

(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
6. Mai 2010 (06.05.2010)(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/048975 A1(51) Internationale Patentklassifikation:
C23C 14/08 (2006.01) C23C 14/35 (2006.01)

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

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/009206

(22) Internationales Anmeldedatum:
31. Oktober 2008 (31.10.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): LEYBOLD OPTICS GMBH [DE/DE]; Siemensstrasse 88, 63755 Alzenau (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHERER, Michael [DE/DE]; Bergwerkstrasse 2, 63796 Kahl (DE).

(74) Anwalt: POHLMANN, Bernd, Michael; Reinhardt & Pohlmann Partnerschaft, Rossmarkt 12, 60311 Frankfurt am Main (DE).

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

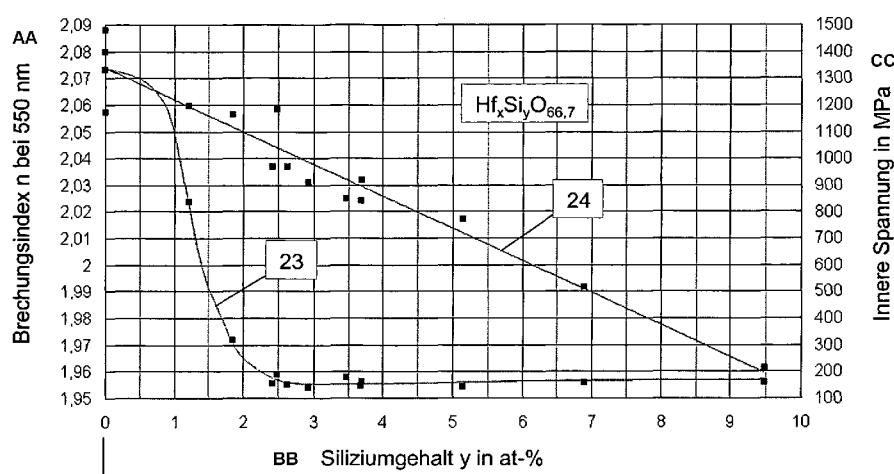
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, 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 (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: HAFNIUM OXIDE COATING

(54) Bezeichnung : HAFNIUMOXID-BESCHICHTUNG



Figur 3

AA ... refractive index n at 550 nm
 BB ... silicon content y in at. %
 CC ... inner tensions in MPa

(57) Abstract: The invention relates to an optical coating (3, 3') having a high refractive index and good optical properties (i.e. low absorption and scattering) and low inner tensions, in a spectral range extending from the visible UV range to the near UV range (i.e. up to a wavelength of 220 nm). The coating (3, 3') according to the invention consists of a hafnium-containing oxide $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_{66.7}$ comprising a silicon part (y) of between 1 at. % and 10 at. %, especially between 1.5 at. % and 3 at. %.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



Die Erfindung betrifft eine optische Beschichtung (3, 3'), die in einem Spektralbereich, der vom Sichtbaren bis hin zum nahen UV-Bereich (d.h. bis zu einer Wellenlänge von 220 nm) reicht, einen hohen Brechungsindex sowie gute optische Eigenschaften (d.h. geringe Absorption und Streuung) und geringe innere Spannungen aufweist. Die erfundungsgemäße Beschichtung (3, 3') besteht aus einem hafniumhaltigen Oxid $Hf_xSi_yO_z$, das einen Silizium-Anteil (y) zwischen 1at-% und 10at-%, insbesondere zwischen 1,5 at-% und 3 at-%, enthält.

Beschreibung

Hafniumoxid-Beschichtung

Die Erfindung betrifft eine Beschichtung aus hafniumhaltigen Oxid nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1. Weiterhin betrifft die Erfindung ein optisches Bauteil mit einer Beschichtung aus einem hafniumhaltigen Oxid und ein Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung oder eines optischen Bauteils

Die Verwendung von Hafniumoxid als Beschichtungswerkstoff für optische Elemente ist bekannt. Hafniumoxid zeichnet sich gegenüber anderen Beschichtungswerkstoffen durch einen hohen Brechungsindex im sichtbaren Spektralbereich ($n = 2,08$ bei $\lambda = 550$ nm) und im UV-Bereich ($n = 2,35$ bei $\lambda = 250$ nm) sowie eine hohe Transparenz sowohl im sichtbaren als auch im UV-Bereich aus (Absorptionskante bei $\lambda = 220$ nm). Hafniumoxid eignet sich daher insbesondere zur Anwendung als Beschichtungswerkstoff für optische Komponenten mit geringem Reflektionsgrad und hoher Durchlässigkeit sowie für Spiegel, beispielsweise für Laserspiegel.

Es ist bekannt, Hafniumoxidbeschichtungen mit Hilfe des Ion Beam Sputtering herzustellen. Mit diesem Verfahren können qualitativ hochwertige Beschichtungen mit geringer Absorption und Streuung erzeugt werden, allerdings erfolgt die Abscheidung nur mit vergleichsweise geringen Aufwachsraten von < 0.1 nm/s. Außerdem weisen die mit Hilfe des Ion Beam Sputterings abgeschiedenen Beschichtungen hohe innere Spannungen (> 1000 MPa) auf. – Weiterhin ist es bekannt, Hafniumoxidschichten durch Magnetronputtern abzuscheiden. Dieses Verfahren ermöglicht zwar hohe Aufwachsraten von > 0.4 nm/s, die erzeugten Schichten zeigen jedoch nur eine mäßige Qualität in Bezug auf Absorption und Streuung und weisen außerdem hohe innere Spannungen zwischen 1000 und 2000 MPa auf.

Beide Verfahren liefern somit Schichten mit hohen inneren Spannungen. Die durch solch hohe innere Spannungen hervorgerufenen Kräfte können – je nach Substratwerkstoff – zu Verformungen der Substratoberflächen und somit zu einer Beeinträchtigung der optischen Eigenschaften der beschichteten optischen Elemente führen. Weiterhin können hohe innere Spannungen Schichtablösungen mit oder ohne Beschädigung des Substratmaterials zur Folge haben.

Aus der DE 689 28 474 T2 ist ein amorpher Oxidfilm bekannt, der Silizium und mindestens ein Mitglied aus der Gruppe Zr, Ti, Hf, Sn, Ta und In enthält. Ein solcher Oxidfilm soll eine ausgezeichnete Kratzbeständigkeit, Abriebsbeständigkeit und chemische Haltbarkeit aufweisen. Als solcher wird er auf Gegenstände aufgebracht, bei denen eine hohe Haltbarkeit erforderlich ist, beispielsweise als Schutzschicht auf ein Wärmestrahlung abschirmendes Glas. Weiterhin kann er als Diffusionssperre in einem laminierten Glas verwendet werden. Die in der DE 689 28 474 T2 beschriebenen Anwendungen beziehen sich somit auf Schichten, die eine hohe Durchlässigkeit im sichtbaren Bereich haben sollen; Eigenschaften im UV-Bereich werden in dieser Schrift nicht angesprochen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine optische Beschichtung bereitzustellen, die in einem Spektralbereich, der vom Sichtbaren bis hin zum nahen UV-Bereich (d.h. bis zu einer Wellenlänge von 230 nm) reicht, einen möglichst hohen Brechungsindex sowie gute optische Eigenschaften (insbesondere, geringe Absorption und Streuung) und möglichst geringe innere Spannungen aufweist. Weiterhin liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, solche Beschichtungen sowie optische Bauteile mit einer solchen Beschichtung zur Verfügung zu stellen und ein Verfahren zu ihrer Herstellung vorzuschlagen.

Die Aufgabe wird durch die Merkmale der unabhängigen Ansprüche gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

Danach besteht die Beschichtung aus Hafniumoxid mit einer Beimischung von Silizium in einer Menge von 1 at-% bis 10 at-%, wobei at-% einen Anteil einer Menge eines Elements in Atomprozent der Gesamtmenge bezeichnet. Hafniumoxid verfügt im sichtbaren bis hin zum nahen UV Spektralbereich über einen hohen Brechungsindex von $n > 2$. Die Beimischung von Silizium reduziert den Brechungsindex, weswegen sie auf diese geringe Menge reduziert sein sollte. Überraschenderweise zeigt sich jedoch, dass diese geringe Beimischung von Silizium bereits ausreicht, um die inneren Spannungen der Beschichtung erheblich zu reduzieren. Weiterhin hat sich gezeigt, dass durch eine geringe Beimischung von Silizium die optischen Eigenschaften der Hafniumoxidschicht verbessert werden können: bei einem Silizium-Gehalt zwischen 1 at% und 3 at% weist die $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ -Schicht eine geringere Absorption auf als reines Hafniumoxid.

Bevorzugt weist die erfindungsgemäße Beschichtung einen inneren Schichtstreß (Druckspannung) zwischen 100 MPa und 800 MPa auf, wobei vorzugsweise der Brechungsindex größer 1,9 beträgt bei einer Wellenlänge von 550nm und/oder die Extinktion einen Wert κ kleiner $3 \cdot 10^{-3}$ bei einer Wellenlänge von 242nm aufweist, wobei vorzugsweise der

Si-Gehalt zwischen 1at% und 10at% beträgt. Vorzugsweise beträgt der innere Schichtstress weniger als 300 MPa.

Die Extinktion κ ist hierbei über die folgenden Zusammenhänge

$$A = 1 - T - R$$

$$\kappa = (-\lambda / 4\pi d)^* \ln (1-A)$$

gegeben, wobei A den Absorptionsgrad, T den Transmissionsgrad und R den Reflexionsgrad bezeichnet.

Die erfindungsgemäße $Hf_xSi_yO_z$ -Beschichtung wird mittels Sputtern, insbesondere DC – oder Mittelfrequenz -Magnetronputtern, hergestellt. Durch Einstellung der Prozessparameter können hohe Sputterraten erreicht werden, und über den Siliziumgehalt können die inneren Spannungen der aufgesputterten Schicht deutlich gegenüber denen von reinem Hafniumoxid reduziert werden. Vorteilhafterweise erfolgt die Herstellung der $Hf_xSi_yO_z$ -Schicht durch reaktives Co-Magnetronputtern von Hf- und Si-Targets; alternativ können zum Co-Sputtern Targets aus HfSi oder $Hf_xSi_yO_z$ und Si verwendet werden. Weiterhin kann die $Hf_xSi_yO_z$ -Schicht durch reaktives Magnetronputtern eines Verbindungstargets erzeugt werden, das Hf und Si in geeigneter Zusammensetzung enthält. Auch eine Schichtherstellung mittels teilreaktiven Magnetronputterns unter Verwendung eines leitfähigen $Hf_xSi_yO_z$ -Verbindungstargets ist denkbar. Besonders vorteilhaft ist es, wenn das reaktive oder teilreaktive Mittelfrequenz - Magnetronputtern mit einer reaktiven In-Situ-Plasmabehandlung, wie in der PCT/EP 2003/013649 beschrieben, auf die vollinhaltlich Bezug genommen wird, kombiniert wird.

Die erfindungsgemäße Beschichtung kann als in amorpher, mikro- oder nanokristaliner Form oder einer Mischform zwischen den genannten Formen vorliegen.

Die erfindungsgemäße Beschichtung eignet sich insbesondere zur Verwendung in Mehrschichtsystemen in denen mindestens Hafnium-Oxid vorkommt, beispielsweise für Laserspiegel, Kantenfilter sowie für UV durchlässige oder reflektierende Filter, insbesondere für einen Spektralbereich bis zu einer Untergrenze von 220nm.

Im Folgenden wird die Erfindung anhand eines in den Figuren dargestellten Ausführungsbeispiels näher erläutert. Dabei zeigen:

Fig. 1a eine schematische Darstellung eines Substrats mit einer $Hf_xSi_yO_z$ -Beschichtung;

- Fig. 1b eine schematische Darstellung eines Substrats mit einem Mehrschichtsystem;
- Fig. 2a eine Darstellung der Transmission von unbeschichteten und mit HfO_2 - Schichten beschichteten Quarzsubstraten im Spektralbereich von 200nm bis 600 nm;
- Fig. 2b eine Darstellung der Transmission einer $\text{Hf}_{30,8}\text{Si}_{2,5}\text{O}_{66,7}$ -Schicht und mehrerer HfO_2 -Schichten auf einem Quarzsubstrat im Spektralbereich von 220 nm bis 260 nm.
- Fig. 3 Messwerte des Brechungsindex n bei 550 nm und der inneren Spannungen einer $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_{66,7}$ Schicht in Abhängigkeit des Siliziumgehalts y ;
- Fig. 4 Messwerte des Brechungsindex n bei 550 nm und der Aufwachsraten beim reaktiven Magnetronspultern von $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_{66,7}$ Schichten in Abhängigkeit des Leistungsverhältnis $\text{PHf}/(\text{PHf}+\text{PSi})$;
- Fig. 5 Messwerte des Brechungsindex n bei 550 nm, der Extinktion bei 242nm und der normierten inneren Spannungen von $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_{66,7}$ Schichten in Abhängigkeit des Siliziumgehalts y ;
- Fig. 6 Messwerte der Extinktion bei 242 nm und der Absorptionskante von $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_{66,7}$ Schichten in Abhängigkeit des Siliziumgehalts y ;
- Fig. 7 eine graphische Darstellung des Zusammenhangs zwischen dem Siliziumgehalt y der $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ -Schicht und dem entsprechenden Siliziumgehalt eines HfSi -Mischtargets.

Figur 1a zeigt einen Ausschnitt eines optischen Bauteils 1 mit einem Substrat 2, auf das eine erfindungsgemäße Beschichtung 3 aus $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ aufgebracht ist. Die Dicke der Beschichtung 3 ist dabei gegenüber der Dicke 6 des Substrats 2 stark überhöht dargestellt. Das Substrat 2 besteht aus einem Quarzglas oder einem Kunststoff. Das Bauteil 1 ist ein Filter, das in einem vorgegebenen Spektralbereich eine möglichst geringe Absorption aufweisen soll. Der hier betrachtete Spektralbereich reicht von sichtbarem Licht bis hin zu UV-Strahlung mit einer Wellenlänge von etwa 230 nm.

Es ist bekannt, dass Einzelschichten oder Mehrschichtsysteme auf Basis von Hafniumdioxid (HfO_2) für solche Applikationen besonders gut geeignet sind, da dieser Werkstoff in einem Spektralbereich vom Sichtbaren hin zu 220nm eine geringe Absorption aufweist. Figur 2a zeigt eine grafische Darstellung der Transmission von unbeschichteten und mit HfO_2 - Schichten beschichteten Quarzsubstraten, die durch reaktives Magnetronspultern mit unterschiedlichen Prozessparametern (Druck, Plasmaenergie, ...) auf das Substrat 2 aufgetragen wurden. Die unbeschichteten Quarzsubstrate zeigen im gesamten betrachteten Spektralbereich eine Transmission von > 90% (Kurven 21). Die mit HfO_2 -Schichten beschichteten Quarzsubstrate zeigen im betrachteten Spektralbereich eine mäßige Absorption mit einer Absorptionskante ($T=50\%$) von ca. 220nm (Kurven 22).

Allerdings ist die innere Spannung einer HfO_2 -Beschichtung 3 mit 1000 MPa – 1500 MPa sehr hoch: Wie Figur 3 zeigt, werden in einer Beschichtung aus reinem HfO_2 innere Spannungen von 1300 – 1400 MPa gemessen. Solch hohe innere Spannungen der Beschichtung 3 üben große Kräfte auf das darunterliegende Substrat 2 aus, was zu Verformungen des Substrats 2 und/oder Schichtablösung führen kann.

Die inneren Spannungen der Beschichtung 3 können reduziert werden, wenn das Hafnium der HfO_2 -Beschichtung zu einem Teil durch Silizium ersetzt wird: Wie aus den Messwerten und der Ausgleichskurve 23 in Figur 3 ersichtlich ist, beträgt die innere Spannung einer $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_{66,7-x-y}$ -Beschichtung 3 bei einem Silizium-Anteil von $y \approx 1,5$ at% lediglich etwa 500 MPa, bei einem Silizium-Anteil von $y \approx 2,5$ at% ist die innere Spannung sogar auf unter 200 MPa abgesunken.

Die Messungen der inneren Spannungen (Stress σ_{film}) der Beschichtung 3 erfolgte mit einem Messsystem SIG-500SP der Firma sigma-physik (D-37115 Duderstadt) unter Verwendung der Stoney-Formel (1909)

$$\sigma_{film} = \frac{(x_{after} - x_{before})}{12 L a} \cdot \frac{E_{substrate}}{1 - v_{substrate}} \cdot \frac{d_{substrate}^2}{d_{film}}$$

E _{substrate}	Young's modulus Substrat
v _{substrate}	Poisson Ratio Substrat
d _{substrate}	Substratdicke
d _{film}	Schichtdicke
L	Abstand Schicht -Detektor
a	Abstand Laserstrahlen

Als Substratmaterial wurden einseitig polierte monokristalline Silizium Wafer von 3" Durchmesser und 380µm Dicke verwendet. Diese Wafer eignen sich wegen der sehr geringen Rauhtiefe von 0,1nm und der sehr homogenen Oberfläche besonders gut für die Streßmessung. Zunächst wurden unbeschichtete Wafer vermessen. Dazu wird der Wafer auf

den Probenhalter in genau definierter Ausrichtung aufgelegt und 5 mal nacheinander der Abstand von beiden Laserstrahlen auf einem Detektor (X_{before}) gemessen und unter der Probennummer abgespeichert. Die einzelnen vorvermessenen Silizium Wafer wurden dann mit $Hf_xSi_yO_z$ Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung beschichtet. Die Schichtdicke wurde zu ca. 250nm gewählt, um die Meßgenauigkeit zu erhöhen. Die genauen Schichtdicken wurden mit einem spektralen Ellipsometer bestimmt. Danach wurden die einzelnen beschichteten Wafer in der gleichen Ausrichtung auf den Probenhalter aufgelegt und jeweils 5 mal nacheinander der Abstand der beiden Laserstrahlen auf dem Detektor (X_{after}) gemessen und auch unter der entsprechenden Probennummer abgespeichert. Mit der Stoney - Formel wurde aus beiden Messungen der Streß der einzelnen Beschichtungen bestimmt.

Die Erzeugung solcher $Hf_xSi_yO_{66,7}$ -Beschichtungen 3 kann insbesondere durch reaktives Co-Magnetronspinnen von Hf- und Si-Targets erfolgen, wobei bei geeigneter Wahl der Prozessparameter hohe Sputterraten erreicht werden können: Aus Figur 4 ist ersichtlich, dass sich die Beimischung von Silizium sogar positiv auf die Aufwachsrate auswirkt; Kurven 25 und 26 stellen Aufwachsraten bei Verwendung unterschiedlicher Sputterparameter dar.

Durch ein teilweises Ersetzen des Hf durch Si in $Hf_xSi_yO_{66,7}$ können also – bei hohen Sputterraten – die inneren Spannungen der Beschichtung 3 reduziert werden. Allerdings nimmt mit wachsendem Silizium-Anteil y der Brechungsindex n der $Hf_xSi_yO_{66,7}$ -Beschichtung 3 ab (siehe Ausgleichsgerade 24 in Figur 3 und Ausgleichsgeraden 27, 28 in Figur 4, die den Brechungsindex n als Funktion des Si-Gehalts y bei einer Wellenlänge $\lambda = 550$ nm zeigen). Daher sollte zur Erzielung eines hohen Brechungsindex der Silizium-Anteil y möglichst gering sein. Diese gegenläufigen Anforderungen können befriedigt werden, wenn der Silizium-Anteil y zwischen 1 at-% und 10 at-% eingestellt wird.

Ein besonders günstiger Si-Konzentrationsbereich liegt zwischen etwa y = 1,5 at-% und y = 3 at-% (siehe Figur 5). Wie aus dem Verlauf der Ausgleichsgerade 29 der Messwerte des Brechungsindex n bei 550 nm zu erkennen ist, ist in diesem Si-Konzentrationsbereich der Brechungsindex n mit etwa 2,05 vergleichsweise groß. Gleichzeitig sind die inneren Spannungen (Ausgleichskurve 30 in Figur 5 bzw. Ausgleichskurve 23 in Figur 3) in diesem Si-Konzentrationsbereich bereits auf Werte unterhalb von 500 MPa abgefallen. Weiterhin sind in diesem Si-Konzentrationsbereich auch die optischen Eigenschaften der $Hf_xSi_yO_{66,7}$ -Beschichtung 3 besonders günstig, da dort, gemessen bei einer UV-Wellenlänge von 242 nm, ein lokales Minimum der Extinktion vorliegt (Ausgleichskurve 31 in Figur 5 und Ausgleichskurve 32 in Figur 6). Eine entsprechende Abhängigkeit der Extinktion von der Si-Konzentration findet man bei Wellenlängen bis zur entsprechenden Absorptionskante.

In dem Si-Konzentrationsbereich $1,5 \text{ at\%} < y < 3 \text{ at\%}$ ist weiterhin die Absorptionskante nahezu konstant und nur unwesentlich gegenüber der Absorptionskante von reinen HfO_2 (d.h. $y = 0$) verschoben (siehe Ausgleichskurve 33 in Figur 6); das deutet darauf hin, dass die Schichtstruktur im Si-Konzentrationsbereich $1,5 \text{ at\%} < y < 3 \text{ at\%}$ HfO_2 -dominiert ist. Wie die Detailansicht von Figur 2b zeigt, erhöht ein Co-Sputtern von Silizium auch die Transmission der $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_{66,7}$ -Schicht: Im abgebildeten Spektralbereich ist die gemessene Transmission einer Probe mit einem Silizium-Gehalt von $y = 2,5 \text{ at\%}$ (Kurve 34) höher als die mit unterschiedlichen Prozessparametern dargestellten Schichten aus reinem HfO_2 (Kurven 35 - 37).

Mit einer Zunahme der Si-Konzentration ($y > 5 \text{ at\%}$) bildet sich mehr und mehr ein $\text{HfO}_2\text{-SiO}_2$ -Mischoxid aus, mit deutlicher Verschiebung der Absorptionskante in den kurzwelligen Spektralbereich (Ausgleichskurve 33 in Figur 6), mit abnehmender Extinktion bei 242 nm (Ausgleichskurven 31 bzw. 32 in Figur 5 bzw. Figur 6) sowie einer stetigen Abnahme des Brechungsindex n (Ausgleichsgerade 29 in Figur 5).

Die erfindungsgemäße Beschichtung 3 wird durch reaktives Co-Magnetronputtern von Hf- und Si-Targets hergestellt. Weiterhin können beim reaktiven Co-Magnetronputtern auch Targets aus HfSi oder aus $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ und Si verwendet werden. Die $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_{66,7}$ -Beschichtung 3 kann auch durch andere Verfahren erzeugt werden, beispielsweise durch Verwendung von HfSi-Verbindungstargets geeigneter Zusammensetzung. Weiterhin kann die Schicht durch teilreaktives Magnetronputtern von einem DC-leitfähigen $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ Target hergestellt werden. Schließlich kann eine Schichtherstellung durch eines der erwähnten Verfahren mit einer reaktiven insitu Plasmabehandlung kombiniert werden.

Besonders vorteilhaft ist die Verwendung von HfSi- oder $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ -Verbindungstargets, deren Si-Gehalt in einer solchen Weise eingestellt ist, dass die gesputterte Schicht eine minimale Extinktion bei gleichzeitig geringer innerer Spannung und hohem Brechungsindex aufweist. Mit solchen Targets können durch Co-Magnetronputtern mit Si verschiedene Anforderungen optimiert werden mit dem Vorteil geringer innerer Spannungen der an der HfSi- oder $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ -Kathodenumgebung aufwachsenden Schicht, was die Wahrscheinlichkeit einer Partikelbelastung deutlich herabsetzt. Figur 7 zeigt den Zusammenhang zwischen dem Siliziumgehalt y der $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ -Schicht in at-% und dem entsprechenden Siliziumgehalt eines HfSi-Mischtargets in Gewichts-% (Gerade 39). Für den oben beschriebenen bevorzugten Si-Gehalt y der $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_{66,7}$ -Schicht ($1 \text{ at\%} < y < 10 \text{ at\%}$) sollte bei Verwendung eines HfSi-Verbindungstargets das Target also einen Siliziumgehalt zwischen 0,5 Gew.-% und 5 Gew.-% haben. Für einen bevorzugten Si-Gehalt y der $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_{66,7}$ -Schicht ($1 \text{ at\%} < y < 7 \text{ at\%}$) sollte bei Verwendung eines HfSi-Verbindungstargets das Target einen Siliziumgehalt zwischen 0,5 Gew.-% und 4 Gew.-% haben.

Figur 1b zeigt ein optisches Bauteil 1', ein Kantenfilter, das zur Erhöhung seiner Lichtdurchlässigkeit mit einer integrierten Reflektionsminderungsschicht bzw. Antireflexschicht versehen ist. Kantenfilter lassen Licht bis zu einer Grenzfrequenz fast ungefiltert durch, blocken aber ab der Grenzfrequenz ein Großteil des Lichtes. Als Beschichtung wird ein Mehrschichtsystem 5 mit mehreren übereinanderliegenden Schichten 3', 4 aus dielektrischen Werkstoffen mit unterschiedlichen Brechungsindizes verwendet, bei dem Schichten 3' aus einem hochbrechenden Werkstoff und Schichten 4 aus einem relativ dazu niedrigbrechenden Material abwechselnd übereinander angeordnet sind. Das Mehrschichtsystem besteht typischerweise aus 10 – 100 Einzelschichten 3', 4, wobei die Einzelschichten 3', 4 typischerweise eine Dicke von 20 – 100 nm haben. Im vorliegenden Ausführungsbeispiel besteht das Substrat 2 aus einer dünnen Platte aus Quarz oder einem Kunststoff. Die Dicke 6 des Substrats beträgt zwischen 0,5 und 1,0 mm; in Figur 1b ist die Dicke des Mehrschichtsystems 5 also gegenüber der Dicke 6 des Substrats 2 stark überhöht dargestellt. Die Schichten 3', 4 des Mehrschichtsystems 5 werden durch ein Sputterverfahren auf das Substrat 2 aufgebracht und üben – je nach Größe der inneren Spannungen in den Einzelschichten – Kräfte auf das Substrat 2 aus. Die Kräfte der Einzelschichten addieren sich, so dass bei einem komplexen Mehrschichtsystem 5 mit inneren Spannungen von > 1 GPa sehr hohe Kräfte auf das Substrat 2 wirken können. Um eine Verformung des Substrats 2 aufgrund solcher Schichtspannungen zu vermeiden, müssen daher die inneren Spannungen der Einzelschichten 3', 4 möglichst gering sein. Dies wird im vorliegenden Ausführungsbeispiel dadurch erreicht, dass die Schichten 3' mit hohem Brechungsindex aus $Hf_xSi_yO_{66,7}$ bestehen, wobei der Silizium-Gehalt y vorzugsweise zwischen 1,5 at% und 3 at% liegt. Bei entsprechender Einstellung der Sputterparameter weisen solche Sputterschichten – wie oben beschrieben – eine geringe innere Spannung bei hohem Brechungsindex und hoher Transparenz auf. Die Einzelschichten 4 mit geringem Brechungsindex können beispielsweise aus SiO_2 bestehen, das einen Brechungsindex von ca. $n = 1,48$ bei 550nm aufweist.

Die erfindungsgemäße $Hf_xSi_yO_z$ -Beschichtung eignet sich insbesondere zur Verwendung in laserbeständigen optischen Komponenten mit geringer Restreflektion und hoher Durchlässigkeit für UV-Licht aus einem Wellenlängenbereich bis zu 230 nm, beispielsweise für optische Komponenten, die in Laseroptiken in Mikrolithographiesystemen zur Herstellung mikroelektronischer Komponenten eingesetzt werden (z.B. zur Verwendung in Laseroptiken für KrF-Excimerlaser mit einer Arbeitswellenlänge von $\lambda = 248$ nm). Die erfindungsgemäße $Hf_xSi_yO_z$ -Beschichtung eignet sich weiterhin zur Anwendung in Spiegeln, insbesondere Laserspiegeln, und Kantenfiltern, weiterhin für Interferenzfilter bis in den UV-Bereich.

Insbesondere kann die Beschichtung als Antireflektionsbeschichtung auf Halbleiterlasern, verwendet werden.

Patentansprüche

1. Beschichtung (3, 3') aus einem hafniumhaltigen Oxid, dadurch gekennzeichnet, dass das hafniumhaltige Oxid einen Silizium-Anteil (y) zwischen 1 at-% und 10 at-%, insbesondere zwischen 1,5 at-% und 3 at-%, enthält.
2. Beschichtung (3, 3') nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung (3, 3') eine Zusammensetzung $HfxSi_yO_z$ mit einem O-Anteil (z) zwischen 65 at-% und 68 at-% und einem Silizium-Anteil (y) zwischen 1 at-% und 10 at-% hat.
3. Optisches Bauteil (1) mit einem Substrat (2) und einer auf das Substrat (2) aufgebrachten Beschichtung (3) aus einem hafniumhaltigen Oxid ($HfxSi_yO_z$), dadurch gekennzeichnet, dass das hafniumhaltige Oxid ($HfxSi_yO_z$) einen Silizium-Anteil (y) zwischen 1 at-% und 10 at-%, insbesondere zwischen 1,5 at-% und 3 at-%, enthält.
4. Optisches Bauteil (1') mit einem Substrat (2) und einem auf das Substrat (2) aufgebrachten Mehrschichtsystem (5), wobei das Mehrschichtsystem (5) mindestens eine Schicht (3') aus einem hafniumhaltigen Oxid ($HfxSi_yO_z$) umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass das hafniumhaltige Oxid ($HfxSi_yO_z$) einen Silizium-Anteil (y) zwischen 1 at-% und 10 at-% enthält.
5. Optisches Bauteil (1, 1') nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat (2) aus Quarz besteht.
6. Optisches Bauteil (1, 1') nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Schichtstress der Schicht (3) oder ggfs. des Mehrschichtsystems geringer als 800 MPa, vorzugsweise geringer als 300 MPa ist.
7. Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung (3) aus dem hafniumhaltigen Oxid ($Hf_xSi_yO_z$) mit Hilfe des Magnetronputters hergestellt wird.
8. Verfahren zur Herstellung eines optischen Bauteils (1, 1') nach einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung (3) aus dem hafniumhaltigen Oxid ($Hf_xSi_yO_z$) mit Hilfe von Magnetronputtern auf das Substrat (2) aufgetragen wird.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung der Beschichtung (3) mittels reaktiven Co-Magnetronputters von Hf und Si erfolgt.
10. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8 dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung der Beschichtung (3) mittels reaktiven Co-Magnetronputters von HfSi und Si erfolgt.
11. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung der Beschichtung (3) mittels reaktiven Co-Magnetronputters von HfxSiyOz und Si erfolgt.
12. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung der Beschichtung (3) mittels reaktiven Magnetronputters unter Verwendung eines Hf und Si enthaltenden Verbindungstargets erfolgt.
13. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung der Beschichtung (3) mittels teilreaktiven Magnetronputters unter Verwendung eines leitfähigen HfxSiyOz-Verbindungstargets erfolgt.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das reaktive oder teilreaktive Magnetronputtern von einer reaktiven In-Situ-Plasmabehandlung begleitet wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Si-Anteil in einer solchen Weise eingestellt wird, dass die Schicht (3) eine minimale Extinktion bei gleichzeitig geringem Schichtstress und hohem Brechungsindex aufweist.
16. Verwendung eines optischen Bauteils (1) nach einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das optische Bauteil (1) als Laserspiegel verwendet wird.
17. Verwendung eines optischen Bauteils (1) nach einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das optische Bauteil (1) als Kantenfilter verwendet wird.

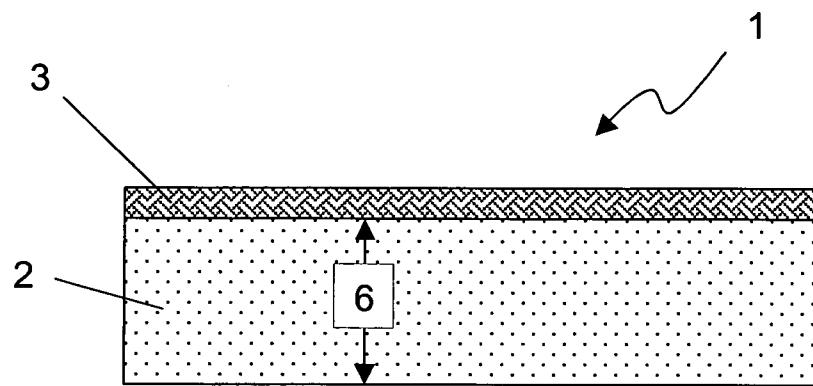


Fig. 1a

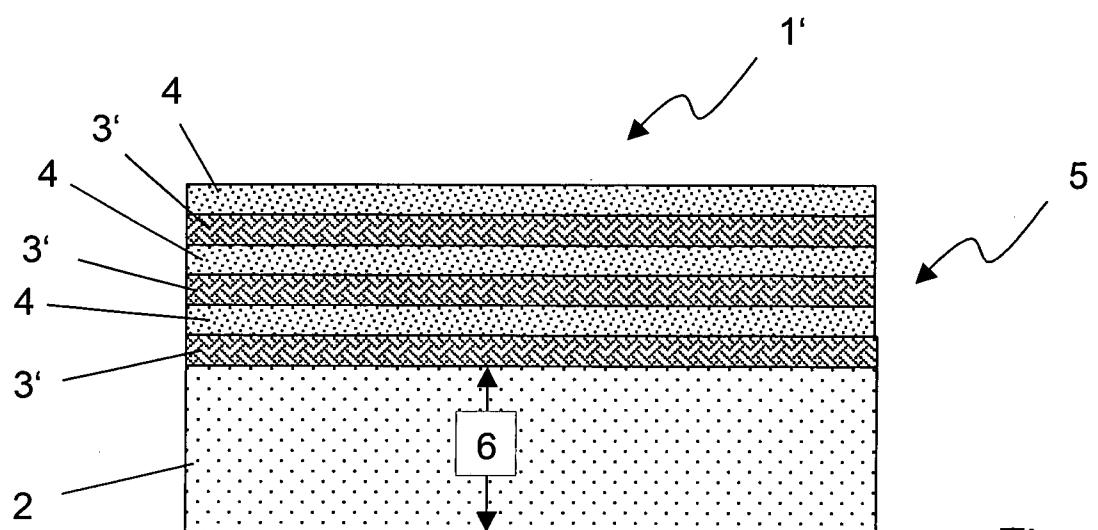
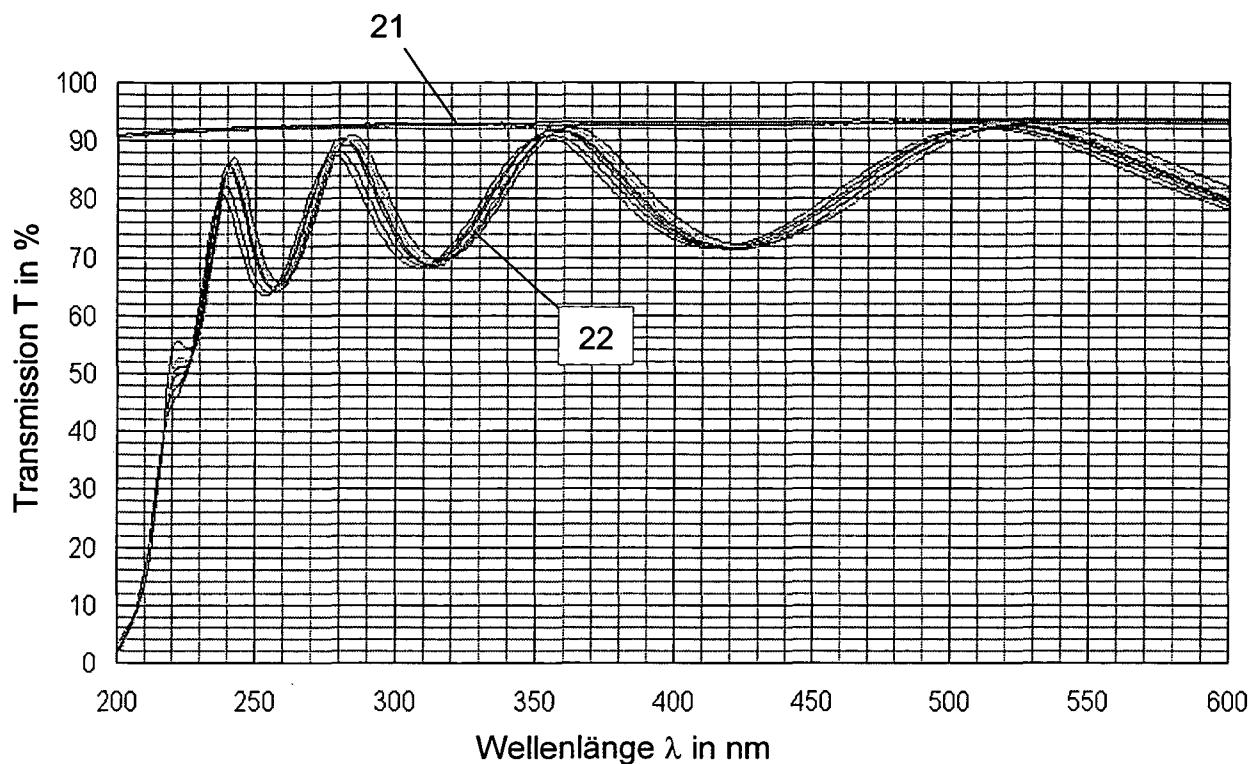
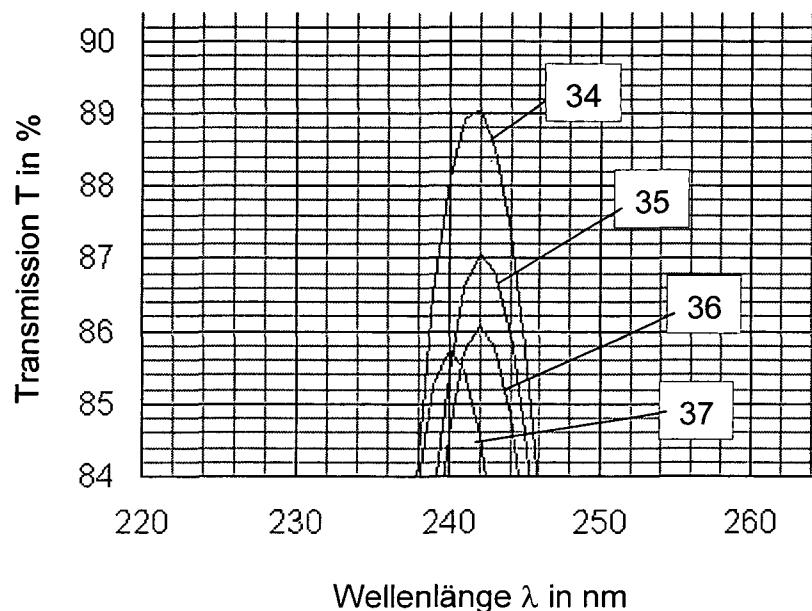


Fig. 1b

2/5

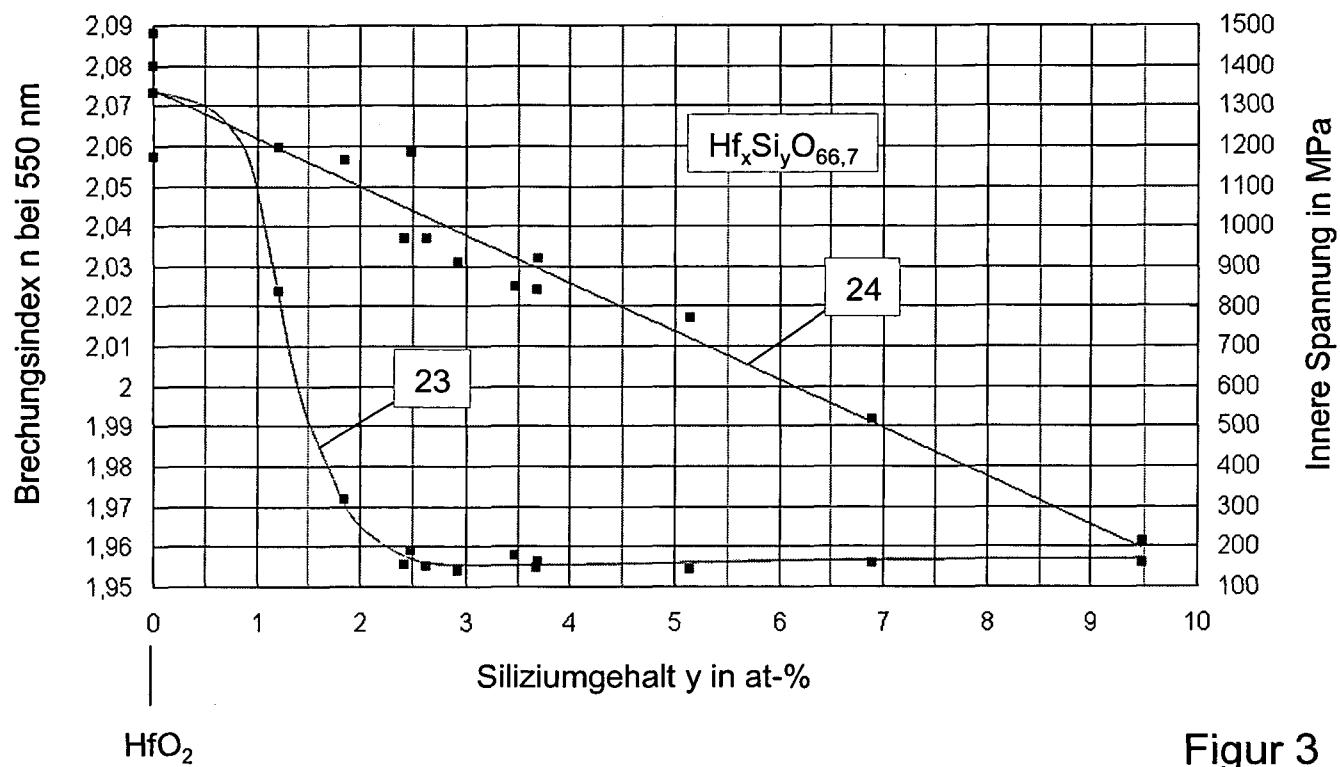


Figur 2a

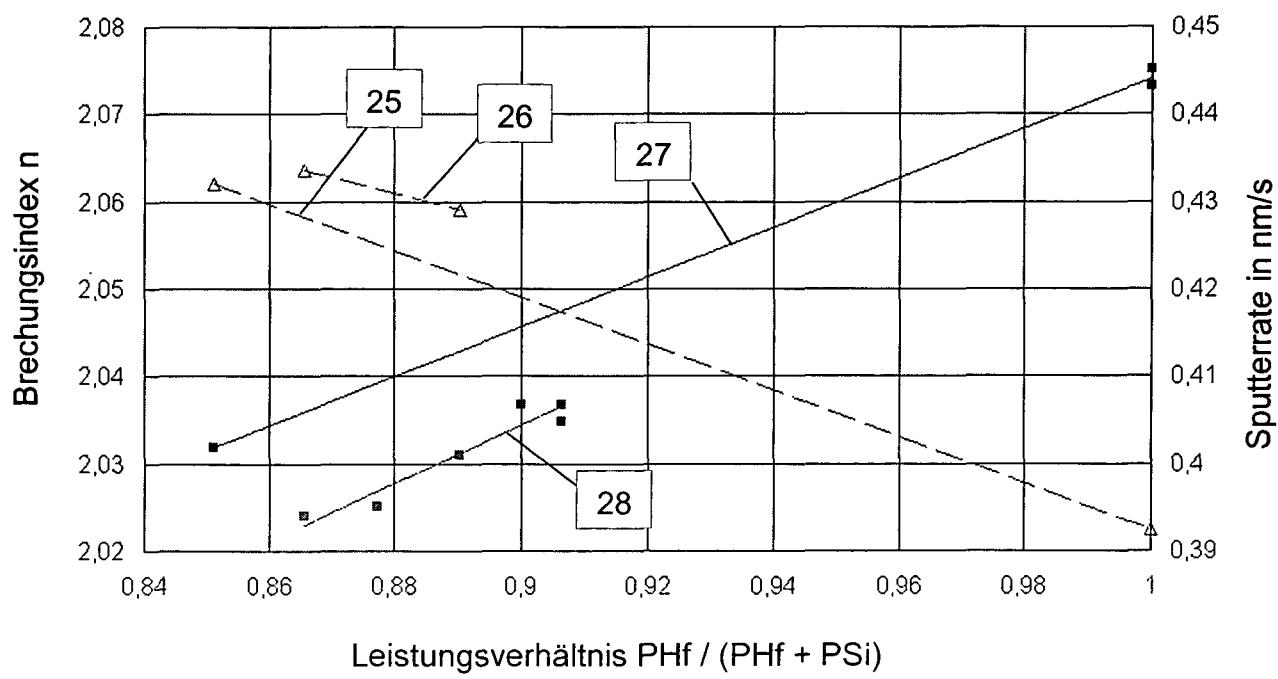


Figur 2b

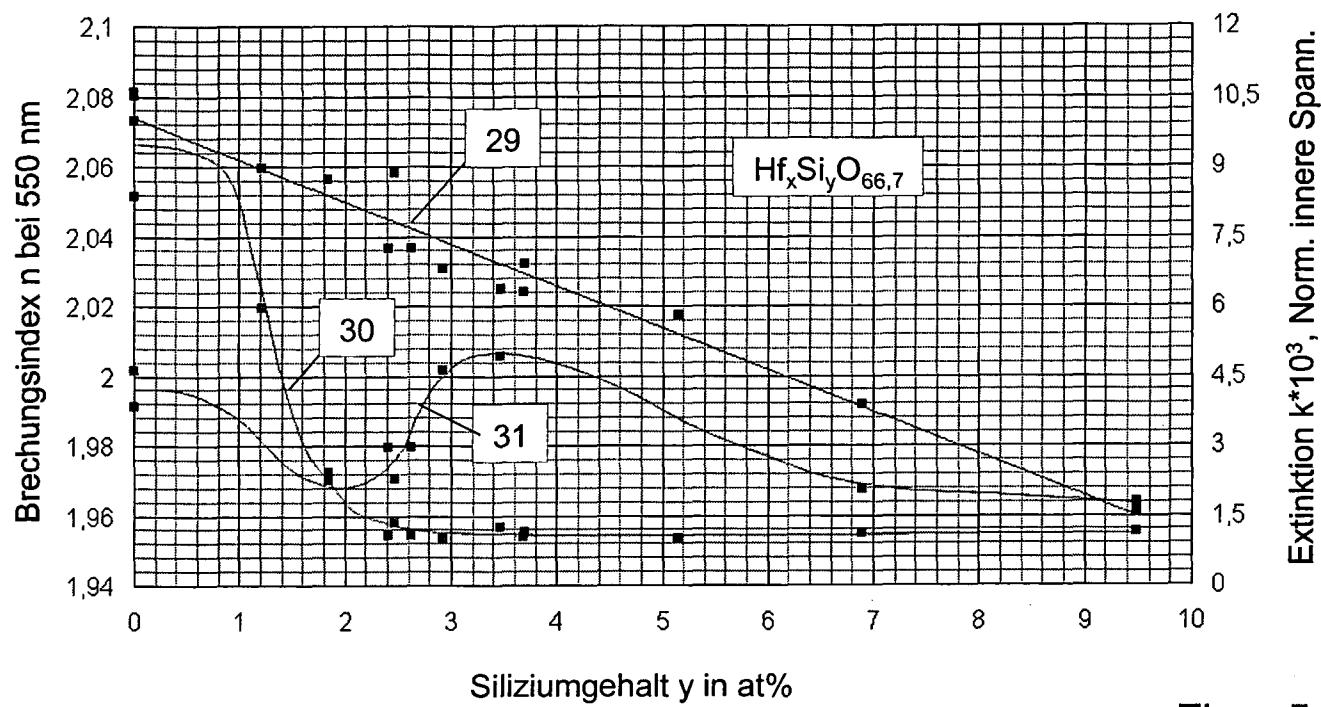
3/5



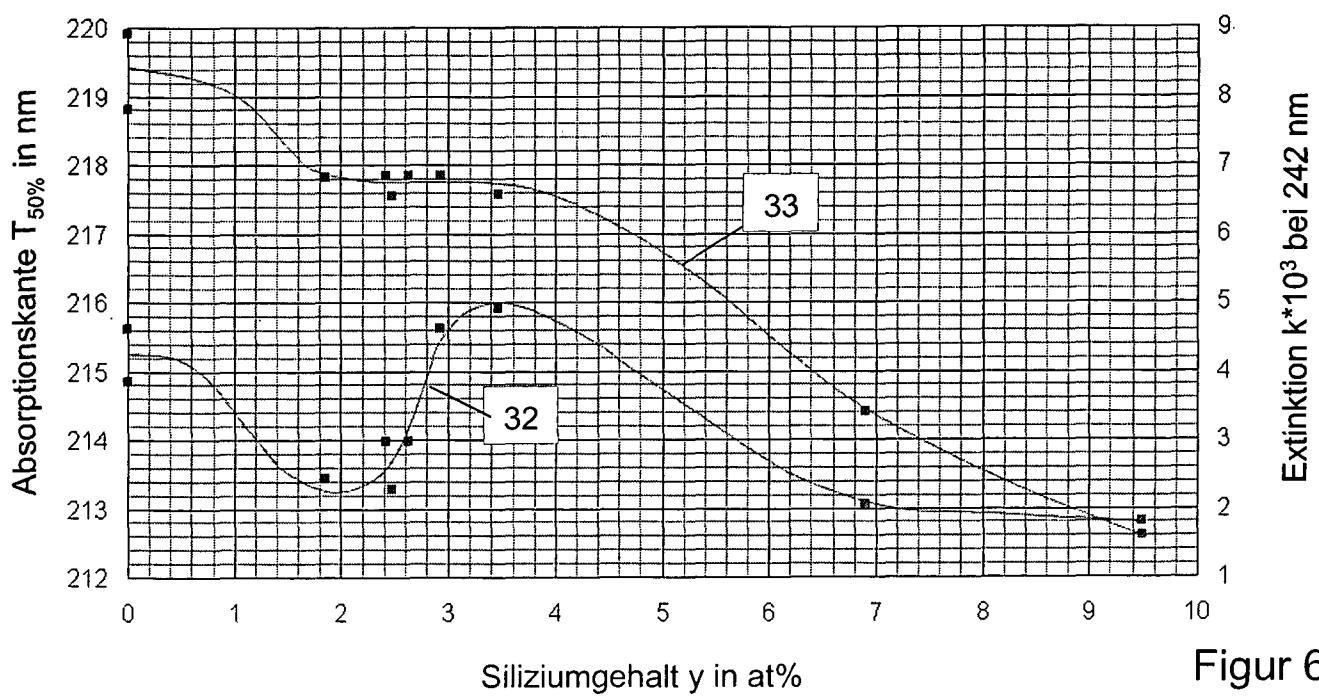
Figur 3



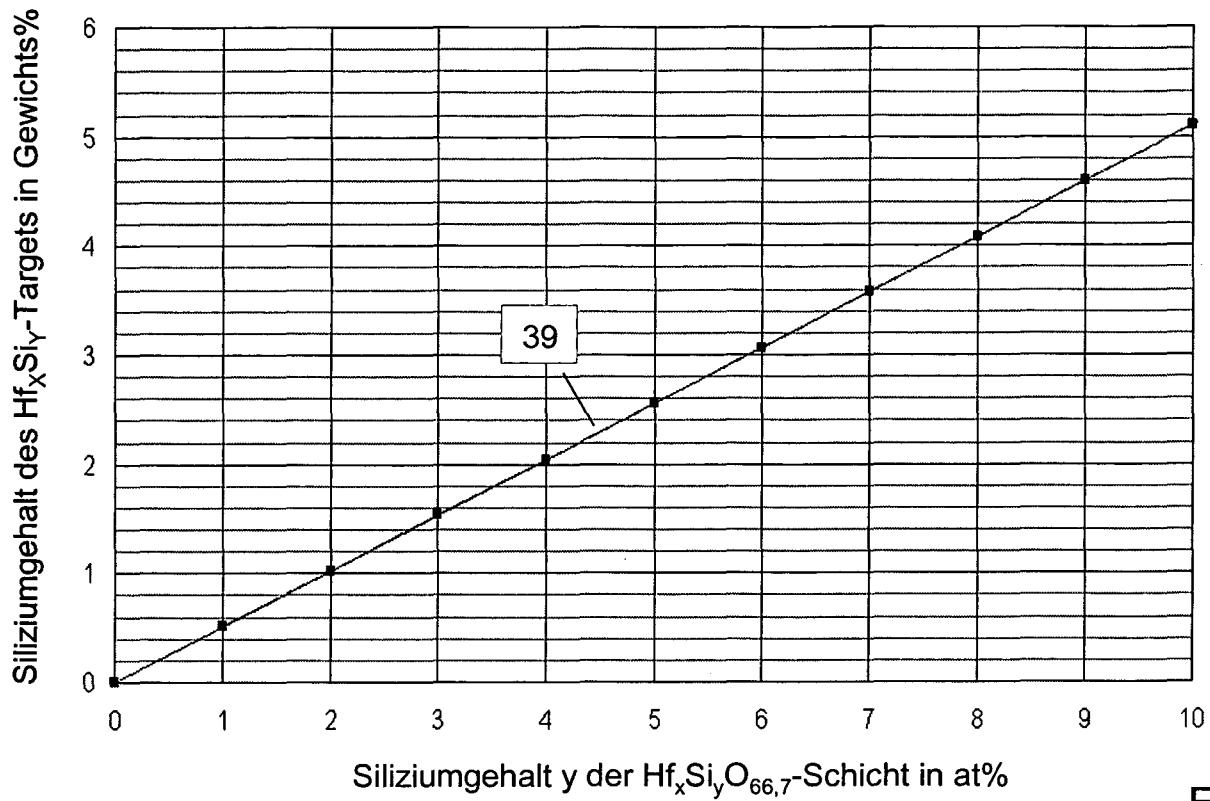
Figur 4



Figur 5



Figur 6



Figur 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/009206

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C23C14/08 C23C14/35

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)
C23C

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	TOKAS R B ET AL: "A comparative morphological study of electron beam co-deposited binary optical thin films of HfO ₂ :SiO ₂ and ZrO ₂ :SiO ₂ " CURRENT APPLIED PHYSICS, NORTH-HOLLAND, vol. 8, no. 5, 1 August 2008 (2008-08-01), pages 589-602, XP022688874 ISSN: 1567-1739 [retrieved on 2007-11-01] the whole document -----	1-6
Y	US 2007/095650 A1 (YE MENGQI [US] ET AL) 3 May 2007 (2007-05-03) paragraphs [0030] - [0034], [0051] -----	7-17
Y	-----	7-17
	-/-	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family 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

8 Juli 2009

Date of mailing of the international search report

15/07/2009

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mollenhauer, Ralf

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2008/009206

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 408 541 A (NIKKO MATERIALS CO LTD [JP] NIPPON MINING CO [JP]) 14 April 2004 (2004-04-14) paragraphs [0001], [0017], [0019], [0038], [0068] -----	1-3
X	US 2003/207549 A1 (JENQ JASON JYH-SHYANG [TW]) 6 November 2003 (2003-11-06) paragraph [0031] -----	1-3
A	WO 94/03331 A (DIAMONEX INC [US]) 17 February 1994 (1994-02-17) page 8, lines 15-21 -----	1-17
A	US 2002/093732 A1 (KNAPP JAMIE [US]) 18 July 2002 (2002-07-18) paragraph [0038] -----	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No	
PCT/EP2008/009206	

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 2007095650	A1	03-05-2007	US	2007095651	A1	03-05-2007
EP 1408541	A	14-04-2004	CN	1515029	A	21-07-2004
			WO	03009367	A1	30-01-2003
			JP	3995082	B2	24-10-2007
			JP	2003096560	A	03-04-2003
			TW	574390	B	01-02-2004
			US	2004170552	A1	02-09-2004
US 2003207549	A1	06-11-2003		NONE		
WO 9403331	A	17-02-1994	AT	199679	T	15-03-2001
			CA	2141536	A1	17-02-1994
			DE	69330029	D1	19-04-2001
			DE	69330029	T2	31-10-2001
			EP	0652828	A1	17-05-1995
			JP	8500063	T	09-01-1996
US 2002093732	A1	18-07-2002	US	2003086160	A1	08-05-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/009206

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C23C14/08 C23C14/35

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C23C

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	TOKAS R B ET AL: "A comparative morphological study of electron beam co-deposited binary optical thin films of Hf02:Si02 and Zr02:Si02" CURRENT APPLIED PHYSICS, NORTH-HOLLAND, Bd. 8, Nr. 5, 1. August 2008 (2008-08-01), Seiten 589-602, XP022688874 ISSN: 1567-1739 [gefunden am 2007-11-01] das ganze Dokument	1-6
Y	-----	7-17
Y	US 2007/095650 A1 (YE MENGQI [US] ET AL) 3. Mai 2007 (2007-05-03) Absätze [0030] - [0034], [0051]	7-17
	-----	-/-

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 erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher 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
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
8. Juli 2009	15/07/2009
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Mollenhauer, Ralf

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/009206

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 408 541 A (NIKKO MATERIALS CO LTD [JP] NIPPON MINING CO [JP]) 14. April 2004 (2004-04-14) Absätze [0001], [0017], [0019], [0038], [0068] -----	1-3
X	US 2003/207549 A1 (JENQ JASON JYH-SHYANG [TW]) 6. November 2003 (2003-11-06) Absatz [0031] -----	1-3
A	WO 94/03331 A (DIAMONEX INC [US]) 17. Februar 1994 (1994-02-17) Seite 8, Zeilen 15-21 -----	1-17
A	US 2002/093732 A1 (KNAPP JAMIE [US]) 18. Juli 2002 (2002-07-18) Absatz [0038] -----	1-17

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/009206

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2007095650	A1	03-05-2007	US	2007095651	A1	03-05-2007
EP 1408541	A	14-04-2004	CN	1515029	A	21-07-2004
			WO	03009367	A1	30-01-2003
			JP	3995082	B2	24-10-2007
			JP	2003096560	A	03-04-2003
			TW	574390	B	01-02-2004
			US	2004170552	A1	02-09-2004
US 2003207549	A1	06-11-2003		KEINE		
WO 9403331	A	17-02-1994	AT	199679	T	15-03-2001
			CA	2141536	A1	17-02-1994
			DE	69330029	D1	19-04-2001
			DE	69330029	T2	31-10-2001
			EP	0652828	A1	17-05-1995
			JP	8500063	T	09-01-1996
US 2002093732	A1	18-07-2002	US	2003086160	A1	08-05-2003