zunahme der Transparenz beobachtet. Schichtdicken $> 100 \text{ nm}$ zeigen tendenziell eine Zunahme des Streulichtanteils, was auf polykristallines Wachstum und damit verbundene Schichtrauigkeit zurückgeführt wird.

25 Obwohl es möglich ist, dass zwischen der Schutzschicht und der zu schützenden Metallschicht mindestens eine weitere Schicht angeordnet ist, wird bei bevorzugten Ausführungsformen die Schutzschicht direkt auf die Metallschicht aufgebracht. Hierdurch können dielektrisch ge-
30 schützte Metallspiegel bei geringem Herstellungsaufwand bereitgestellt werden.

Bei manchen Ausführungsformen ist der mit Schutzschicht geschützte Spiegel zusätzlich mit einem dielektrischen Vielschichtsystem aus hochbrechenden und relativ dazu niedrigbrechenden dielektrischen Materialien verstärkt, die abwechselnd übereinander angeordnet sein
5 können. Das Vielschichtsystem liegt auf der Schutzschicht und kann in optischer Hinsicht reflexionserhöhend ausgelegt sein. Es kann mehr als zwei Einzelschichten umfassen, beispielsweise mehr als 4 oder mehr als 6 Einzelschichten.

10 Ein weiterer Vorteil der Verwendung von Chiolith als Schutzschichtmaterial für Spiegel mit Metallschichten, insbesondere aus Aluminium, besteht darin, dass Schutzschichten mit hervorragender Schutzwirkung auch bei einer kostengünstig durchführbaren Beschichtung bei Raumtemperatur hergestellt werden können. Es hat sich gezeigt, dass es
15 möglich ist, diese Schutzschicht bei Beschichtungstemperaturen bis zu maximal 150°C auf die Spiegelschicht aufzubringen. Höhere Beschichtungstemperaturen, beispielsweise zwischen 100°C und 150°C können dabei vorteilhaft sein, um Metallspiegel mit besonders geringer Degradationsneigung zu erhalten. Dies wird darauf zurückgeführt, dass sich
20 durch Erhöhung der Beschichtungstemperatur die Dichte der Schutzschicht erhöhen bzw. ihre Porosität verringern lässt, so dass sich eine Verringerung der Kontaminationsanfälligkeit ergibt.

Die Schichtdicke der Schutzschicht sollte so gewählt sein, dass die
25 beabsichtigte Schutzwirkung zuverlässig gewährleistet ist. Hierfür können geometrische Schichtdicken d von mehr als 15 nm oder mehr als 30 nm vorteilhaft sein. Bei geforderter Breitbandigkeit über die Wellenlänge ist andererseits eine möglichst geringe Schichtdicke optimal, um eine Änderung der Reflexion über die Wellenlänge gering zu
30 halten, so dass $20 \text{ nm} \leq d \leq 25 \text{ nm}$ günstig sein kann.

Gemäß einem anderen Aspekt der Erfindung hat ein Spiegel für Ultraviolettlicht mit einer Wellenlänge von weniger als 220 nm ein Substrat und eine auf dem Substrat angebrachte Mehrlagen-Reflexbeschichtung, die eine Aluminiumschicht und eine auf der

5 Aluminiumschicht angeordnete dielektrische Schicht umfasst. Zwischen dem Substrat und der Aluminiumschicht ist eine Zwischenschicht angeordnet.

Mit Hilfe der Zwischenschicht ist es möglich, auf vielen für die Spiegelherstellung besonders geeigneten, thermomechanisch günstigen Substraten hochreflektierende, strahlungsbeständige, dielektrisch verstärkte und/oder geschützte Aluminium-Mehrlagen-Reflexbeschichtungen aufzubringen.

15 Überraschenderweise wurde festgestellt, dass die Zwischenschicht bei richtiger Auslegung eine reflexionserhöhende Wirkung haben kann. Untersuchungen zeigen, dass zumindest bei bestimmten Substratmaterialien negative Einflüsse des Substratmaterials auf die Reflektivität insbesondere der Aluminiumschicht durch die Zwischenschicht vermin-

20 dert oder vermieden werden können.

Bei Verwendung von Substraten mit einer thermischen Wärmeleitfähigkeit $< 20 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ können sich Einbußen bei der Reflektivität von Aluminium bzw. von dielektrisch verstärkten Aluminiumspiegeln er-

25 geben. Diese Einbußen können durch Verwendung einer Zwischenschicht vermieden werden. Zu den Materialien mit Wärmeleitfähigkeit $< 20 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ gehören insbesondere Glasmaterialien oder Glaskeramikmaterialien, beispielsweise die eingangs erwähnten Materialien ZERODUR® der Fa. Schott oder ULE™ der Fa. Corning sowie vergleich-

30 bare Materialien mit extrem geringem thermischen Ausdehnungskoeffizienten anderer Hersteller.

Bei einer Weiterbildung besteht die Zwischenschicht aus einem Material, das eine spezifische Wärmeleitfähigkeit hat, die größer ist als die spezifische Wärmeleitfähigkeit des Substrates. Es hat sich gezeigt, dass bei bevorzugten Substratmaterialien mit sehr geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten in der Größenordnung $1 \cdot 10^{-6}/K$ oder darunter eine direkt aufgebrachte Aluminiumschicht eine ungünstige Morphologie haben kann. Wird dagegen eine Zwischenschicht mit einer im Vergleich zum Substrat besseren Wärmeleitfähigkeit zwischengeschaltet, so können Aluminiumschichten mit günstigerer Morphologie und hoher Reflektivität aufgebracht werden. Es ist auf diese Weise insbesondere möglich, die Erzeugung der Aluminiumschicht bei Temperaturen $< 150^{\circ}C$, insbesondere im Wesentlichen bei Raumtemperatur, durchzuführen, so dass auf eine Substratkühlung bei der Abscheidung verzichtet werden kann.

Dies gilt insbesondere dann, wenn die Aluminiumschicht durch Sputtern aufgebracht wird. Beim Sputtern wird ein Target aus dem abzuschleifenden Material starkem Beschuss von Ionen ausgesetzt, um Teilchen aus dem Targetmaterial herauszuschlagen, die sich dann auf dem geeignet positionierten Substrat niederschlagen.

Es hat sich weiterhin als vorteilhaft herausgestellt, wenn die Zwischenschicht aus einem Material besteht, das eine Gitterstruktur hat, die gegenüber der Gitterstruktur von Aluminium eine geringe Fehlpassung hat. Durch eine geeignet geringe Fehlpassung wird möglicherweise ein orientiertes Aufwachsen gefördert, das sich vorteilhaft auf die Reflexionseigenschaften der aufgebrachten Aluminiumschicht auswirkt.

Bei bevorzugten Ausführungsformen ist eine Zwischenschicht aus einem metallischen Material vorgesehen. Es kann sich um eine Reinmetallschicht oder um eine Legierung handeln. Die Zwischenschicht kann auch ein Übergangsmetall enthalten oder aus einem solchen bestehen.

Es gibt Ausführungsformen, bei denen die Zwischenschicht aus einer einzelnen Schicht geeigneter Dicke besteht. Die Zwischenschicht kann auch als Mehrlagenschicht mit mindestens zwei Einzelschichten aufgebaut sein, um eine schrittweise Anpassung zwischen den Eigenschaften
5 des Substrates und einer für die Aufbringung der Aluminiumschicht günstigen Oberfläche zu erreichen. Günstige Schichtdicken der Zwischenschicht können im Bereich zwischen ca. 2 und ca. 1000 nm, insbesondere zwischen ca. 3 und ca. 100 nm liegen.

10 Bei einer bevorzugten Ausführungsform besteht die Zwischenschicht im Wesentlichen aus Tantal. Dieses metallische Material gewährleistet u.a. eine ausreichend gute Wärmeableitung.

Zur Erhöhung der Strahlungsbeständigkeit ist gemäß einer Weiter-
15 bildung auf die Aluminiumschicht eine Sperrschicht aus einem dielektrischen Sperrschichtmaterial aufgebracht. Material, Schichtdicke und Morphologie der Sperrschicht sind so gewählt, dass eine Diffusion von O₂- und H₂O-Molekülen durch die Sperrschicht zur Grenzfläche zwischen Sperrschicht und Aluminium wirksam gehemmt wird. Es hat sich
20 gezeigt, dass die Degradation von herkömmlichen Aluminiumspiegeln insbesondere bei Wellenlängen unterhalb 200 nm auf Oxidation im Zusammenhang mit der Ausbildung von kleinen Hügelchen (Hillocks) der Aluminiumschicht an der Grenzfläche zur Schutzschicht zurückzuführen ist. Diese Oxidation des Aluminiums an der Grenzfläche zur
25 Deckschicht führt zur Reflexionsabnahme insbesondere bei diesen niedrigen Wellenlängen. Bei 157 nm führten bereits Energiedichten deutlich unterhalb 0,1 mJ/cm² zur Degradation. Dies kann durch eine ausreichend diffusionsdichte Sperrschicht drastisch reduziert oder verhindert werden.

30

Es hat sich gezeigt, dass ein oxidisches Material als Sperrschichtmaterial besonders geeignet ist. Besonders günstig ist die Verwendung

von Siliziumdioxid (SiO_2), da es bis hinunter zu ca. 150 nm Wellenlänge als niedrigbrechendes Material in Interferenzschichtsystemen verwendet werden kann. Besonders günstig ist, wenn die Sperrschicht im Wesentlichen aus ionengesputtetem oder ionengestützt hergestelltem Siliziumdioxid besteht. Bei einer ionengestützten Abscheidung oder beim Ionensputtern von Siliziumdioxid kann die Packungsdichte des abgeschiedenen Materials deutlich erhöht werden, wodurch die Eignung als Diffusionssperre gefördert wird.

- 10 Es hat sich gezeigt, dass geometrische Schichtdicken der Sperrschicht von mehr als 5 nm in der Regel notwendig sind, um eine ausreichende Diffusionshemmung zu ermöglichen. Für Spiegel, die für eine Arbeitswellenlänge von 157 nm ausgelegt sind, ist jedoch zu beachten, dass Siliziumdioxid bei dieser Wellenlänge absorbierend wirkt, so dass die
- 15 Schichtdicke nicht beliebig vergrößert werden kann, ohne die optischen Eigenschaften und die Anfälligkeit gegen Aufheizen zu beeinträchtigen. Insbesondere bei Spiegeln für 157 nm haben sich geometrische Schichtdicken zwischen ca. 10 nm und ca. 30 nm, insbesondere im Bereich um ca. 15 nm, als günstiger Kompromiss herausgestellt.

20

- Die Aluminiumschicht kann durch jedes geeignete Beschichtungsverfahren aufgebracht werden. Es hat sich jedoch gezeigt, dass bei einer Erzeugung der Aluminiumschicht mit Hilfe von Ionenstrahlsputtern die Anfälligkeit gegen Oxidation vermindert und die Reflektivität der
- 25 Aluminiumschicht zumindest bei längeren Lebensdauern erhöht werden kann.

- Bei einer Weiterbildung umfasst die auf der Aluminiumschicht angebrachte dielektrische Schicht ein dielektrisches Wechselschichtsystem mit Einzelschichten aus abwechselnd hochbrechendem und niedrigbrechendem dielektrischen Material. Die dielektrischen Materialien sollten so ausgewählt sein, dass sie bei der vorgesehenen Arbeitswellenlänge
- 30

im Wesentlichen absorptionsfrei sind. Jede der niedrigbrechenden Schichten kann in Abhängigkeit von der Arbeitswellenlänge eines der folgenden Materialien ausschließlich oder in Kombination mit anderen Materialien dieser Gruppe enthalten: Magnesiumfluorid (MgF_2), Aluminiumfluorid (AlF_3), Chiolith, Kryolith, Siliziumdioxid (SiO_2). Jede der hochbrechenden Schichten kann eines der folgenden Materialien ausschließlich oder in Kombination mit anderen Materialien dieser Gruppe enthalten: Lanthanfluorid (LaF_3), Gadoliniumfluorid (GdF_3), Erbiumfluorid (ErF_3), Aluminiumoxid (Al_2O_3), Bleifluorid (PbF_3), Neodymiumfluorid (NdF_3).

10

Bei einer Ausführungsform für 157 nm ist ein Magnesiumfluorid/Lanthanfluorid-Wechselschichtsystem vorgesehen.

Es hat sich herausgestellt, dass periodische Schichtfolgen dieser Einzelschichten, wie sie aus dem Stand der Technik bekannt sind, für die gewünschte Breitbandigkeit und eine hohe Reflexion insbesondere von Strahlung, die in Bezug auf die Spiegelfläche p-polarisiert ist, nur bedingt geeignet sind. Gemäß einer Weiterbildung ist eine aperiodische Schichtfolge der Einzelschichten des Wechselschichtsystems vorgesehen. Bei Verwendung von Schichtmaterialien mit unterschiedlicher Absorption (repräsentiert durch den Absorptionskoeffizienten k) ist es vorteilhaft, wenn von der Seite hoher Feldstärken, d.h. von der Einfallsseite der Strahlung, die Schichtdicken der Einzelschichten des stärker absorbierenden Materials dünner ausgelegt werden und mit zunehmendem Abstand von der Einfallsseite zunehmen, während gegenläufig die des weniger stark absorbierenden Materials abnehmen. Mit diesem Designprinzip kann eine höhere Reflexion aufgrund geringerer Gesamtabsorption erreicht werden. Als besonders günstig hat sich herausgestellt, wenn mindestens drei aufeinander folgende Einzelschichten aus stärker absorbierendem Material (z.B. MgF_2) optische Schichtdicken haben, die mit dem Abstand der Einzelschicht von dem Substrat abnehmen. Vorzugsweise gilt dies für alle

Einzelschichten des stärker absorbierenden Materials. Weiterhin hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, wenn mindestens drei aufeinander folgende Einzelschichten des weniger stark absorbierenden Materials (z.B. LaF_3) Schichtdicken haben, die mit zunehmendem Abstand von dem Substrat zunehmen. Es kann günstig sein, wenn dies wiederum für
5 alle Einzelschichten des weniger stark absorbierenden Materials gilt.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung eines Spiegel für Ultraviolettlicht mit einer Wellenlänge $\lambda < 220 \text{ nm}$, der ein Substrat
10 und eine auf dem Substrat angebrachte Mehrlagen-Reflexbeschichtung hat, die eine Aluminiumschicht und eine auf der Aluminiumschicht angeordnete dielektrische Schicht umfasst.

Gemäß einem Aspekt der Erfindung wird auf das Substrat zunächst eine
15 Zwischenschicht aufgebracht, bevor die Aluminiumschicht auf die Zwischenschicht aufgebracht wird. Die Aluminiumschicht kann durch ein beliebiges PVD-Verfahren aufgebracht werden. Für die Abscheidung der Zwischenschicht kann jedes geeignete Verfahren eingesetzt werden, insbesondere Sputtern oder ionengestütztes Abscheiden. Gemäss einem
20 anderen Aspekt der Erfindung wird auf die Aluminiumschicht eine Sperrschicht aus einem dielektrischen Sperrschichtmaterial so aufgebracht, dass durch die Sperrschicht eine Diffusion von Sauerstoff- oder Wassermolekülen zur substratabgewandten Oberfläche der Aluminiumschicht wirksam gehemmt wird. Zur Erhöhung der Packungsdichte des
25 Sperrschichtmaterials kann die Abscheidung durch Ionensputtern oder ionenunterstützte Abscheidung erfolgen. Günstigerweise wird ein oxidisches, dielektrisches Material, abgeschieden, insbesondere Siliziumdioxid.

30 Die vorstehenden und weitere Merkmale gehen außer aus den Ansprüchen auch aus der Beschreibung und aus den Zeichnungen hervor, wobei die einzelnen Merkmale jeweils für sich alleine oder zu

mehreren in Form von Unterkombinationen bei einer Ausführungsform der Erfindung und auf anderen Gebieten verwirklicht sein und vorteilhafte sowie für sich schutzfähige Ausführungsformen darstellen können.

5

Fig. 1 zeigt einen schematischen Schnitt durch eine Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Metallspiegels mit einem Substrat, einer direkt auf das Substrat aufgetragenen Aluminiumschicht und einer direkt auf die Aluminiumschicht aufgetragenen Schutzschicht aus Chiolith;

10

Fig. 2 zeigt ein Diagramm zur Wellenlängenabhängigkeit des Reflexionsgrades R für unpolarisierte Strahlung bei einem Einfallswinkel von 7° für einen erfindungsgemäßen Spiegel und für eine Referenzprobe REF mit einer Schutzschicht aus Magnesiumfluorid;

15

Fig. 3 zeigt ein Vergleichsdiagramm zur Wellenlängenabhängigkeit des Reflexionsgrades erfindungsgemäßer, dielektrisch geschützter Aluminiumspiegel direkt nach der Beschichtung ($t = 0$) und nach längerer Lagerung bei Umgebungsluft für Schichten, die bei unterschiedlichen Beschichtungstemperaturen hergestellt wurden;

20

Fig. 4 zeigt ein Diagramm zur Wellenlängenabhängigkeit des Reflexionsgrades der Referenzprobe REF direkt nach Beschichtung und nach 15-monatiger Lagerung;

25

Fig. 5 zeigt ein Diagramm zur Wellenlängenabhängigkeit des Reflexionsgrades eines erfindungsgemäßen Spiegels direkt nach der Beschichtung und nach starker UV-Bestrahlung;

30

Fig. 6 zeigt ein Diagramm zur Wellenlängenabhängigkeit des Reflexionsgrades eines erfindungsgemäßen Spiegels direkt nach der Beschichtung und nach längerer Bestrahlung bei niedriger Energiedichte;

5

Fig. 7 zeigt ein Diagramm zur Wellenlängenabhängigkeit des Reflexionsgrades des Referenzspiegels direkt nach der Beschichtung und nach längerer Bestrahlung bei niedriger Energiedichte;

10 Fig. 8 zeigt ein Diagramm zur Wellenlängenabhängigkeit des unpolarisierten Reflexionsgrades eines mit einer Chiolith-Schutzschicht versehenen Aluminiumspiegels direkt nach der Beschichtung (gestrichelte Linie) und nach längerer Bestrahlung (durchgezogene Linie);

15

Fig. 9 zeigt ein Infrarot-Spektrum eines mit einer Chiolith-Schutzschicht beschichteten Siliziumdioxid-Substrats ohne messbare Wasser-Einlagerung;

20 Fig. 10 zeigt ein Diagramm zur Inzidenzwinkelabhängigkeit des unpolarisierten Reflexionsgrades eines Aluminiumspiegels, der eine Schutzschicht aus Aluminiumdioxid und ein darauf aufgebracht
Magnesiumfluorid/Aluminiumoxid-Wechsel-
schichtpaket umfasst, direkt nach der Beschichtung
25 (gestrichelte Linie) und nach intensiver Laserbestrahlung (durchgezogene Linie);

Fig. 11 zeigt eine schematische Darstellung eines katadioptrischen Projektionsobjektives mit polarisationsselektivem Strahlteiler und
30 einem Umlenkspiegel gemäß einer Ausführungsform der Erfindung;

Fig. 12 zeigt ein Diagramm zur Veranschaulichung der Laserbeständigkeit eines konventionellen, mit einer Einzelschicht aus Magnesiumfluorid geschützten Aluminium-Breitbandspiegels in Abhängigkeit von der Wellenlänge;

5

Fig. 13 zeigt ein Diagramm, das den Reflexionsgrad für p-polarisiertes Licht eines dielektrisch verstärkten Aluminium-Breitbandspiegel in Abhängigkeit vom Substratmaterial darstellt;

10 Fig. 14 zeigt in schematischer Darstellung einen Schichtaufbau einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Spiegels, der für optimale Reflexion von p-polarisiertem Ultraviolettlicht mit 157 nm Wellenlänge ausgelegt ist;

15 Fig. 15 zeigt ein Diagramm zur Erläuterung der Laserbeständigkeit eines Aluminiumspiegels mit einer ca. 5 nm dicken Schutzschicht aus Siliziumdioxid;

20 Fig. 16 zeigt ein Diagramm zur Erläuterung der Laserbeständigkeit eines Aluminiumspiegels mit einer ca. 15 nm dicken Schutzschicht aus Siliziumdioxid;

25 Fig. 17 zeigt ein Diagramm zur Erläuterung des Reflexionsgrades eines Aluminium-Breitbandspiegels mit und ohne reflexionserhöhender Zwischenschicht; und

Fig. 18 zeigt für die Ausführungsform in Fig. 14 die Abhängigkeit des Reflexionsgrades für p-polarisiertes Licht vom Inzidenzwinkel der einfallenden Strahlung.

30

Ein erster Aspekt der Erfindung wird im Folgenden anhand eines Breitband-Aluminiumspiegels erläutert, der als Umlenkspiegel in einem

UV-Spektralphotometer vorgesehen ist und für einen Wellenlängenbereich ab ca. 120 nm bis ca. 400 nm einen ausreichend hohen, möglichst konstanten Reflexionsgrad für unpolarisiertes Ultraviolettlicht haben soll.

5

Fig. 1 zeigt einen schematischen Schnitt durch eine Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Metallspiegels, bei dem direkt auf einer ebenen Substratoberfläche eines Substrates S eine reflektierende Metallschicht aus Aluminium (Al) aufgebracht ist. Direkt auf die Aluminiumschicht ist eine Einzelschicht aus Chiolith ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$) aufgebracht. Die optischen Eigenschaften der Schichtmaterialien sind durch ihre komplexe Brechzahl $N = n - ik$ definiert, wobei n der Realteil und k der Imaginärteil der komplexen Brechzahl sind. Der dimensionslose Absorptionskoeffizient k hängt mit dem dimensionsbehafteten Absorptionskoeffizienten α über die Beziehung $k = (\alpha\lambda)/4\pi$ zusammen, wobei λ die entsprechende Wellenlänge des Lichtes repräsentiert. In Tabelle 1 sind die entsprechenden Werte von n und k für 155 nm bzw. 198 nm für Aluminium, das niedrigbrechende Fluoridmaterial Chiolith und das bei Referenzsystemen REF verwendete niedrigbrechende Fluoridmaterial Magnesiumfluorid angegeben.

Tabelle 1

	n (155 nm)	k (155 nm)	n (198 nm)	k (198 nm)
Aluminium	0.0716	1.66	0.119	2.28
Chiolith	1.42	0.004	1.38	0.0003
MgF_2	1.49	0.005	1.43	0.0002

Aus der Tabelle ergibt sich, dass die für die optische Wirkung der dielektrischen Materialien entscheidenden optischen Parameter n und k für Chiolith und Magnesiumfluorid fast identisch sind, wobei Magnesiumfluorid eine geringfügig höhere Brechzahl hat als Chiolith. Die Absorption beider Materialien ist bei diesen Wellenlängen praktisch vernachlässigbar.

25

Ein erfindungsgemäßer Metallspiegel wurde hergestellt, indem auf ein Substrat durch thermisches Verdampfen zunächst eine Aluminiumschicht mit einer geometrischen Schichtdicke $d = 70 \text{ nm}$ und anschließend eine Einzelschicht aus Chiolith mit einer geometrischen Schichtdicke von 40 nm ebenfalls durch thermisches Verdampfen aufgebracht wurde. Eine Referenzprobe REF wurde hergestellt, indem anstelle der Einzelschicht aus Chiolith eine Einzelschicht aus Magnesiumfluorid mit einer geometrischen Schichtdicke von 37 nm durch thermisches Verdampfen aufgebracht wurde.

Fig. 2 zeigt die Wellenlängenabhängigkeit des Reflexionsgrades R für unpolarisiertes Ultraviolettlicht, das mit 7° Inzidenzwinkel auf die Spiegelschicht auftrifft. Der erfindungsgemäße Spiegel zeigt einen relativ gleichmäßigen Reflexionsverlauf, der zwischen 140 nm und ca. 200 nm Werte von $R = 90\%$ bis 92% aufweist und oberhalb 200 nm einen leichten Abfall des Reflexionsgrades zeigt. Die optischen Eigenschaften des Referenzsystems REF sind oberhalb von 160 nm praktisch identisch. Es zeigt sich jedoch, dass trotz nahezu identischer optischer Parameter des Magnesiumfluorids unterhalb von 160 nm ein deutlicher Abfall des Reflexionsgrades bis hinunter zu ca. 85% bei 140 nm vorliegt. Ein erster Vorteil von Schutzschichten aus Chiolith besteht somit darin, dass im Vergleich zu Magnesiumfluorid unterhalb von ca. 160 nm trotz nahezu identischer optischer Eigenschaften wesentlich bessere Reflexionsgrade zumindest für unpolarisiertes Licht erzielbar sind. Dieser Unterschied wird darauf zurückgeführt, dass die bei relativ niedrigen Beschichtungstemperaturen thermisch verdampfte MgF_2 -Schicht eine relativ poröse Schichtstruktur hat, die die Schicht anfällig für Kontamination mit Wasser und Kohlenwasserstoffen macht, wobei wiederum die Kontamination die Degradation des Reflexionsgrades verursacht. Die Chiolith-Schutzschicht wächst dagegen bei gleichen absoluten Beschichtungstemperaturen wesentlich dichter und damit weniger porös

auf, so dass die Kontaminationsanfälligkeit wesentlich geringer als bei MgF_2 ist, was wiederum zu stabileren und besser reflektierenden Spiegeln führt.

- 5 Anhand der Figuren 3 und 4 wird ein weiterer Vorteil von Schutzschichten aus Chiolith im Vergleich zu Schutzschichten aus Magnesiumfluorid veranschaulicht. Die Figuren zeigen die Ergebnisse von Lagerexperimenten, bei denen dielektrisch geschützte Aluminiumspiegel gemäß der Erfindung sowie Referenzspiegel mit MgF_2 -Schutzschicht
10 über viele Monate der normalen Umgebungsatmosphäre ausgesetzt wurden. Als Maß für die Stabilität gegen Umwelteinflüsse bzw. für die Neigung zur Degradation des Reflexionsvermögens unter Einfluss der Umgebungsatmosphäre wird die Wellenlängenabhängigkeit des Reflexionsgrades direkt nach der Beschichtung ($t = 0$) jeweils mit den
15 entsprechenden Werten nach der Lagerung verglichen. Es ergeben sich besonders bei Wellenlängen $\lambda < 170 \text{ nm}$ signifikante Unterschiede.

In Fig. 3 sind die Ergebnisse für zwei unterschiedlich hergestellte, dielektrisch geschützte Aluminiumspiegel gemäß einer Ausführungsform der Erfindung gezeigt. Bei einer Probe wurde die Chiolith-Schutzschicht bei einer Beschichtungstemperatur $T = 150^\circ\text{C}$ aufgebracht (unteres Kurvenpaar). Bei dem anderen Spiegel erfolgte die Abscheidung der verdampften Chiolith-Schicht bei Raumtemperatur ($T = \text{RT}$, oberes Kurvenpaar). Die oberen beiden Kurven zeigen die optischen Eigenschaften der Raumtemperatur-Probe direkt nach der Beschichtung ($t = 0$) und nach einem Jahr Lagerung ($t = 1\text{a}$). Die unteren beiden Kurven für die 150°C -Probe zeigen die Ergebnisse direkt nach der Beschichtung ($t = 0$) und nach 8-monatiger Lagerung ($t = 8 \text{ mo}$). Für die Referenzprobe REF, die bei Raumtemperatur beschichtet wurde, wurde
30 die Wellenlängenabhängigkeit des Reflexionsvermögens direkt nach der Beschichtung ($t = 0$) und nach 15-monatiger Lagerung erfasst (Fig. 4).

Es ist erkennbar, dass bei den mit Chiolith geschützten Aluminiumspiegeln nach der Beschichtung bei Raumtemperatur (obere Kurven) nur eine geringe Abnahme der unpolarisierten Reflexion nach der Lagerung festzustellen ist. Nach Beschichtung bei ca. 150°C (untere Kurven) ist nach vergleichbar langer Lagerung zumindest bei Wellenlängen oberhalb von ca. 150 nm kaum eine Degradation des Reflexionsvermögens nachweisbar. Allerdings liegt das Absolutniveau des Reflexionsvermögens um ca. 4 – 5 Prozentpunkte unterhalb desjenigen der Raumtemperatur-Beschichtung. Bei Beschichtungstemperaturen über 150°C ergaben sich Schicht-Strukturen und optische Eigenschaften, die nicht mehr die gewünschte hohe Reflexion für unpolarisiertes Licht bieten. Es wird daher als günstig angesehen, die Beschichtung bei Beschichtungstemperaturen zwischen Raumtemperatur (z.B. 20°C) und 150°C vorzunehmen, wobei die niedrigeren Werte dann gewählt werden sollten, wenn hohe Absolutwerte des Reflexionsvermögens angestrebt werden, während höhere Beschichtungstemperaturen vorteilhaft für eine geringe Langzeitdegradation sind.

Bei vergleichbaren Lagerbedingungen zeigte die Referenzprobe REF nach 15 Monaten Lagerung eine starke Abnahme der unpolarisierten Reflexion, insbesondere bei Wellenlängen unterhalb 180 nm. Es wird davon ausgegangen, dass das lokale Minimum der unpolarisierten Reflexion bei dem mit Magnesiumfluorid geschützten Aluminiumspiegel bei ca. 170 nm durch Absorption der Strahlung in Kontaminationen hervorgerufen wird, die über die Zeitdauer der Lagerung in die Schutzschicht eingedrungen sind. Hierbei wird insbesondere die Kontaminationen mit Wasser und Kohlenwasserstoffen als kritisch angesehen. Auch die starke Abnahme des Reflexionsgrades unterhalb von ca. 150 nm wird auf diese Absorption an Kontaminationen zurückgeführt. Die erwähnten Absorptionsbanden, deren Stärke mit der Lagerung zunimmt, sind auch schon bei der Messung direkt nach der Beschichtung im Kurvenverlauf erkennbar. Der Vergleich der Ergebnisse für die

Referenzprobe (Fig. 4) mit den Ergebnissen für erfindungsgemäß hergestellte Aluminiumspiegel mit Chiolith-Schutzschicht (Fig. 3) belegt, dass die Chiolith-Schutzschicht im Vergleich zur Schutzschicht aus Magnesiumfluorid eine wesentlich wirksamere Schutzwirkung gegen Degradation des Reflexionsvermögens aufgrund von Umwelteinflüssen bietet. Die erhöhte Langzeitstabilität der Chiolith-geschützten Spiegel wird auf eine hohe Dichte (geringere Porosität) der Chiolith-Schicht im Vergleich zur MgF_2 -Schicht zurückgeführt.

- 10 Zur Abrundung des Bildes sei erwähnt, dass mit Siliziumdioxid-Schutzschichten geschützte Aluminiumspiegel im Ultraviolettbereich unterhalb von 160 nm eine im Vergleich zu Magnesiumfluorid niedrigere Reflexion haben, die mit abnehmender Wellenlänge bis hinunter nach 130 nm aufgrund der intrinsischen Absorption des Siliziumdioxids bis auf
- 15 ca. 30% Reflexionsgrad absinkt. Andere für Ultraviolettstrahlung aus dem Vakuumultraviolettbereich transparente Metallfluoride zeigten nach der Lagerung ähnliche Degradationseigenschaften wie die hier dargestellten Systeme mit Magnesiumfluorid-Schutzschicht.
- 20 In weiteren Versuchen wurde die Widerstandsfähigkeit der Spiegelbeschichtungen unter Ultraviolettstrahlung getestet. Die Ergebnisse sind in den Figuren 5 – 7 exemplarisch zusammengefasst. Die Figuren 5 und 6 zeigen die Ergebnisse Chiolith-geschützter Aluminiumspiegel und Fig. 7 die Ergebnisse für einen Referenzspiegel mit Magnesiumfluorid-
- 25 Schutzschicht. Fig. 5 zeigt dabei die Ergebnisse für eine intensive, hochenergetische Bestrahlung, bei dem ein Spiegel 202,5 Stunden mit einer kontinuierlich strahlenden 172 nm Ultraviolett-Lampe bei einer Leistungsdichte von ca. $0,031 \text{ W/cm}^2$ sowie gepulst mit 10 Mio. Pulsen bei 157 nm mit 1 mJ/cm^2 pro Puls bestrahlt wurde. Als wesentliche Aus-
- 30 wirkung dieser Bestrahlung mit relativ hohen Energiedichten zeigt sich eine Reflexionsabnahme bei Wellenlängen von weniger als ca. 160 nm.

Bei höheren Wellenlängen ist dagegen praktisch keine Degradation des Reflexionsvermögens festzustellen.

Wie aus Fig. 6 hervorgeht, sind die Schichten bei relativ niedrigen
5 Energiedichten der Bestrahlung resistent gegen strahlungsbedingte Degradation. Es zeigt sich, dass über den gesamten Wellenlängenbereich zwischen 135 nm und 230 nm nach einer Bestrahlung mit 48 Mio. Pulsen bei $0,02 \text{ mJ/cm}^2$ keine signifikante Degradation des Reflexionsvermögens auftritt. Die Versuche zeigen, dass erst bei hohen
10 Energiedichten von 1 mJ/cm^2 pro Puls eine Reflexionsabnahme durch UV-Bestrahlung auftritt. Erfindungsgemäß geschützte Metallspiegel können daher z.B. in optischen Systemen für die Mikrolithografie, z.B. innerhalb eines Projektionsobjektivs, oder innerhalb von Messgeräten verwendet werden.

15

In Fig. 7 sind die Ergebnisse für die mit Magnesiumfluorid geschützte Referenzprobe bei vergleichbar niedrigen Energiedichten von $0,02 \text{ mJ/cm}^2$ gezeigt. Die Probe wurde dieser Energiedichte über 8 Mio. Pulse bei 157 nm ausgesetzt. Es zeigt sich, dass das mit Magnesiumfluorid
20 geschützte Aluminiumsystem unterhalb von 180 nm eine viel schlechtere Laserbeständigkeit zeigt als ein vergleichbares System mit Chiolith-Schutzschicht. Damit ist die Überlegenheit von Chiolith-Schutzschichten gegenüber herkömmlichen Schutzschichten insbesondere für Anwendungen bei relativ niedrigen Energiedichten von weniger als $0,1 \text{ mJ/cm}^2$
25 nachgewiesen.

Die Erfindung ist nicht auf die gezeigten Ausführungsbeispiele beschränkt. Beispielsweise kann zum Zwecke der Optimierung der optischen Eigenschaften des Metallspiegels auf die Schutzschicht noch ein
30 dielektrisches Wechselschichtpaket mit Einzelschichten aus abwechselnd hochbrechendem und relativ niedrigbrechendem, transparentem dielektrischen Material mittels thermischem Verdampfen und/oder

mittels ionengestützter Beschichtung oder auf andere Weise aufgebracht werden. Für Anwendungen im Ultraviolett-Spektralbereich, beispielsweise bei Wellenlängen zwischen ca. 120 nm und ca. 400 nm, kommen als niedrigbrechende dielektrische Materialien beispielsweise

5 Magnesiumfluorid (MgF_2), Aluminiumfluorid (AlF_3), Chiolith ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$), Kryolith (Na_3AlF_6), Siliziumdioxid (SiO_2) oder Lithiumfluorid (LiF) in Frage. Als relativ dazu hochbrechendes Material kann beispielsweise Lanthanfluorid (LaF_3), Gadoliniumfluorid (GdF_3), Neodymfluorid (NdF_3), Aluminiumoxid (Al_2O_3) oder Erbiumfluorid (ErF_3) verwendet werden.

10

In Tabelle 2 sind die Schichtparameter eines dielektrisch verstärkten Aluminiumspiegels gezeigt, bei dem auf einer 70 nm dicken Aluminiumschicht zunächst eine Schutzschicht aus Chiolith mit einer geometrischen Schichtdicke von 24 nm aufgebracht wurde. Auf diese

15 Schutzschicht wurde ein dielektrisches Wechselschichtpaket mit acht Einzelschichten aus hochbrechendem Al_2O_3 und niedrigbrechendem Chiolith derart aufgebracht, dass auf die niedrigbrechende Chiolith-Schutzschicht (Schicht 2) das hochbrechende Aluminiumoxid folgt und die äußerste, an die Umgebung angrenzende Schicht (Schicht 10) durch

20 das niedrigbrechende Chiolith gebildet wird. Die Parameter n und k zur Berechnung der komplexen Brechzahl für 193 nm sind ebenfalls angegeben.

25

Für dieses Schichtsystem wurde zur Charakterisierung der Laserbeständigkeit die unpolarisierte Reflexion bei einem Inzidenzwinkel α von 10° für den Wellenlängenbereich zwischen 180 nm und 210 nm direkt nach der Beschichtung (d.h. vor einer Laserbestrahlung) und nach einer Laserbestrahlung mit 4,8 Milliarden Pulsen bei ca. $0,11 \text{ mJ/cm}^2$ entsprechend einer Laserdosis von $0,54 \text{ MJ/cm}^2$ erfasst. Fig. 8 zeigt die

30 Ergebnisse. Das Schichtsystem hat bei der Nutzwellenlänge 193 nm direkt nach der Beschichtung einen unpolarisierten Reflexionsgrad von ca. 94%, der zu höheren Wellenlängen bis auf ca. 96% ansteigt und in

Richtung niedrigerer Wellenlängen allmählich fällt. Die intensive Laserbestrahlung hat zu einer geringfügigen Erhöhung des unpolarisierten Reflexionsgrades von ca. 94% auf ca. 97% (bei 193 nm) geführt. Diese geringfügige Erhöhung des Reflexionsgrades wird für das
5 gesamte erfasste Wellenlängenspektrum beobachtet. Das dielektrisch verstärkte Schutzschichtsystem hat somit nicht nur eine Degradation des Reflexionsgrades verhindert, sondern im Gegenteil eine geringfügige Erhöhung des Reflexionsgrades ermöglicht. Die Erhöhung des Reflexionsgrades wird auf eine strahlungsinduzierte Konditionierung
10 vor allem des in dem Schichtsystem vorhandenen Aluminiumoxids sowie auf eine Reinigungswirkung durch Beseitigung von Rest-Kohlewasserstoffen zurückgeführt. Diese Konditionierung macht sich in einer geringfügigen Abnahme des Absorptionskoeffizienten k und einer geringfügigen Steigerung der Brechzahl bemerkbar und wird darauf
15 zurückgeführt, dass das nach der Beschichtung noch nicht in stöchiometrischer Zusammensetzung vorliegende Al_2O_3 unter dem Einfluss der energiereichen Laserstrahlung eine Zusammensetzung näher an der stöchiometrischen Zusammensetzung erhält. Mit anderen Worten: Durch die Laserbestrahlung wird eine chemische Stabilisierung
20 des Aluminiumoxids in Richtung einer chemisch stabileren Verbindung herbeigeführt. Dieser Effekt kann speziell bei mit Aluminiumoxid-Schichten aufgebauten Schichtsystemen (Reflexschichten oder Antireflexschichten) dazugenutzt werden, die Schichtsysteme vor ihrem beabsichtigten Einsatz durch Laserbestrahlung zu stabilisieren und
25 bezüglich ihrer optischen Eigenschaften so zu optimieren, dass während des bestimmungsgemäßen Gebrauchs keine wesentlichen Änderungen der optischen Eigenschaften mehr auftreten.

Zum Nachweis der Überlegenheit von Chiolith-Schutzschichten
30 hinsichtlich Diffusionsdichtigkeit und Kontaminationsanfälligkeit speziell gegen Wasser wurde eine Probe hergestellt, bei der auf ein Substrat aus synthetischem Quarzglas (SiO_2) eine 250 nm dicke Einzelschicht

aus Chiolith bei einer Bedampfungstemperatur von ca. 90° aufgebracht wurde. Die Probe wurde anschließend mit Infrarot-Spektroskopie auf das Vorhandensein von Kontaminationen überprüft. Hierzu zeigt Fig. 9 ein Infrarotspektrum, bei dem die relative Transmission (rel. Trans. [%]) zwischen beschichtetem und unbeschichtetem Substrat gegen die Wellenzahl $WN [cm^{-1}]$ aufgetragen ist. Das Spektrum zeigt ein ausgeprägtes Minimum der relativen Transmission bei ca. $3.670 cm^{-1}$, welches durch das Siliziumdioxid des Substrats verursacht wird. Im Wellenzahlbereich um ca. $3.350 cm^{-1}$ findet man bei dieser Auftragung bei herkömmlich beschichteten Proben üblicherweise einen durch aufgenommenes Wasser verursachten Peak. Bei der Chiolith-beschichteten Probe wird dagegen bei $3.350 cm^{-1}$ kein Peak beobachtet, so dass eine evtl. in der Chiolith-Schicht vorhandene Wassermenge unterhalb der Nachweisgenauigkeit der Infrarot-Spektroskopie liegt. Dies deutet darauf hin, dass eventuell vorhandene Restporosität in der Chiolith-Schicht so geringfügig ist, dass praktisch kein Wasser in die Schicht aufgenommen wird.

Tabelle 2

Schicht Nr. (beginnend am Substrat)	Material	Dicke (nm)	Brechzahl ($n - i \cdot k$) für 193 nm	
			n	k
1	Al	70.0	0.11	2.2029
2	Chiolith	24.0	1.38	0.0004
3	Al ₂ O ₃	20.2	1.81	0.0027
4	Chiolith	49.2	1.38	0.0004
5	Al ₂ O ₃	23.4	1.81	0.0027
6	Chiolith	41.2	1.38	0.0004
7	Al ₂ O ₃	28.1	1.81	0.0027
8	Chiolith	36.0	1.38	0.0004
9	Al ₂ O ₃	30.6	1.81	0.0027
10	Chiolith	37.8	1.38	0.0004

Die Ausführungsbeispiele zeigen, dass sich eine signifikante Verbesserung der Langzeitstabilität dielektrisch geschützter Metallspiegel dadurch erreichen lässt, dass das herkömmlich verwendete Schutzschichtmaterial Magnesiumfluorid durch Chiolith ersetzt wird. Durch
5 Verwendung des anderen Schutzschichtmaterials kann bei im Wesentlichen gleichen absoluten Beschichtungstemperaturen, d.h. bei gleichen Substrattemperaturen während der Beschichtung, eine deutlich bessere Schutzfunktion der Schutzschicht erzielt werden. Dies wird darauf zurückgeführt, dass Chiolith-Schichten im Vergleich zu
10 Magnesiumfluorid-Schichten, die bei im Wesentlichen gleichen Beschichtungstemperaturen abgeschieden wurden, eine deutlich höhere Materialdichte (Packungsdichte) bzw. eine deutlich geringer Porosität aufweisen, so dass die Anfälligkeit der Schutzschicht gegen Kontamination mit Wasser und Kohlenwasserstoffen verringert wird.
15 Diese wurde von den Erfindern als wesentliche Ursache für die beobachtete Degradation der Reflexionseigenschaften herkömmlicher, mit Magnesiumfluorid geschützter Metallspiegel identifiziert.

Es wird angenommen, dass die deutlich verbesserten Schutzigenschaften der Chiolith-Schicht mindestens teilweise darauf zurückzuführen sind, dass Chiolith im Vergleich zu Magnesiumfluorid eine deutlich niedrigere Schmelztemperatur T_m hat. Während für Magnesiumfluorid je nach Reinheit und Quelle Schmelztemperaturen T_m (MgF_2) $> 1200^\circ C$ angegeben werden, liegen die Angaben für Chiolith bei
20 T_m (Chiolith) $< 800^\circ C$. Aus der Internet-Quelle: <http://www.uni-koeln.de/themen/chemie/stoffe> ergibt sich beispielsweise für eine bestimmte Lieferform ein Wert von T_m (MgF_2) = $1266^\circ C = 1539K$, während sich für Chiolith ein Wert T_m (Chiolith) = $735^\circ C = 1008K$ ergibt. Dieser große Schmelztemperaturunterschied bedeutet auch, dass bei der Beschichtungstemperatur, die durch die Substrattemperatur T_s repräsentiert wird,
25 die auf die Schmelztemperatur normierte Beschichtungstemperatur T_s/T_m für Chiolith deutlich höher liegt als für Magnesiumfluorid. Während
30

für Magnesiumfluorid das Verhältnis T_s/T_m bei Beschichtungstemperaturen von 100°C ca. 0,24 und bei 150°C ca. 0,27 beträgt, liegen die entsprechenden Werte für Chiolith bei 100°C bei ca. 0,37 und bei 150°C bei ca. 0,42.

5

Bekanntlich spielt die auf den Schmelzpunkt eines Materials bezogene relative Temperatur bei der Betrachtung von Diffusionsvorgängen eine wichtige Rolle. Auch bei der Betrachtung von Struktureigenschaften dünner Schichten wird davon ausgegangen, dass bestimmte

10 Struktureigenschaften einer Schicht mit dem Verhältnis zwischen Beschichtungstemperatur und dem Schmelzpunkt des Schichtmaterials korrelieren bzw. von diesem Verhältnis wesentlich mitbestimmt werden. In den Artikel „Review of the fundamentals of thin film growth“ von Norbert Kaiser in: Applied Optics Vol. 41, No. 16, 1 Juni 2002, Seiten

15 3053 bis 3060 (Konferenzbeitrag) werden hierzu sogenannte “Strukturzonenmodelle“ beschrieben. Diese gehen davon aus, dass für die meisten Metalle und Dielektrika die Aktivierungsenergien für die Diffusion mit dem Schmelzpunkt T_m des Materials zusammenhängen. Daher geht man davon aus, dass die reale Struktur von dünnen

20 Schichten wesentlich davon abhängt, in welchem Bereich der auf die Schmelztemperatur bezogenen Beschichtungstemperatur (T_s/T_m) die Beschichtung stattfindet. Für eine Grobeinteilung geht man davon aus, dass in einer ersten Zone I mit $T_s/T_m < 0,3$ eine niedrige Mobilität der im Beschichtungsprozess auftreffenden Atome oder Moleküle vorliegt, so

25 dass die auftreffenden Partikel am Auftreffort haften bleiben und eine feinkörnige, poröse reale Struktur der Schicht entsteht. Bei höheren Temperaturen einer zweiten Zone II mit $0,3 < T_s/T_m < 0,5$ findet Oberflächendiffusion bei Aktivierungsenergien zwischen 0,1 eV und 0,3 eV statt, was zu einer kolumnaren realen Schichtstruktur führen kann. Bei

30 noch höheren Beschichtungstemperaturen in einer Zone III mit $T_s/T_m > 0,5$ kommt es zur Volumendiffusion mit Aktivierungsenergien oberhalb 0,3 eV, wodurch eine grobkörnige Realstruktur begünstigt wird.

Sofern während eines Beschichtungsprozesses Verunreinigungen eingeführt werden, ist noch zu beachten, dass große Verunreinigungskonzentrationen tendenziell die gleiche Wirkung haben wie niedrige Substrattemperaturen, so dass die reale Schichtstruktur bei
5 vorgegebener Beschichtungstemperatur umso feinkörniger sein wird, je höher der Verunreinigungsanteil im Schichtmaterial ist.

Unter Berücksichtigung dieser Zusammenhänge wird von den Erfindern
10 für die spezielle Problemstellung der Erzeugung von Schutzschichten für Metallspiegel erwartet, dass sich besonders wirkungsvolle Schutzschichten für Metallspiegel dadurch herstellen lassen, dass ein Schutzschichtmaterial verwendet wird, das einen Schmelzpunkt hat, der deutlich unterhalb des Schmelzpunktes von Magnesiumfluorid liegt.
15 Besonders günstig sind voraussichtlich Schutzschichtmaterialien mit einem Schmelzpunkt von weniger als 1100°C oder weniger als 1050°C. Für die hier im Vordergrund stehenden Metallspiegel für den Ultraviolettbereich mit Wellenlängen $120 \text{ nm} \leq \lambda \leq 260 \text{ nm}$ kommen hierbei neben Chiolith besonders Natriumfluorid (NaF) mit Schmelzpunkt
20 $T_m = 990^\circ\text{C}$, Kryolith (Na_3AlF_6) mit Schmelzpunkt $T_m = 1000^\circ\text{C}$ (gemäß oben angegebener Quelle) oder Thoriumfluorid in Betracht.

Damit umfasst die Erfindung auch ein Verfahren zum Schutz eines Metallspiegels für Ultraviolettstrahlung mit Wellenlängen von $120 \text{ nm} \leq$
25 $\lambda \leq 260 \text{ nm}$ gegen Degradation von Reflexionseigenschaften durch Umwelteinflüsse, wobei ein Metallspiegel ein Substrat und eine darauf aufgebrachte Spiegelschicht mit einer reflektierenden Metallschicht umfasst, mit folgenden Schritten:

Beschichten der Spiegelschicht mit einer Schutzschicht, die im Wesentlichen aus einem transparenten dielektrischen Schutzschichtmaterial
30 besteht, das einen Schmelzpunkt $T_m < 1100^\circ\text{C}$ hat,

wobei die Schutzschicht bei einer Beschichtungstemperatur zwischen 20°C und 150°C aufgebracht wird.

Die Erfinder haben weiterhin herausgefunden, dass ein Metallspiegel mit
5 einem Substrat und einer darauf angebrachten Spiegelschicht mit einer
reflektierenden Metallschicht auch dadurch gegen Degradation von
Reflexionseigenschaften durch Umwelteinflüsse geschützt werden kann,
dass die Spiegelschicht mit einer Schutzschicht beschichtet wird und auf
diese ein dielektrisches Vielschichtsystem aus hochbrechenden und
10 relativ dazu niedrigbrechenden dielektrischen Materialien aufgebracht
wird, die abwechselnd übereinander angeordnet sein können. Das
Vielschichtsystem liegt auf der Schutzschicht und kann in optischer
Hinsicht reflexionserhöhend (reflexionsverstärkend) ausgelegt sein.

15 Als Schutzschichtmaterialien kommen neben den oben erwähnten
Materialien mit relativ niedrigem Schmelzpunkt (z.B. Chiolith, Kryolith,
Natriumfluorid oder Thoriumfluorid) unter Umständen auch
höherschmelzende Schichtmaterialien in Betracht, insbesondere
Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Siliziumdioxid (SiO_2). Es hat sich
20 herausgestellt, dass beide Materialien vor allem auch für höhere
Strahlungsbelastungen, beispielsweise von 1 mJ/cm² oder mehr,
geeignet sind. Beispielsweise kann Aluminiumoxid daher auch als
Schutzschicht auf Spiegeln in einem Beleuchtungssystem einer
Mikrolithographie-Projektionsbeleuchtungsanlage verwendet werden.

25

Tabelle 3 zeigt hierzu die Schichtdaten eines dielektrisch verstärkten
Aluminium-Spiegels für 193 nm. Auf ein Substrat aus Kalziumfluorid
wurde eine 70nm dicke Aluminiumschicht als Spiegelschicht
aufgebracht. Unmittelbar auf diese wurde eine ca. 43,7 nm dicke
30 Schutzschicht aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) aufgedampft. Nachfolgend
wurde ein $\text{MgF}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Wechselschichtpaket mit insgesamt 18
abwechselnd hochbrechend und niedrigbrechenden Einzelschichten

aufgebracht, so dass die äußerste Schicht (Schicht 21) durch das niedrigbrechende Magnesiumfluorid gebildet wurde.

Tabelle 3

5

Schicht	Dicke [nm]	Material	Brechungsindex n	Absorptions- koeffizient k
Substrat		CaF ₂	1.50	
1	70	Al	0.249	2.04
2	43.7	Al ₂ O ₃	1.82	0.004
3	41.2	MgF ₂	1.40	0.0002
4	28.3	Al ₂ O ₃	1.82	0.004
5	41.7	MgF ₂	1.40	0.0002
6	28.0	Al ₂ O ₃	1.82	0.004
7	42.4	MgF ₂	1.40	0.0002
8	27.5	Al ₂ O ₃	1.82	0.004
9	43.2	MgF ₂	1.40	0.0002
10	27.0	Al ₂ O ₃	1.82	0.004
11	44.1	MgF ₂	1.40	0.0002
12	26.5	Al ₂ O ₃	1.82	0.004
13	44.9	MgF ₂	1.40	0.0002
14	26.1	Al ₂ O ₃	1.82	0.004
15	45.2	MgF ₂	1.40	0.0002
16	26.2	Al ₂ O ₃	1.82	0.004
17	43.4	MgF ₂	1.40	0.0002
18	27.5	Al ₂ O ₃	1.82	0.004
19	35.1	MgF ₂	1.40	0.0002
20	43.1	Al ₂ O ₃	1.82	0.004
21	27.8	MgF ₂	1.40	0.0002

Für dieses dielektrisch geschützte und verstärkte Spiegelschichtsystem wurde die unpolarisierte Reflexion bei 193nm einerseits unmittelbar nach der Beschichtung (d.h. vor einer Laserbestrahlung) und andererseits nach einer energiereichen Bestrahlung mit 6,3 Milliarden Pulsen bei ca. 7 mJ/cm² (entsprechend einer Laserdosis von 41,6 MJ/cm²) für Inzidenzwinkel α zwischen 33° und 50° erfasst. In Fig. 10 zeigt die gestrichelte Kurve den Reflexionsgrad vor der Bestrahlung und

- die durchgezogene Kurve den Reflexionsgradverlauf nach der Bestrahlung. Im gesamten Inzidenzwinkelbereich betrug der unpolarisierte Reflexionsgrad unmittelbar nach der Beschichtung ca. 95%, während er nach der Bestrahlung bei über 98 % lag. Diese
- 5 Zunahme des Reflexionsgrades wird, wie erwähnt, auf die strahlungsinduzierte Konditionierung vor allem des Schichtwerkstoffes Aluminiumoxid zurückgeführt sowie auf einen Reinigungseffekt, bei dem durch die energiereiche Laserstrahlung in der Schicht vorhandene Restverunreinigungen, vor allem Kohlenwasserstoffe, beseitigt werden.
- 10 Die bei ungeschützten Metallspiegeln problematische Abnahme des Reflexionsgrades konnte also durch das Schutzschichtsystem nicht nur verhindert, sondern im Gegenteil eine Verbesserung der Reflexionseigenschaften erreicht werden.
- 15 Zur Einführung in eine andere, durch die Erfindung gelöste Problematik zeigt Fig. 11 in stark schematischer Darstellung ein katadioptrisches Projektionsobjektiv 10 für eine Mikrolithografie-Projektionsbelichtungsanlage, die mit einem F₂-Excimer-Laser (Arbeitswellenlänge ca. 157 nm) als Lichtquelle arbeitet. Das Projektionsobjektiv hat zwischen Objekt-
- 20 ebene 11 und Bildebene 12 einen katadioptrischen Objektivteils 13 mit einem polarisationsselektiven Strahlteiler 14 und einem Konkavspiegel 15 sowie einen hinter dem katadioptrischen Objektivteil angeordneten dioptrischen Objektivteil 16. Zwischen der polarisationsselektiven Strahlteilerfläche 17 des Strahlteilers 14 und den Linsen des dioptri-
- 25 schen Objektivteils ist ein ebener Umlenkspiegel 20 zur Faltung des Strahlenganges um ca. 90° vorgesehen. Das Ultraviolettlicht, mit dem das in der Objektebene 11 befindliche Retikel durchstrahlt wird, ist zunächst in Bezug auf die Ebene der Strahlteilerfläche 17 s-polarisiert und wird von dieser in Richtung Konkavspiegel 15 reflektiert. Nach
- 30 zweifachem Durchtritt durch eine zwischen Strahlteiler 14 und Konkavspiegel 15 angeordnete $\lambda/4$ -Verzögerungseinrichtung ist die Strahlung in Bezug auf die Strahlteilerfläche 17 p-polarisiert und wird von dieser in

Richtung Umlenkspiegel 20 transmittiert. Der Reflexionsgrad des Umlenkspiegel 20 für p-polarisiertes Licht sollte für die aus einem gewissen Inzidenzwinkelbereich um ca. 45° auftreffende Strahlung relativ gleichmäßig und besonders hoch sein, um Lichtverluste im Projektionsobjektiv zu minimieren und eine Inzidenzwinkelabhängigkeit der Transmission gering zu halten.

Bei herkömmlichen Systemen wurden sowohl für den Umlenkspiegel 20 als auch für den Konkavspiegel 15 breitbandig reflektierende Aluminiumspiegel mit zusätzlicher dielektrischer Beschichtung verwendet. Solche Spiegel haben ein Substrat und eine auf dem Substrat angebrachte Mehrlagen-Reflexbeschichtung, die eine Aluminiumschicht und eine auf der Aluminiumschicht angeordnete dielektrische Schicht umfasst, die eine oder mehrere Einzelschichten haben kann. Ein bekanntes Beispiel sind Spiegel, bei denen auf der Aluminiumschicht eine Schutzschicht aus Magnesiumfluorid mit einer optischen Schichtdicke von $\lambda/2$ aufgebracht ist. Für die Herstellung eines Referenzexemplars eines solchen Spiegels wurde auf ein Substrat eine Aluminiumschicht direkt aufgedampft. Danach wurde die MgF_2 -Schutzschicht aufgedampft. Der Reflexionsgrad R wurde dann einerseits unmittelbar nach der Beschichtung und andererseits nach längerer Laserbestrahlung (8 Mio. Pulse mit $0,02 \text{ mJ/cm}^2$ und Wellenlänge 157 nm bei 1kHz-Pulsfrequenz) gemessen.

Fig. 12 zeigt den gemessenen Reflexionsgrad R der Beschichtung in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ , wobei die obere Kurve A die Wellenlängenabhängigkeit unmittelbar nach der Beschichtung und die untere Kurve B die Wellenlängenabhängigkeit nach der Bestrahlung zeigt. Es ist erkennbar, dass bei Wellenlängen oberhalb von 200 nm der Reflexionsgrad des frisch beschichteten Spiegel nur geringfügig (um ca. 1-2 Prozentpunkte) besser ist als nach der Bestrahlung. Zu kürzeren Wellenlängen jedoch ist eine erhebliche Degradation (Verminderung des

Reflexionsgrades) festzustellen, wobei beispielsweise bei 157 nm der Reflexionsgrad am frisch beschichteten Spiegel ca. 87% beträgt, nach der Bestrahlung jedoch nur noch ca. 82%. Diese Degradation begrenzt die Lebensdauer der solche Spiegel enthaltenden optischen Systeme.

5

Ein anderes Problem herkömmlicher Spiegel wird anhand Fig. 13 erläutert. Um den hohen thermischen Anforderungen insbesondere im Bereich der Mikrolithografie zu entsprechen, werden Spiegelsubstrate üblicherweise aus Substratmaterialien mit sehr geringem thermischen Ausdehnungskoeffizienten gefertigt. Als besonders geeignet haben sich transparente Glaskeramik-Werkstoffe herausgestellt, die mit typischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten im Bereich von $0 \pm 0,1 \cdot 10^{-6}/K$ (für den Temperaturbereich zwischen 0 und ca. 50°C) verfügbar sind und beispielsweise von der Fa. Schott unter der Markenbezeichnung ZERODUR® vertrieben werden. Ein anderes geeignetes Substratmaterial mit extrem geringer thermischer Ausdehnung ist das unter der Bezeichnung ULE™ vertriebene Titan-Silikatglas der Fa. Corning, das im Flammen-Hydrolyseverfahren hergestellt wird und zwischen 0° und 50° typische thermische Ausdehnungskoeffizienten von $0 \pm 0,1 \cdot 10^{-9}/K$ hat. Die Erfinder haben herausgefunden, dass der Reflexionsgrad dielektrisch verstärkter, geschützter Aluminiumspiegel deutlich vom Substratmaterial abhängt. Fig. 13 zeigt hierzu beispielhaft die Abhängigkeit des Reflexionsgrades R_p für p-polarisiertes Licht von der Wellenlänge λ bei einem Einfallswinkel I von 38° bei Verwendung eines Substrates aus Calciumfluorid (obere Kurve A) und im Vergleich dazu bei einem Substrat aus ZERODUR® (untere Kurve B). Es ist erkennbar, dass beispielsweise bei 157 nm Unterschiede im Reflexionsgrad in der Größenordnung von 10 Prozentpunkten oder darüber liegen können.

30 Anhand von Fig. 14 und Tabelle 4 wird nun eine Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Spiegels erläutert, mit dem die erläuterten Probleme des Stand der Technik vermieden oder deutlich vermindert

werden können. Der Spiegel 100 hat ein Substrat 101 und eine auf dem Substrat angebrachte Mehrlagen-Reflexbeschichtung 102. Diese umfasst eine Aluminiumschicht 103 und eine auf der Aluminiumschicht angeordnete dielektrische Schicht 104, die im Beispielsfall aus 13 Einzelschichten verschiedener dielektrischer Materialien besteht. Zwischen dem Substrat 101 und der Aluminiumschicht 103 ist eine Zwischenschicht 105 angeordnet, die einerseits an das Substrat und andererseits an die Aluminiumschicht angrenzt. Die dem Substrat nächstliegende, direkt auf der Aluminiumschicht aufgebrachte Schicht 106 ist als Schutzschicht bzw. Sperrschicht gegen Diffusion oxidierender Moleküle zum Aluminium ausgelegt. Darüber liegt ein $\text{LaF}_3/\text{MgF}_2$ -Wechselschichtpaket 107 mit sechs Schichtpaaren.

Tabelle 4

Schicht Nr.	Material	Schichtdicke
	Glaskeramik	
1	Tantal	3 bis 100 nm
2	Aluminium	40 bis 100 nm
3	SiO_2	0.870 * QWOT
4	LaF_3	0.851 * QWOT
5	MgF_2	0.977 * QWOT
6	LaF_3	1.245 * QWOT
7	MgF_2	0.955 * QWOT
8	LaF_3	1.263 * QWOT
9	MgF_2	0.937 * QWOT
10	LaF_3	1.306 * QWOT
11	MgF_2	0.900 * QWOT
12	LaF_3	1.450 * QWOT
13	MgF_2	0.823 * QWOT
14	LaF_3	1.769 * QWOT
15	MgF_2	0.720 * QWOT

Der Spiegel wurde ohne Substratkühlung oder Substratheizung bei Umgebungstemperatur hergestellt. Zur Herstellung wird zunächst auf die optisch feinstbearbeitete Substratoberfläche die Zwischenschicht 105 aufgebracht. Im Beispielsfall besteht die Zwischenschicht im Wesent-

lichen aus Tantal, das je nach Ausführungsform mit Schichtdicken zwischen ca. 3 nm und ca. 100 nm durch Sputtern aufgetragen wurde. Danach wurde die Aluminiumschicht 103 ebenfalls durch Sputtern (ionenstrahlgestützte Abscheidung) aufgebracht. Typische Schichtdicken bevorzugter Ausführungsformen lagen zwischen ca. 40 und ca. 100 nm, wobei auch größere und kleinere Schichtdicken möglich sind. Auf die gesputterte Aluminiumschicht wurde anschließend, ebenfalls durch Sputtern, eine Einzelschicht 106 aus Siliziumdioxid aufgebracht. Die als Sperrschicht bzw. Schutzschicht gegen Eindiffusion oxidierender Moleküle dienende Schicht 106 hat aufgrund des Aufputterns eine im Vergleich zu aufgedampften Schichten deutlich höhere Packungsdichte, so dass eine gute Hemmung der Diffusion von Sauerstoff- und Wassermolekülen gewährleistet ist. Bei dem Ausführungsbeispiel beträgt die geometrische Schichtdicke der Schutzschicht 106 ca. 15 nm. Die Optimierung der Schichtdicke wird im Zusammenhang mit Fig. 15 und 16 näher erläutert.

Auf die Schutzschicht 102 wurde ein Wechselschichtsystem 107 mit sechs Einzelschicht-Paaren aus abwechselnd hochbrechendem (H) und niedrigbrechendem (L) dielektrischen Material aufgebracht, wobei als hochbrechendes Material Lanthanfluorid (LaF_3) und als niedrigbrechendes Material Magnesiumfluorid (MgF_2) verwendet wurde. Die Schichtmaterialien absorbieren unterschiedlich stark, wobei für den Absorptionskoeffizienten k gilt: $k(\text{LaF}_3) < k(\text{MgF}_2)$. Die der Schutzschicht nächste Einzelschicht besteht aus hochbrechendem, schwächer absorbierendem Lanthanfluorid, die äußerste Schicht des Schichtsystems aus niedrigbrechendem, stärker absorbierendem Magnesiumfluorid. Die optischen Schichtdicken der dielektrischen Schichten des Schichtsystems 104 sind in Tabelle 4 als Vielfache der entsprechenden optischen Schichtdicke einer Viertelwellenlängenschicht (Quarter Wavelength Optical Thickness, QWOT) angegeben. Es ist zu sehen, dass die optischen Schichtdicken der dielektrischen Schichten zwischen ca. 0,7

und ca. $2,0 \cdot \text{QWOT}$ liegen. Dabei hat sich eine aperiodische Schichtstruktur als besonders günstig herausgestellt, bei der die (optischen) Schichtdicken der schwächer absorbierenden Einzelschichten von der Substratseite zur freien Oberfläche der Beschichtung zunehmen, während die entsprechenden (optischen) Schichtdicken des stärker absorbierenden Materials von der Substratseite zur freien Oberfläche hin abnehmen. An der Lichteintrittsseite, wo die Feldstärken am größten sind, dominiert somit das schwächer absorbierende Material LaF_3 . Dadurch kann die angestrebte Breitbandigkeit mit hoher Reflexion für p-polarisiertes Licht der Arbeitswellenlänge besonders gut erreicht werden. (vgl. Fig. 18).

Im Folgenden wird die Optimierung der schützenden Sperrschicht anhand Fig. 15 und 16 näher erläutert. Anhand Fig. 12 wurde schon gezeigt, dass in einer Schichtfolge Substrat/Aluminiumschicht/dielektrische Schicht offenbar eine Diffusion oxidierenden Moleküle, insbesondere H_2O und O_2 durch die poröse Deckschicht hindurch bis zur Aluminium/ Deckschicht-Grenzfläche möglich ist. Man geht davon aus, dass unter Bestrahlung an der Grenzfläche in Abhängigkeit von der Photonenenergie und -intensität eine Niedertemperaturoxidation stattfindet. Schichten mit hoher Packungsdichte, wie sie durch Ionensputtern von Siliziumdioxid erzeugt werden können, hemmen dagegen offenbar diese Diffusion in so starkem Maße, dass eine Schichtdegradation in Folge von Oxidation stark gehemmt wird. Die Degradation, also die Abnahme der Reflexion, bei Bestrahlung mit 157 nm lässt sich durch ein Aufputtern einer SiO_2 -Schutzschicht mit hoher Packungsdichte, idealerweise auf ebenfalls gesputtertes Aluminium, effektiv verhindern

Wenn der Spiegel bei 157 nm oder darunter eingesetzt werden soll, ist jedoch eine Optimierung der Schichtdicke sinnvoll, da SiO_2 bei 157 nm stark absorbiert. Aus diesem Grunde wurden von den Erfindern

zahlreiche Laserbestrahlungsversuche mit unterschiedlich dicken SiO₂-Schutzschichten durchgeführt. Fig. 15 zeigt hierzu die Reflektivität eines Spiegels mit einer Aluminiumschicht und einer darauf aufgetragenen SiO₂-Schutzschicht mit geometrischer Dicke 4,8 nm nach 500 Mio. Laserpulsen der Wellenlänge 157 nm mit Pulsfrequenz 2kHz bei einer Energiedichte von 0,16 mJ/cm². Dabei zeigt die obere Kurve A die Wellenlängenabhängigkeit des Reflexionsgrades R des Spiegels unmittelbar nach der Beschichtung und die untere Kurve B die gleiche Abhängigkeit nach der Bestrahlung. Bei Wellenlängen unterhalb 200 nm ist eine deutliche Degradation nachweisbar, die beispielsweise im Bereich von 157 nm an einer Abnahme des Reflexionsgrades von ca. 10 Prozentpunkten erkennbar ist.

Fig. 16 zeigt ein entsprechendes Diagramm für ein System, bei dem die Dicke der SiO₂-Schutzschicht ca. 15 nm betrug. Unter erheblich stärkerer und länger anhaltender Bestrahlung (1036 Mio. Pulse von 1 mJ/cm² bei 2 kHz Pulsfrequenz) liegt zwischen dem Reflexionsgrad des frisch beschichteten Spiegels (obere Kurve A) und dem Reflexionsgrad des Spiegels nach intensiver Laserbestrahlung (untere Kurve B) eine deutlich geringere Degradation vor. Diese macht sich beispielsweise bei 157 nm durch eine Abnahme des Reflexionsgrades nur um ca. 2 – 3 Prozentpunkte bemerkbar. Entsprechende Versuche bei Schutzschichtdicken von 20 nm ergaben eine vergleichbar geringe Degradation. Daraus ist ersichtlich, dass für solche Spiegel die Schutzschichtdicke mehr als 5 nm betragen sollte. Um den Absorptionseinfluss gering zu halten, haben sich ca. 15 nm Schichtdicke als ausreichend erwiesen, so dass dickere Schichtdicken nicht notwendig sind.

Diese degradationshemmende Wirkung von gesputterten Schichten aus geeignetem Oxidmaterial konnte unabhängig von dem Vorhandensein einer Zwischenschicht auch bei anderen Spiegeln nachgewiesen werden. Daher umfasst ein Aspekt der Erfindung auch Schichtsysteme

ohne Zwischenschicht, die eine ausreichende dichte Sperrschicht bzw. Schutzschicht aus ionengesputtertem Siliziumdioxid oder einem anderen dielektrischen Oxidmaterial ausreichender Packungsdichte haben.

5 Im Zusammenhang mit Fig. 13 wurde der von den Erfindern beobachtete Einfluss des Substratmaterials auf den Reflexionsgrad dielektrisch verstärkter, geschützter Aluminiumspiegel erläutert. Dabei zeigte sich, dass bei gleichem Schichtaufbau der Reflexionsgrad eines
10 Spiegels auf einem Calciumfluorid-Substrat deutlich höher war als auf einem Substrat aus Glaskeramik. Intensive Untersuchungen haben gezeigt, dass hierbei die durch das Substrat bereit gestellte Wärmeableitung während des Abscheidens der Aluminiumschicht von großer Bedeutung sein kann. Dabei wurden die Beschichtungen jeweils ohne Substratkühlung vorgenommen. Es konnte gezeigt werden, dass
15 durch Verwendung einer thermisch gut leitenden Schicht zwischen Substrat und Aluminiumschicht die Reflexionseigenschaften der Aluminiumschicht verbessert werden können. Dieser Effekt ist besonders deutlich bei Substraten mit sehr niedrigem thermischen Ausdehnungskoeffizienten im Bereich von $0 \pm 0,1 \cdot 10^{-6}/K$ oder darunter.

20

Die Untersuchungen zeigten auch, dass die Morphologie des aufwachsenden Aluminiums vorrangig durch die atomare Struktur der Zwischenschicht bestimmt wird. Ein Zwischenschichtmaterial, das sowohl eine gute Wärmeableitung gewährleistet als auch morphologisch
25 günstige Aluminiumschichten ermöglicht, ist Tantal. Zwischen Tantal und Aluminium existiert eine sehr gute Gitterpassung, die orientiertes Aufwachsen der Aluminiumschicht mit reflexionsgünstiger Struktur ermöglicht. Bei einer Gitterperiode d_{110Ta} von 285,9 pm in $\langle 110 \rangle$ -Richtung von Tantal und einer Gitterperiode d_{111Al} von 286,3 pm für eine
30 dazu korrespondierende $\langle 111 \rangle$ -Richtung von Aluminium ergibt sich ein Verhältnis von 0,9985, welches die gute Gitterpassung verdeutlicht.

In Fig. 17 wird die reflexionserhöhende Wirkung einer Tantal-Zwischenschicht auf einem Glaskeramik-Substrat besonders deutlich. Fig. 17 zeigt die Wellenlängenabhängigkeit des Reflexionsgrades R_p für p-polarisiertes Licht bei einem Inzidenzwinkel I von 38° einerseits für einen Spiegel mit einer gesputterten Tantal-Zwischenschicht (obere Kurve A) und andererseits für einen ansonsten identisch aufgebauten Spiegel, bei dem die Zwischenschicht nicht aus Tantal, sondern aus Siliziumdioxid besteht (untere Kurve B). Die untere Kurve B repräsentiert im Wesentlichen auch die Wellenlängenabhängigkeit des Reflexionsgrades für ein unbeschichtetes Substrat der Glaskeramik. Es zeigt sich, dass die aufgesputterte Tantalschicht zu einer deutlichen Steigerung der Reflexion führt, während eine gesputterte SiO_2 -Zwischenschicht das gleiche, schlechtere Reflexionsvermögen zeigt wie ein unbeschichtetes Glaskeramik-Substrat.

Dieser anhand weniger Beispiele erläuterte Aspekt der Erfindung zeigt, dass eine vom Substrat weitgehend unabhängige hohe Reflexion erreicht werden kann, wenn zwischen dem Substrat und der Aluminiumschicht eine Zwischenschicht geeigneter Schichtdicke, z.B. durch Aufspucken, aufgebracht wird, die vorzugsweise thermisch gut leitend ist und ein orientiertes Aufwachsen der Aluminiumschicht ermöglichen sollte. Ein geeignetes Zwischenschichtmaterial ist Tantal.

Zur Erläuterung der hervorragenden optischen Eigenschaften von Spiegeln mit Zwischenschicht ist in Fig. 18 für das im Zusammenhang in Fig. 14 erläuterte Schichtsystem die Abhängigkeit des Reflexionsgrades R_p für p-polarisiertes Licht mit 157 nm Wellenlänge vom Einfallswinkel der auftreffenden Strahlung für den Bereich zwischen ca. 20° und ca. 55° gezeigt. Es ist erkennbar, dass der Reflexionsgrad R_p weitgehend unabhängig vom Inzidenzwinkel ist und mit ca. 87% - 88% eine ausreichende Absolutgröße hat, so dass der Spiegel beispielsweise als Umlenkspiegel oder Konkavspiegel in einem Projektionsobjektiv oder

im Bereich von $0 \pm 0,1 \cdot 10^{-6}/K$ in einem Beleuchtungssystem einer Mikrolithografie-Projektionsbelichtungsanlage eingesetzt werden kann.

Die Anordnung einer thermisch gut leitenden, z.B. aus einem metallischen Material bestehenden Zwischenschicht zwischen einem Spiegelsubstrat und einer Metallschicht eines Spiegelschichtsystems kann auch bei den in Zusammenhang mit den Figuren 1 bis 7 beschriebenen Ausführungsformen von dielektrisch geschützten Metallspiegeln vorteilhaft sein.

10

Patentansprüche

1. Verfahren zum Schutz eines Metallspiegels für Ultraviolettstrahlung mit Wellenlängen von $120 \text{ nm} \leq \lambda \leq 260 \text{ nm}$ gegen Degradation von Reflexionseigenschaften durch Umwelteinflüsse, wobei ein Metallspiegel ein Substrat und eine darauf aufgebrachte Spiegelschicht mit einer reflektierenden Metallschicht umfasst, mit:
Beschichten der Spiegelschicht mit einer Schutzschicht, die im Wesentlichen aus Chiolith besteht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem als Metallschicht ein Material mit überwiegend metallischem Charakter aufgebracht wird, wobei das Material ein Reinmetall, eine Metalllegierung oder ein Halbmetall ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei der eine Metallschicht verwendet wird, die im Wesentlichen aus Aluminium besteht.
4. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem die im Wesentlichen aus Aluminium bestehende Metallschicht mit einer Schichtdicke zwischen 60 nm und 100 nm aufgebracht wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Schutzschicht direkt auf die Metallschicht aufgebracht wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem als Schutzschicht eine Einzelschicht aus Chiolith aufgebracht wird.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Schutzschicht mit einer geometrischen Schichtdicke d von mindestens 15 nm aufgebracht wird.

8. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem die Schutzschicht mit einer geometrischen Schichtdicke $20 \text{ nm} \leq d \leq 25 \text{ nm}$ aufgebracht wird.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Schutzschicht bei einer Beschichtungstemperatur zwischen 20°C und 150°C aufgebracht wird.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Schutzschicht durch thermisches Verdampfen aufgebracht wird.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Schutzschicht mit einer derart geringen Restporosität aufgebracht wird, dass eine nach der Beschichtung in der Schutzschicht vorhandenen Wassermenge unterhalb der Nachweisgenauigkeit der Infrarot-Spektroskopie liegt.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Metallschicht durch thermisches Verdampfen auf das Substrat aufgebracht wird.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem auf die Schutzschicht ein dielektrisches Vielschichtsystem aufgebracht wird.
14. Verfahren zum Schutz eines Metallspiegels für Ultraviolettstrahlung mit Wellenlängen von $120 \text{ nm} \leq \lambda \leq 260 \text{ nm}$ gegen Degradation von Reflexionseigenschaften durch Umwelteinflüsse, wobei ein Metallspiegel ein Substrat und eine darauf aufgebrachte Spiegelschicht mit einer reflektierenden Metallschicht umfasst, mit : Beschichten der Spiegelschicht mit einer Schutzschicht, die im Wesentlichen aus einem transparenten dielektrischen Schutzschichtmaterial besteht, das einen Schmelzpunkt

$T_m < 1100^\circ\text{C}$ hat, wobei die Schutzschicht bei einer Beschichtungstemperatur T_s zwischen 20°C und 150°C aufgebracht wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, bei dem das Schutzschichtmaterial im Wesentlichen aus Natriumfluorid, Kryolith, Chiolith oder Thoriumfluorid besteht.
16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15, bei dem eine Metallschicht verwendet wird, die im Wesentlichen aus Aluminium besteht.
17. Verfahren nach Anspruch 16, bei dem die im Wesentlichen aus Aluminium bestehende Metallschicht mit einer Schichtdicke zwischen 60 nm und 100 nm aufgebracht wird.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 17, bei dem als Schutzschicht eine Einzelschicht aus dem Schutzschichtmaterial aufgebracht wird.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 18, bei dem auf die Schutzschicht ein dielektrisches Vielschichtsystem aufgebracht wird.
20. Dielektrisch geschützter Metallspiegel für Ultraviolettstrahlung mit Wellenlängen $120\text{ nm} \leq \lambda \leq 260\text{ nm}$ mit:
einem Substrat;
einer auf dem Substrat aufgetragenen Spiegelschicht mit einer reflektierenden Metallschicht; und
einer auf der Spiegelschicht aufgetragenen Schutzschicht, die im Wesentlichen aus Chiolith besteht.

21. Metallspiegel nach Anspruch 20, bei dem die Metallschicht im Wesentlichen aus einem Reinmetall, einer Metalllegierung oder einem Halbmetall besteht.
22. Metallspiegel nach Anspruch 20 oder 21, bei dem die Metallschicht im Wesentlichen aus Aluminium besteht.
23. Metallspiegel nach einem der Ansprüche 20 bis 22, bei dem die Metallschicht eine Schichtdicke zwischen 60 nm und 100 nm hat
24. Metallspiegel nach einem der Ansprüche 20 bis 23, bei dem die Schutzschicht direkt auf die Metallschicht aufgebracht ist.
25. Metallspiegel nach einem der Ansprüche 20 bis 24, bei dem die Schutzschicht eine Einzelschicht ist.
26. Metallspiegel nach einem der Ansprüche 20 bis 25, bei dem die Schutzschicht eine geometrische Schichtdicke d von mindestens 15 nm hat.
27. Metallspiegel nach Anspruch 26 bei dem die Schutzschicht eine geometrische Schichtdicke $20 \text{ nm} \leq d \leq 25 \text{ nm}$ hat.
28. Metallspiegel nach einem der Ansprüche 20 bis 27, bei dem die Schutzschicht eine derart geringe Restporosität hat, dass eine nach der Beschichtung in der Schutzschicht vorhandene Wassermenge unterhalb der Nachweisgenauigkeit der Infrarot-Spektroskopie liegt.
29. Metallspiegel nach einem der Ansprüche 20 bis 27, bei dem auf der Schutzschicht ein dielektrisches Vielschichtsystem angeordnet ist.

30. Verwendung von Chiolith zur Herstellung einer dielektrischen Schutzschicht zum Schutz eines Metallspiegels für Ultraviolettstrahlung mit Wellenlängen von $120 \text{ nm} \leq \lambda \leq 260 \text{ nm}$ gegen Degradation von Reflexionseigenschaften durch Umwelteinflüsse.
31. Dielektrisch geschützter Metallspiegel für Ultraviolettstrahlung mit Wellenlängen $150 \text{ nm} \leq \lambda \leq 260 \text{ nm}$ mit :
- einem Substrat;
 - einer auf dem Substrat aufgetragenen Spiegelschicht mit einer reflektierenden Metallschicht;
 - einer auf der Spiegelschicht aufgetragenen Schutzschicht zum Schutz gegen Degradation von Reflexionseigenschaften durch Umwelteinflüsse; und
 - einem auf der Schutzschicht aufgetragenen dielektrischen Vielschichtsystem.
32. Metallspiegel nach Anspruch 31, bei dem die Schutzschicht im wesentlichen aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) oder Siliziumdioxid (SiO_2) oder Chiolith besteht.
33. Metallspiegel nach Anspruch 31 oder 32, bei dem die Schutzschicht aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) besteht und das Vielschichtsystem ein Magnesiumfluorid/ Aluminiumoxid-Wechselschichtsystem ist, wobei direkt auf die Schutzschicht eine Einzelschicht aus Magnesiumfluorid folgt.

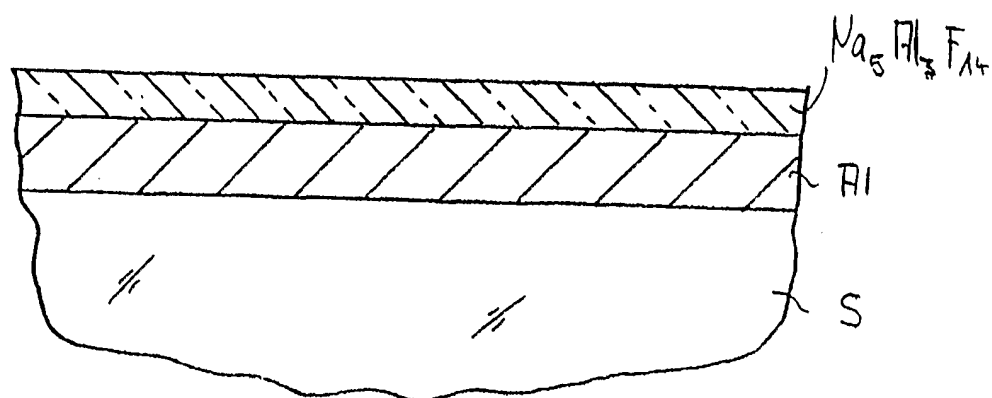
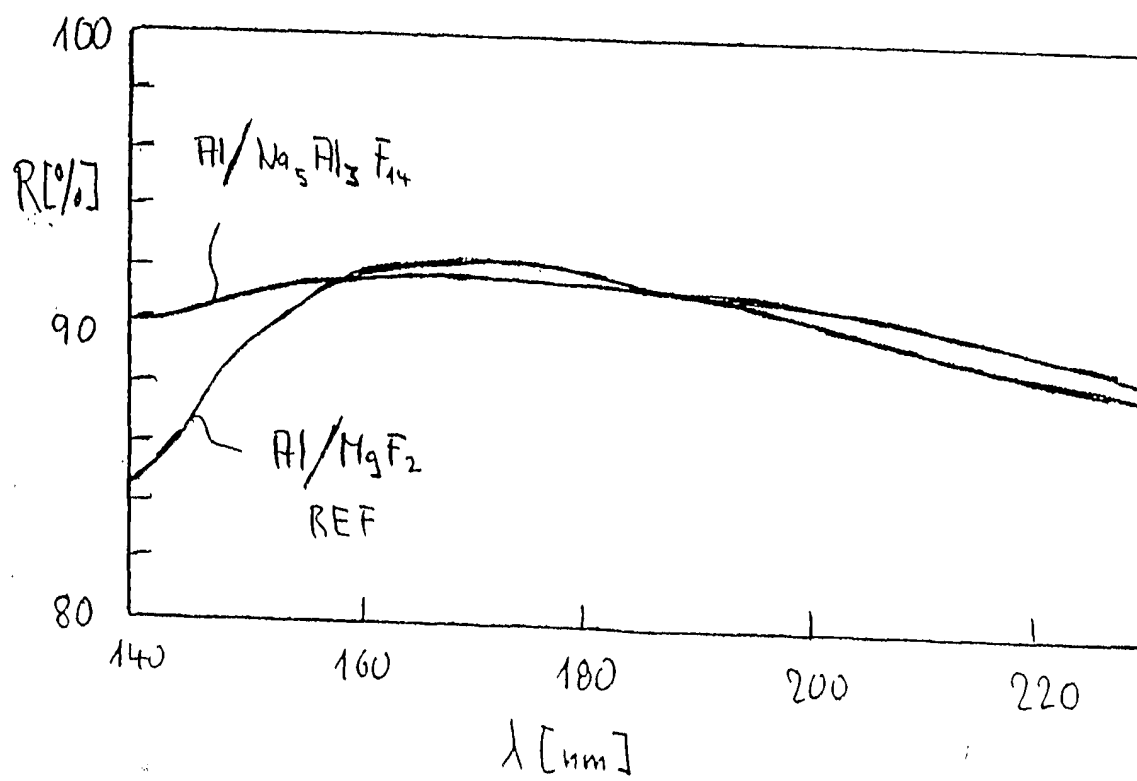
Fig. 1Fig. 2

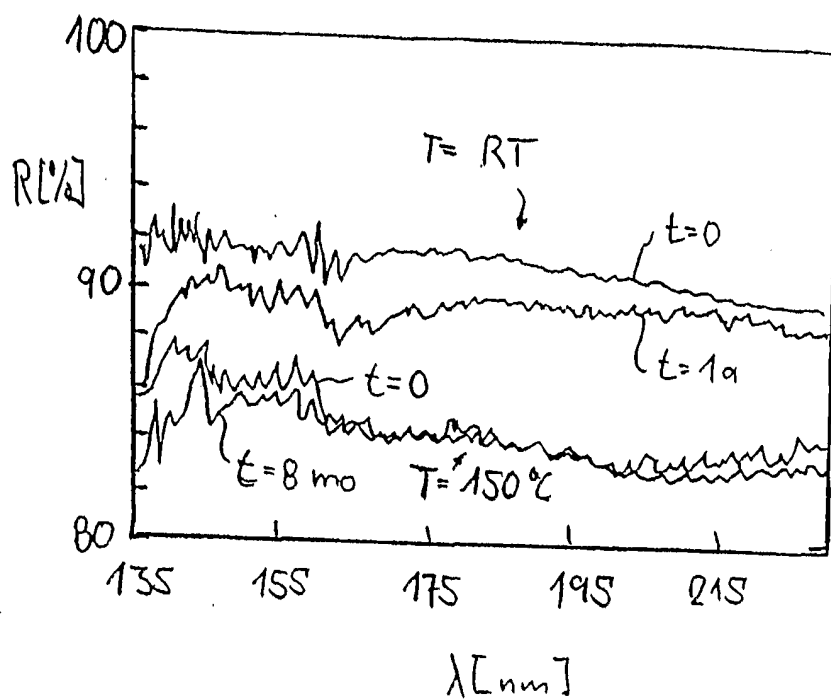
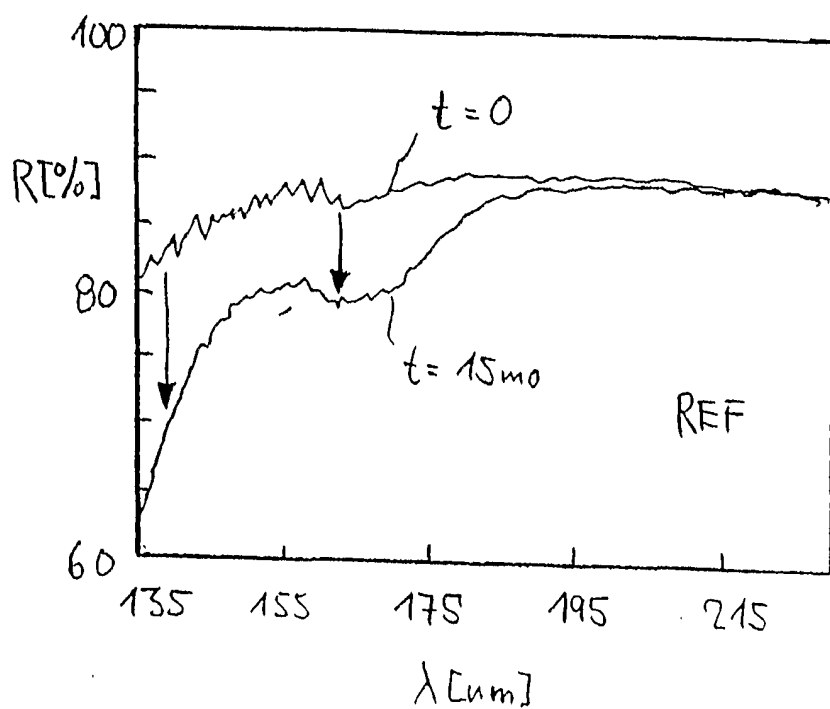
Fig. 3Fig. 4

Fig. 5

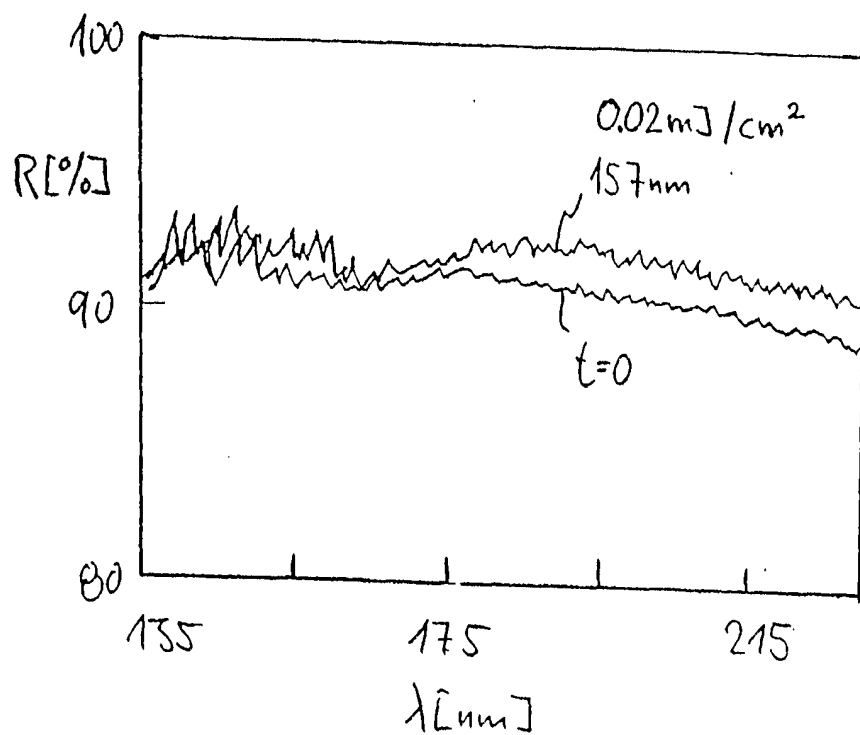
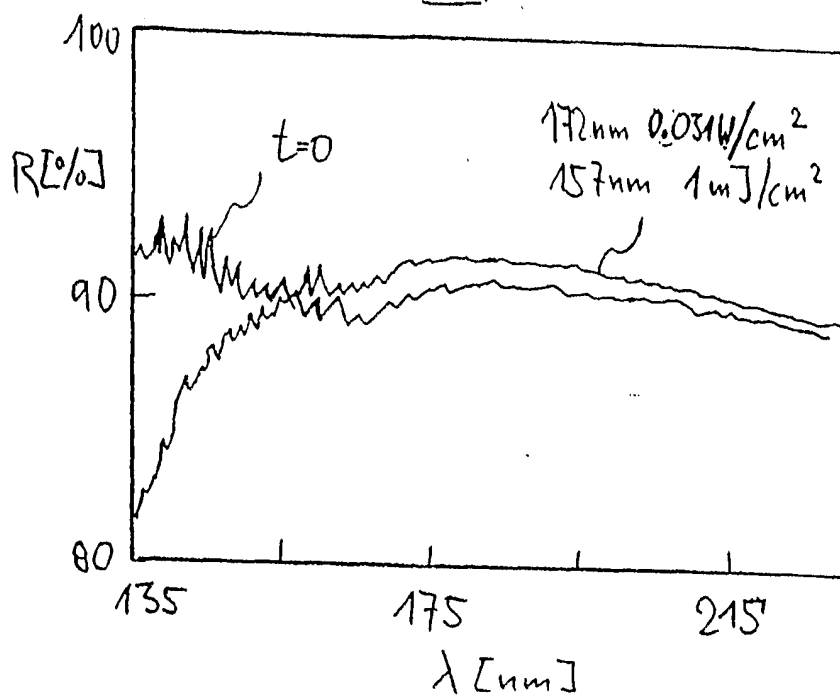


Fig. 6

Fig. 7

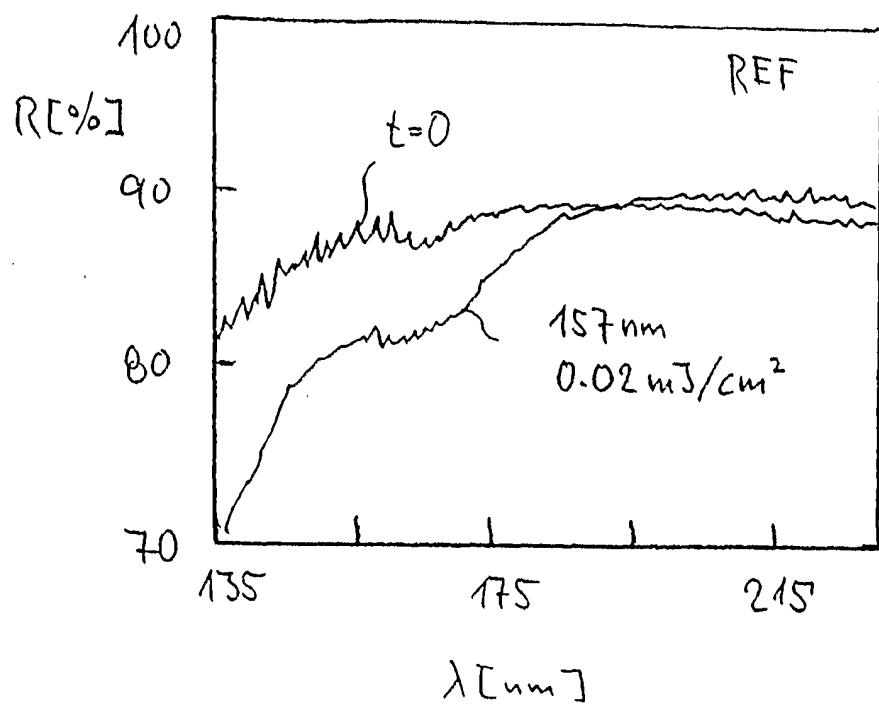


Fig. 8

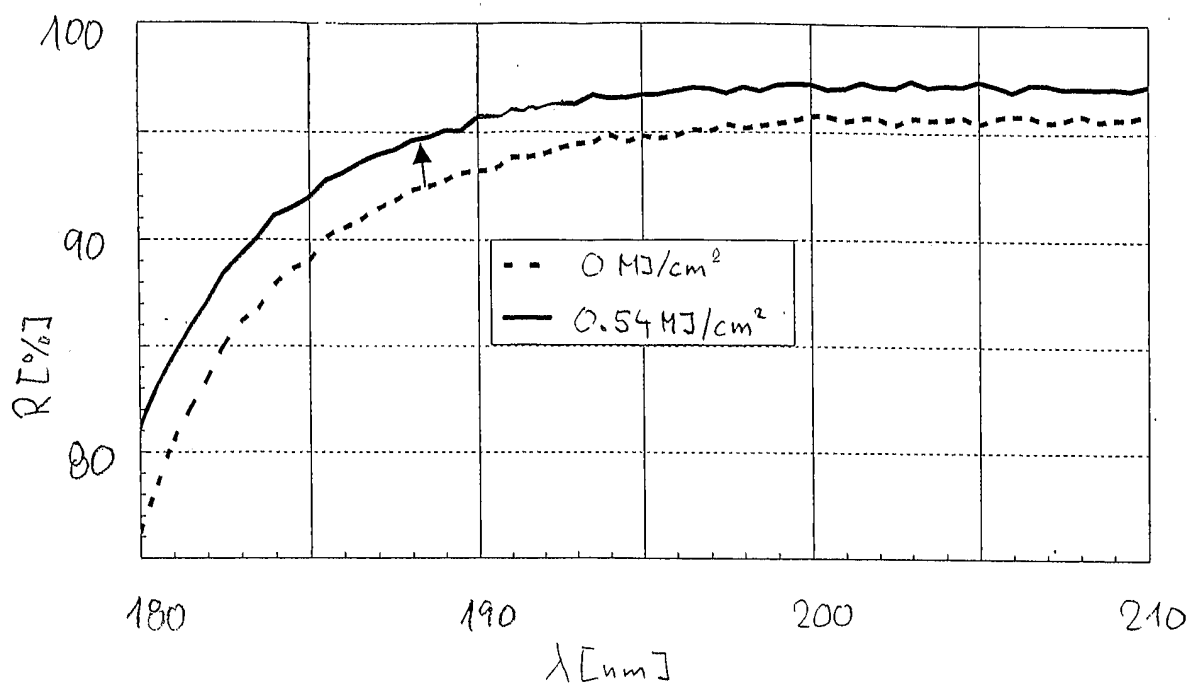


Fig. 9

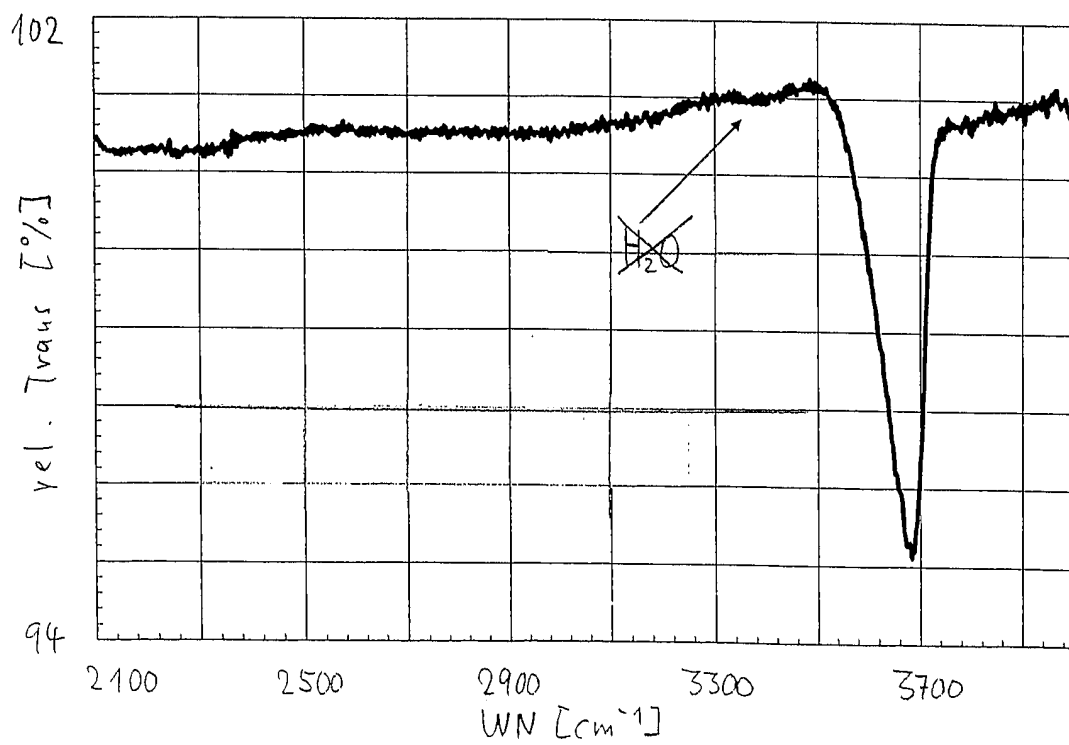
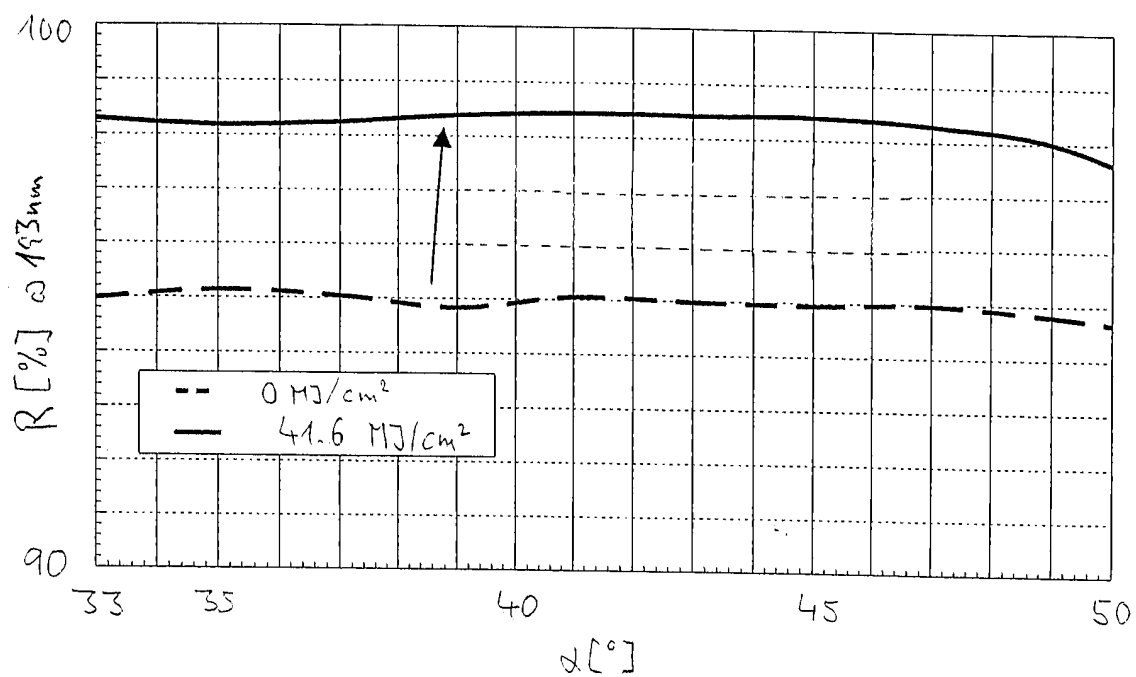


Fig. 10



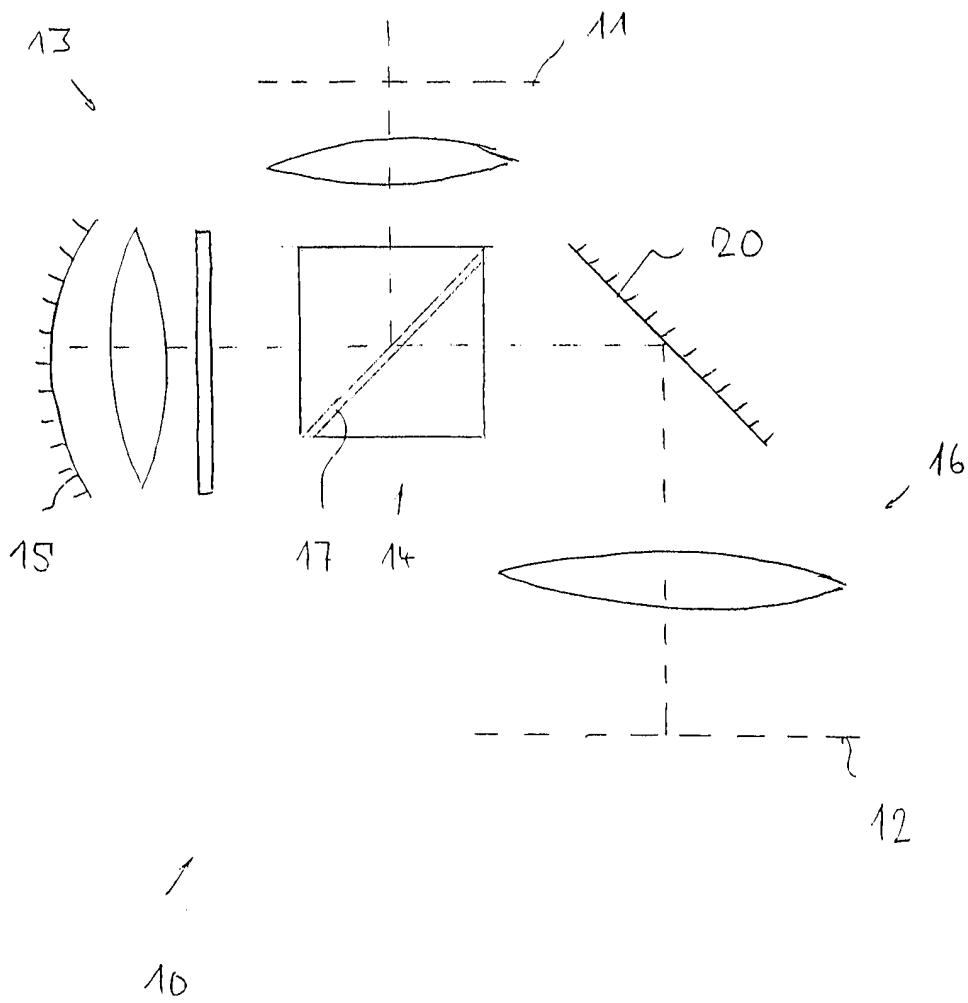


Fig. 11

Fig. 12

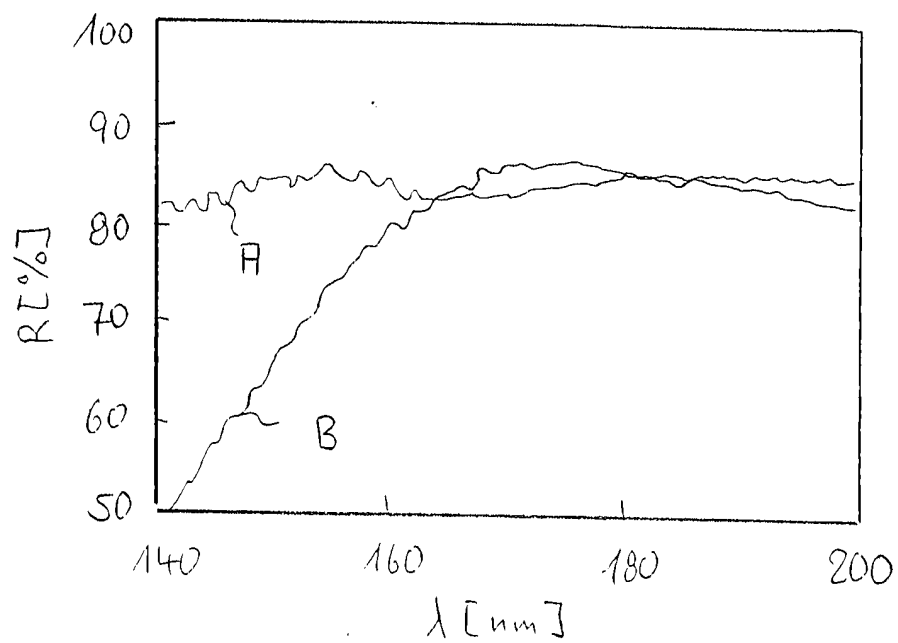
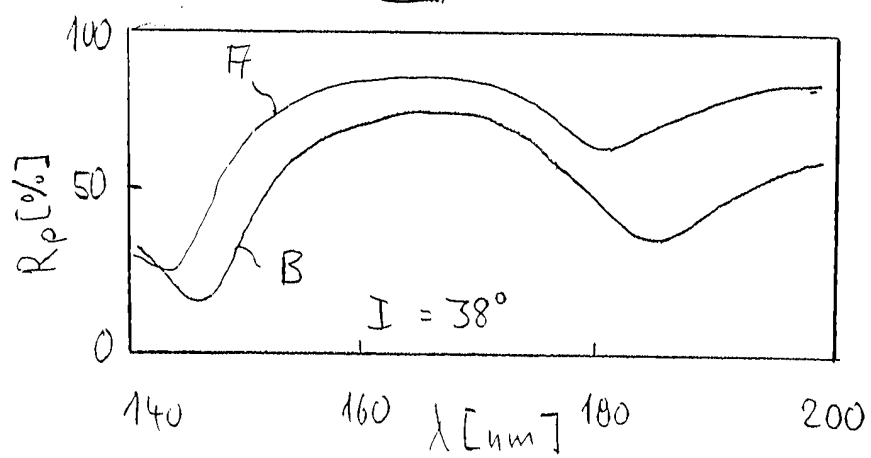


Fig. 13



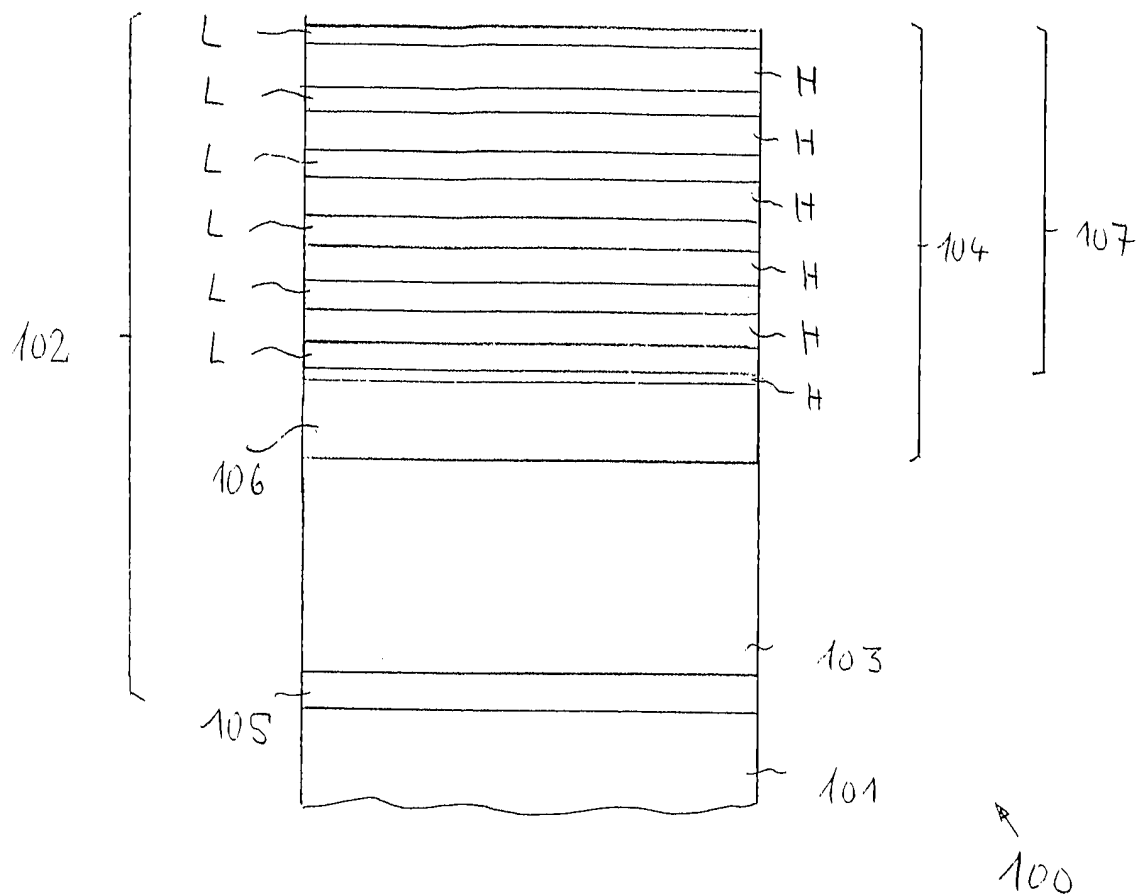
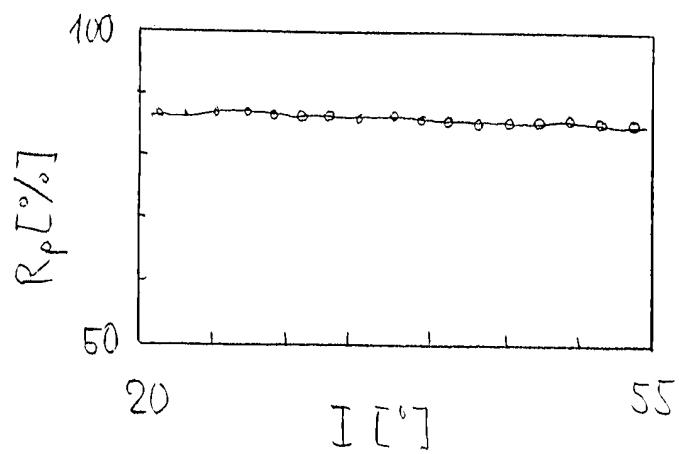
Fig. 14Fig. 18

Fig. 15

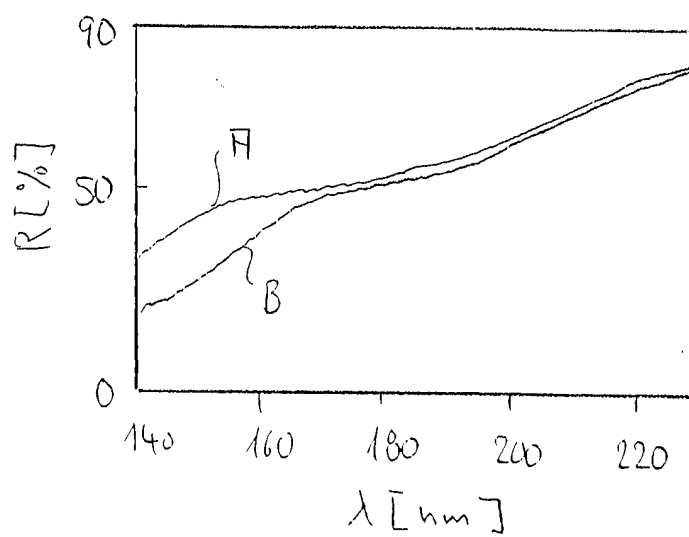


Fig. 16

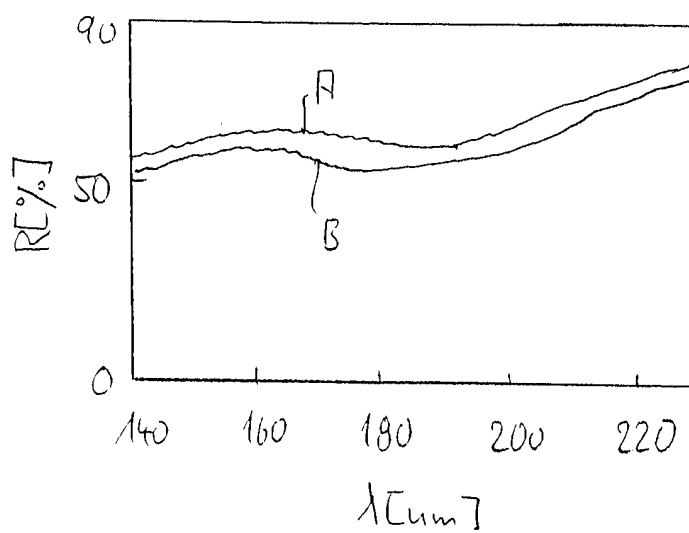
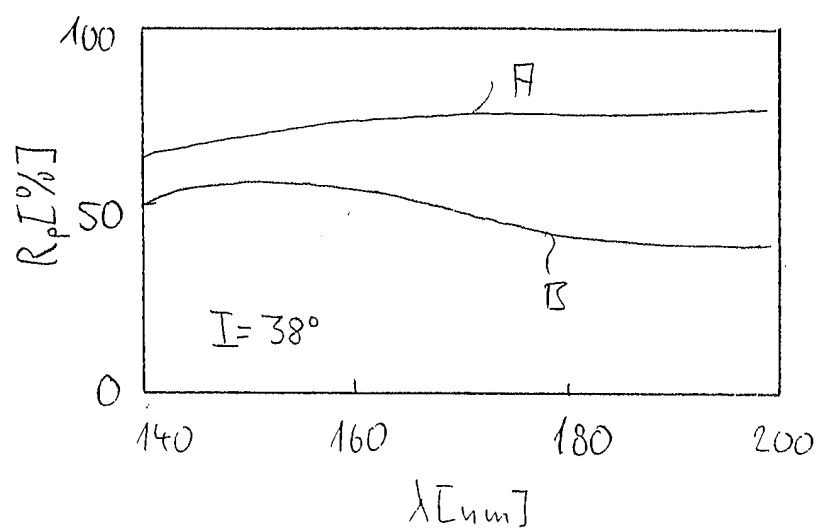


Fig. 17



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/012197

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G02B5/08 G02B1/11

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G02B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2004/025370 A (CARL ZEISS SMT AG; ZACZEK, CHRISTOPH; MECKING, BIRGIT; ULLMANN, JENS;) 25 March 2004 (2004-03-25) cited in the application page 7, line 18 - page 8, line 32 claims	1-33
Y	EP 1 170 602 A (SOLA INTERNATIONAL HOLDINGS LIMITED) 9 January 2002 (2002-01-09) paragraph '0007! paragraph '0024!	1-33
Y	DE 103 17 287 A1 (CARL ZEISS LASER OPTICS GMBH) 24 June 2004 (2004-06-24) paragraph '0027!	1-33
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 January 2006

Date of mailing of the international search report

19/01/2006

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Seibert, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/012197

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 714 308 A (SAWAMURA ET AL) 22 December 1987 (1987-12-22) cited in the application abstract; figures -----	1-33

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/012197

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004025370	A	25-03-2004	AU 2003260438 A1 DE 10240598 A1 EP 1532490 A1 JP 2005537676 T US 2005254120 A1	30-04-2004 25-03-2004 25-05-2005 08-12-2005 17-11-2005
EP 1170602	A	09-01-2002	AU 6756401 A WO 0204995 A1 JP 2004503798 T US 2002181108 A1	21-01-2002 17-01-2002 05-02-2004 05-12-2002
DE 10317287	A1	24-06-2004	NONE	
US 4714308	A	22-12-1987	JP 1808864 C JP 2038924 B JP 60181704 A	10-12-1993 03-09-1990 17-09-1985

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/012197

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
G02B5/08 G02B1/11

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
G02B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2004/025370 A (CARL ZEISS SMT AG; ZACZEK, CHRISTOPH; MECKING, BIRGIT; ULLMANN, JENS;) 25. März 2004 (2004-03-25) in der Anmeldung erwähnt Seite 7, Zeile 18 - Seite 8, Zeile 32 Ansprüche	1-33
Y	EP 1 170 602 A (SOLA INTERNATIONAL HOLDINGS LIMITED) 9. Januar 2002 (2002-01-09) Absatz '0007! Absatz '0024!	1-33
Y	DE 103 17 287 A1 (CARL ZEISS LASER OPTICS GMBH) 24. Juni 2004 (2004-06-24) Absatz '0027!	1-33
	----- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Januar 2006

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

19/01/2006

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Seibert, J

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 714 308 A (SAWAMURA ET AL) 22. Dezember 1987 (1987-12-22) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Abbildungen -----	1-33

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/012197

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2004025370 A	25-03-2004	AU 2003260438 A1	30-04-2004
		DE 10240598 A1	25-03-2004
		EP 1532490 A1	25-05-2005
		JP 2005537676 T	08-12-2005
		US 2005254120 A1	17-11-2005
EP 1170602 A	09-01-2002	AU 6756401 A	21-01-2002
		WO 0204995 A1	17-01-2002
		JP 2004503798 T	05-02-2004
		US 2002181108 A1	05-12-2002
DE 10317287 A1	24-06-2004	KEINE	
US 4714308 A	22-12-1987	JP 1808864 C	10-12-1993
		JP 2038924 B	03-09-1990
		JP 60181704 A	17-09-1985