

**Ionengestützte Beschichtungen mit niederenergetischen Ionen
für Anwendungen in der modernen Optik**

Von dem Fachbereich Physik
der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Phys. Michael Kennedy
geboren am 08.08.1966 in Hildesheim

1999

Referent: Prof. Dr. H. Welling
Korreferent: Prof. Dr. M. Henzler
Tag der Promotion: 8.12.1998

Abstrakt

Ionengestützte Beschichtungen mit niederenergetischen Ionen für Anwendungen in der modernen Optik

IAD, PMMA, Alkalihalogenide

Hauptzielsetzung dieser Arbeit ist die Entwicklung von ionengestützten Depositionsverfahren ohne zusätzliche Substratheizung für Anwendungen in der Gebrauchs-, Präzisions- und Laseroptik. Dazu wurden neuentwickelte Ionenquellen eingesetzt, die Ionen im Energiebereich bis 100 eV erzeugen.

Ausgangspunkt für die Prozeßentwicklung sind grundlegende Arbeiten zum ionengestützten Verdampfen von fluoridischen und oxidischen Schichtmaterialien. Die Optimierung der Beschichtungsprozeßserien wird in erster Linie mit Hilfe von optischen Charakterisierungsmethoden (Spektralphotometrie, Laserkalorimetrie, Streulichtmessung) durchgeführt.

Bei den Fluoriden werden Preferential Sputtering-Effekte, die mit Absorptionsverlusten infolge von Fehlstöchiometrien verbunden sind, durch Verwendung niederenergetischer Xenon-Ionen deutlich minimiert.

Die Eigenschaften ionengestützter Oxidschichten können mit Hilfe des Energieeintrags der Ionen pro kondensierendem Schichtteilchen skaliert werden. Der Brechungsindex und die Packungsdichte der untersuchten Oxidmaterialien steigt mit diesem Energieeintrag, gleichzeitig wird die Schichtabsorption reduziert und die Bandkante nähert sich der des Festkörpers an.

Im Vergleich zu konventionell hergestellten Schichten wird die Packungsdichte erhöht, die Absorption, der Wassergehalt und das Streulicht reduziert. Die Extinktionskoeffizienten bei der Wellenlänge 532 nm liegen unterhalb von $5 \cdot 10^{-5}$.

Die Ergebnisse der Einzelschichtuntersuchungen werden für die Herstellung von Breitbandantireflex-Beschichtungen verwendet. Eine Prozeßanpassung für die Beschichtung von PMMA kann durch Einsatz von UV-Absorberschichten realisiert werden.

Weiterer Schwerpunkt ist die Vergütung von Alkalihalogenidoptiken für CO₂-Hochleistungslaser. Durch die ionengestützte Deposition von NaF-Schichten mit extrem niedrigen Ionenenergien ($E_{\text{Ion}} \approx 5 \text{ eV}$) werden Antireflex-Beschichtungen mit minimalen Absorptionswerten ($\alpha \approx 1.5 \text{ cm}^{-1}$), hoher Kurzpulszerstörschwelle (50 %-LIDT $\approx 60 \text{ J/cm}^2$) und verbesserter Degradationsbeständigkeit hergestellt.

Abstract

Ion assisted deposition with low-energy ions for applications in modern optics

IAD, PMMA, alkali halides

Main objective of this work is the development of ion assisted deposition processes without additional substrate heating for applications in precision and laser optics. New low-energy ion sources with ion energies below 100 eV were employed for the research work.

Starting point of the process development are basic investigations on the ion assisted evaporation of fluoride and oxide thin film materials. The optimisation of the coating processes is primary done with the help of optical characterisation methods (spectral photometry, laser calorimetry, measurement of the total scattering).

For the fluoride materials it has been possible to minimise the preferential sputtering effects, which are combined with absorptive losses caused by stoichiometric degradation, using low-energy xenon ions.

The properties of ion assisted oxide films can be scaled with the deposited ion energy per condensing thin film molecule. The refraction index and the packing density increase with this energy, simultaneously the absorption of the thin film is reduced and the absorption edge comes close to the corresponding bulk value.

Compared to conventionally deposited films the packing density is increased and the absorption, the water content and the scattering is reduced. The extinction coefficients at a wavelength of 532 nm lie below $5 \cdot 10^{-5}$.

The results of the investigations on single films are employed for the production of wideband antireflective coatings. Coatings on PMMA can be realised by a process adaptation with UV-absorbing films.

A further focal point are antireflective coatings on alkali halides optics for high-power CO₂-lasers. Ion assisted deposition of NaF-films at extremely low ion energies ($E_{\text{ion}} \approx 5$ eV) qualifies antireflective coatings with minimal absorption ($\alpha \approx 1.5 \text{ cm}^{-1}$), high short-pulse damage threshold (50 %-LIDT $\approx 60 \text{ J/cm}^2$) and improved degradational stability.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	3
1. Einleitung	5
2. Grundlagen	6
2.1. Mikrostruktur dünner Schichten	7
2.2. Modifikation des Schichtwachstums durch Ionenstützung	8
3. Experiment	11
3.1. Beschichtungsanlagen	11
3.2. Ionengestützte Beschichtungen und Ionenquellentypen	13
3.2.1. Dentonquellen CC 102R und CC 104	15
3.2.2. Plasmaquelle PRIS 75eVP	17
3.3. Charakterisierungsmethoden	19
3.3.1. Spektralphotometrie (UV, VIS und FIR)	19
3.3.2. Datenreduktionsverfahren zur Auswertung von spektralphotometrischen Messungen	19
3.3.3. Streulichtmessungen	21
3.3.4. Laserkalorimetrische Absorptionsmessungen	21
3.3.5. Messungen der laserinduzierten Zerstörschwelle (LIDT)	22
3.3.6. Untersuchungsmethoden für mechanische Schichteigenschaften	23
3.3.7. Degradationsuntersuchungen	24
3.3.8. Ergänzende Untersuchungsmethoden	24
4. Herstellung und Untersuchung von Einzelschichten	25
4.1. Ionengestützte Kaltbeschichtungen	25
4.2. Fluoride	26
4.2.1. Magnesiumfluorid	26
4.2.2. Ytterbiumfluorid (YbF_3)	37
4.2.3. Yttriumfluorid (YF_3)	42
4.3. Oxide	43
4.3.1. Siliziumdioxid (SiO_2)	44
4.3.2. Aluminiumoxid (Al_2O_3)	48
4.3.3. Tantalpentoxid (Ta_2O_5)	51
4.3.4. Titanoxid (TiO_2)	55
4.3.5. Weitere Oxidmaterialien: ZrO_2 , HfO_2 und LaTiO_3	59
4.3.6. Vergleichende Untersuchungen	65
5. Schichtsysteme	74
5.1. Breitband-Antireflexbeschichtungen (BBAR)	74
5.2. Kunststoffbeschichtung am Beispiel PMMA	75
5.2.1. SiO_2 -Verschleißschutzschicht	76

5.2.2. Breitband-Antireflexbeschichtung	82
6. Ionengestützte Beschichtungen für Hochleistungs-Salzoptiken	85
6.1. Materialstudie	86
6.2. Natriumfluorid (NaF)	89
6.3. Schichtsysteme	97
6.4. Degradation beschichteter Salzoptiken	98
Anhang	105
A.1. Charakterisierung der Ionenquellen	105
A.1.1. Dentonquellen CC 102R und CC 104	105
A.1.2. PRIS 75eVP	108
A.2. Wechselwirkung von Plasmen mit Kunststoffen, unter besonderer Berücksichtigung von PMMA	112
A.2.1. Wechselwirkung von UV-Strahlung mit PMMA	112
A.2.2. Wechselwirkung niederenergetischer Ionen mit PMMA-Oberflächen	113
A.3. Charakterisierung unbeschichteter Salzsubstrate (NaCl, KCl)	115
A.3.1. KCl	116
A.3.2. NaCl	119
A.3.3. Degradation durch Luftfeuchtigkeit	121
Zusammenfassung	102
Literatur	127

Abkürzungsverzeichnis

AFM	Atomic force microscopy
AR	Antireflexionsbeschichtung
BBAR	Breitband-Antireflexionsbeschichtung
CR39	Polydiethylenglycol-bis-allylcarbonat
EDX	energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse
EPM	Energie pro Molekül
FIR	Far infrared spectral region
GIXR	Grazing Incidence X-ray Reflectometry
IAD	Ion assisted deposition
IBS	Ion beam sputtering
LIDT	Laser induced damage threshold
MIR	Mid infrared spectral region
PC	Polycarbonat
PMMA	Polymethylmethacrylat
PVD	Physical vapour deposition
RBS	Rutherford backscattering
TEM	Transmission electron micrograph
TS	Total integrated scattering
UV	Ultraviolet spectral region
VIS	Visible spectral region
VUV	Vacuum ultraviolet spectral region
XPS	X-ray photoemission spectroscopy

1. Einleitung

Moderne Optikkomponenten werden heutzutage in unterschiedlichsten Anwendungsfeldern der Forschung und der industriellen Produktion eingesetzt. In der Gebrauchs-, Präzisions- und Laseroptik werden ständig neue Anforderungen an die Funktionalität und die Leistungsfähigkeit der Komponenten gestellt. Grundlegende Problemlösungen können durch innovative Konzepte der optischen Beschichtungstechnologie bereitgestellt werden.

Zu den neuen Anforderungen an die Dünnschichttechnik gehört die Beschichtung von temperatursensitiven Substratmaterialien, die nicht mit den für konventionelle Beschichtungsprozesse notwendigen hohen Substrattemperaturen ($T > 250^{\circ}\text{C}$) kompatibel sind. Hierzu zählen Optiken aus Polymeren, hochbrechenden Spezialgläsern und neuartigen Verbundmaterialien, für die angepaßte Kaltbeschichtungsprozesse bereitgestellt werden müssen. Das Potential für die Beschichtung dieser Komponenten besitzen ionengestützte Verfahren wie die Ion Assisted Deposition (IAD). Die Entwicklung von IAD-Kaltbeschichtungsprozessen bietet zugleich für die Produktion von Komponenten in der Gebrauchs- und Präzisionsoptik ökonomische Vorteile, da durch den Wegfall zeitintensiver Aufheizzyklen die Chargenzeit der Beschichtungen deutlich reduziert und damit die Wirtschaftlichkeit erhöht wird.

Die zur Evaluation entsprechender IAD-Prozesse notwendigen grundlegenden Untersuchungen werden im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt.

Der Großteil der bisherigen Forschungsarbeiten zur ionengestützten Deposition beschränkt sich auf den mittleren Energiebereich ca. 200-1000 eV [Mar90]. Diese Ionenenergien führen jedoch bei einer Reihe von Schichtmaterialien zu unerwünschten Effekten, wie dem vorzugsweisen Abstäuben einer Komponente bei Verbindungen, die sich negativ auf die optischen Eigenschaften der Beschichtung auswirken. Erst in der jüngeren Vergangenheit wurden leistungsfähige Ionenquellen entwickelt, die auch im Bereich niedriger Ionenenergien ($E_{\text{Ion}} < 100 \text{ eV}$) arbeiten. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellten Beschichtungen werden unter Verwendung von Ionenquellen dieses neuen Typs aufgedampft, neue Impulse werden insbesondere für das ionengestützte Verdampfen mit niederenergetischen Ionen bei fluoridischen Materialien erwartet.

Hauptzielsetzung der vorliegenden Arbeit ist die Implementation von IAD-Prozessen im Niedrigenergiebereich für Anwendungen im sichtbaren Spektralbereich ohne zusätzliche Substratheizung.

Ausgangspunkt sind grundlegende Untersuchungen zur ionengestützten Deposition ausgewählter Fluorid- und Oxidmaterialien, um die Wirkungszusammenhänge zwischen den Kondensationsbedingungen und den optischen Kenngrößen der Schichten offenzulegen. Der Einfluß von Ionenenergie und Ionenstromdichte auf die Schichteigenschaften, die mit Hilfe einer angepaßten Analytik untersucht werden, steht hierbei im Mittelpunkt. Hauptziel ist die Kombination von kompakter Schichtstruktur mit hoher Packungsdichte bei gleichzeitiger Minimierung der optischen Verluste.

Die Ergebnisse der Forschungsarbeiten zu den fluoridischen und oxidischen Schichtmaterialien bilden die Grundlage für die Entwicklung von funktionalen Schichtsystemen für den sichtbaren Spektralbereich. Als konkretes Anwendungsfeld für kalte IAD-Prozesse wird die Beschichtung von Kunststoffen am Beispiel Polymethylmethacrylat (PMMA) untersucht. Dieses Material besitzt ausgezeichnete optische Eigenschaften (hohe Transparenz, geringe Streuung), im Vergleich zu anderen Kunststoffen ist jedoch die Schichthftung von anorganischen Schichtmaterialien auf diesem Polymer unzureichend [Tel93]. Eine Anpassung des IAD-Prozesses an die speziellen Randbedingungen infolge der materialspezifischen Eigenschaften wird als Lösungsansatz evaluiert und umgesetzt.

Der letzte Teil der Arbeit befaßt sich mit der ionengestützten Beschichtung von Alkalihalogenid-Optiken für CO₂-Hochleistungslaser. Zielsetzung ist hier die Realisierung von extrem absorptionsarmen Antireflex-Beschichtungen mit hoher Strahlungsfestigkeit durch eine Kombination von hohen Substrattemperaturen mit niederenergetischer Ionenstützung. Neben der optischen Funktion soll die Beschichtung gleichzeitig eine Schutzwirkung für die KCl- und NaCl-Optiken bieten, um die Degradationsanfälligkeit der Substratoberflächen bei hoher Luftfeuchtigkeit zu reduzieren und damit die Standzeiten der Salzkomponenten zu erhöhen. Im Hinblick auf die konkrete Problemstellung eignen sich insbesondere IAD-Prozesse, die eine Kompaktifizierung der Schichtstruktur und eine Reduktion des Wassergehaltes ermöglichen.

2. Grundlagen

2.1. Mikrostruktur dünner Schichten

Festkörper und dünne Schichten besitzen, bedingt durch die jeweiligen Herstellungsprozesse, deutlich unterschiedliche Mikrostrukturen [Ohr94]. Beim Wachstum von dünnen Schichten handelt es sich um einen Nicht-Gleichgewichtsprozeß, der im Vergleich zur Kristallisation von Festkörpern eine typischerweise 10^5 -fach größere Wachstumsrate besitzt. Diese hohe Rate ist die Ursache für die Ausbildung von hohen Defektdichten und einer geringen Kristallitgröße beim Schichtwachstum.

Das Beschichtungsverfahren und die jeweils gewählten Prozeßparameter haben einen entscheidenden Einfluß auf die Mikrostruktur dünner Schichten [Pul84, Fre87]. Makroskopische Schichteigenschaften wie der Brechungsindex oder auch die mechanischen Eigenschaften werden wiederum durch die Mikrostruktur mitbestimmt. Ein wesentlicher Vorteil von PVD-Prozessen besteht in der Möglichkeit, die relevanten Einflußgrößen wie Substrattemperatur oder Kondensationsgeschwindigkeit bei der Schichtherstellung zu variieren, um optimale Schichteigenschaften zu erzielen. Der Einsatz ionengestützter PVD-Verfahren erweitert die Prozeßparameter um die Plasmakenngrößen und ermöglicht eine zusätzliche Einflußnahme auf die Kondensationsbedingungen.

Die Mikrostruktur konventionell hergestellter PVD-Schichten ist im wesentlichen abhängig vom Verhältnis der Substrattemperatur T_S und dem Schmelzpunkt des Beschichtungsmaterials T_M . Movchan und Demchishin entwickelten das sogenannte 'Dreizonenmodell' zur Klassifizierung der Mikrostruktur von metallischen und oxidischen Schichten [Mov69]. Die Gefügestruktur ist dabei abhängig von der Beweglichkeit der kondensierenden Atome/Moleküle auf dem Substrat, die sich mit Hilfe der Größe T_S/T_M qualitativ in drei Zonen einteilen läßt:

Zone I $T_S/T_M < 0.25$ für Metalle bzw. < 0.3 für chemische Verbindungen:

Die Adatome/-moleküle besitzen nur eine geringe Oberflächenbeweglichkeit, hierdurch bedingt kommt es zu Abschattungseffekten beim Wachstum. Es entstehen säulenförmige Kristallite mit kuppelförmigen Enden (dendritische Struktur), die durch Hohlräume voneinander getrennt sind. Die Packungsdichte der Schicht liegt deutlich unter den Bulkwerten. Die mechanische Stabilität dieser Schichten ist gering, die hohe Porösität führt in der Regel zu starker Wasseraufnahme der Schichten.

Zone II 0.26 bzw. $0.3 < T_S/T_M < 0.45$:

Die höhere Beweglichkeit der kondensierenden Teilchen resultiert in einer Verminderung der Abschattungseffekte, die säulenförmigen Strukturen wachsen mit größerer Packungsdichte und verminderter Rauheit (kolumnare Struktur). Die Mehrzahl der Fluoride sind typische Zone II-Materialien.

Zone III $T_S/T_M > 0.45$:

In diesem Temperaturbereich wird Volumendiffusion möglich, die Schichten wachsen mit hoher Packungsdichte und glatten Oberflächen auf. Es kommt zur Ausbildung von rekristallisierten Bereichen.

Das empirisch gewonnene Dreizonenmodell konnte durch computergestützte Simulationen [Mül85, Sro86] verifiziert werden.

Die thermische Energie von Adatomen/-molekülen bei konventionellen Beschichtungsprozessen liegt in der Größenordnung von 50 meV. Durch den Einsatz von Plasma-/Ionenquellen während des Schichtwachstums kann gezielt zusätzliche Energie für den Kondensationsprozeß der Teilchen zur Verfügung gestellt werden. Verschiedene ionengestützte Verfahren wie Magnetron Sputtern, Ion Beam Sputtering (IBS), Ion Plating und Ion Assisted Deposition wurden zu diesem Zwecke entwickelt [Fre87]. Für gesputterte Schichten wurde von Thornton das Dreizonenmodell um eine zusätzliche Zone erweitert [Tho74]. Die Energie gesputterter Teilchen liegt ungefähr zwei Größenordnungen über der von konventionell verdampften Materialien, hieraus resultiert ein amorphes und äußerst kompaktes Schichtwachstum.

2.2. Modifikation des Schichtwachstums durch Ionenstützung

Ionengestützte Depositionsverfahren sind in den letzten Jahren Gegenstand umfangreicher Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der optischen Dünnschichttechnik gewesen [Mar84/90, McN84/87, Tar87, Ful96, Zöl96]. Der Ionenbeschuß während der Schichtkondensation führt zu einer Modifikation der Mikrostruktur [Smi90]: durch Impulsübertrag von den Ionen auf die Schichtteilchen kommt es zu einer Kompaktifizierung der Schichten. Diese Erhöhung der Packungsdichte beeinflusst verschiedene Schichteigenschaften [Gue92]. Hier sind in erster Linie die Erhöhung des Brechungsindex, die Verminderung des Wassereinbaus in die Schicht, die Reduktion von Streulicht, die Verbesserung der mechanischen Stabilität und des Degradationsverhaltens sowie die Erhöhung der Haftfestigkeit zu nennen. Exzessive Ionenstützung kann jedoch auch zu einer Degradation bei chemischen Verbindungen führen: durch vorzugsweises Zerstäuben (Preferential Sputtering) eines Elements in der Schicht kommt es zur Ausbildung von Unterstöchiometrien [Tar87].

Der Einfluß der Ionenstützung auf die Mikrostruktur dünner Schicht ist ebenfalls anhand von theoretischen Betrachtungen und Computersimulationen untersucht worden [Kel80, Mül85/86/87, Gri88]. Hierbei handelt es sich insbesondere bei Verbindungen um eine extrem komplexe Aufgabe, bei der atomare Stoßvorgänge, thermische Prozesse, Diffusion und chemische Oberflächen- und Volumenbindungen eine Rolle spielen. Zur Zeit gibt es kein angepaßtes Modell, das eine vollständige Beschreibung der ionengestützten Schichtabscheidung beschreibt [Fre95]. Im folgen-

den werden kurz die wichtigsten vereinfachten Ansätze für die Modellierung von IAD-Prozessen vorgestellt.

Thermal-Spike-Modell

Beim Thermal-Spike-Modell [Cuo89] geht man von der Annahme aus, daß die Ionen bzw. die Rückstoßteilchen (der Schicht) ihre kinetische Energie in Form von Gitterschwingungen an die Teilchen in der unmittelbaren Umgebung abgeben und es dort zu einer Neuordnung der Teilchen kommt. Die räumliche und zeitliche Fortpflanzung der Temperaturspikes wird mit Hilfe der Theorie der Wärmeleitfähigkeit berechnet. Monte-Carlo-Simulationen für ein Zone I-Material von Müller [Mül86a] zeigen, daß die kolumnare Struktur unterbrochen wird und Verbindungen zwischen einzelnen Säulen entstehen, die experimentell beobachtete Verdichtung der Schichtstruktur konnte jedoch nicht simuliert werden.

Kollisions-Kaskaden-Modell

Im Unterschied zum Thermal-Spike-Modell geht das Kollisions-Kaskaden-Modell von der Fortpflanzung eines 'Verlagerungsspikes' aus [Cuo89]. Durch Impulsübertrag entstehen an der Schichtoberfläche Kollisionskaskaden. Anschaulich können die Änderungen der Mikrostruktur wie folgt beschrieben werden: Der Ionenbeschuß führt zu einem Materietransport in die wachsende Schicht hinein, dadurch kommt es zu einer Verdichtung der Schichtstruktur. Temporär entsteht dabei eine Verarmungszone an der Schichtoberfläche, die durch auftreffende Beschichtungsteilchen wieder aufgefüllt und nachfolgend verdichtet wird. Die Dynamik von Kollisionskaskaden läßt sich mittels eines gekoppelten Differentialgleichungssystems numerisch lösen.

Ergebnisse von entsprechenden Simulationsrechnungen zur ionengestützten Deposition von ZrO_2 mit Sauerstoffionen werden in Müller [Mül86] vorgestellt, der Verdichtungsprozeß kann mit Hilfe des Modells beschrieben werden. Für Ionenbeschuß mit einer festen Ionenenergie ergibt sich ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen der Dichte der Schicht ρ und dem Verhältnis der Ionenstromdichte j_{Ion} zur auftreffenden Teilchendichte j_{Mat} : $\rho \propto j_{Ion}/j_{Mat}$. Diese Beziehung ist nur gültig, solange die Verdichtung nicht in die Sättigung geht.

Bei konstantem Verhältnis j_{Ion}/j_{Mat} ergaben Modellrechnungen für CeO_2 eine optimale Energie (im Bereich von 150 eV) für die maximale Verdichtung der Schicht, die qualitativ mit experimentellen Ergebnissen übereinstimmt [Mül86b].

Eine Abschätzung für die optimale Wahl des Verhältnisse j_{Ion}/j_{Mat} , um maximale Packungsdichten zu erzielen, wurde u.a. von Grigorov et al. durchgeführt [Gri88]. In ihrem Modell wird die ideale Ionenstromdichte so gewählt, daß die Anzahl der durch den Ionenbeschuß induzierten Umordnungen N_D gleich der Anzahl der kondensie-

renden Schichtteilchen ist: $j_{\text{Ion}} = 1/ N_D \cdot j_{\text{Mat}}$. Die mittlere Anzahl der Umordnungen wird dabei analytisch mit Hilfe der Streutheorie ermittelt.

Moleküldynamische Simulationen

Die derzeit komplexesten Modelle für die Beschreibung der Wechselwirkung von Ionen mit Festkörpern sind moleküldynamische Simulationen, bei denen ein System von gekoppelten klassischen Bewegungsgleichungen numerisch gelöst wird [Fre95, Mü187]. Müller verwendete bei 2-d-Simulationen des Wachstums einer Nickelschicht Moliere- bzw. Lennard-Jones-Potentiale, um die Wechselwirkungen zwischen den Ionen und den Metallatomen bzw. zwischen den Metallatomen untereinander zu berechnen. Der Verdichtungsprozeß wird durch diese Simulationsrechnungen qualitativ und für einfache Modellsysteme auch quantitativ richtig beschrieben.

3. Experiment

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten IAD-Schichten wurden mit verschiedenen Ionenquellen, die in unterschiedliche Anlagenkonfigurationen implementiert sind, hergestellt. Auf die relevanten Prozeßkenngößen bei den einzelnen Konfigurationen wird im folgenden eingegangen.

3.1. Beschichtungsanlagen

Der Großteil der IAD-Beschichtungen wurde für Anwendungen im VIS-Bereich hergestellt, diese Schichten sind mit Hilfe der Anlagenkonfiguration I (Tab.3.1) produziert worden.

Konfiguration	I (VIS)	II (FIR)	III* (VIS)
Anlage	Balzers BAK 640	Balzers BAK 750	Leybold A700
Pumpsystem	Öldiffusionspumpe	Kryopumpe	Kryopumpe
Saugvermögen	3400 l/s, (Meißnerfalle)	18000 l/s	
Basisdruck	$5 \cdot 10^{-4}$ pa	10^{-4} pa	$5 \cdot 10^{-4}$ pa
Verdampfungsquellen	Mo-Schiffchen, E-Beam	Mo-Schiffchen (E-Beam)	Mo-Schiffchen (E-Beam)
Schichtdickenmessung	Schwingquarz, optisch	optisch	Schwingquarz
Ionenquelle	CC 104, (CC 102R)	PRIS 75 eVP	Mark II

Tab.3.1: Konfigurationen der verwendeten Beschichtungsanlagen. Die Anlagen sind jeweils mit einem Massenspektrometer zur Restgasanalyse ausgerüstet.

* Die Beschichtungen mit der Leyboldanlage wurden bei der Firma Carl Zeiss (Oberkochen) hergestellt.

Den Schwerpunkt der Untersuchungen bildeten oxidische Materialien, die mit Elektronenstrahlverdampfern aufgebracht wurden, ergänzend dazu wurden ausgewählte Fluoride mit Schiffchenverdampfern aus Molybdän hergestellt. Die Schichtdickenmessung kann wahlweise mit einem Schwingquarz oder photometrisch durchgeführt werden, die Aufdampfrate wird von einem Prozeßrechner mit Hilfe des Schwingquarzes gesteuert. In der BAK 640 wurde standardmäßig die Denton Kaltkathoden-Ionenquelle CC 104 eingesetzt, optional kann auch die leistungsschwächere

CC 102R eingebaut werden. Abbildung 3.1 zeigt den schematischen Aufbau der Beschichtungsanlage (der Aufbau der anderen Anlagen ist bis auf die genaue Anordnung der Verdampfer bzw. Ionenquellen prinzipiell identisch).

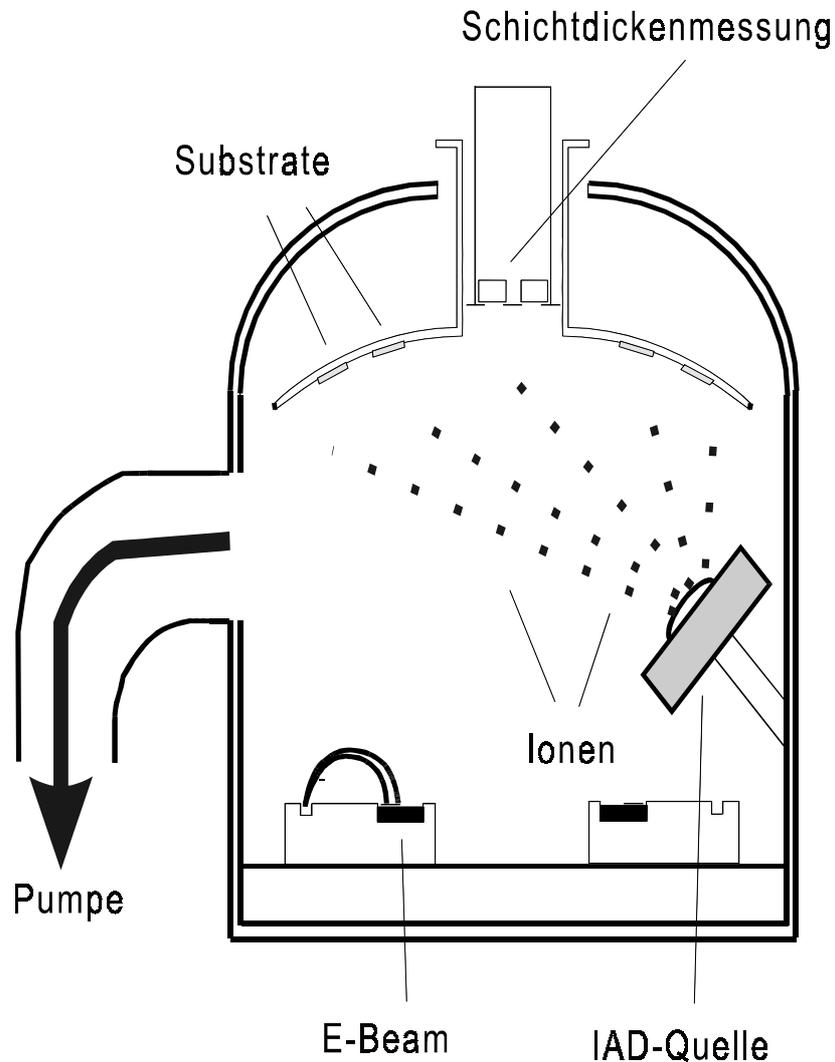


Abb.3.1: Prinzipskizze der BAK 640 mit Elektronenstrahlverdampfern, Ionenquelle und Schwingquarz-Schichtdickenmessung. Die Schiffchenverdampfer (hier nicht abgebildet) befinden sich hinter den E-Beams. Die Substrate werden auf einer rotierenden Kalotte gehalten.

Ein Teil der Untersuchungen zu den fluoridischen Schichten wurde mit der Anlagenkonfiguration III im Rahmen eines Verbundprojektes bei der Firma Carl Zeiss in Oberkochen durchgeführt. In der Leybold A700 Anlage ist die End-Hall-Ionenquelle Mark II von Commonwealth Scientific implementiert.

Die IAD-Beschichtungen für den fernen Infrarotbereich wurden in einer BAK 750 (Konfiguration II) hergestellt. Die BAK 750 ist in ein Radionuklid-Labor integriert, um einen sicheren Umgang mit dem radioaktiven ThF_4 zu gewährleisten. Als Pumpsystem wird eine leistungsstarke Kryopumpe mit zwei Kalköpfen (RPK 18000 von Leybold) eingesetzt, um den Restgasdruck von H_2O zu minimieren. Die FIR-Materialien (Fluoride und II-VI-Verbindungen) wurden mit Molybdän-Schiffchen verdampft, die Ratensteuerung erfolgte dabei manuell. Die Schichtdicke wurde photometrisch kontrolliert. Für die ionengestützten Beschichtungen wurde eine gitterlose Heißkathoden-Quelle vom Typ PRIS 75 eVP der Firma Schwieker eingebaut.

3.2. Ionengestützte Beschichtungen und Ionenquellentypen

Die 'ideale' Ionenquelle für die Ion Assisted Deposition muß eine Reihe von Anforderungen erfüllen:

- Erzeugung hoher Ionenstromdichten bei niedrigen bis mittleren Ionenenergien. IAD mit hohen Ionenenergien führt bei chemischen Verbindungen in der Regel zu einem bevorzugten Abspattern einer der Komponenten des Schichtmaterials, dies gilt insbesondere für Fluoride [Tar87].
- Unabhängige Kontrolle der Ionenstromdichte und Ionenenergie über einen möglichst großen Bereich, um eine optimale Parameteranpassung für verschiedene Prozesse zu gewährleisten.
- Kontaminationsarmer Betrieb der Ionenquelle, d.h. minimales Abspattern von metallischen Bauteilen während des Betriebes.
- Hinreichend große Divergenz des Ionenstrahls, um möglichst große Flächen beaufschlagen zu können.
- Stabiler Betrieb mit verschiedenen Arbeitsgasen, dies gilt insbesondere für Reaktivgase wie Sauerstoff.

Durch die kontinuierliche Neu- und Weiterentwicklung unterschiedlichster Ionenquellentypen in den letzten Jahren stehen heute eine Reihe von Modellen zur Verfügung, die die genannten Anforderungen nahezu erfüllen. Nach ersten Quellenentwicklungen von Heitmann und Ebert, die Hohlkathoden-Entladungsröhren mit Gasaustrittsdüsen für IAD einsetzten [Hei71, Ebe82], setzte sich die sogenannte Kaufmanquelle für IAD-Beschichtungen durch [Cuo89a]. Eine Kaufmanquelle besteht aus einer Entladungskammer mit einer heißen Kathode und einem Gitterextraktionssystem. Kaufmanquellen weisen jedoch eine Reihe von Schwachpunkten auf [Smi90, Paw94]: Material, das während des Betriebes aus dem Gittersystem der Quelle abgestäubt wird, kontaminiert die Schichten. Die Erzeugung von hohen

Ionenstromdichten ist mit hohen Ionenenergien von mehreren hundert Elektronenvolt gekoppelt und der Strahldurchmesser ist relativ eng begrenzt. Weiterhin gibt es Probleme beim Betrieb dieses Quellentyps mit Sauerstoff. In den letzten Jahren wurden deshalb gitterlose Ionenquellen entwickelt, die hohe Ionenstromdichten auch bei niedrigen bis mittleren Ionenenergien zur Verfügung stellen. Die hier vorgestellten Untersuchungen sind mit verschiedenen Modellen dieser neuen Klasse von Ionenquellen durchgeführt worden.

Die prinzipiellen Funktionsweisen der CC 104, der PRIS 75eVP und der Mark II sind vergleichbar, wenn auch konstruktive Unterschiede bestehen. Alle drei Quellen sind gitterlos und besitzen ein starkes axiales Magnetfeld, letzteres bewirkt eine Verlängerung der Elektronenbahnen, erhöht dadurch die Anzahl der Kollisionen mit Gas-molekülen und erzeugt damit eine höhere Ionisationsrate. Anhand von Abbildung 3.2, die ein Schema einer End-Hall-Quelle nach [Kau87] zeigt, wird die Funktionsweise der drei verwendeten Ionenquellen erläutert.

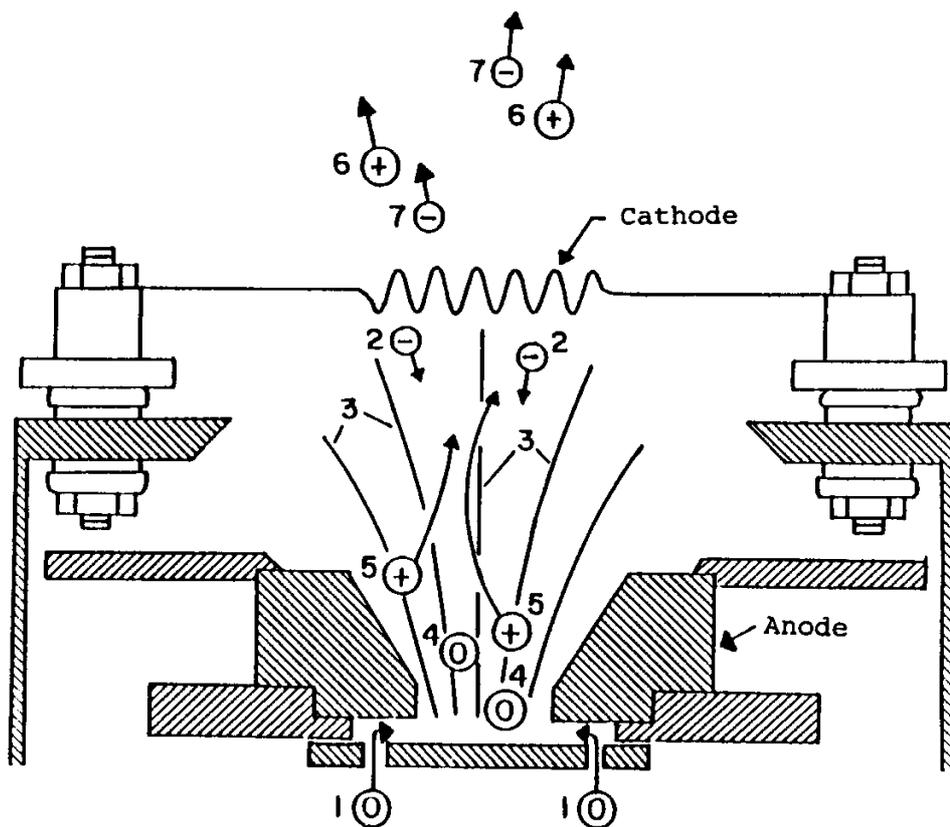


Abb.3.2: Funktionsweise einer End-Hall-Quelle nach [Kau87], Erläuterungen siehe Text. Bei der Mark II handelt es sich um eine Ionenquelle diesen Typs.

End-Hall-Quellen, wie die Mark II, gehen auf sowjetische Entwicklungen für Welt-raumtriebwerke zurück [Mor78], (dies gilt auch für die PRIS 75eVP). Das Arbeitsgas (Ar, Xe oder O₂) wird über einen Gasflußregler in die Quelle eingelassen (1). Elektronen (2), die vom Kathodendraht emittiert werden, werden durch das starke axiale Magnetfeld (3) auf zykloide Bahnen gezwungen. Durch Kollisionen mit dem Arbeitsgas (4) erzeugen die Elektronen Ionen (5), ein Plasma bildet sich aus. Die Ionen werden in Richtung Kathode beschleunigt und verlassen zum Teil die Quelle (6). Der Kathodendraht dient gleichzeitig als Neutralisator (7), um Überschlüge in der Beschichtungsanlage aufgrund von positiven Raumladungen, die durch den Ionenstrom entstehen, zu vermeiden.

Die End-Hall-Quelle emittiert Ionen mit einem kontinuierlichen Energiespektrum, die jeweilige Ionenenergie hängt dabei von der Position ab, bei der das Ion erzeugt wurde. Die mittlere Ionenenergie ist proportional zur Anodenspannung [Cuo89a]. Im Rahmen der mit der Mark II durchgeführten Untersuchungen wurde auf eine Charakterisierung der Quelle verzichtet, da Daten aus der Literatur vorliegen [Bal97]: Der Wert der mittleren Ionenenergie (in Elektronenvolt) liegt bei 60 % des Wertes der Anodenspannung, die maximal 150V beträgt. Vom Anodenstrom (maximal 5 A) wird ein Anteil von 20 % als Ionenstrom emittiert.

3.2.1. Dentonquellen CC 102R und CC 104

Die beiden Dentonquellen sind hinsichtlich ihres Aufbaus prinzipiell identisch, das Schema zeigt Abbildung 3.3. Die CC 104 besitzt eine verbesserte Kühlung und ein deutlich stärkeres Permanentmagnetfeld, letzteres bedingt eine Erhöhung der Ionisationswahrscheinlichkeit und eine Verminderung der Arbeitsspannung. Der überwiegende Teil der Beschichtungen für den VIS-Bereich ist mit der CC 104 durchgeführt worden, die dem Laser Zentrum Hannover als Prototyp zu Forschungszwecken von der Firma Denton zur Verfügung gestellt wurde. Der Hauptunterschied zur Mark II besteht in der unterschiedlichen Anodenkonfiguration: der Anodenring ist fast vollständig von einem Gehäuse umschlossen (in der Abb.3.3 als Kathode bzw. Apertur bezeichnet), das im Normalbetrieb auf Erdpotential liegt. An dieses Kathodengehäuse kann optional ein negativer Bias angelegt werden, um die Energien der emittierten Ionen zu senken. Durch den Aufbau der Dentonquellen ist das Volumen, in dem das Plasma erzeugt wird, größer als bei der Mark II, dies ist mit vergleichsweise höheren Arbeitsspannungen verbunden. Als Arbeitsgas können Edelgase oder Sauerstoff als Reaktivgas bzw. Edelgas-Sauerstoff-Mischungen verwendet werden. Typische Arbeitsparameter der Dentonquellen sind in Tabelle 3.2 aufgeführt.

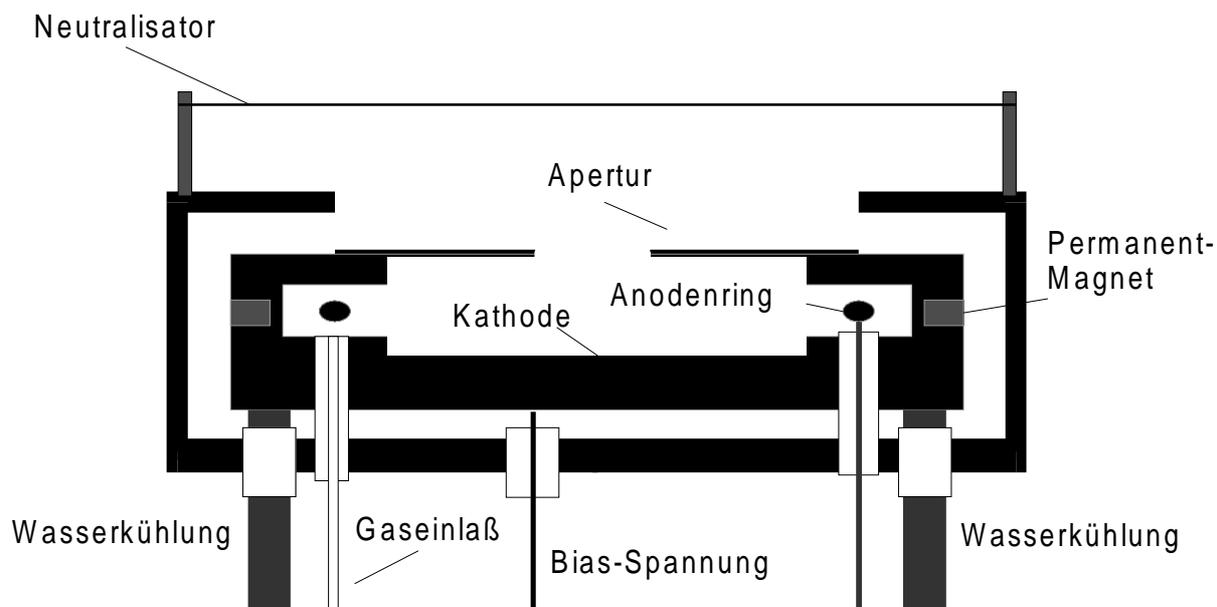


Abb.3.3: Querschnitt der Denton Kaltkathodenquelle CC 104 (CC 102R). Der Anodenring liegt auf positivem Potential; das Kathodengehäuse ist geerdet, optional kann eine Bias-Spannung angelegt werden.

Quelle	CC 102R	CC 104
Arbeitsgasdruck	$1.5-3.5 \cdot 10^{-2}$ pa	$2-3.5 \cdot 10^{-2}$ pa
Anodenspannung	max. 1500 V*	max. 400 V
mittlere Ionenenergie	max. 400 eV*	max. 80 eV
Anodenstrom	max. 1 A	max. 4 A
Ionenstromdichte**	max. 12 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	max. 40 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

Tab.3.2: Prozeßparameterbereich der Dentonquellen. Die Daten wurden durch Messungen mit einem Faraday-Cup, der in Substrathöhe angebracht wurde, ermittelt.

* Abhängig von der verwendeten Apertur, die Spitzenwerte beziehen sich auf eine Gitterapertur.

** Abstand Quelle-Substrat ca. 58 cm.

Die Dentonquellen können mit unterschiedlichen Aperturen betrieben werden. Im Standardbetrieb werden die Quellen mit einer kreisförmigen Öffnung (Durchmesser: 32 mm) betrieben. Die CC 102R kann ersatzweise auch mit einer kuppelförmigen Gitterapertur (Durchmesser: 50 mm) ausgerüstet werden, in diesem Betriebsmodus sind die mittleren Ionenenergien vergleichsweise hoch.

Die Ergebnisse der Charakterisierung der beiden Quellen mit Hilfe eines Faraday-cups ist in Anhang A.1.1. dargestellt.

3.2.2. Plasmaquelle PRIS 75eVP

Die in die BAK 750 implementierte PRIS 75eVP der Firma Dünnschichttechnik Schwieker unterscheidet sich von den bisher vorgestellten Ionenquellentypen in erster Linie durch die Verwendung einer Glühkathode aus einem Material mit niedriger Austrittsarbeit anstelle eines Wolfram-Neutralisator drahtes. Die Kathode dient während des Betriebs als Neutralisator. Der Aufbau der Quelle ist in Abbildung 3.4 dargestellt: die PRIS 75eVP besitzt eine ringförmige Anode, die Kathodeneinheit ist seitlich an den Querkörper angebracht und ein axiales Magnetfeld wird durch einen Elektromagneten erzeugt. Das Plasma wird nach einem Heizzyklus der Kathode mit Hilfe einer Elektrode gezündet, die Steuerung der Entladung wird durch die rechnergestützte Regelung des Magnetfeldes realisiert. Als Arbeitsgase können Edelgase oder Reaktivgase wie Sauerstoff eingesetzt werden, bei letzterem wird die Glühkathode von einem Schutzgas (Argon) umspült.

Die Parameter für Betrieb mit den Edelgasen Argon und Xenon sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst. Andere Arbeitsgase sind für die ionengestützten Beschichtungen der Fluoride nicht verwendet worden. Auf den Einsatz von Fluor bzw. fluorhaltigen Gasen wurde aufgrund der extremen Reaktionsfreudigkeit dieses Elementes bewusst verzichtet, um mögliche Schädigungen von Anlagenkomponenten zu vermeiden.

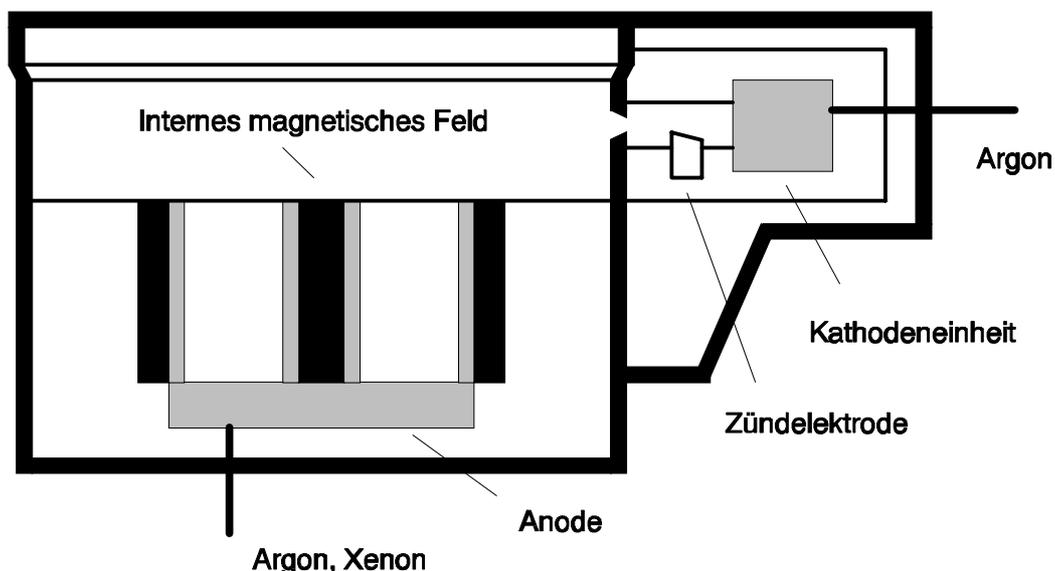


Abb.3.4: Prinzipskizze der Plasmaquelle PRIS 75eVP. Die Anode liegt auf positivem Potential, die Kathode dient als Elektronenemitter. Das Plasma brennt oberhalb der ringförmigen Anode.

Schutzgas:	Argon
Arbeitsgas:	Argon, Xenon
Arbeitsgasdruck:	Ar: $2-4 \cdot 10^{-2}$ pa
	Xe: $0.5-1 \cdot 10^{-2}$ pa
Anodenspannung:	40-300 V
Anodenstrom:	2.5-5 A
Abstand zur Kalotte:	65 cm
Ionenstromdichte an der Kalotte:	5-100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
Mittlere Ionenenergie an der Kalotte:	2-110 eV

Tab.3.3: Betriebsparameter der PRIS 75 eVP.

Die PRIS 75eVP ist analog zu den Dentonquellen mit Hilfe eines Faradaycups charakterisiert wurden, die Ergebnisse werden im Anhang A.1.2 vorgestellt.

Die wesentlichen Ergebnisse der im Anhang dargestellten Arbeiten zur Charakterisierung der betrachteten Ionenquellen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die hier untersuchten Ionenquellen* arbeiten in einem Energiefenster (typischerweise $E_{\text{mean}} < 100$ eV) in dem, gerade im Vergleich zu den weitverbreiteten Kaufmanquellen, Sputtereffekte von untergeordneter Bedeutung sind.
- Durch die Proportionalität der Ionenstromdichte zum Anodenstrom und der mittleren Ionenenergie zur Anodenspannung ist die einfache Skalierbarkeit der wichtigsten Quellenparameter gegeben.

* Eine Ausnahme bildet die CC 102R, die auch mit hohen Ionenenergien betrieben wird.

Da die Ionenstromdichte und die mittlere Ionenenergie bei den verwendeten Ionenquellen proportional zum Anodenstrom bzw. zur Anodenspannung sind, erhält man durch Multiplikation von Anodenstrom, -spannung und dem Kehrwert der Beschichtungsrate eine Größe, im folgenden EPM-Wert genannt (Energie pro Molekül), die proportional zum Energieeintrag pro kondensierenden Schichtteilchen ist. Diese Größe wurde als Parameter für die Skalierung der untersuchten Ionenprozesse eingesetzt. Das Produkt ist jeweils auf den standardmäßigen Abstand von Ionenquelle zu Substrat bezogen, bei einer Änderung dieses Abstands wurde der EPM-Wert entsprechend korrigiert. Die EPM-Werte sind im folgenden ohne Angabe einer Einheit [VAs/nm] als reine Skalierungsgröße angeführt.

3.3. Charakterisierungsmethoden

Wesentliche Voraussetzung für die Bewertung der hier vorgestellten ionengestützten Beschichtungen ist eine Schichtanalytik, die an den konkreten Themenkomplex angepasst ist. Die hierfür eingesetzten Charakterisierungsmethoden werden im folgenden kurz vorgestellt.

3.3.1. Spektralphotometrie (UV, VIS und FIR)

Messungen der Transmission und Reflexion optischer Komponenten im Wellenlängenbereich von 200 nm bis 25 μm wurden mit Spektralphotometern von Perkin Elmer durchgeführt. Im VUV/VIS-Bereich wurde ein Lambda 19 und im MIR/FIR ein FTIR 1600 eingesetzt. Durch Verwendung geeigneter Auswertungsverfahren können aus spektralphotometrischen Messungen die optischen Konstanten von Einzelschichten ermittelt werden (siehe Kap.3.3.2). Messungen im MIR bei 2.9 μm geben Auskunft über den Wassergehalt von Beschichtungen, in diesem Wellenlängenbereich liegt eine der OH-Absorptionsbanden. Degradationsmechanismen, die die Streuung einer optischen Komponente signifikant erhöhen, können ebenfalls mit Hilfe von Transmissionsmessungen quantifiziert werden.

3.3.2. Datenreduktionsverfahren zur Auswertung von spektralphotometrischen Messungen

Für die Bestimmung des Brechungsindex n , des Extinktionskoeffizienten k der Schichtdicke d und der Schichtinhomogenität α von Einzelschichten wurden zwei unterschiedliche Verfahren verwendet: Das sogenannte Einhüllendenverfahren nach Carniglia [Car86] und ein Least-Square-Fit-Verfahren mit der Schicht- und Designsoftware SPEKTRUM [Die97]. Grundlage beider Auswertungsverfahren ist das Formelwerk für die Ausbreitung von elektromagnetischen Wellen in isotropen, nichtleitenden Medien. Der Spezialfall der Lichtausbreitung in einer isotropen Einzelschicht auf einem homogenen Substrat wird beispielsweise in [Lid81] behandelt.

Mit dem Einhüllendenverfahren [Man76, Swa83, Car86] können im Fall schwacher Absorption ($k \ll n$) aus den Extremalwerten der Transmissions- und Reflexionskurven einer Einzelschicht die Größen $n(\lambda_{\text{extr}}^i)$, $k(\lambda_{\text{extr}}^i)$, $d(\lambda_{\text{extr}}^i)$ und $\alpha(\lambda_{\text{extr}}^i)$ für die Wellenlängen λ_{extr}^i berechnet werden. Die Schichtinhomogenität α ist durch $\alpha = (n_2/n_1)^{1/2}$ definiert. n_2 ist der Brechungsindex der Schicht an der Substrat-Schicht-Grenzfläche und n_1 an der Grenzfläche Luft-Schicht, der Verlauf des Brechungsindex zwischen n_2 und n_1 ist monoton. Die Wertesätze der optischen Konstanten wurden mit Hilfe eines Computerprogrammes [Jah97] direkt aus den gemessenen Spektralkurven ermittelt.

Beim zweiten Verfahren werden die gemessenen Spektralkurven mit Hilfe eines Least-Square-Algorithmus ausgewertet. Hierfür wurde das SPEKTRUM-Programm zur Schicht- und Designberechnung [Die97], um ein Reverse-Engineering-Modul erweitert. Das SPEKTRUM-Programm verwendet für die Berechnung der Lichtpropagation durch Schichtsysteme den Matrix-Formalismus [Lid81]. Dabei wird von folgenden Grundannahmen ausgegangen: es werden isotrope Medien betrachtet und die Substrat- bzw. Schichtdispersion kann mit einer einfachen Sellmeier-Gleichung [Ber93] beschrieben werden:

$$n^2-1 = b \cdot \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - c} \quad (3.1)$$

Für die Datenreduktion werden die vorhandenen Berechnungs-Module des Programmes genutzt, um die gemessenen Spektralkurven mittels eines Least-Square-Fits anzupassen. Die Dispersion des Substrates muß bekannt sein und es müssen sinnvolle Startwerte für den Fit vorgegeben werden. Zuerst wird eine hinreichende Zahl von Stützstellen (typischerweise 200) aus den gemessenen Transmissions- und Reflexionskurven ausgewählt. Für den Brechungsindex und die Schichtdicke werden Schätzwerte eingegeben, Startwerte für die Absorption A erhält man durch die Berechnung von $A = 1-R-T$ (Streuung wird vernachlässigt), die direkt in k -Werte umgerechnet werden. Mit diesen Vorgaben wird der Least-Square-Fit durchgeführt, berechnet wird eine Sellmeier-Gleichung zur Beschreibung der Dispersion, die Schichtdicke und eine Serie von k -Werten, letztere sind nicht an eine vorgegebene Funktion angepaßt. Für Bereiche starker Absorption kann dieser Ansatz nicht sinnvoll eingesetzt werden, da in diesem Fall die Dispersion nicht mit einer einfachen Sellmeier-Gleichung beschrieben werden kann.

Für die Auswertung optisch inhomogener Schichten wird das Fitverfahren folgendermaßen erweitert: Die Einzelschicht wird virtuell in eine vorgegebene Anzahl von Unterschichten aufgeteilt, die wahlweise identische oder variable Schichtdicken besitzen. Jeder Subschicht wird eine eigene Sellmeier-Gleichung zugeordnet:

$$n_i^2-1 = b_i \cdot \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - c} \quad i \in [1, \dots, m] \quad (3.2)$$

Der c -Koeffizient bleibt für alle Subschichten gleich, bedingt durch diese Vorgabe verlaufen die einzelnen Dispersionskurven parallel zueinander. Um die Zahl der freien Parameter sinnvoll einzuschränken, wurden vereinfachend für alle Subschichten gleiche Extinktionswerte angenommen. Weiterhin können verschiedene Inhomogenitätsverläufe vorgegeben werden: optisch negativ ($n_1 < n_2 < \dots$) oder optisch positiv ($n_1 > n_2 > \dots$) bzw. keine Einschränkungen. Um unrealistisch große Sprünge zwischen zwei Subschichten zu unterdrücken, kann eine maximale Differenz $n_i - n_{i-1}$ vor-

gewählt werden. Während der Least-Square-Fit-Prozedur werden jeweils die Parameter einer zufällig ausgewählten Subschicht variiert und überprüft, ob durch diese Änderung die Fehlerquadratsumme abnimmt.

Als Maß für die Inhomogenität einer Einzelschicht wurde bei diesem Verfahren der Mittelwert der Brechungsindexe der Subschichten berechnet und die Standardabweichung angegeben.

Die vorgestellten Verfahren lieferten in der Regel vergleichbare Ergebnisse, wobei das Least-Square-Fit-Verfahren aufgrund der großen Anzahl von Stützstellen einerseits und der flexiblen Berücksichtigung von Schichtinhomogenitäten andererseits auswertungstechnische Vorteile bietet. Eine detaillierte Diskussion anhand der vorgestellten Ergebnisse wird in Kapitel 4 durchgeführt. Der Fehler für die berechneten n - und k -Werte ist in erster Linie durch die Meßgenauigkeit der Transmissions- ($\approx 0,1\%$) und Reflexionsmessungen (max. 2%) bestimmt, der maximale Fehler bei den Reflexionsmessungen gilt für $\lambda < 300$ nm. Eine konservative Abschätzung für den Brechungsindex ergibt einen Fehler von maximal 3%, in der Praxis liegt er jedoch deutlich unter diesem Wert ($< 1\%$). Die Extinktionswerte besitzen eine hohe Fehlerunsicherheit: für $k < 10^{-3}$ ungefähr $5 \cdot 10^{-4}$, sonst ca. $3 \cdot 10^{-4}$.

3.3.3. Streulichtmessungen

Beschichtungen für den sichtbaren Wellenlängenbereich wurden hinsichtlich ihrer Streulichtverluste untersucht. Zur Messung der in den gesamten Raumwinkel gestreuten Strahlung wurde ein Total Scattering (TS)-Meßstand, der für die Wellenlänge 632 nm eingerichtet ist, eingesetzt. Der Versuchsaufbau ist in [Mey91, Kad95] beschrieben. Mit der Hilfe von TS-Messungen können Informationen über die Schichtstruktur und die Oberflächenrauigkeit von Beschichtungen gewonnen werden [Ben89].

In Verbindung mit Sandrieseltests wurde die Erhöhung des Streulichtes gemessen, um die mechanische Belastbarkeit von Beschichtungen zu untersuchen.

3.3.4. Laserkalorimetrische Absorptionsmessungen

Aufgrund von Meßfehlern ist die spektralphotometrische Bestimmung von kleinen Absorptionswerten nicht oder nur bedingt möglich. Um diesen Verlustmechanismus absolut zu messen, sind laserkalorimetrische Absorptionsmessungen hervorragend geeignet [Wil93, Wil98]. Insbesondere für die Charakterisierung von optischen Komponenten für Hochleistungslaser sind Absorptionsmessungen von wesentlicher Bedeutung. Daher wurde dieses Analyseverfahren als eines der Hauptuntersuchungsmethoden der IAD-Beschichtungen für CO_2 -Laser eingesetzt. Der Absorptionsmeß-

stand für 10.6 µm ist in [Rah94] beschrieben worden. Die experimentellen Parameter nach ISO 11551 sind in der Tabelle 3.4 aufgeführt.

Lasersystem	Melles Griot (cw)
Wellenlänge	10.6 µm
Leistung	20 W
Polarisation	linear
Transversale Moden	TEM ₀₀
Strahldurchmesser (1/e ²)	2.4 mm
Bestrahlungszeit	90 s
Auswertung	Steigungsverfahren, Pulsverfahren, Exponentialverfahren
Präparation	Abblasen mit N ₂
Nachweisgrenze	10 ppm

Tab.3.4: Kenndaten des Absorptionsmeßstandes für 10.6 µm.

Das Meßprinzip beruht auf der Auswertung eines Temperatursignals, das während bzw. nach der Beaufschlagung der Probe mit einem Laserstrahl aufgenommen wird. Für die Auswertung wurde ein Exponentialfit an die Abkühlkurve gelegt. Im Modell homogener Temperaturen gilt für die Temperaturdifferenz zur Umgebung [Wil93]:

$$\dot{T}(t) = A \frac{P}{mc_p} - \gamma T(t) \quad (3.3)$$

mit der Lösung:

$$T(t) = T(t_{end}) e^{-\gamma(t-t_{end})} \quad \text{für } t > t_{end} \quad (3.4)$$

Fitparameter sind der lineare Abkühlkoeffizient γ und das Verhältnis von absorbierter Leistung zur Gesamtleistung (P) des Lasers: A.

In geringerem Umfang wurden laserkalorimetrische Messungen der Absorption von oxidischen Schichtmaterialien mit einem für 532 nm eingerichteten Meßstand [Gro95] durchgeführt.

3.3.5. Messungen der laserinduzierten Zerstörschwelle (LIDT)

Im Rahmen der Arbeiten zur ionengestützten Beschichtung von Laseroptiken für das FIR wurde mit Hilfe eines TEA CO₂-Lasers Untersuchungen zur Leistungsfestigkeit der Komponenten durchgeführt. Die Einrichtung zur Messung der laserinduzierten Zerstörschwelle für 10.6µm und der eingesetzte TEA-Laser der Firma Urenco werden in [Rah94] beschrieben. Die verwendeten experimentellen Parameter (gemäß

ISO DIS 11254-1.2) sind in Tabelle 3.5 aufgeführt. Für die hier vorgestellten Auswertungen wurden aus meßtechnischen Gründen die 50 %-Definition zur Bestimmung der LIDT-Werte herangezogen [Rah94] und entsprechen daher nicht dem ISO-Normentwurf. Zur Bestimmung des Strahlprofils wurde der $1/e^2$ -Durchmesser verwendet, die ermittelten LIDT-Werte müssen daher für eine normgerechte Darstellung mit einem Faktor 2 korrigiert werden.

Wellenlänge	10.6 μm
Einfallswinkel	3°
Polarisation	random
Repetitionenfrequenz	max. 20 Hz
Strahlprofil am Probenort	TEM ₀₀
Effektiver Strahldurchmesser	550 μm
Pulsdauer	100 ns Spike, 4.5 μs Tail
Effektive Pulsdauer	470 ns

Tab.3.5: Parameter des Kurzpuls-Zerstörstellenmeßstand für 10.6 μm .

3.3.6. Untersuchungsmethoden für mechanische Schichteigenschaften

Zur Charakterisierung von mechanischen Schichteigenschaften bzw. der Adhäsion wurden der jeweiligen Aufgabenstellung angepaßte Analysemethoden eingesetzt.

Die Verschleißfestigkeit wurde mit Hilfe eines Sandrieseltests geprüft. Aus einer Höhe von 55 cm fällt Quarzsand (100 ml) auf die rotierende Probe. Die durch den Test bewirkte Schädigung der Schicht resultiert in einer Erhöhung der Lichtstreuung der beaufschlagten Komponente. Je nach Ausmaß der Schädigung sind Streulicht- bzw. Transmissionsmessungen für eine quantitative Bewertung derselben geeignet. Ergänzend zu den Sandrieseltests wurde die Verschleißfestigkeit auch mit einem Radiergummitest untersucht. Ein Radiergummi radiert 25-mal mit einer definierten Auflagekraft von 10 N über die Probe, nachfolgend wird ebenfalls das Streulicht gemessen. Mit Hilfe dieser einfachen Verschleißtests können durch vergleichende Untersuchungen Aussagen über die Mikrostruktur von Schichtmaterialien getroffen werden.

Die Adhäsion von Beschichtungen auf verschiedenen Substratmaterialien wurde mit einem normierten Tape-Test gemäß DIN 58 196 untersucht. Dieser Test wurde bei Schicht-Substrat-Kombinationen mit geringerer Schichthaftung zur Optimierung der Adhäsion verwendet, insbesondere ist hier die Beschichtung von Kunststoffmaterialien mit anorganischen Materialien zu nennen.

Die Untersuchung von Schichtspannungen wurde am Fraunhoferinstitut IOF in Jena mit einem Gerät der Firma Tencor durchgeführt.

3.3.7. Degradationsuntersuchungen

Für die quantitative Erfassung der Degradation von Salzoptiken durch die kontrollierte Exposition gegenüber Luftfeuchtigkeit in einem Klimaschrank (Tritec 6395) wurde ein optisches Inspektionssystem zur Defekterkennung eingesetzt. Das Meßsystem und die Auswertalgorithmen sind in [Oer94] beschrieben. Mit Hilfe einer CCD-Kamera werden Bilder eines Dunkelfeldmikroskops digitalisiert und rechnergestützt weiterverarbeitet. Die Defekterkennung wird durch eine Analyse der Intensität des aufgenommenen Streulichts realisiert.

3.3.8. Ergänzende Untersuchungsmethoden

Im Rahmen der hier vorgestellten Arbeiten sind spezielle Fragestellungen mit verschiedenen Charakterisierungsmethoden untersucht worden:

Für die elementspezifische Analyse von Beschichtungen wurde die energiedisper-sive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX) und das Rutherford Backscattering (RBS) eingesetzt. Die Messungen ermöglichen Aussagen über die Schichtstöchiometrie und eventuelle prozeßbedingte Kontaminationen.

Die Schichtdicke, Dichte und Oberflächenrauigkeit sind mit der Grazing Incidence X-ray Reflectometry (GIXR) zu Vergleichszwecken gemessen worden.

Der Einfluß des Beschichtungsprozesses auf die Oberflächentopographie ist mit Atomic Force Microscopy (AFM) untersucht worden, diese Messungen wurden am IFSW in Stuttgart mit einem Nanoscope III von Digital durchgeführt.

Die RBS, GIXR und ein Teil der AFM-Messungen sind bei der Firma Carl Zeiss bzw. bei der Firma Schott durchgeführt worden.

4. Herstellung und Untersuchung von Einzelschichten

Den Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit zur ionengestützten Beschichtung bilden grundlegende Untersuchungen von fluoridischen und oxidischen Schichtmaterialien bei niedrigen Depositions-Temperaturen. Eine der Hauptfragestellungen ist dabei die Analyse der Wirkungszusammenhänge zwischen Ionenstützung und Schichtkondensation und den daraus resultierenden Schichteigenschaften.

Während bei konventionellen Verdampfungsprozessen (siehe Kapitel 2.1) die Schichteigenschaften im wesentlichen durch die Substrattemperatur bestimmt werden, sind für IAD-Prozesse die Ionenstromdichte und die Ionenenergie weitere wichtige Einflußgrößen. Im Kollisions-Kaskaden-Modell hängt der durch den Teilchenbeschuß induzierte Verdichtungsprozeß von diesen Größen ab. Der für die Verdichtung verantwortliche Materialtransport durch Vorwärtssputtern ist im Bereich niedriger Ionenenergien näherungsweise proportional zum Produkt aus Ionenstromdichte und Ionenenergie [Cuo89b, Fre95, Hag95].

Die Verdichtung der Schicht ist gleichzusetzen mit einer Erhöhung der Packungsdichte p , die wie folgt definiert ist:

$$p = \frac{\text{Volumen der festen Anteile der Schicht}}{\text{Gesamtvolumen der Schicht}} \quad (4.1)$$

Von verschiedenen Autoren sind Modelle für die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Packungsdichte aufgestellt worden [Cuo89c], in vielen Fällen liefert ein einfacher linearer Zusammenhang brauchbare Ergebnisse:

$$n_{\text{film}} = (1-p) n_{\text{voids}} + p n_{\text{bulk}} \quad (4.2)$$

An Luft füllen sich die Hohlräume der Schicht zum großen Teil mit Wasser, so daß näherungsweise für n_{voids} der Brechungsindex von Wasser (≈ 1.33) eingesetzt werden kann.

4.1. Ionengestützte Kaltbeschichtungen

Anwendungen der modernen Optik stellen heutzutage neue Anforderungen an die optische Dünnschichttechnik. Insbesondere ist hier die Beschichtung von temperatursensitiven Spezialoptiken zu nennen. Diese können nicht bei den für konventionelle Prozesse üblichen hohen Temperaturen ($T \leq 250^\circ\text{C}$) beschichtet werden. Die Temperaturproblematik kann durch den Einsatz von ionengestützten Kaltbeschichtungsprozessen umgangen werden.

Im folgenden werden zunächst grundlegende Arbeiten zu kalt (d.h. ohne Substrat-
heizung) aufgedampften Einzelschichten vorgestellt. Die Wirkungszusammenhänge
zwischen den IAD-Parametern und den Schichteigenschaften werden diskutiert. Die
Untersuchungen konzentrierten sich dabei in erster Linie auf den sichtbaren Wellen-
längenbereich.

4.2. Fluoride

Fluoride sind aufgrund ihres großen Transmissionsbereiches, der bei den meisten
Materialien vom UV bis ins FIR reicht [Pul84], wichtige Schichtmaterialien für die
optische Dünnschichttechnik. Bei Fluoriden handelt es sich im allgemeinen um
Zone II-Materialien, die optimal bei hohen Temperaturen (typ. 300°C) aufgebracht
werden [Pul84, Kol91, Flo95].

Die ionengestützte Beschichtung von Fluoriden ist in der Regel mit einer Erhöhung
der Absorption im UV und z.T. im VIS verbunden, die auf Fehlstöchiometrien durch
vorzugweises Abstäuben (Preferential Sputtering) von Fluor zurückzuführen ist. Die
Ausbildung des Fluordefizites kann mit Hilfe von RBS-Messungen [Tar87] oder XPS-
Messungen [Sch94] nachgewiesen werden. Die Erhöhung der Absorption für kleine
Wellenlängen kann verschiedene Ursachen haben: Durch den Ionenbeschuß wer-
den Defekte wie z.B. Farbzentren mit in die Schicht eingebaut, die zur Ausbildung
von Absorptionsbanden führen. Bei einem starken Fluordefizit können kleine metal-
lische Cluster entstehen, die in die dielektrische Schichtmatrix eingebettet sind. Be-
rechnungen zeigen, daß die Absorption von solchen Clustern mit kleineren Wellen-
längen zunimmt [Kre85].

Die hier vorgestellten Untersuchungen beschränkten sich auf eine Auswahl von Fluo-
riden, die ein hohes Potential für die ionengestützte Kaltbeschichtung aufweisen
[Hag95, Bal97].

Die Anlagenkonfigurationen I und III (s. Tab.3.1) wurden für die Arbeiten zu den
Fluoridschichten verwendet. Die Materialien wurden jeweils aus Molybdän-Schiff-
chen verdampft.

4.2.1. Magnesiumfluorid

Bei Raumtemperatur konventionell aufgedampfte MgF_2 -Schichten wachsen mit einer
niedrigen Packungsdichte p von ≈ 0.72 und einem Brechungsindex n von ≈ 1.32 auf
[Pul84], um Schichten mit einer Packungsdichte nahe Eins zu erhalten, sind Tempe-
raturen im Bereich von 300°C [Pul82] bis 450°C [Eva96] notwendig ($n \approx 1.39$). Diese
Schichten weisen jedoch einen hohen tensilen Streiß (typ. 700 MPa) [Pul84] auf, der
bei dickeren Schichten zur Rißbildung führt. MgF_2 -Schichten sind mikrokristallin, die
Kristallitgröße nimmt mit zunehmender Substrattemperatur zu.

Untersuchungen zur ionengestützten Deposition von MgF_2 mit Edelgasen hoher Energie (300 eV) zeigten eine Erhöhung der Absorption im UV/VUV, die sich z.T. bis ins VIS erstreckte [Tar87, Kol91]. Targove konnte mit Hilfe von RBS-Messungen zeigen, dass die Absorption durch ein Defizit an Fluor in der Schicht verursacht wird. Mit steigender Ionenstromdichte kommt es zu einem verstärkten Preferential Sputtering des Fluors. Um ein Maß für das Preferential Sputtering bei einer binären Verbindung zu erhalten, kann ein Verhältnis-Faktor f_{ab} definiert werden:

$$f_{ab} = \frac{Y_a C_b}{Y_b C_a} \quad (4.3)$$

mit den Sputterraten der Komponenten a und b: Y_a und Y_b und den Oberflächenkonzentrationen C_a und C_b [Smi90]. Dabei ist die Sputterrate eine Funktion der Ionenenergie E_{ion} , der reduzierten Masse γ und der Bindungsenergie U_s :

$$Y = f(\gamma, E_{\text{ion}}, U_s) \quad \text{mit} \quad \gamma = \frac{4m_1m_2}{(m_1 + m_2)^2} \quad (4.4-5)$$

Eine vollständige, analytische Theorie zur Beschreibung des Preferential Sputtering ist derzeit noch nicht ausgearbeitet.

Ein Ansatz um die Fehlstöchiometrien zu minimieren, wäre der Einlaß von Fluor als Reaktivgas während der Beschichtung, dies verbietet jedoch die hohe Reaktivität dieses Elementes, die zur Korrosion bestimmter Anlagenkomponenten führen würde. Der hier verfolgte Ansatz ist die IAD-Beschichtung mit niedrigsten Ionenenergien ($E_{\text{mean}} < 60$ eV), die Arbeiten zu MgF_2 sind mit der CC 104 und der Mark II mit verschiedenen Arbeitsgasen durchgeführt worden.

CC104: Die Ergebnisse der ersten IAD- MgF_2 -Schichten (Dicke: 250 nm), die mit den Arbeitsgasen Argon, Xenon bzw. einer Xenon-Sauerstoff-Mischung auf Saphir-Substrate aufgedampft wurden, sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt.

Eine bei 350°C konventionell aufgedampfte Referenzschicht hat einen Brechungsindex von 1.39 @ 500 nm und im UV/VUV/VIS keine signifikante Absorption ($k < 10^{-4}$), der große intrinsische tensile Streß aufgrund der hohen Substrattemperaturen führte jedoch zur Bildung von Rissen. Die kalt aufgebrachten IAD-Schichten wiesen keine Rißstrukturen auf, die Temperaturerhöhung durch den IAD-Prozeß war hier vernachlässigbar ($\Delta T < 10^\circ\text{C}$).

Die MgF_2 -Schichten mit niedrigen EPM-Werten von ca. 50-150 (Definition siehe Kap. 3.2.2) zeigten im Vergleich zu kalten konventionellen Schichten [Pul84] keine bzw. eine minimale Erhöhung des Brechungsindex und damit der Packungsdichte.

	Argon	Xenon	Xe-O ₂
Anodenspannung U _a [V]	97-190	70-125	85-110
Anodenstrom I _a [A]	0.5-1.6	1-1.5	1-1.2
Rate [nm/s]	1-1.5	1-1.2	1.2
EPM	50-200	70-200	80-130
n @ 500nm	1.32-1.37	1.36-1.37	1.35-1.37
k @ 300nm	8·10 ⁻⁴ - 0.018	5·10 ⁻⁴ - 0.003	0.003-0.004
Bemerkungen	starke Absorption*	min. Absorption	positiv inhomogen
TS [ppm] auf Sup3	65-150*	ca. 60	ca. 50

Tab.4.1: IAD-Parameter und Ergebnisse der ersten MgF₂-Einzelschichtserie.

* bei hohen Ionenenergien

Mit Hilfe der Daten aus dem Anhang A.1.1 ergibt sich hier für das Verhältnis von Ionenstromdichte zur Dichte der kondensierenden Teilchen ein Wert $j_{\text{Ion}}/j_{\text{Mat}}$ von ca. 1:100, die mittlere Ionenenergie liegt im Bereich von 10-25 eV, daraus folgt ein mittlerer Energieeintrag von 100-250 meV pro Molekül. An dieser Stelle ist anzumerken, daß der Energieeintrag durch die Neutralteilchen, die infolge resonanten Ladungswechsels entstehen (siehe Gl. A.1.1), bei dieser Abschätzung nicht berücksichtigt wurde und der tatsächliche Wert für den mittleren Energieeintrag pro Molekül daher höher lag.

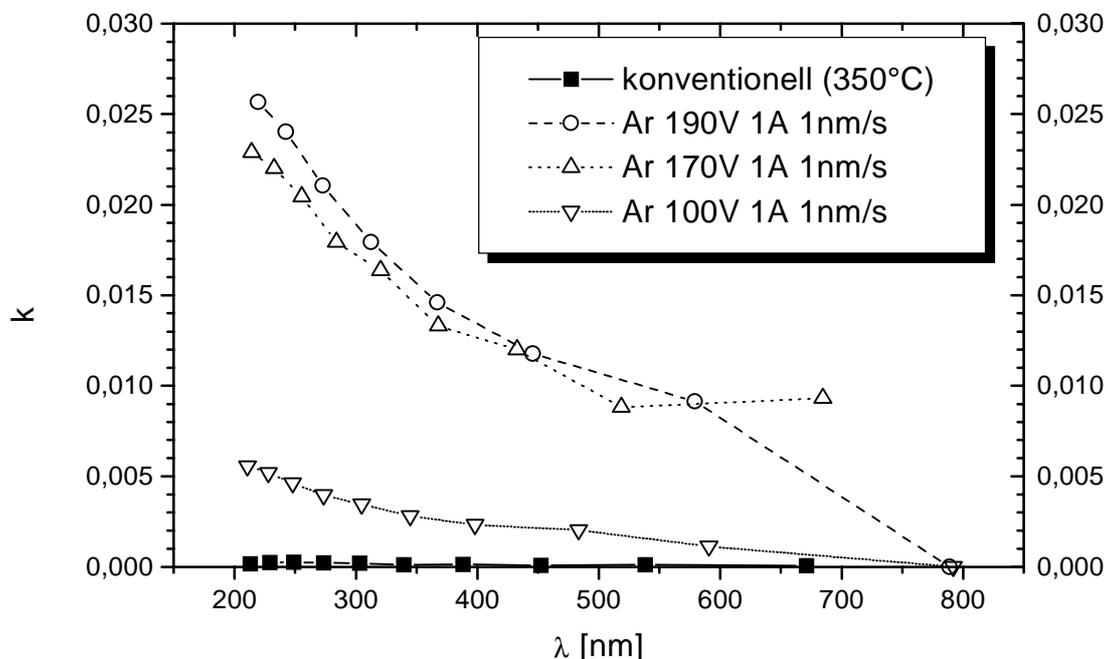


Abb.4.1: Extinktionskoeffizient k von Argon-IAD-Schichten, angegeben ist die Anodenspannung, der Anodenstrom und die Aufdampftrate.

Mit höheren EPM-Werten von ca. 170-200 (Anodenspannungen bis 190 V) konnte der Brechungsindex, ohne jedoch den Bulk-Wert zu erreichen, erhöht werden, dies war gleichzeitig mit einem drastischen Anstieg der Absorption verbunden, siehe Abb.4.1 (Extinktion und Absorption werden im folgenden als synonyme Begriffe verwendet, da die Streuung hier nur einen vernachlässigbaren Anteil zur Extinktion beiträgt).

Die größeren Anodenspannungen, d.h. die höheren Ionenenergien, führten zu einem deutlichen Preferential Sputtering des Fluors. Bei Schichten mit vergleichbaren EPM-Werten zeigen diejenigen die höhere Absorption, die mit höheren Ionenenergien aufgebracht wurden.

Parallel wurde die Ionen-Stützung mit Xenon bei vergleichbaren EPM-Werten untersucht. Die reduzierte Masse γ (Gl.4.5) (bezogen auf die Schichtbestandteile) ist bei den schweren Xenon-Ionen (131.3 amu) im Vergleich zu Argon (40 amu) nahezu den Faktor 1/2 kleiner:

	m [amu]	γ_{Ar-x}	γ_{Xe-x}
F	19,0	0,873	0.442
Mg	24,3	0,938	0.523

Tab.4.2: Reduzierte Masse γ von Edelgasionen und einem Fluor- bzw. Magnesiumatom (Stoß zweier Massen).

Der maximale Impulstransfer p_{max} ist dennoch für Xenon-Ionen größer:

$p_{max}(Xe)/p_{max}(Ar) = 1.31$, mit

$$p_{max} = \sqrt{2 m_{ion} \gamma E_{ion}} \quad (4.6)$$

Ein Vergleich der reduzierten Massen γ_{x-y} ermöglicht eine einfache Abschätzung über den Einfluß des Arbeitsgases auf das Preferential Sputtering von Fluor. Die Sputterrate Y_{x-y} hat in einfachen Modellen folgende Abhängigkeit vom maximalen Energietransfer: $Y_{x-y} \propto \gamma_{x-y}^r$, mit $r = 1$ [Sig69], bzw. $r = 1.7$ [Bod80]. Bildet man nun für die betrachteten Gase das Verhältnis γ_F/γ_{Mg} , so ergibt sich für Argon: $\gamma_F/\gamma_{Mg} = 0.931$ und für Xenon: $\gamma_F/\gamma_{Mg} = 0.845$. Da die Oberflächenkonzentrationen (siehe Gl.4.3) von Mg und F in beiden Fällen gleich ist, sollte bei der Verwendung von Xenon vergleichsweise weniger Fluor abgesputtert werden.

Die Ergebnisse bestätigen diese Überlegungen, mit Xenon gestützte Schichten wiesen weniger Absorption auf (siehe Tab.4.1), der Brechungsindex lag jedoch noch unterhalb des Bulk-Wertes. In dieser Xenon-IAD-Serie wurde bei einigen Schichten Sauerstoff in das Arbeitsgas beigemischt. Der Sauerstoff sollte die freien Bindungen,

die in der Schicht durch Preferential Sputtering von Fluor entstehen, absättigen und so das Absorptionsverhalten dieser MgF_2 -Schichten verbessern. Diese Hypothese konnte nicht verifiziert werden, vielmehr war im UV-Bereich die Absorption geringfügig größer, was auf die Bildung von MgO in der Schicht hindeutet.

Messungen des Streulichtes (TS) dieser IAD-Schichten bei 632 nm zeigten vergleichbare Werte (Tab.4.1), nur bei der Stützung mit Argon-Ionen hoher Energie wurde ein deutlich höherer Streulichtanteil gemessen, der voraussichtlich auf eine Modifikation der Schichtstruktur zurückzuführen ist. Die Brechungsindizes vom Bulk-Material bzw. von der konventionellen Referenzschicht wurden nur näherungsweise mit höheren EPM-Werten erreicht, aufgrund der niedrigen Packungsdichte kam es zu einer Wasseraufnahme der Schichten; erkennbar an der Absorptionsbande bei $2.9 \mu\text{m}$ oder einer Shift (bzw. Stauchung) der Spektralkurven ins Langwellige.

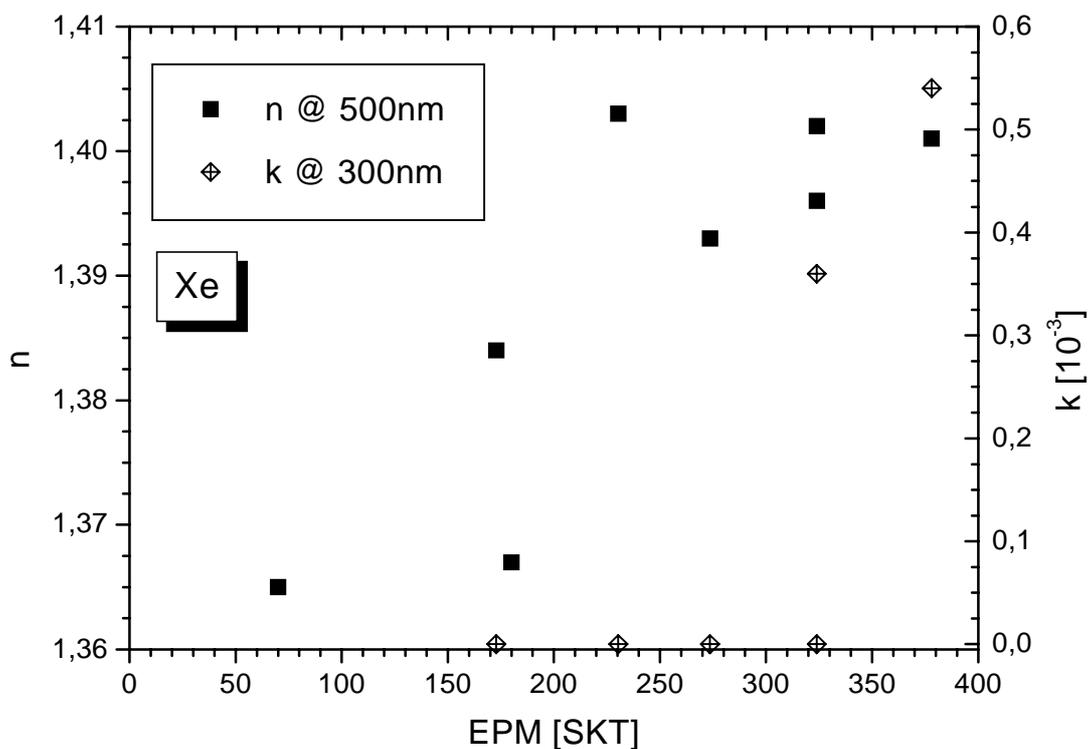


Abb.4.2: Brechungsindex und Extinktionskoeffizient von Xenon-IAD MgF_2 -Schichten in Abhängigkeit von der Stützung mit der CC 104. Angaben für k-Werte unterhalb von ca. $5 \cdot 10^{-4}$ sind aufgrund des Meßfehlers unsicher, die berechneten Ergebnisse sind entsprechend vorsichtig zu interpretieren.

Um die Packungsdichte der Schichten zu erhöhen, wurden Xe-IAD-Schichten mit höheren EPM-Werten aufgedampft, die maximale Anodenspannung betrug 100 V

zwecks Minimierung des Preferential Sputterings. Da bei gleichbleibender Anodenspannung der Anodenstrom nicht beliebig gesteigert werden und die Aufdampftrate aus praktischen Gründen nicht zu stark erniedrigt werden kann, wurde die Steigerung der EPM-Werte durch die Verringerung des Abstandes der Ionenquelle zu den Substraten realisiert, diese Maßnahme erhöhte effektiv die Ionenstromdichte. In Abbildung 4.2 sind der Brechungsindex n und der Extinktionskoeffizient k von Xenon-IAD-Schichten nach einer Neupositionierung der Ionenquelle dargestellt. Mit zunehmender Ionenstützung steigt der Brechungsindex und erreicht Werte, die geringfügig über den Bulk-Werten liegen. Die effektive Erhöhung der Ionenstromdichte führt also zu einer deutlichen Kompaktifizierung der Schicht. Im Rahmen der Meßgenauigkeit sind diese Schichten im VIS absorptionsfrei, die Schichten mit der größten Stützung zeigen eine leichte Absorption im UV. Wesentlich für die absorptionsarme IAD-Beschichtung von MgF_2 mit minimalem Preferential Sputtering sind folglich niedrige Ionenenergien.

Obwohl der Brechungsindex von MgF_2 -Schichten mit hohen EPM-Werten über dem Bulk-Wert liegt, kann dies nicht als eine Packungsdichte p (Gl. 4.2) mit $p \approx 1$ bzw. $p > 1$ (extreme Kompaktifizierung mit kompressiven intrinsischen Streß) gedeutet werden, da diese Schichten noch Wasser enthalten.

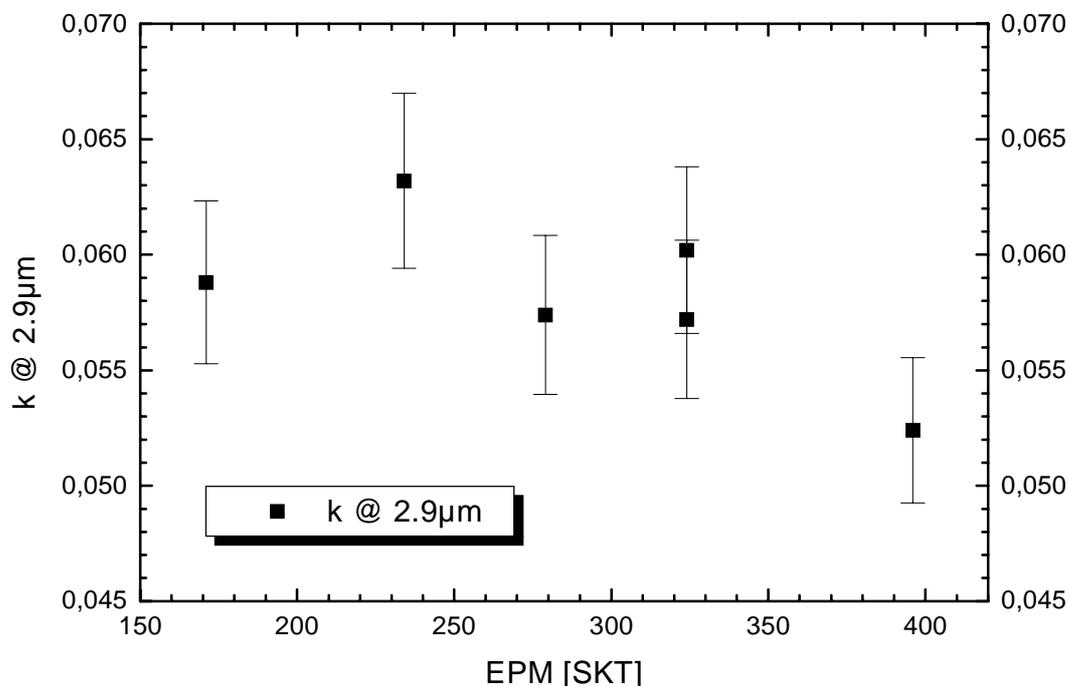


Abb.4.3: Extinktionskoeffizient k bei 2.9 μ m von Xe-IAD MgF_2 -Schichten in Abhängigkeit von der Ionenstützung.

Abbildung 4.3 zeigt die aus FTIR-Spektren im MIR bei 2.9 μm ermittelten Extinktionskoeffizienten dieser MgF_2 -Schichten. Bei dieser Wellenlänge liegt eine OH-Absorptionsbande. Tendenziell nimmt die Absorption mit zunehmender Stützung ab, sie ist jedoch bei allen Schichten so groß, das ein signifikanter Anteil der Schicht mit Wasser gefüllt sein muß, d.h. die Packungsdichte ist kleiner Eins. Eine Erklärung für die hohen Brechungsindizes kann der Einbau von kleinen Mengen Sauerstoff in die Schichtmatrix sein, der zur Bildung eines MgO -Anteils führt ($n_{\text{MgO}} \approx 1.76$), der wiederum den Brechungsindex effektiv erhöht. Diese Hypothese wird indirekt durch Temperversuche an Luft bei 270°C gestützt: nach dem Temperzyklus (10h) ist die Absorptionsbande bei 2.9 μm nahezu verschwunden, die Absorption im UV jedoch leicht erhöht, dies deutet darauf hin, daß Sauerstoff des in der Schicht vorhandenen Wassers mit in die Schichtmatrix in Form von MgO -Bindungen eingebaut wurde.

Mark II: Die mit dieser Ionenquelle erzielbaren Ionenstromdichten sind für analoge Betriebsparameter der CC 104 näherungsweise 50-fach höher, gleichzeitig sind die entsprechenden Anodenspannungen niedriger. Der von der Quelle generierte Anteil an Neutralteilchen durch resonanten Ladungswechsel (Gl.A.1.1) ist deutlich kleiner als bei der CC 104. Aufgrund des komplementären Arbeitsbereiches dieser Quelle wurden MgF_2 -Schichten mit unterschiedlichen Arbeitsgasen auf Herasil (Heraeus) und BK7 (Schott) Substrate aufgedampft. Der Temperaturanstieg während der Beschichtung ist bei der untersuchten Schichtdicke von ca. 250 nm vernachlässigbar. Eine konventionelle Referenzschicht wurde bei 270°C aufgedampft, bei höheren Substrat-Temperaturen ist der intrinsische Schichtstreß so hoch, daß es zur Bildung von Rissen in der Schicht kommen kann. Zur Skalierung der Ionenstützung wurde in analoger Weise ein EPM-Wert berechnet, die direkte Vergleichbarkeit mit den EPM-Werten der CC 104 ist aufgrund der o.g. Unterschiede nicht gegeben. Die untersuchten Prozeßparameter sind in Tabelle 4.3 zusammengestellt, ein Teil der Argon-IAD-Beschichtungen wurde mit und ohne Einlaß von Sauerstoff als Reaktivgas in die Anlage hergestellt.

	Ar	Ar-O ₂	Xe
Anodenspannung U_a [V]	60-80	70	40-70
Anodenstrom I_a [A]	2.75-5	3-5	2-3
Rate [nm/s]	0.8-1	0.8	1

Tab.4.3: Prozeßparameter der MgF_2 -Schichten, die mit der Mark II gestützt wurden.

Die entsprechenden Brechungsindizes und Extinktionskoeffizienten sind in den Abbildungen 4.4-5 in Abhängigkeit vom EPM-Wert dargestellt. Bei IAD mit Argon steigt der Brechungsindex mit dem EPM-Wert und liegt über dem konventionellen Referenzwert.

renzwert, eine Ausnahme bilden die Schichten, die mit 60 V Anodenspannung ($E_{\text{mean}} \approx 35 \text{ eV}$) gestützt wurden, bei dieser Energie ist der Brechungsindex signifikant niedriger. Wahrscheinlich existiert ein Schwellwert für die Energie, oberhalb derer das MgF_2 effektiv durch den Argonionenbeschuß verdichtet wird. Die typischen Energiewerte, die für ein Vorwärtssputtern entsprechend dem Kollisionkaskaden-Modell notwendig sind, liegen in dieser Größenordnung von 25-40 eV [Smi90]. Bei der Ionenstützung mit Xenon-Ionen konnten Brechungsindexe über 1.38 auch mit Energien von ca. 25 eV realisiert werden, die Ursache hierfür ist der im Vergleich zu Argon höhere Impulsübertrag durch den Ionenbeschuß.

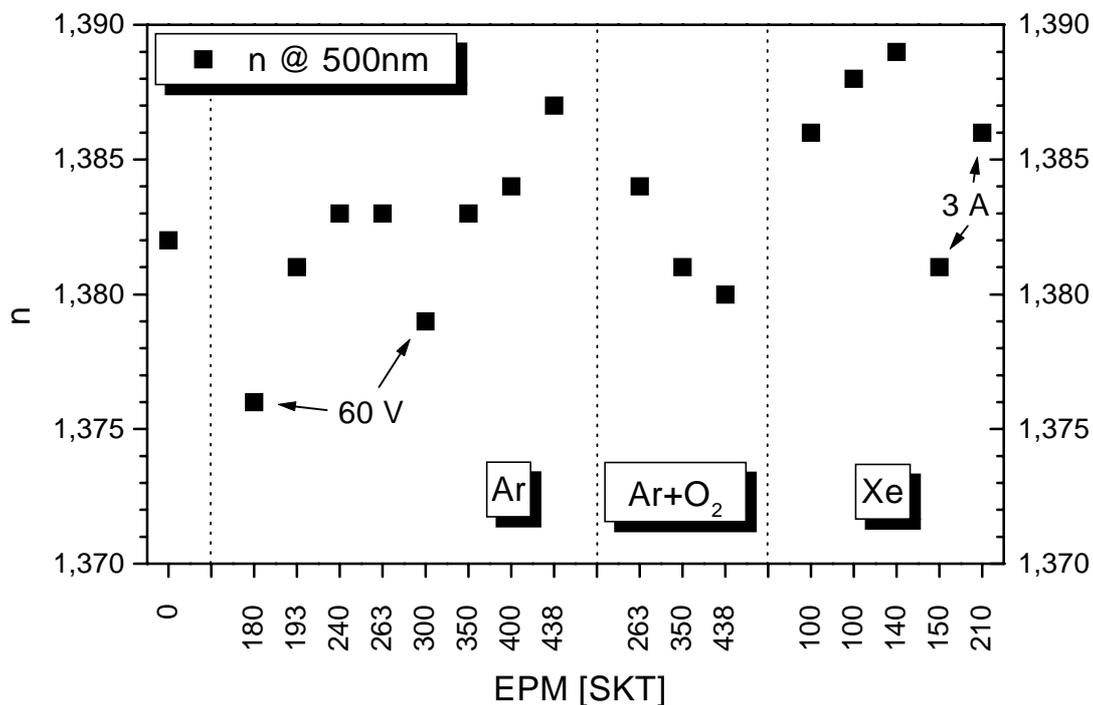


Abb.4.4: Brechungsindex von MgF_2 -Schichten, die mit der Mark II mit verschiedenen Arbeitsgasen und IAD-Parametern hergestellt wurden. Die konventionell bei 270°C aufgedampfte Schicht ist mit dem EPM-Wert Null eingetragen.

Bei den Schichten, die mit Argon plus Reaktivgas (O_2) bzw. mit Xenon gestützt wurden zeigt sich, daß eine stärkere Stützung nicht automatisch mit einer Zunahme des Brechungsindexes aufgrund einer Komprimierung des Schichtmaterials verbunden ist. Im Rahmen des Meß- und Auswertefehlers, der bei ungefähr 1 % liegt, können jedoch keine sicheren Aussagen über die beobachteten Tendenzen getroffen werden. Zu bemerken ist, daß bei den Ar/O_2 -Schichten mit einem Anodenstrom von 4-5 A und bei den Xe-Schichten mit 3 A der Partialdruck in der Anlage bis zu max. $5 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$ anstieg und hierdurch bedingt, ein verstärkter Einbau von Restgas in die

Schicht ermöglicht wird. RBS-Messungen (siehe Tab.4.4) bestätigen dies für den Einbau von Xenon bei den beiden untersuchten Xe-IAD-Proben, dabei ist die Menge inkorporierten Edelgases deutlich größer als für die niedrigen Ionenenergien erwartet wird [Smi90]. Die höchsten Brechungsindizes wurden mit Xenon-Stützung mit einem Anodenstrom von 2 A realisiert, sie liegen nahe am Bulk-Wert und über dem der konventionellen Referenzprobe. GIXR-Messungen zeigen jedoch, daß die Dichte der kalten IAD-Schichten deutlich kleiner als die der konventionellen Schicht ist, siehe Tab.4.4. Die hohen Brechungsindizes könnten durch einen Anteil von MgO in den Schichten erklärt werden. RBS-Messungen weisen einen typischen Sauerstoff-Anteil von 5-6 at% in der Schicht nach, geben jedoch keine Aussage über den Bindungszustand, so daß unklar ist, wie hoch der Anteil von MgO in der Schicht ist, da Sauerstoff auch in Form von H₂O bzw. OH⁻ in den Schichten vorliegt.

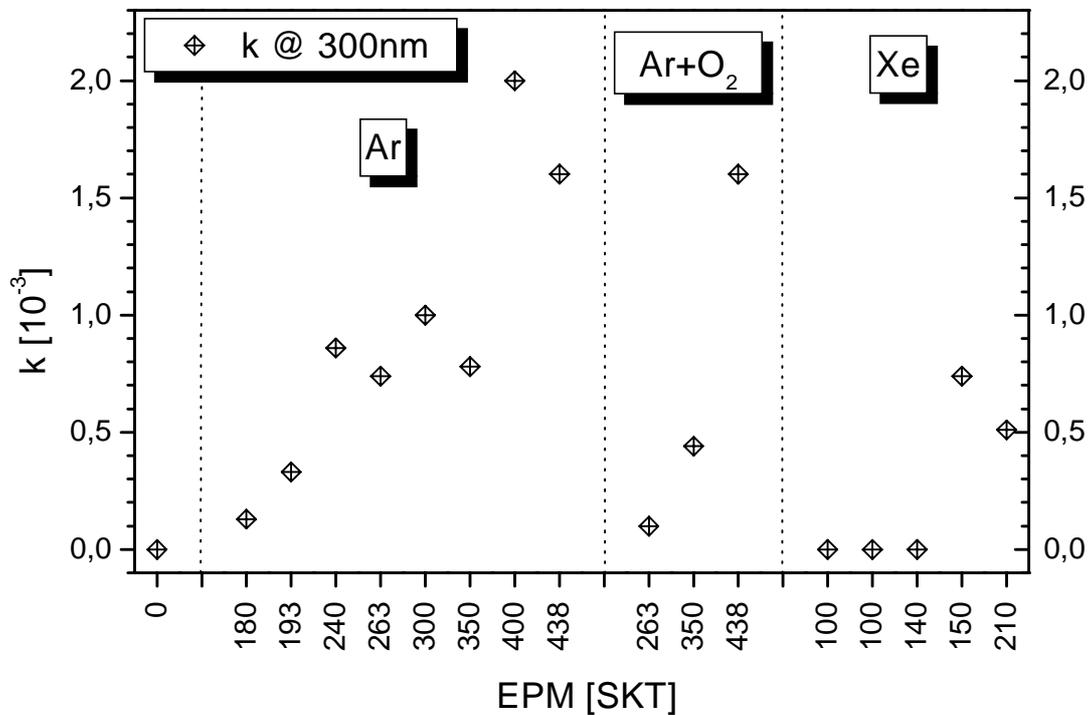


Abb.4.5: Extinktionskoeffizient von MgF₂-Schichten, die mit der Mark II mit verschiedenen Arbeitsgasen und IAD-Parametern hergestellt wurden.

Der EPM-Wert bestimmt, wie aus Abbildung 4.5 ersichtlich ist, in erster Linie das Absorptionsverhalten der MgF₂-Schichten, die Absorption nimmt mit steigender Ionenstützung zu. Bei den Ar-IAD-Schichten nahm für kleine Wellenlängen der Extinktionskoeffizient zu, für hohe EPM-Werte absorbieren die Schichten auch im VIS. Die Extinktionswerte (bei 300 nm) der Proben mit hohen Ionenenergien sind vergleichs-

weise leicht erhöht (Bsp. Ar-IAD mit $U_a = 80$ V: 240 und 400 EPM, siehe Abb.4.5). Für niedrige EPM-Werte wurde bei den Ar-IAD-Schichten durch den Einlaß von Sauerstoff während der Beschichtung die Extinktion reduziert. Die Xe-IAD-MgF₂-Schichten zeigten im untersuchten Wellenlängenbereich von 200-850 nm keine oder nur eine minimale Absorption im UV.

Als Ursache für die Absorptionserhöhung sind primär Preferential Sputtering und die damit verbundene Bildung von Schichtdefekten zu nennen, insbesondere überlagern sich im UV Absorptionsbanden verschiedener Farbzentren [Tar87]. Die durch den niederenergetischen Ionenbeschuß erzeugten Fehlstöchiometrien konnten nur indirekt durch die Messung der Absorption nachgewiesen werden, RBS-Messungen an den hier vorliegenden MgF₂-Schichten zeigten im Rahmen des Meßfehlers keine signifikanten Fehlstöchiometrien. Absorptionsarme MgF₂-Schichten mit einem bulkähnlichen Brechungsindex werden optimal mit Xenon bei mittleren EPM-Werten hergestellt, diese Schichten weisen gleichzeitig auch die besten mechanischen Eigenschaften auf. Ergänzend zur Charakterisierung hinsichtlich der optischen Eigenschaften wurde ein mechanischer Belastungstest mit Hilfe eines Radiergummis durchgeführt. Dieser Test, bei dem starke Scherkräfte auf die Beschichtung ausgeübt werden, ermöglicht vergleichende Aussagen über die Schichthaftung bzw. die Stabilität der Schichten. In Abbildung 4.6 ist der von 350-490 nm integrierte Transmissionsverlust der MgF₂-Schichten nach dem Test dargestellt. Die mikroskopische Inspektion der Oberfläche zeigt eine Schädigung der Schicht (Kratzer, Riefen) durch die mechanische Belastung. Diese Schichtdefekte sind mit einer Erhöhung des Streulichts verbunden, die durch Transmissionsmessungen nachgewiesen werden können.

Die konventionelle MgF₂-Schicht weist aufgrund ihrer hohen Packungsdichte nur eine minimale Schädigung auf. Für das Arbeitsgas Argon wurde eine unerwartete Abhängigkeit festgestellt, mit steigender Stützung wurde eine stärkere Schädigung beobachtet, obwohl die Dichte der Schicht zunimmt und hiermit verbunden, a priori eine höhere Stabilität angenommen wird. Durch den Einlaß von Sauerstoff während der Beschichtung kehrten sich die Verhältnisse um. Zur Klärung dieser Effekte müßten ergänzende Untersuchungen der Mikrostruktur und der Schichtzusammensetzung durchgeführt werden. Ein Erklärungsansatz für das Verhalten bei Argon-IAD könnte der mit steigenden EPM-Werten verstärkte Einbau von Argon in die Schichtmatrix sein, da bei hohen EPM-Werten der Argon-Partialdruck in der Anlage steigt. Dieser vermehrte Einbau von Argon reduziert die Stabilität der MgF₂-Schichten, analoge Beobachtungen wurden bei Metallen gemacht [Tho74]. Infolge des deutlich größeren Atomdurchmessers liegen bei der Verwendung von Xenon andere Verhält-

nisse vor, der Einbau dieser großen Atome scheint keine negativen Auswirkungen auf die Schichtstabilität zu haben.

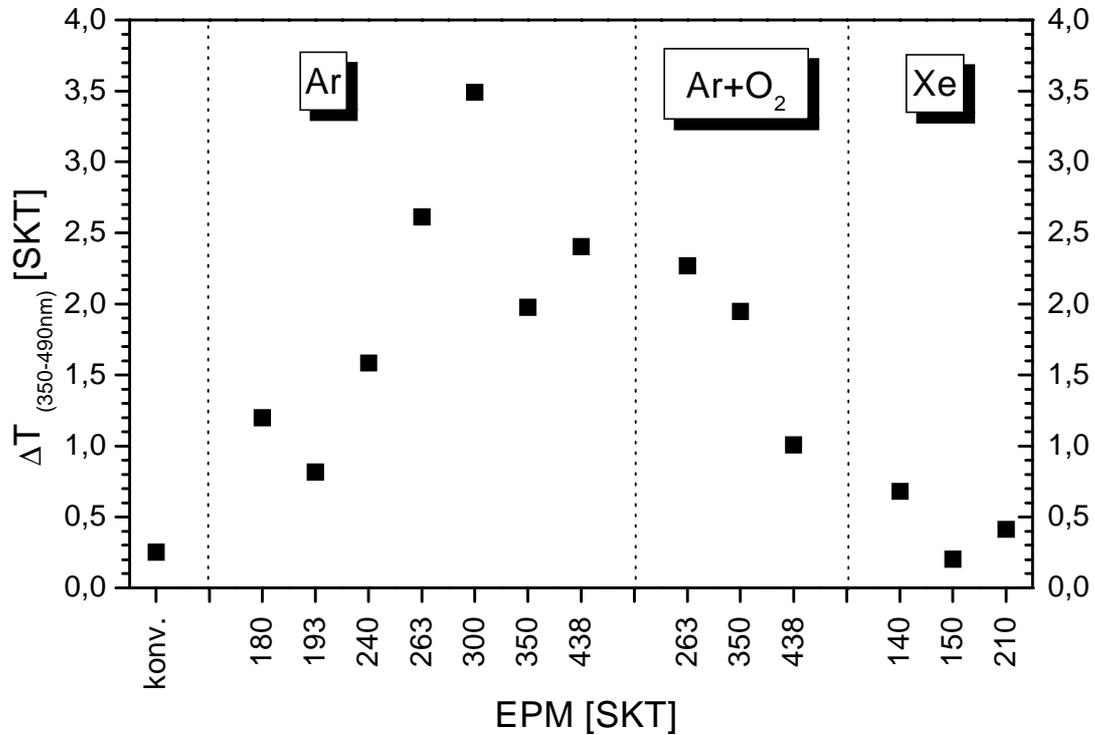


Abb.4.6: Integrale Transmissionsabnahme der MgF₂-Schichten nach einem Radiergummi-Test.

Die Werte der konventionellen Referenzschicht wurden praktisch nur von Xe-IAD-Schichten erreicht, die Ionenstützung ergab hier die effektivste Kompaktifizierung der Schichtstruktur. AFM-Bilder der MgF₂-Schichten zeigten hinsichtlich der Oberflächenmorphologie keine signifikanten Unterschiede zwischen der konventionellen und den IAD-Schichten, deutlich erkennbar sind die Kuppeln der Säulen (kolumnares Wachstum), die einen typischen Durchmesser von ca. 30-40 nm aufweisen. GIXR-Messungen der Oberflächenrauigkeit (Tab.4.4) erbrachten für die konventionelle Schicht vergleichsweise höhere rms-Werte, die Ionenstützung ist mit einer Glättung der Schichtoberfläche verbunden, qualitativ ist die Struktur jedoch vergleichbar.

Methode	GIXR	GIXR	RBS	RBS
Prozeß	ρ [g/cm ³]	rms [nm]	Ar [at%]	Xe [at%]
Ar 70V 5A 0.8nm/s	2,92	2,1	0,5	-
Ar 70V 2.75A 0.8nm/s	2,83	2,1	0,3	-
Xe 70V 3A 1nm/s	2,89	2,2	-	0,9
Xe 70V 2A 1nm/s	2,85	2,3	-	0,5
konventionell	3,11	3,0	-	-

Tab.4.4: Ergebnisse von RBS und GIXR-Messungen an ausgewählten MgF₂-Proben: Dichte (typ. Fehler: 1%), rms-Werte und Elementeinbau in die Schicht. Die Summe aller metallischen Verunreinigungen ist kleiner 0.1 at%, der Anteil von Sauerstoff beträgt typ. 5.5 at%.

Die richtige Wahl der EPM-Werte bestimmt in erster Linie den optimalen, kalten IAD-Prozeß für MgF₂-Schichten: bei zu schwacher Stützung ist die Verdichtung der Schicht unzureichend, und die Schichten weisen eine inakzeptable Porösität auf, eine zu starke Stützung führt wiederum zu hohen Absorptionwerten aufgrund von Preferential Sputtering.

4.2.2. Ytterbiumfluorid (YbF₃)

Beschichtungen mit Ytterbiumfluorid wurden im FIR für den Einsatz bei CO₂-Lasern (10.6 μ m) untersucht [Rah94, Hag95]. YbF₃ kann als Alternative zum radioaktiven ThF₄ für Beschichtungen in diesem Wellenlängenbereich eingesetzt werden. Der Transmissionsbereich dieses Fluorids reicht jedoch bis ins UV/VIS, die optischen Eigenschaften hängen dabei stark von den Beschichtungsparametern ab. Konventionelle Schichten dürfen nicht bei zu hohen Temperaturen aufgebracht werden, da sonst die Extinktion stark ansteigt [Rah94]. Die hier vorgestellten Schichten wurden mit der Mark II gestützt, die entsprechenden IAD-Parameter sind in Tabelle 4.5 zusammengefaßt. Eine konventionelle Referenzschicht wurde bei 150°C aufgedampft, die Schichtdicke betrug in allen Fällen ca. 250 nm. Aufgrund der relativ niedrigen Substrattemperatur weisen die konventionellen Schichten eine geringe Packungsdichte auf ($\rho < 0.8$), mit der Porösität ist eine starke Wasseraufnahme verbunden. Weiterhin wachsen diese Schichten optisch negativ inhomogen auf, d.h. mit zunehmender Schichtdicke nehmen die Packungsdichte und der Brechungsindex ab.

	Ar	Xe
Anodenspannung U_a [V]	70-140	120-145
Anodenstrom I_a [A]	3-5	3-5
Rate [nm/s]	0.7-1	0.5-0.7

Tab.4.5: Prozeßparameter der YbF₃-Schichten, die mit der Mark II gestützt wurden.

Es wurden zwei Serien mit unterschiedlichen Argon- bzw. Xenon-Stützungen kalt aufgedampft, die Ergebnisse zur Charakterisierung der optischen Schichteigenschaften sind in den Abbildungen 4.7-9 dargestellt. Durch den Ionenbeschuss erhöht sich im UV die Absorption in Abhängigkeit von der Stützung (s. Abb.4.7); die konventionelle Referenzschicht zeigte im UV keine signifikante Absorption. Bei 320 nm bildet sich eine Absorptionsbande aus, die voraussichtlich auf F-Zentren zurückzuführen ist. Tempern bei 300°C (8h) der IAD-Schichten an Luft konnte diese Absorptionsbande durch Ausheilen reduzieren, jedoch führte die thermische Behandlung gleichzeitig zu einer Erhöhung der Extinktion im VIS, deren genaue Ursache mit den vorhandenen Charakterisierungsmethoden nicht geklärt werden konnte.

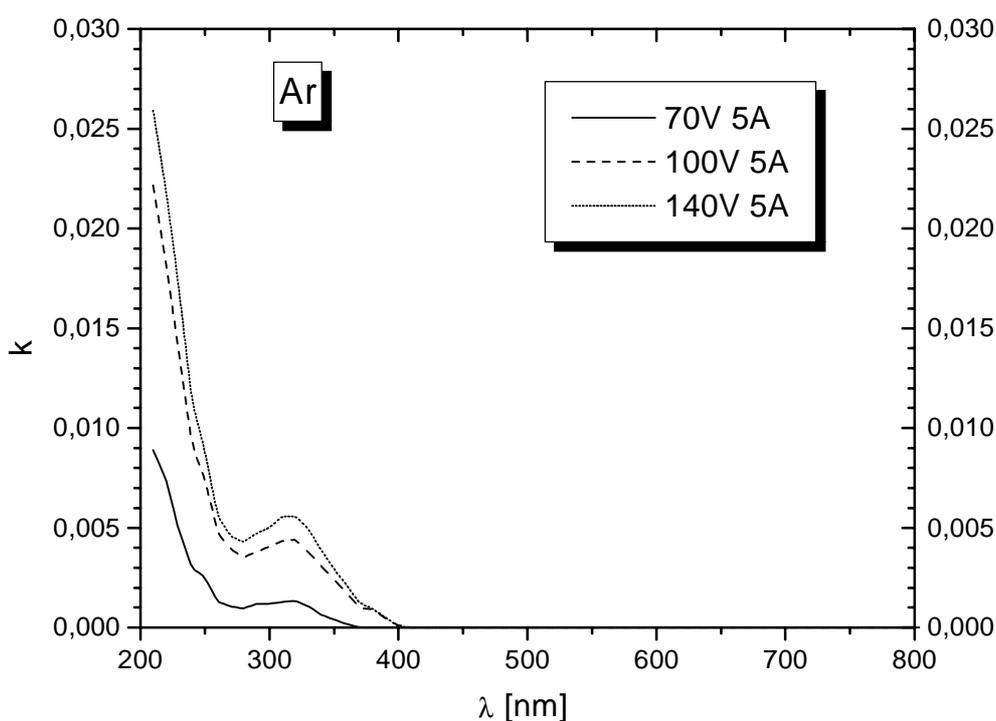


Abb.4.7: Wellenlängenabhängigkeit des Extinktionskoeffizienten von YbF_3 -Schichten, die mit Argonionen-Stützung hergestellt wurden. Die konventionelle Referenzschicht wies in diesem Wellenlängenbereich keine spektralphotometrisch nachweisbare Absorption auf.

Im Vergleich zu MgF_2 kann YbF_3 wesentlich stärker mit Ionen gestützt werden, ohne die Absorption im VIS zu erhöhen. Durch das Preferential Sputtering bildet sich in der Schicht neben dem dreiwertigen auch ein Anteil an zweiwertigem Ytterbium [Hag95], der zu einer Verschiebung der Absorptionskante zu größeren Wellenlängen führt. Die Absorptionskante ist für dünne Schichten üblicherweise durch einen k-Wert von ca. 0.01 definiert [Kol91]. Eine Erhöhung der Absorption im sichtbaren Spektralbereich wird bei höheren Ionenenergien (als den hier vorgestellten) beobachtet.

Die Wahl des Arbeitsgases hat keinen signifikanten Einfluß auf die durch den Ionenbeschuß induzierte Zunahme der Absorption, die Erhöhung des Brechungsindex, bzw. der Packungsdichte ist bei Xenon-Stützung höher, da der maximale Impulsübertrag nach Gleichung 4.6 größer ist ($p_{\max}(\text{Xe})/p_{\max}(\text{Ar}) = 2.35$). Aus Abb.4.8 geht hervor, daß eine effektive Kompaktifizierung der Schicht durch den Argonionenbeschuß erst ab EPM-Werten von ca. 350 beobachtet wird. Eine Abschätzung der durch den Ionenbeschuß pro kondensierendem Molekül deponierten Energie ergibt hierfür einen Wert von 300 eV, oberhalb dieses Schwellwertes wächst der Brechungsindex näherungsweise proportional zum EPM-Wert. Ein analoge Korrelation ergibt sich bei den Xenon-IAD-Schichten, siehe Abb.4.9.

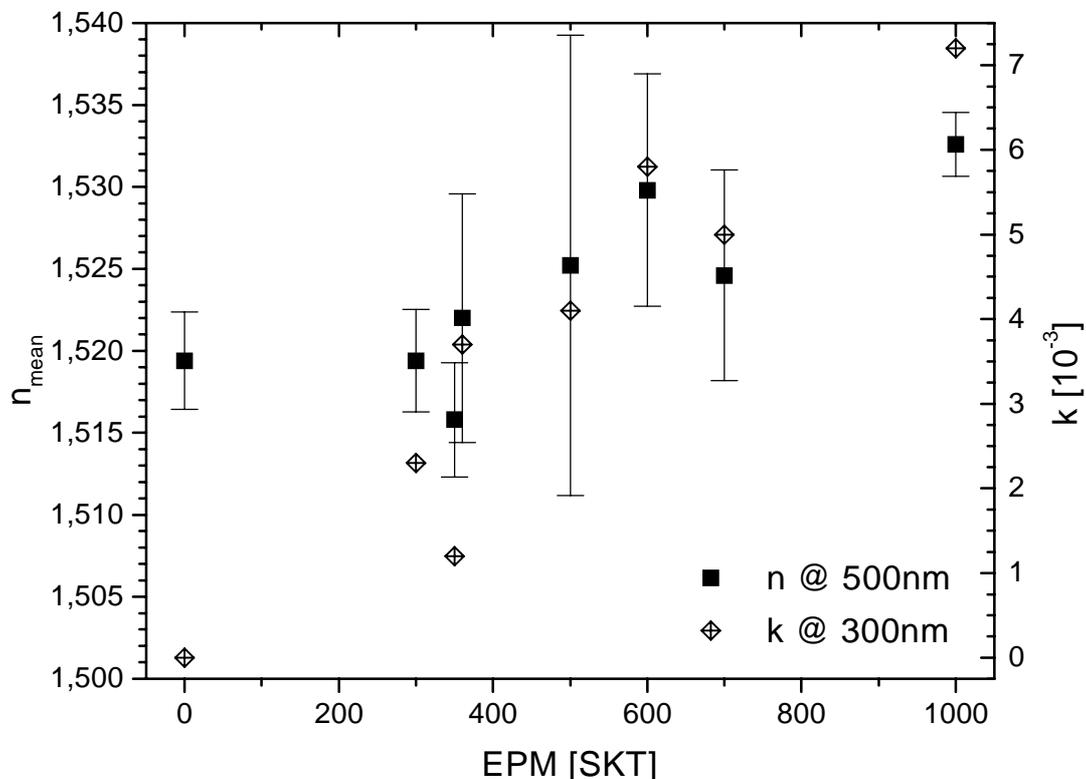


Abb.4.8: Brechungsindex (bei 500 nm) und Extinktionskoeffizient (bei 300 nm) von YbF_3 -Schichten, die mit Argonionen-Stützung hergestellt wurden. Die eingezeichneten Fehlerbalken sind ein Maß für die Inhomogenität der Schicht. Die Schicht mit dem Brechungsindex, der unter dem konventionellen Vergleichswert liegt, wurde mit der niedrigsten Ionenenergie ($U_a=70$ V) aufgebracht, zugleich ist auch die Absorption minimal (s.a. Abb.4.7).

Der Inhomogenitätsverlauf des Brechungsindex in Abhängigkeit von der Schichtdicke der YbF_3 -Schichten ist mit Hilfe eines angepaßten Fitverfahrens untersucht

worden. Die Schicht wurde gemäß der in Kapitel 3.3.2 beschriebenen Auswertetechnik virtuell in fünf gleichdicke Unterschichten aufgeteilt und ein Satz von Dispersionsdaten für diese Subschichten angefitet. Die in den Abb.4.8-9 eingezeichneten Fehlerbalken geben die Standardabweichung des Brechungsindex (bei 500 nm) der Subschichten als Maß für die Inhomogenität an. Mit niedrigen EPM-Werten gestützte Argon-IAD-Schichten weisen die gleiche Inhomogenität von typischerweise 0.5 % wie die konventionelle Referenzschicht auf, bei mittleren EPM-Werten steigt die Inhomogenität an, minimale Inhomogenitäten werden erst bei hohen EPM-Werten erreicht. Der kleinere Probenraum mit Xenon-IAD-Schichten zeigt analoge Tendenzen.

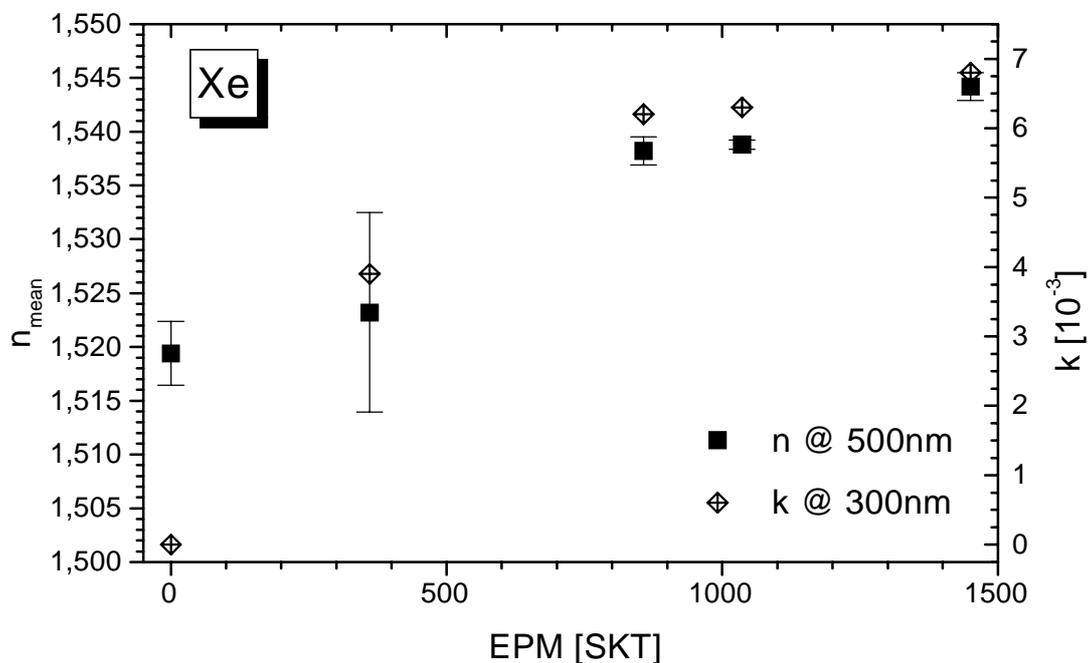


Abb.4.9: Brechungsindex (bei 500 nm) und Extinktionskoeffizient (bei 300 nm) von YbF_3 -Schichten, die mit Xenonionen-Stützung hergestellt wurden. Die eingezeichneten Fehlerbalken sind ein Maß für die Inhomogenität der Schicht.

Um den Inhomogenitätsverlauf darzustellen wurde in Abbildung 4.10 der Brechungsindex auf den Startwert am Interface Substrat/Schicht normiert. Zum Teil ist der normierte Brechungsindex über mehrere vergleichbare Schichten gemittelt worden. Die beobachteten Inhomogenitätsprofile können folgendermaßen gedeutet werden: bei der konventionellen und den Argon-IAD-Schichten wird eine Anwachsphase beobachtet, die einen erhöhten Brechungsindex bzw. eine größere Packungsdichte aufweist. Untersuchungen zur Mikrostruktur von Fluoridschichten können diese Deutung

stützen [Kai93]. Xenon-IAD mit höheren EPM-Werten ermöglicht eine nahezu homogene Schichtdeposition aufgrund einer stärkeren Kompaktifizierung, es wird keine Abnahme der Brechungsindex mit wachsender Schichtdicke festgestellt. Diese YbF_3 -Schichten weisen darüberhinaus auch keine Wasserbande bei $2.9 \mu\text{m}$ mehr auf. AFM-Aufnahmen ($50 \times 50 \mu\text{m}$ und $1 \times 1 \mu\text{m}$) einer Xenon-IAD-Schicht mit maximaler Stützung zeigen eine nahezu strukturlose Oberfläche mit einem RMS-Wert von 0.43 nm , die Kuppeln einer Säulenstruktur wie bei den MgF_2 -Schichten sind nur ansatzweise erkennbar (ohne Abb.). GIXR-Messungen ergaben einen RMS-Wert von 0.9 nm und eine Dichte von 7.1 g/cm^3 , dies entspricht einer Packungsdichte von 0.87 (bei einer Volumendichte von 8.19 g/cm^3), trotz dieser relativ niedrigen Packungsdichte muß die Schichtstruktur kompakt und geschlossen sein, da die Schicht kein Wasser aufnimmt. Weiterhin wird der Volumenbrechungsindex von 1.55 für YbF_3 im VIS von den Xenon-IAD-Schichten mit hohen EPM-Werten nahezu erreicht. Um die Ursache für die geringe gemessene Dichte der IAD-Schichten zu finden, sind ergänzende Untersuchungen zur Schichtstruktur und -zusammensetzung notwendig.

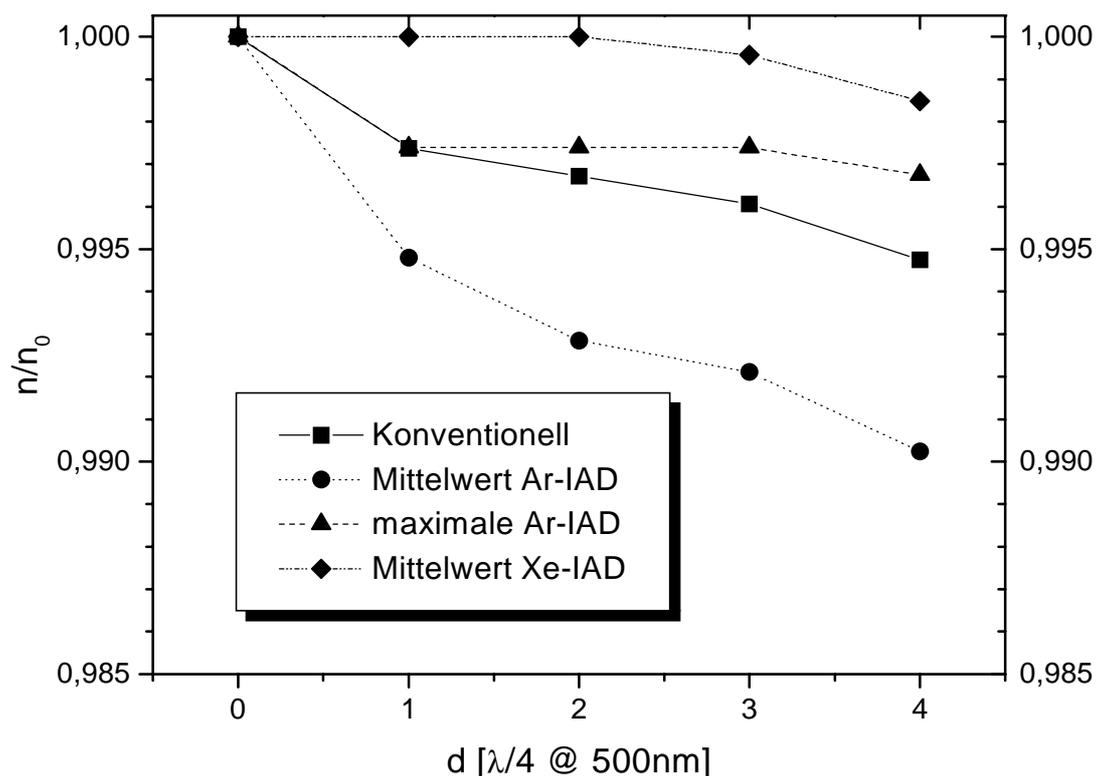


Abb.4.10: Normierte Brechungsindizes (500 nm) in Abhängigkeit von der Schichtdicke, z.T. sind Mittelwerte über mehrere Proben dargestellt. Bei der Mittelung der normierten Xenon-IAD-Kurven wurden nur die drei Schichten mit hohen EPM-Werten berücksichtigt.

Der Einfluß der Kompaktifizierung der Schichtmatrix auf die mechanischen Eigenschaften wurde analog zu den MgF_2 -Schichten mit Hilfe des Radiergummi-Testes und der Messung der Transmissionsabnahme untersucht. Abbildung 4.11 zeigt, daß mit steigenden EPM-Werten die mechanische Stabilität zunimmt. Bereits die Ionenstützung mit niedrigen EPM-Werten bringt im Vergleich zur konventionellen Schicht eine Verbesserung der Verschleißfestigkeit, optimale Ergebnisse werden mit hohen Packungsdichten durch maximale Xenon-Stützung erreicht.

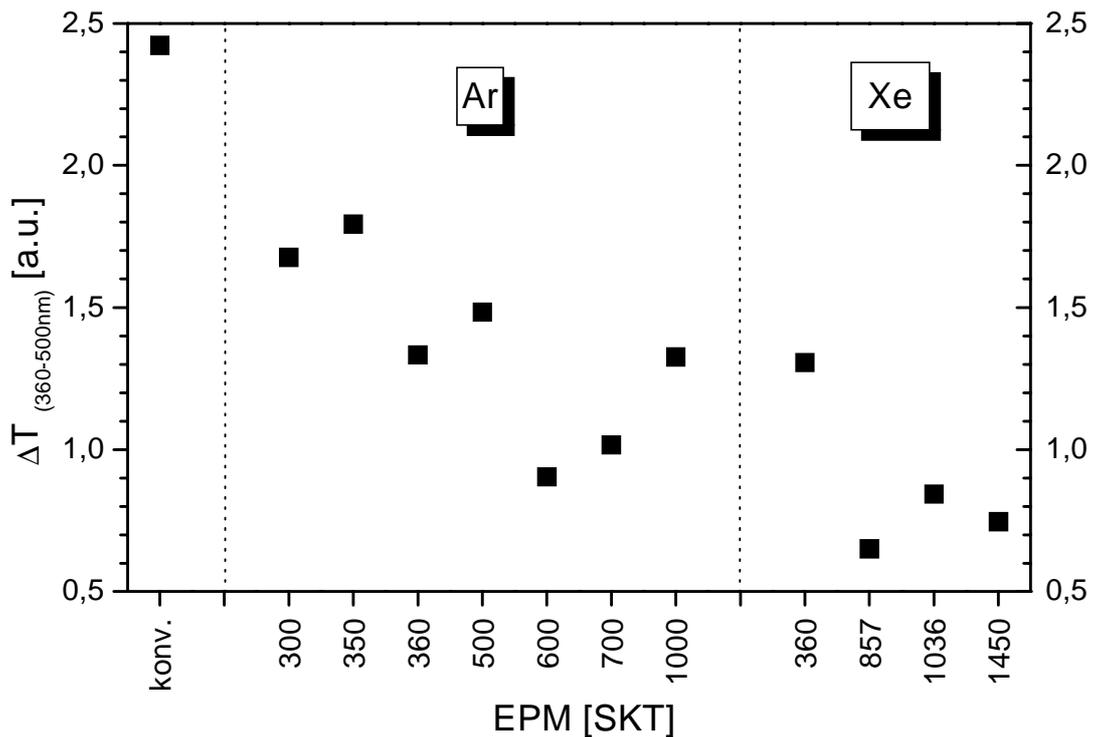


Abb.4.11: Integrale Transmissionsabnahme der YbF_3 -Schichten nach einem Radiergummi-Test.

4.2.3. Yttriumfluorid (YF_3)

YF_3 -Schichten mit niedrigen Extinktionswerten im VIS konnten mit dem hier untersuchten ionengestützten Beschichtungsprozeß nicht realisiert werden. Eine konventionell bei $150^\circ C$ Substrattemperatur hergestellte YF_3 -Schicht wies im VIS eine deutliche Extinktion auf (siehe Abbildung 4.12). Die Ursache hierfür ist unklar, möglich wäre eine teilweise Dissoziation des Moleküls, die zu einem nichtstöchiometrischem Wachstum führt. Ergebnisse anderer Autoren [Men93] bestätigen die hohe Extinktion für Substrattemperaturen ab $160^\circ C$.

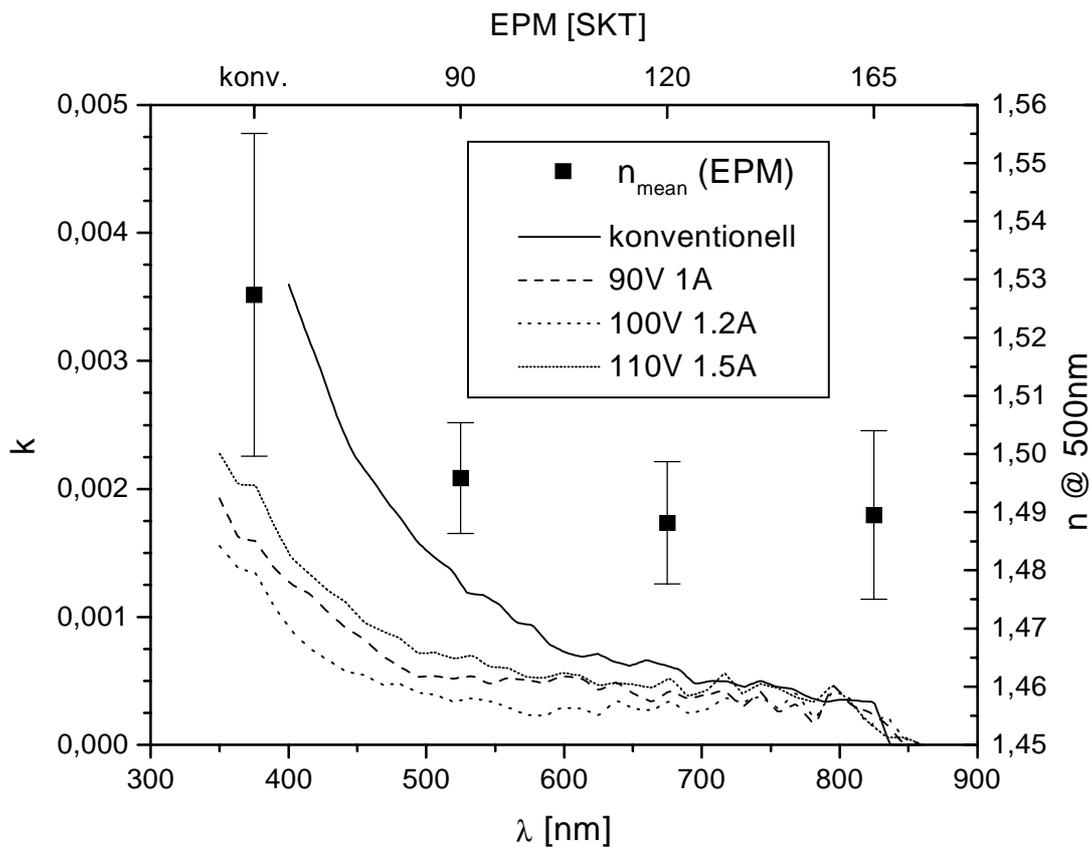


Abb.4.12: Wellenlängenabhängigkeit des Extinktionskoeffizienten von YF_3 -Schichten, die mit Argonionen-Stützung hergestellt wurden. Zusätzlich ist der Brechungsindex bei 500 nm angegeben, der Fehlerbalken ist ein Maß für die Inhomogenität der Schichten.

Die kalten IAD-Beschichtungen sind mit der CC 104 mit niedrigsten EPM-Werten aufgedampft worden, da die Ionenstützung im Bereich mittlerer und hoher Energien aufgrund von Preferential Sputtering zu deutlicher Absorption bis ins NIR führt [Hag95]. Die IAD-Schichten weisen zwar geringere Verluste als die konventionelle Referenzschicht auf, trotzdem ist die Absorption inakzeptabel hoch. Weiterhin sind der Brechungsindex und die Packungsdichte, im Vergleich zur konventionellen Schicht, infolge der extrem niedrigen Stützung geringer. Alle untersuchten YF_3 -Schichten sind optisch negativ inhomogen und weisen eine starke Wasserabsorptionsbande bei $2.9 \mu\text{m}$ auf. Aufgrund der ungünstigen optischen Eigenschaften wurde dieses Material nicht eingehend untersucht.

4.3. Oxide

Im sichtbaren Wellenlängenbereich werden bevorzugt oxidische Schichtmaterialien eingesetzt [Pul84, Flo95]. Vorteilhaft sind die gute Adhäsion, der niedrige Streß, die große Härte und die gute Beständigkeit gegenüber schädlichen Umwelteinflüssen der für optische Beschichtungen geeigneten Oxide.

Die Problematik des Preferential Sputtering, die von grundlegender Bedeutung für die ionengestützte Beschichtung von Fluoriden ist, kann bei den oxidischen Materialien durch den Einsatz von Sauerstoff als Arbeitsgas weitgehend umgangen werden. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Ionenquellen sind für den stabilen Betrieb mit Sauerstoff ausgelegt und stellen während des Beschichtungsprozesses reaktiven Sauerstoff zur Verfügung, der eine Absättigung von Fehlstöchiometrien bei der Schichtkondensation ermöglicht. Die Reaktivität des Sauerstoffs beim IAD-Prozeß ist durch den Anteil an ionisierten Atomen und Molekülen im Vergleich zu konventionellen Prozessen, die mit molekularem Sauerstoff arbeiten, erhöht [Ebe80, 82]. Da Oxide in der Regel Zone I Materialien sind, sind für die konventionelle Deposition hohe Substrattemperaturen notwendig, um höhere Packungsdichten bei der Schichtkondensation zu erzielen. Durch den Einsatz von ionengestützten Prozessen wie Ion Beam Sputtering [Hen95, Flo95], Ion Plating [Pul84] und Ion Assisted Deposition [Paw94, Wil96] kann auf die Heizung der Substrate verzichtet werden.

Die Untersuchungen zum ionengestützten Verdampfen wurden in der Anlagenkonfiguration I (s. Tab.3.1) durchgeführt. Als Verdampfungsquellen wurden standardmäßig Elektronenstrahlkanonen verwendet, nur SiO_2 wurde z.T. als Monoxid aus einem Molybdän-Schiffchen verdampft. Zur Ionenstützung wurde die Ionenquelle CC 104 eingesetzt. Den Schwerpunkt der Arbeiten bildeten SiO_2 -, TiO_2 - und Ta_2O_5 -Schichten, ergänzend wurden auch HfO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 und das Mischoxid LaTiO_3 (Substanz H4 der Firma Merck) untersucht.

4.3.1. Siliziumdioxid (SiO_2)

SiO_2 ist das wichtigste niedrigbrechende oxidische Schichtmaterial mit einem Transmissionsbereich vom VUV bis ins MIR, der Brechungsindex im VIS liegt bei 1.46. Konventionell aufgedampfte SiO_2 -Schichten wachsen amorph mit einer Packungsdichte von $\rho \approx 0.88$ (kalt) bis $\rho \approx 0.98$ (300°C) auf [Pul84, Cuo89c].

Die ionengestützte Beschichtung von SiO_2 mit Ionenenergien von 300 eV reduziert deutlich die Wasser-Absorptionsbande bei $2.9 \mu\text{m}$ infolge der Verdichtung der Schicht [All83]. Stützung mit hohen Energien (500 eV) führt jedoch zu erhöhter Absorption im UV aufgrund von Preferential Sputtering [McN84], die Autoren favorisieren die Stützung mit niedrigen Ionenenergien. Im Rahmen der hier vorgestellten

Arbeit wurde IAD im Niedrigenergiebereich mit mittleren Ionenenergien unterhalb von 100 eV untersucht. Eine Voruntersuchung mit unterschiedlichen Arbeitsgasmischungen aus Sauerstoff und Argon zeigte, daß die höchsten Brechungsindizes bzw. Packungsdichten mit reinem Sauerstoff als Arbeitsgas erzielt werden. Die Stützung in diesem Betriebsmodus ist am effektivsten, da die Ionenstromdichten und mittleren Ionenenergien größer sind. Die SiO₂-Schichten wurden auf MgF₂, Saphir oder SF6-Glas (Schott) mit Schichtdicken von 250-300 nm aufgedampft. Die Temperaturerhöhung während des Beschichtungsprozesses ist vernachlässigbar gering. Die untersuchten Schichten sind optisch homogen (d.h. der Brechungsindex variiert nicht mit der Schichtdicke) und weisen im VIS keine signifikante Absorption auf. Eine Zusammenstellung der ermittelten Brechungsindizes und Extinktionskoeffizienten ist in Abbildung 4.13 gegeben.

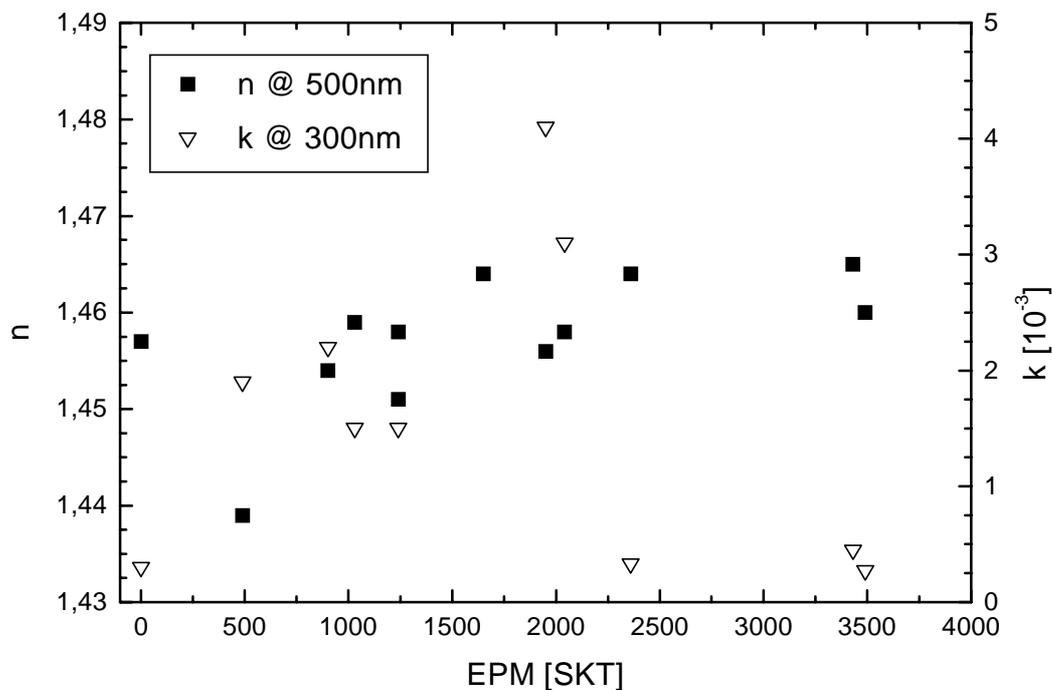


Abb.4.13: Brechungsindex und Extinktionskoeffizient von IAD-SiO₂-Schichten, die mit der CC 104 hergestellt wurden, in Abhängigkeit von der Ionenstützung. Eine konventionell bei 300°C hergestellte Referenzschicht ist eingezeichnet (EPM = 0). Die k-Werte der Schichten mit EPM-Werten von ca. 2000 sind prozeßbedingt erhöht (instabiler Betrieb der Ionenquelle).

Die CC 104 wurde mit 1-3 A Anodenstrom, 245-400 V Anodenspannung (Arbeitsgas O₂) betrieben, die Aufdampftrate betrug maximal 0.75 nm/s. Die maximalen EPM-Werte wurden durch eine Umpositionierung der Ionenquelle ermöglicht, der ver-

ringerte Abstand zu den Substraten erhöht effektiv die Ionenstromdichte, dies wurde durch einen Korrekturfaktor berücksichtigt.

Der Brechungsindex steigt geringfügig mit zunehmenden EPM-Werten, dabei scheint der für die Erhöhung des Brechungsindex verantwortliche Verdichtungsprozeß bei stärkerer Ionenstützung in eine Sättigung zu gehen, für die der Brechungsindex im Vergleich zu einer konventionellen Referenzschicht ($T_{\text{Sub}} = 300^\circ\text{C}$) geringfügig erhöht ist. Der höhere Brechungsindex der stark gestützten IAD-Schichten ist nicht nur auf eine Kompaktifizierung der Schichten zurückzuführen, sondern auch auf leichte Abweichungen in der Schichtstöchiometrie. Mit Hilfe der IR-Spektroskopie kann aus der Lage der Si-O-Streckschwingung die Stöchiometrie von SiO_x -Schichten bestimmt werden [Luc87]. Hierzu wurden SiO_2 -Schichten auf im IR transparente Silizium-Wafer aufgedampft und analysiert, Abbildung 4.14 zeigt stellvertretend eine SiO_2 -Schicht mit mittlerer Stützung (EPM: 2040). Aus der Lage des Absorptionsmaximums ermittelt man SiO_x mit $x \approx 1.93$, bei den anderen untersuchten Proben liegt x ebenfalls bei 1.91-1.93. Diese leichte Unterstöchiometrie ist mit einer Erhöhung des Brechungsindex verbunden, der sich mit sinkendem Sauerstoffanteil kontinuierlich erhöht (Si_2O_3 : $n=1.55$, SiO : $n=1.9$ [Rit71]). Eine Absorptionserhöhung im VIS ist mit den beobachteten Unterstöchiometrien nicht verbunden. Die spektralphotometrisch gemessene Extinktion ist im wesentlichen durch die Absorption bestimmt, daher werden die beiden Begriffe im folgenden synonym verwendet. Im UV (siehe Abb. 4.13) ist die Absorption bei starker Ionenstützung geringer als bei niedrigen EPM-Werten, dies läßt auf eine effektivere Oxidation der Schicht schließen.

Laserkalorimetrische Absorptionsmessungen im VIS, siehe auch Abb.4.31, Kap. 4.3.6. (vergleichende Untersuchungen) zeigen, daß die Absorption bei 532 nm für IAD- SiO_2 -Schichten (EPM ca. 3500) nur ein Bruchteil der Absorption einer konventionell aufgedampften Schicht beträgt. Intrinsische Schichtdefekte, die zur Absorption beitragen, werden durch die Ionenstützung offensichtlich reduziert. Gleichzeitig ist die Lichtstreuung dieser Schichten im VIS bei 633 nm im Vergleich zu konventionellen Schichten deutlich reduziert (s.a. Tab.4.6). Da das Streulicht einer amorphen Schicht im wesentlichen an den Grenzflächen erzeugt wird, kann gefolgert werden, daß die Ionenstützung zu einem kompakten Schichtwachstum mit ebener Oberfläche führt.

Trotz der Ionenstützung ist die Packungsdichte der SiO_2 -Schichten kleiner Eins, da noch Wasser mit in die Schicht eingebaut ist, die Absorptionsbande bei $2.9 \mu\text{m}$ ist deutlich erkennbar (Abb.4.14). Mit höherer Stützung kann der Wassereinbau vermindert werden, eine vollständige Reduktion wird jedoch nicht erreicht, siehe dazu auch Abbildung 4.33 in Kapitel 4.3.6. (vergleichende Untersuchungen). Temper-Versuche zeigen, daß das Wasser zum großen Teil reversibel in die SiO_2 -Schichtmatrix

eingebaut. Ein Tempern der Schicht bei 300°C führt zwar zu einer Desorption des Wassers, die durch eine Messung der Temperaturshift der Spektralkurven (vergleiche Abb.4.34) erfaßt werden kann, nachfolgend nimmt die SiO₂-Schicht jedoch wieder Wasser auf, die Schichtmatrix weist also Hohlräume auf, die groß genug sind, um den Transport von Wasser zu ermöglichen. Der Anteil an Si-OH-Bindungen in der Schichtmatrix wird durch den Temper-Vorgang reduziert (Abb.4.14), d.h. der Wasserstoff wird abgespalten und der Sauerstoff in das Si-O-Netzwerk eingebunden.

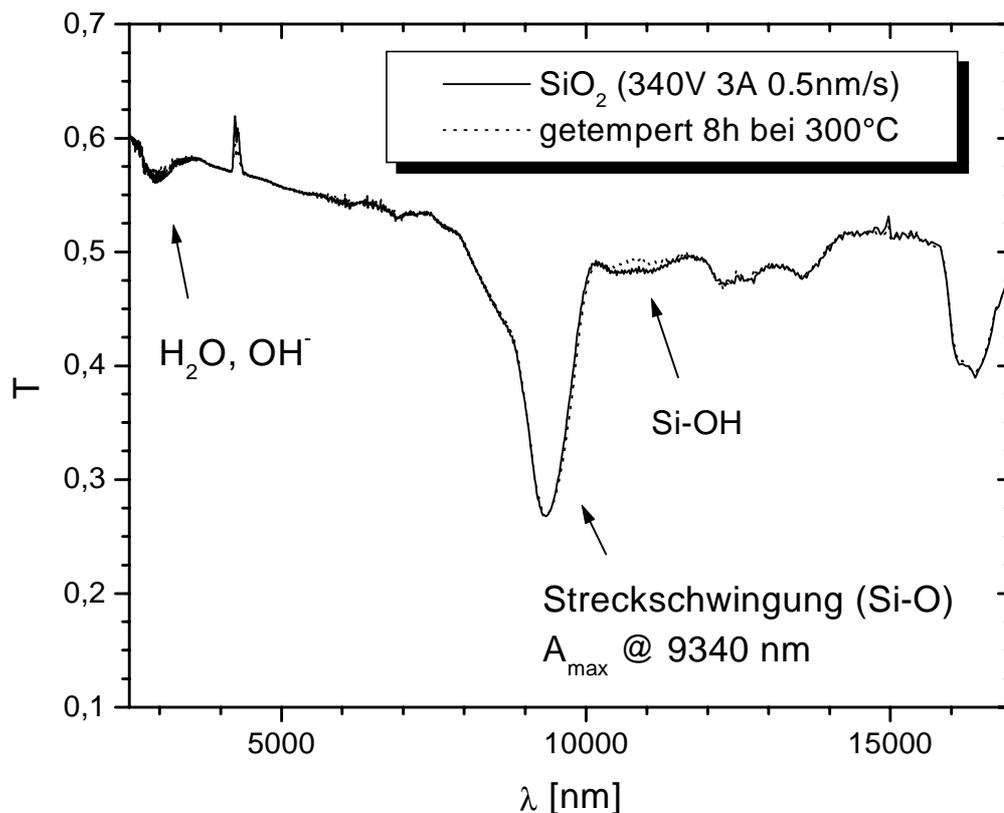


Abb.4.14: Transmissionskurve einer IAD-SiO₂-Schicht im IR, angegeben sind Anodenspannung/-strom und die Aufdampftrate. Der Transmissionsverlauf der getemperten Kurve ist ebenfalls eingezeichnet, signifikante Abweichungen gibt es nur bei der Si-OH-Absorptionsbande [Pul84], hier nimmt die Transmission nach dem Tempern zu.

An dieser Stelle ist anzumerken, daß das eingebaute Restwasser die Spannungseigenschaften der SiO₂-Schichten positiv beeinflusst. Mit dem IBS-Verfahren können SiO₂-Schichten hergestellt werden, die praktisch völlig wasserfrei sind und eine Packungsdichte größer Eins besitzen [Hen95]. Diese Schichten stehen jedoch unter

einem starken kompressiven Streß (typischerweise 600 MPa), der ungefähr das Vierfache von IAD-Schichten mit mittleren EPM-Werten beträgt (s.a. Abb. 4.35).

Im Vergleich zu dem mit einer Elektronenstrahlkanone verdampften SiO₂ wurde auch die ionengestützte Schiffchenverdampfung von SiO untersucht. Durch den Beschuß mit den reaktiven Sauerstoffionen/-teilchen wird das Monoxid weiteroxidiert, die hierbei erzielten optischen Eigenschaften sind praktisch identisch mit den Ergebnissen der Elektronenstrahlverdampfung. Für beide Methoden gilt im untersuchten Parameterbereich der Ionenquelle: maximale EPM-Werte ergeben Schichten mit leicht erhöhtem Brechungsindex, minimaler Extinktion und reduziertem Wassereinbau.

4.3.2. Aluminiumoxid (Al₂O₃)

Al₂O₃ ist ein Beschichtungsmaterial mit mittlerem Brechungsindex, die Daten aus der Literatur für konventionell aufgedampfte Schichten variieren geringfügig [Pul84, Cuo89c]: typisch ist ein Brechungsindex im VIS von $n = 1.54$ bei RT bis $n = 1.63$ bei 300°C. Die Schichten wachsen amorph mit einer Packungsdichte von 0.94-1 auf. IAD-Beschichtungen wurden mit Kaufmanquellen bei hohen Ionenenergien bis 1000 eV untersucht, dabei wurde sowohl Sauerstoff [McN87], als auch Argon [Rob94] als Arbeitsgas eingesetzt. Die Autoren beobachteten in beiden Fällen für Ionenenergien oberhalb von ungefähr 500 eV, daß es ein optimales Verhältnis von auftreffenden Ionen zu kondensierenden Schichtteilchen gibt, bei dem die Verdichtung der Schicht maximal ist. Mit steigenden Ionenenergien wird dieses optimale Verhältnis kleiner, d.h. es verschiebt sich zu geringeren Ionenstromdichten hin. Qualitativ kann dieses Verhalten mit Hilfe des Kollisionskaskaden-Modells beschrieben werden (s.a. Kap.2.2). Die maximal erzielten Brechungsindizes für kalte IAD-Beschichtungen mit Ionenenergien von 1000 eV lagen bei 1.70 im VIS [Rob94].

Die hier vorgestellten Al₂O₃-Schichten sind bei deutlich niedrigeren Ionenenergien mit Sauerstoffionen gestützt worden ($E_{\text{mean}} < 70$ eV). Die maximal verwendete Anodenspannung/ -strom betrug 350 V, respektive 2.5 A, der Betrieb der Ionenquelle mit höheren Spannungen bzw. Strömen war bei Al₂O₃ aufgrund von Plasmainstabilitäten nicht möglich: Das Al₂O₃ besitzt bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes eine sehr niedrige Leitfähigkeit, dadurch fließen die Ladungen des Elektronenstrahls, der das Material erhitzt, vergleichsweise schlecht ab, und es kann zur Wechselwirkung zwischen den von der Ionenquelle generierten Ladungsträgern und dem Elektronenstrahl kommen. Dies führt zu Spannungsüberschlägen und zur Störung der Ratenregelung des Elektronenstrahlverdampfers.

Die Al₂O₃-Schichten wurden auf Suprasil (Heraeus) und Silizium-Substrate mit Schichtdicken von ca. 300 nm aufgedampft. Die Erhöhung der Substrattemperatur

während des Prozesses, die im wesentlichen durch die Wärmestrahlung des Tiegels mit dem Beschichtungsmaterial verursacht wird, betrug ca. 25°C.

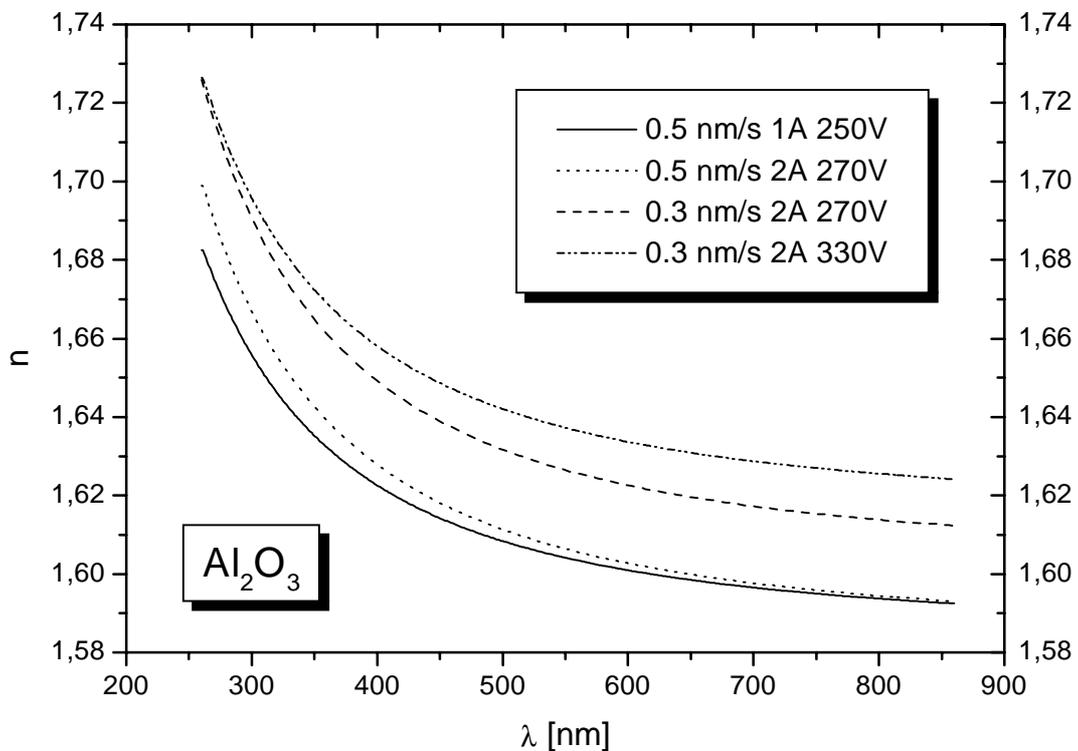


Abb.4.15: Dispersionskurven von Al₂O₃-Schichten in Abhängigkeit von den Beschichtungsparametern, angegeben ist die Rate, Anodenstrom und -spannung.

Die Abbildungen 4.15-16 zeigen den Dispersions- und Extinktionsverlauf von Al₂O₃-Schichten, die mit verschiedenen IAD-Parametern hergestellt wurden. Mit steigender Ionenstützung nimmt der Brechungsindex zu und die Absorptionskante verschiebt sich prinzipiell zu kürzeren Wellenlängen hin. In Abbildung 4.17 sind die Ergebnisse zusammengefasst, angegeben sind der Brechungsindex bei 500 nm und die Extinktion bei 350 nm in Abhängigkeit von den EPM-Werten. Der Brechungsindex und damit auch die Packungsdichte steigt näherungsweise proportional mit der Ionenstützung, bei der maximalen Stützung werden die Werte von konventionell bei 300°C hergestellten Schichten geringfügig übertroffen. Die extreme Verdichtung der Al₂O₃-Schichten durch Ionenstützung mit 1000 eV [Rob94] kann jedoch nicht erreicht werden. Bei niedrigen EPM-Werten ist die Extinktion im UV vergleichsweise erhöht, die Schichten sind wahrscheinlich nicht vollständig oxidiert. Laserkalorimetrische Absorptionsmessungen im VIS bei 532 nm liefern ebenfalls geringere Absorptionen für stärker gestützte Al₂O₃-Schichten.

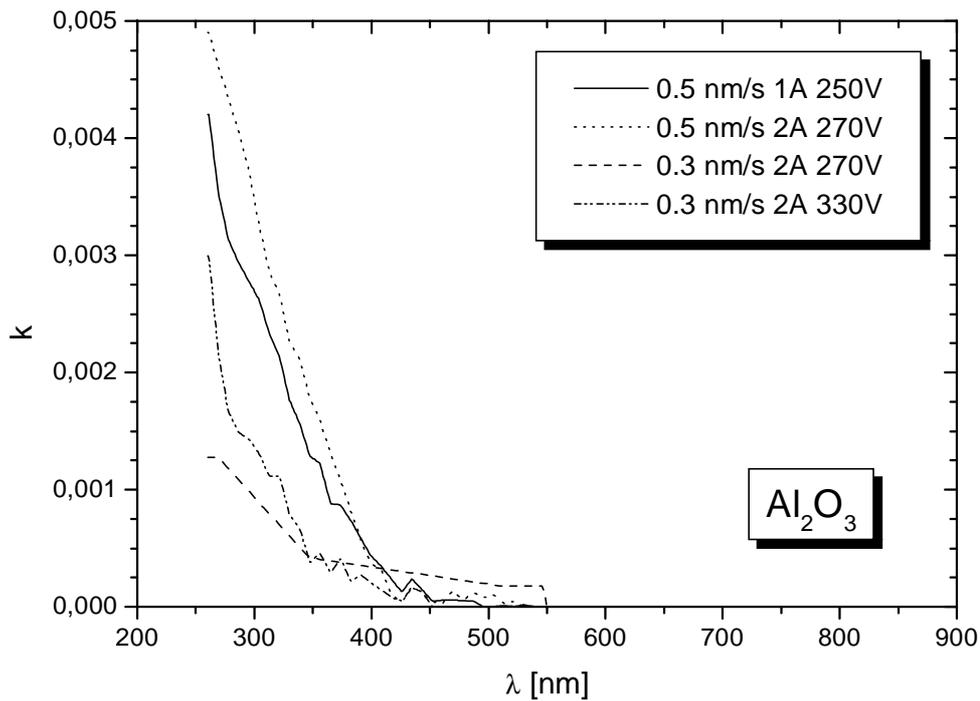


Abb.4.16: Extinktionskurven von Al_2O_3 -Schichten in Abhängigkeit von den Beschichtungsparametern, angegeben sind Rate sowie Anodenstrom und -spannung.

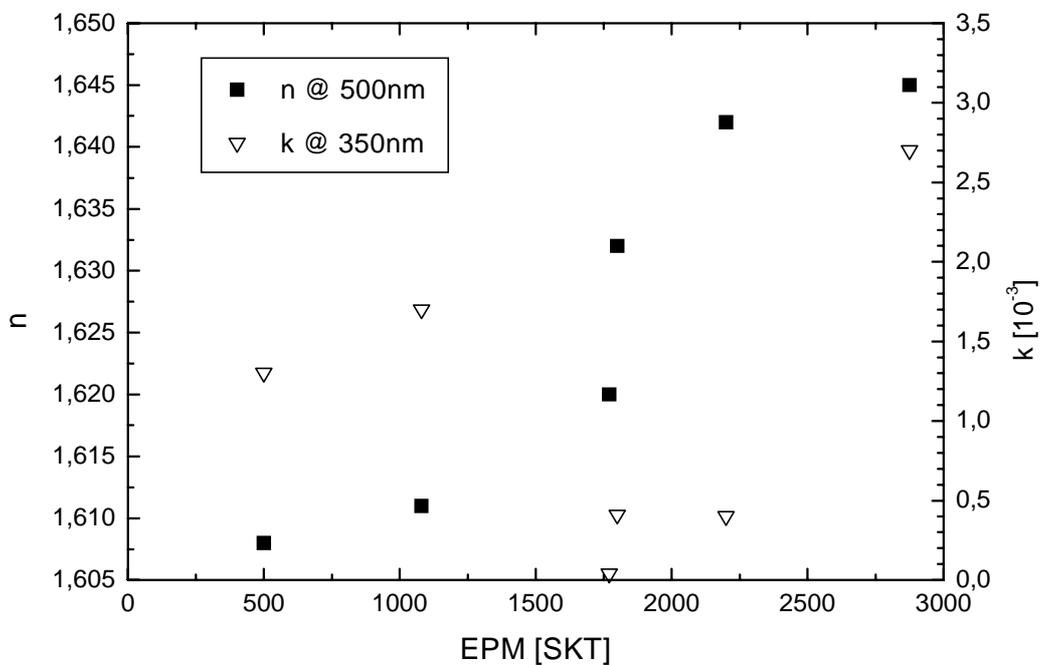


Abb.4.17: Brechungsindex und Extinktion von Al_2O_3 -Schichten in Abhängigkeit von den EPM-Werten. Die Absorption der Schicht mit der stärksten Stützung ist aufgrund von instabilem Quellenbetrieb erhöht.

Die Al_2O_3 -Schichten wurden hinsichtlich ihres Inhomogenitätsverhaltens mit Hilfe der in Kap.3.3.2 beschriebenen Auswertetechnik untersucht. Es wird eine optisch negative Inhomogenität $\Delta n/n$ von maximal 0.02 ermittelt. Dabei wird eine ca. 40 nm dicke Anwachsphase mit konstantem Brechungsindex beobachtet und erst mit weiter zunehmender Dicke der Al_2O_3 -Schichten reduziert sich der Brechungsindex um bis zu 2 %, d.h. die Schichten wachsen mit leicht verminderter Packungsdichte weiter. Dadurch baut sich Wasser mit in die Schicht ein, die korrespondierende Absorptionsbande bei 2.9 μm wurde mit Hilfe eines Spektralphotometers beobachtet, siehe auch Abb.4.33. Die Durchlässigkeit der Schicht für Wasser unterscheidet sich jedoch stark von der bei SiO_2 -Schichten: Tempern von Al_2O_3 -Schichten (EPM: ca. 2200) auf 300°C reduziert die Absorption bei 2.9 μm um einen Faktor 4-5, nachfolgend nimmt die Schicht praktisch kein Wasser mehr auf. Die spektrale Shift $\Delta\lambda/\lambda$ beim Erhitzen der Al_2O_3 -Schicht ist minimal (Abb.4.34) und liegt um den Faktor 5 unter dem Wert von SiO_2 -Schichten. Dies kann folgendermaßen gedeutet werden: Aus der Messung der Temperaturshift folgt, daß nur ein geringer Teil des eingebauten Wassers desorbiert, der Großteil muß in die Schichtmatrix eingebaut werden, da die Absorptionsbande durch die Temperaturerhöhung drastisch reduziert wird. Die Schichtstruktur der Al_2O_3 -Schichten ist demnach so kompakt, daß nur eine minimale Permeabilität für Wasser vorhanden ist.

Analog zu den Ergebnissen bei den SiO_2 -Schichten gilt ebenfalls für die Al_2O_3 -Schichten: im untersuchten Parameterbereich wird durch höhere EPM-Werte der Brechungsindex und damit die Packungsdichte erhöht, gleichzeitig wird die Extinktion reduziert.

4.3.3. Tantalpentoxid (Ta_2O_5)

Ta_2O_5 gehört zu den hochbrechenden oxidischen Materialien mit einem Brechungsindex im VIS nahe 2.1 [Wil96]. Der Brechungsindex von (konventionell) aufgedampften Ta_2O_5 -Schichten ist dabei stark von den jeweiligen Beschichtungsparametern wie Temperatur, Sauerstoffpartialdruck und Verdampfungsrate abhängig. Bei 250-300°C konventionell aufgedampfte Ta_2O_5 -Schichten weisen nach der Herstellung ein Sauerstoffdefizit auf, das zu einer deutlichen Absorption führt, die als Braunfärbung mit dem bloßen Auge erkennbar ist. Durch Tempern an Luft bei 300-400°C diffundiert Sauerstoff in diese Schichten und ermöglicht eine vollständige Oxidation, die mit einer Reduktion der Absorption verbunden ist. Temperatursensitive Substrate können wegen des notwendigen Temperungsprozesses mit diesem Material nicht in einem konventionellen Prozeß beschichtet werden.

Die ionengestützte Beschichtung von Ta_2O_5 mit Kaufmanquellen ist von verschiedenen Autoren untersucht worden [McN87, AIJ92, Mar94]. Die für Kaufmanquellen

typischen hohen Ionenenergien erzeugten, insbesondere bei Ionenenergien bis 1000 eV, eine starke Absorption im VIS, die auf Preferential Sputtering zurückgeführt wird. Maximale Brechungsindizes bzw. Packungsdichten wurden, analog zu den Untersuchungen von Al_2O_3 -Schichten mit Kaufmanquellen, für ein optimales Verhältnis von Ionenstromdichte zur Rate der kondensierenden Schichtteilchen beobachtet. Mit steigenden Ionenenergien wird der Wert für dieses Verhältnis kleiner. Um Ta_2O_5 -Schichten mit optimalen optischen Eigenschaften herzustellen, wird IAD mit niedrigen Ionenenergien vorgeschlagen [Mar94].

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur IAD-Beschichtung von Ta_2O_5 erschließen den Bereich niedriger Ionenenergien unterhalb von 100 eV und ergänzen die zitierten Arbeiten. Die maximal verwendete Anodenspannung betrug ca. 400 V, mit einem Anodenstrom von 3 A. Die Ta_2O_5 -Schichten wurden auf Suprasil und Saphir Substrate mit Schichtdicken von 250-300 nm aufgedampft, die prozeßbedingte Temperaturerhöhung der Proben lag bei ca. 35°C. Abbildung 4.18 zeigt die Dispersions- und Extinktionskurven von zwei Ta_2O_5 -Schichten mit mittlerem bzw. hohem EPM-Wert.

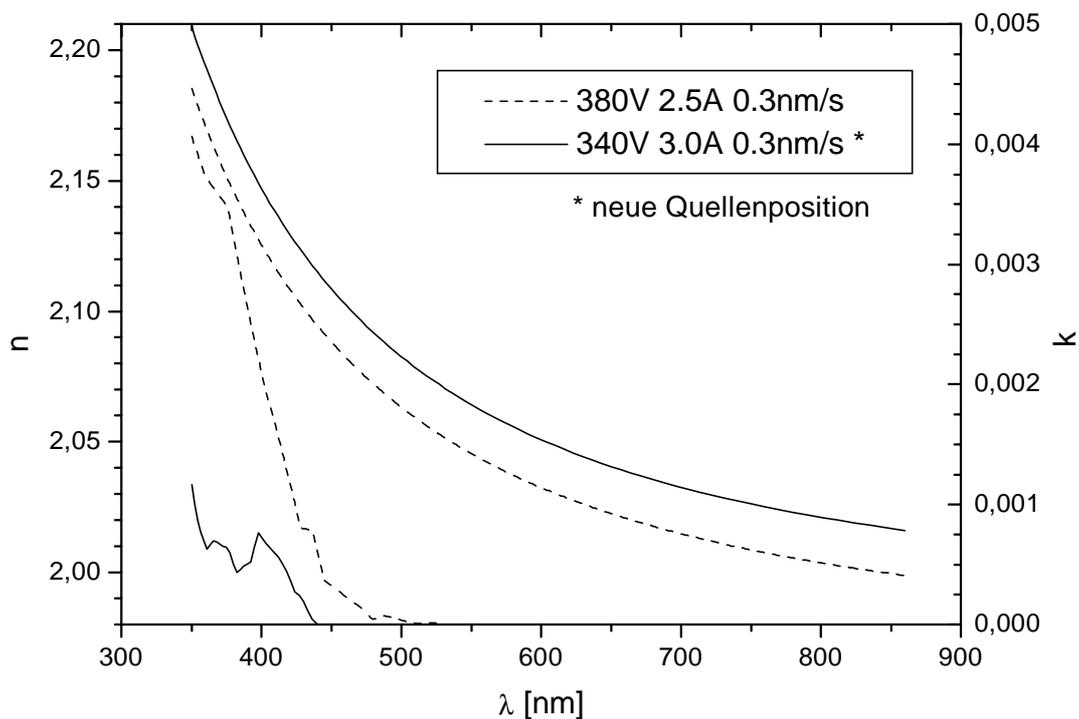


Abb.4.18: Dispersions- und Extinktionskurven von Ta_2O_5 -Schichten in Abhängigkeit von den Beschichtungsparametern. Bei der gekennzeichneten Beschichtung ist der Abstand der Ionenquelle zu den Substraten so verringert worden, daß die Ionenstromdichte und damit der EPM-Wert verdoppelt wird.

Die stärker gestützte Ta₂O₅-Schicht besitzt einen höheren Brechungsindex bei gleichzeitig minimierter Extinktion. Ersteres ist durch eine Erhöhung der Packungsdichte und letzteres durch eine effektivere Oxidation der Schicht zu erklären. Im VIS ist die Absorption dieser Schicht praktisch vernachlässigbar und die Absorptionskante ist weiter ins UV verschoben. Anzumerken ist, daß die Absorption beider IAD-Schichten drastisch unter der von ungetemperten, konventionellen Schichten liegt. Auch nach einem Temperzyklus von 10 h bei 300°C wird der Oxidationsgrad von IAD-Schichten, die mit hohen EPM-Werten gestützt wurden, von konventionellen Schichten nicht erreicht. Dies zeigen laserkalorimetrische Absorptionsmessungen im VIS bei 532 nm, vergleiche Abb. 4.31 im Kapitel 4.3.6. Die Abhängigkeit des Brechungsindex (bei 500 nm) und der Extinktion (bei 350 nm) von den EPM-Werten ist in Abbildung 4.19 dargestellt. Der Brechungsindex steigt näherungsweise proportional zu den EPM-Werten. Die beobachtete starke Streuung der Brechungsindizes ist auf die relativ hohe Empfindlichkeit dieses Materials gegenüber kleinen Änderungen der Prozeßbedingungen (Temperatur, Zusammensetzung der Schmelze im Tiegel, Sauerstoffpartialdruck) zurückzuführen, analoge Beobachtungen wurden auch bei konventionenell aufgedampften Schichten gemacht.

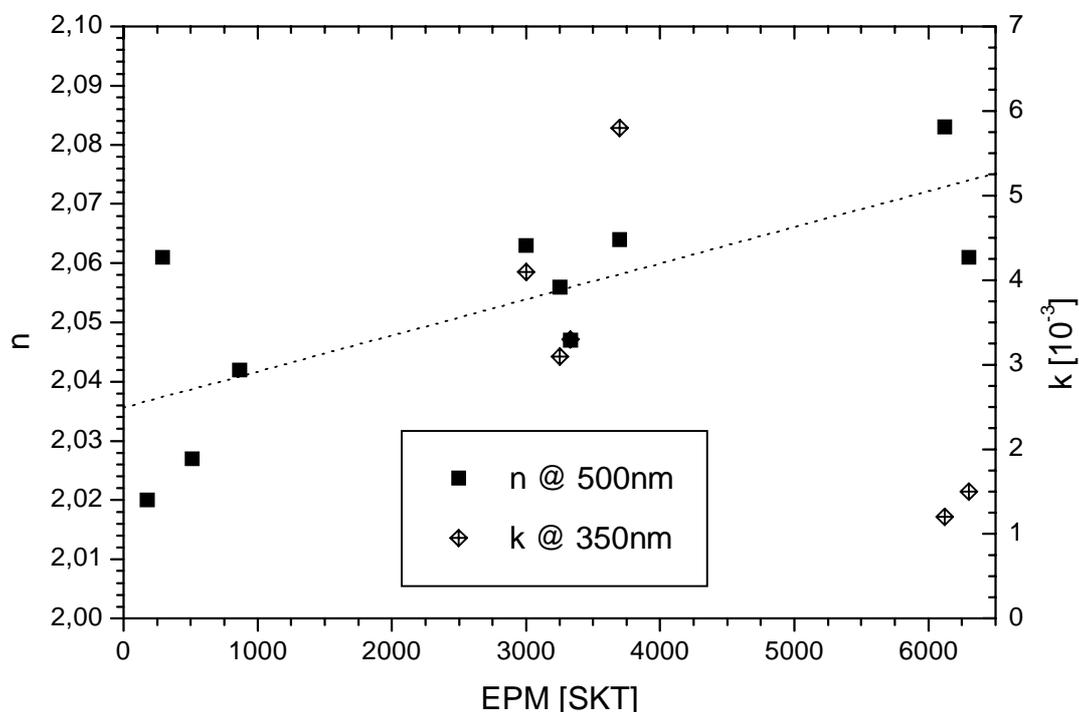


Abb.4.19: Brechungsindex und Extinktion in Abhängigkeit von der Ionenstützung (EPM-Wert). Die Brechungsindizes der Schichten mit niedrigen EPM-Werten wurden nur aus Transmissionskurven ermittelt, daher liegen keine k-Werte vor.

Eine Betrachtung des Inhomogenitätsprofils des Brechungsindex von Ta₂O₅-IAD-Schichten mit EPM-Werten von ca. 3000 respektive ca. 6000 zeigen eine qualitative Veränderung des Schichtwachstums, siehe Abb.4.20.

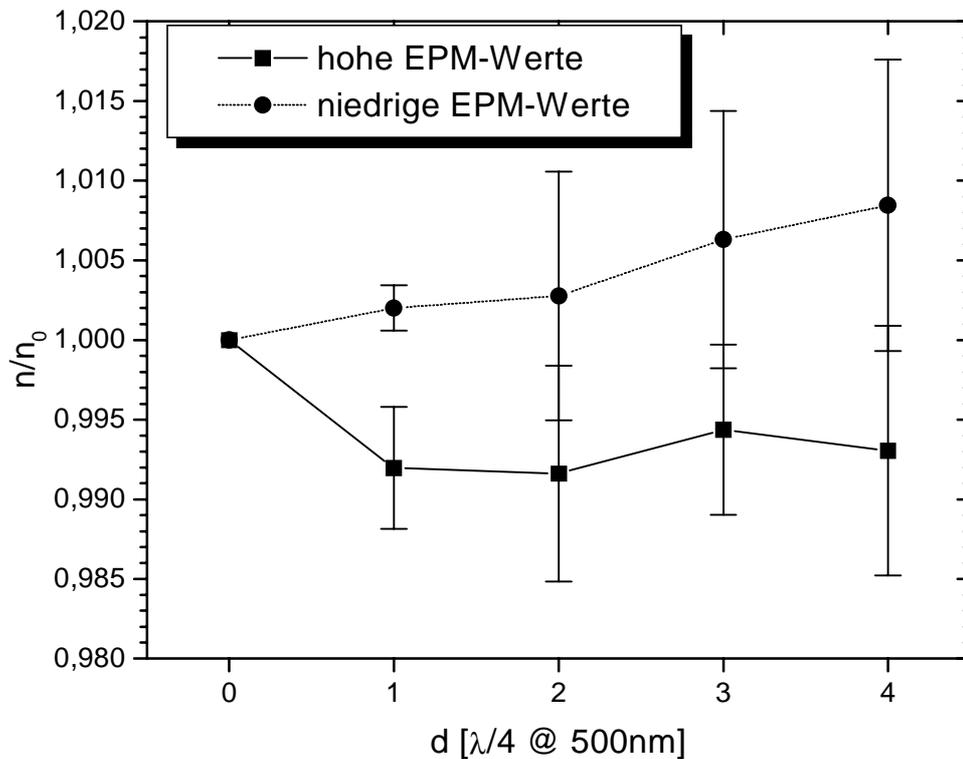


Abb.4.20: Normierter Brechungsindex von Ta₂O₅-Schichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Der Brechungsindex wurde auf den jeweiligen Wert der Schicht beim Übergang Substrat-Schicht normiert, dargestellt sind über mehrere vergleichbare Proben gemittelte Werte (inkl. Standardabweichung).

Dargestellt sind die über mehrere vergleichbare Schichten gemittelten, normierten Brechungsindizes. Die Inhomogenität ist bei diesen Schichten relativ gering, d.h. kleiner 1 %. Bei den Ta₂O₅-Schichten mit den niedrigen EPM-Werten sind die Schichten positiv inhomogen, es werden keine Abweichungen im Anwachsereich der Schicht festgestellt. Der leichte Anstieg des Brechungsindex während der Beschichtung wird möglicherweise durch den Temperaturanstieg der Substrate ($\Delta T \approx 35^\circ\text{C}$) verursacht. Die Schichten mit den doppelt so hohen EPM-Werten haben einen um ca. 0.02 höheren Brechungsindex und weisen aufgrund der höheren Packungsdichte auch eine reduzierte Wasserbande bei 2.9 μm auf (Abb.4.33). Der Brechungsindex im Anwachsereich (typischerweise bis 40 nm) ist bei diesen

Schichten geringfügig erhöht, nachfolgend ändert sich das Wachstumsverhalten und die Schichten wachsen mit geringerer Packungsdichte auf. Dies kann wahrscheinlich auf den verzögerten Beginn eines kolumnaren Schichtwachstums zurückgeführt werden. Diese Deutung kann durch TEM-Aufnahmen von Ta₂O₅-IAD-Schichten, die jedoch unter Verwendung einer Kaufmanquelle aufgedampft wurden, gestützt werden [Tan96]: Zunächst wächst die Schicht strukturlos und ab 30-60 nm Schichtdicke bildet sich die typische kolumnare Schichtstruktur aus.

Temperzyklen von 10 h bei 300°C an Luft führten zu einer Verdichtung der Ta₂O₅-Schichten. Der Brechungsindex erhöhte sich um ca. 0.035 (hohe EPM-Werte) bis ca. 0.045 (niedrige EPM-Werte), die Schichtdicke reduzierte sich dabei so, daß die jeweilige optische Dicke $n \cdot d$ konstant blieb, bzw. minimal abnahm. Das beobachtete Inhomogenitätsprofil der Brechungsindizes ändert sich nicht, um strukturelle Umwandlungen zu erzielen, müßten höhere Temperaturen verwendet werden. Eine geringfügige Verminderung der Absorption im UV/VIS wurde bei nicht vollständig oxidierten Ta₂O₅-Schichten, die mit niedrigen EPM-Werten aufgedampft wurden, beobachtet.

4.3.4. Titanoxid (TiO₂)

Aufgrund des hohen Brechungsindexes, guter chemo-mechanischer Eigenschaften und der Transparenz vom VIS bis ins NIR ist TiO₂ das für optische Anwendungen am häufigsten eingesetzte hochbrechende Oxid [Pul84]. Die Schichteigenschaften sind jedoch von einer Vielzahl von Prozeßparametern empfindlich abhängig; der Einfluß von Temperatur, Sauerstoffpartialdruck, Aufdampftrate, Zusammensetzung des Ausgangsmaterials und Verdampfungstemperatur auf die optischen Kenngrößen wurde umfassend von Pulker et al. untersucht [Pul76]. IAD-Beschichtungen mit Kaufmanquellen (E_{Ion} : 275-525 eV) zeigten, daß auch bei diesem Material ein optimales Verhältnis von Ionenstromdichte zur Rate der kondensierenden Schichtteilchen existiert, um maximale Brechungsindizes zu erzielen [All83, McN84, Will89]. Die Stützung mit hohen Ionenenergien (500 eV) ist mit erhöhter Absorption im VIS verbunden [McN84], dies gilt ebenfalls für die Verwendung von Argon oder Argon-Sauerstoff-Mischungen als Arbeitsgas [All83]. Die Ursache der Absorptionserhöhung ist in beiden Fällen das Preferential Sputtering von Sauerstoff.

Für die hier vorgestellten IAD-Beschichtungen von TiO₂ wurde ein spezielle Suboxid-Mischung (TiO₂-S) der Firma Merck als Verdampfungsgut verwendet. Die Zusammensetzung der Schmelze dieses Ausgangsmaterials liegt bereits unmittelbar nach dem Einschmelzprozeß in einer sich im Gleichgewicht befindlichen Mischung von verschiedenen Titanoxiden (TiO, Ti₂O₃, TiO₂, ...) vor, so daß die Schmelze keinen signifikanten Einfluß auf die Schichteigenschaften hat.

Die maximal verwendeten Anodenspannungen, bzw. -ströme betragen 350 V / 3 A, zur Erzielung höchster EPM-Werte wurde ebenfalls die Ionenquelle in der Anlage hochgesetzt. Abbildung 4.21 zeigt die Dispersionkurven von drei TiO₂-IAD-Schichten, die mit vergleichbaren Ionenenergien hergestellt wurden, die EPM-Werte wurden durch eine effektive Steigerung der Ionenstromdichte (Änderung der Rate, bzw. der Position der Ionenquelle) erhöht. Der Brechungsindex und somit die Packungsdichte konnten durch die stärkere Ionenstützung vergrößert werden, für das hier untersuchte IAD mit niedrigen mittleren Ionenenergien wurde im Rahmen der experimentell zugänglichen Ionenstromdichten kein Grenzwert erreicht, oberhalb dessen der Brechungsindex wieder abnimmt, wie dies bei den Untersuchungen mit hohen Ionenenergien der Fall war [All83, Will89].

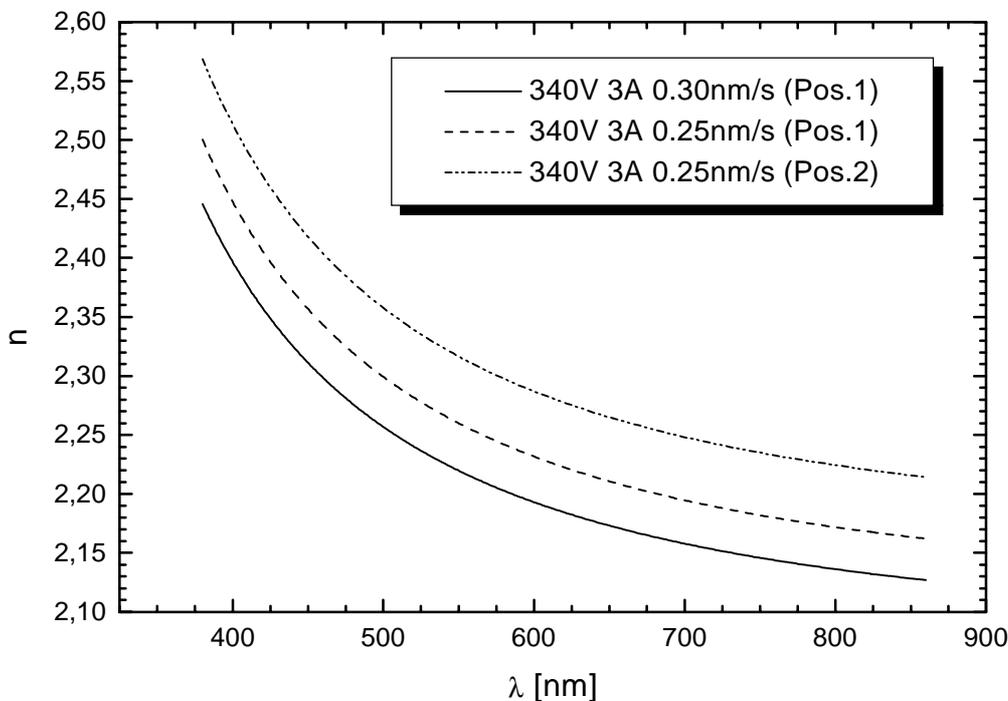


Abb.4.21: Dispersionkurven von TiO₂-Schichten in Abhängigkeit von den Beschichtungsparametern. Bei der mit Position 2 gekennzeichneten Kurve wurde die Ionenquelle umpositioniert, so daß die Ionenstromdichte damit auch der EPM-Wert verdoppelt wurde.

Die Brechungsindizes und Extinktionskoeffizienten in Abhängigkeit von den EPM-Werten für verschiedene TiO₂-Schichten sind in den Abbildungen 4.22 u. 4.23 aufgetragen. Der Brechungsindex der IAD-TiO₂-Schichten ist nicht nur durch den EPM-Wert, sondern auch durch die jeweilige Substrattemperatur bestimmt. Beschichtungen mit vergleichbaren Start- bzw. Endtemperaturen zeigen eine lineare Abhängig-

keit des Brechungsindex vom EPM-Wert, bereits geringfügig höhere Substrattemperaturen sind mit einem signifikanten Anstieg des Brechungsindex verbunden.

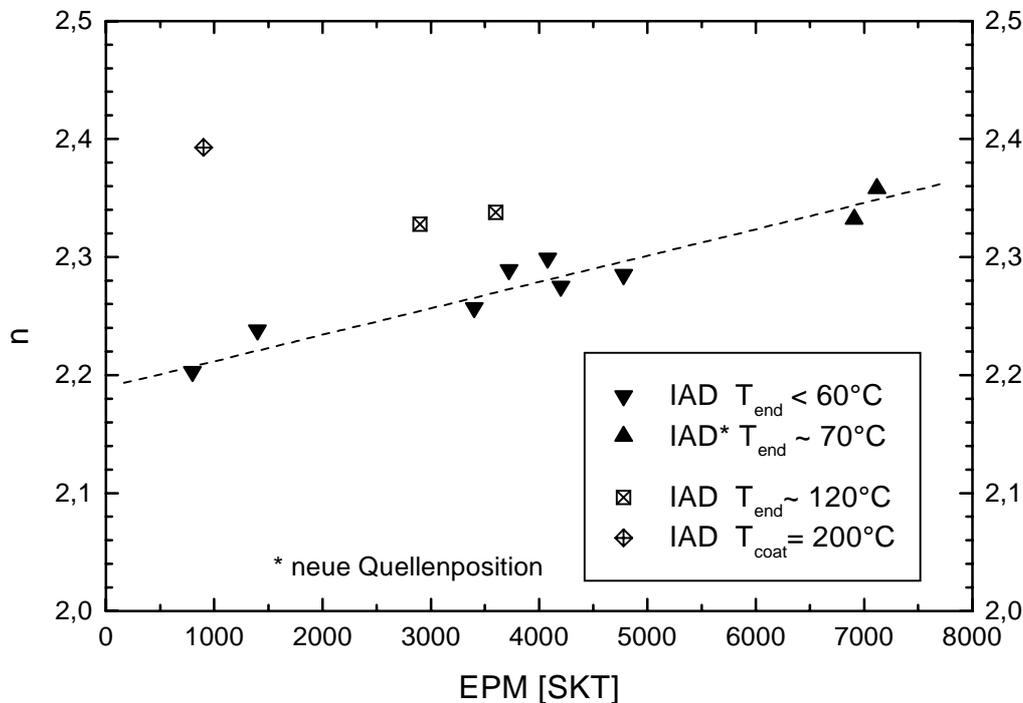


Abb.4.22: Brechungsindex (n @ 500 nm) von TiO_2 -Schichten in Abhängigkeit von der Ionenstützung (EPM-Wert). Die jeweilig erreichte Prozeß-End-Temperatur ist vermerkt. Ergänzend ist eine Beschichtung bei 200°C mit niedrigem EPM-Wert eingetragen.

Die Absorptionskante von TiO_2 -Schichten liegt kurz unterhalb von 380 nm, eine stärkere Ionenstützung ist mit einer kleinen Verschiebung der Absorptionskante zu kürzeren Wellenlängen verbunden. Die maximale hier untersuchte Ionenstützung führt zu einer verbesserten Oxidation der TiO_2 -Schichten. Dies wird durch laserkalorimetrische Absorptionsmessungen bei 532 nm, beim Vergleich mit konventionellen bei 270°C produzierten Schichten, bestätigt (Abb.4.31).

Untersuchungen der Schichtinhomogenität zeigten, analog zu den IAD- Ta_2O_5 -Schichten, die mit hohen EPM-Werten gestützt wurden, einen Wechsel des Brechungsindex nach der Anwachsphase der Schicht. Abbildung 4.24 zeigt (in der oberen Hälfte) das Inhomogenitätsprofil des Brechungsindex einer Beispielschicht ($U_A = 250$ V, $I_A = 2.5$ A), die mit variabler Subschichtdicke angefittet wurde. Zusätzlich ist auch der auf den jeweiligen Wert am Substrat-Schicht-Übergang normierte Brechungsindex, der über mehrere TiO_2 -Schichten mit vergleichbaren EPM-Werten gemittelt wurde, in Abhängigkeit von der Schichtdicke abgebildet.

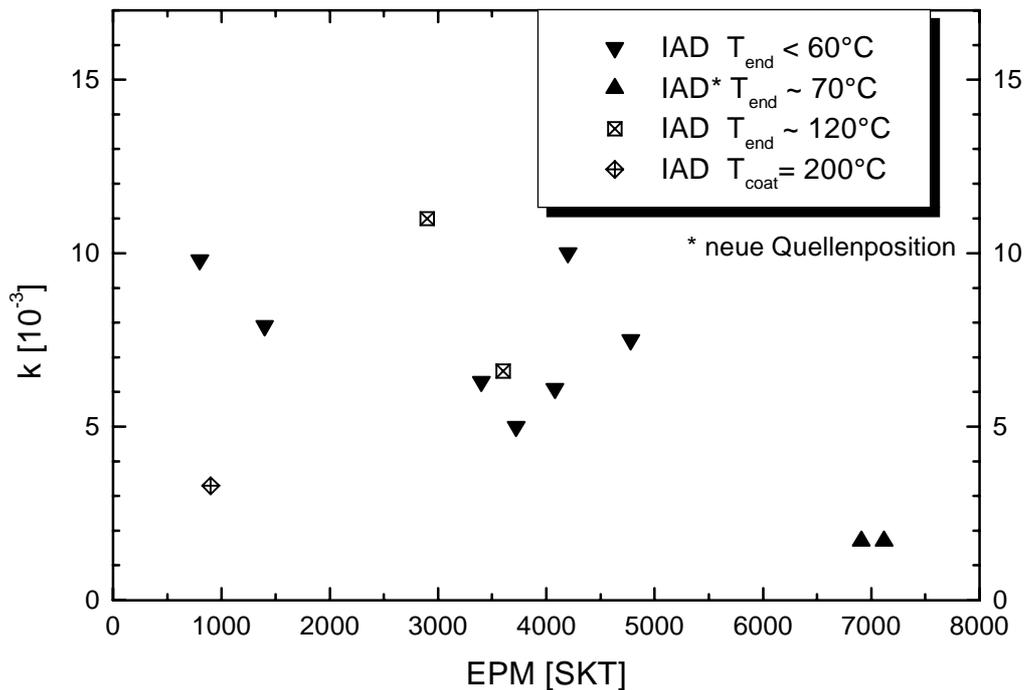


Abb.4.23: Extinktionskoeffizient (k @ 380 nm) von TiO_2 -Schichten in Abhängigkeit von der Ionenstützung (EPM-Wert). Die jeweilig erreichte Prozeß-End-Temperatur ist vermerkt.

Unabhängig vom EPM-Wert verringerte sich bei allen IAD- TiO_2 -Schichten nach einer Anwachsphase mit einer typischen Dicke von 40 nm der Brechungsindex um ungefähr 5 %. Qualitativ können diese Beobachtungen, übereinstimmend mit der Deutung bei den Ta_2O_5 -Schichten, ebenfalls als Übergang von einer amorphen Anwachsphase zum kolumnaren Wachstum interpretiert werden. SEM-Aufnahmen von IAD- TiO_2 -Schichten, bei denen die Ionenstützung mit einer Kaufmanquelle ($E_{\text{mean}} \approx 400$ V) durchgeführt wurde, zeigen einen solchen Übergang [Tak96]. Der Anstieg des Brechungsindex innerhalb der kolumnaren Wachstumsphase korreliert mit der prozeßbedingten Temperaturerhöhung während der Beschichtung, dies führt wahrscheinlich zu einer Zunahme der Packungsdichte.

Transmissionsmessungen im MIR zeigen, daß TiO_2 -Schichten, im Vergleich zu den anderen Oxiden, die geringste Absorption bei 2.9 μm aufweisen (siehe Abb. 4.33). Durch Tempern der TiO_2 -Schichten bei 300°C kann der Wassergehalt drastisch reduziert werden, die Absorptionsbande bei 2.9 μm ist nicht mehr vorhanden und auch eine Temperaturshift wird nach einem Temperzyklus nicht mehr beobachtet. Gleichzeitig erhöht das Tempern, analog zu Beobachtungen bei Ta_2O_5 -Schichten, die Dichte der TiO_2 -Schichten, die optische Dichte $n \cdot d$ bleibt dabei nahezu konstant.

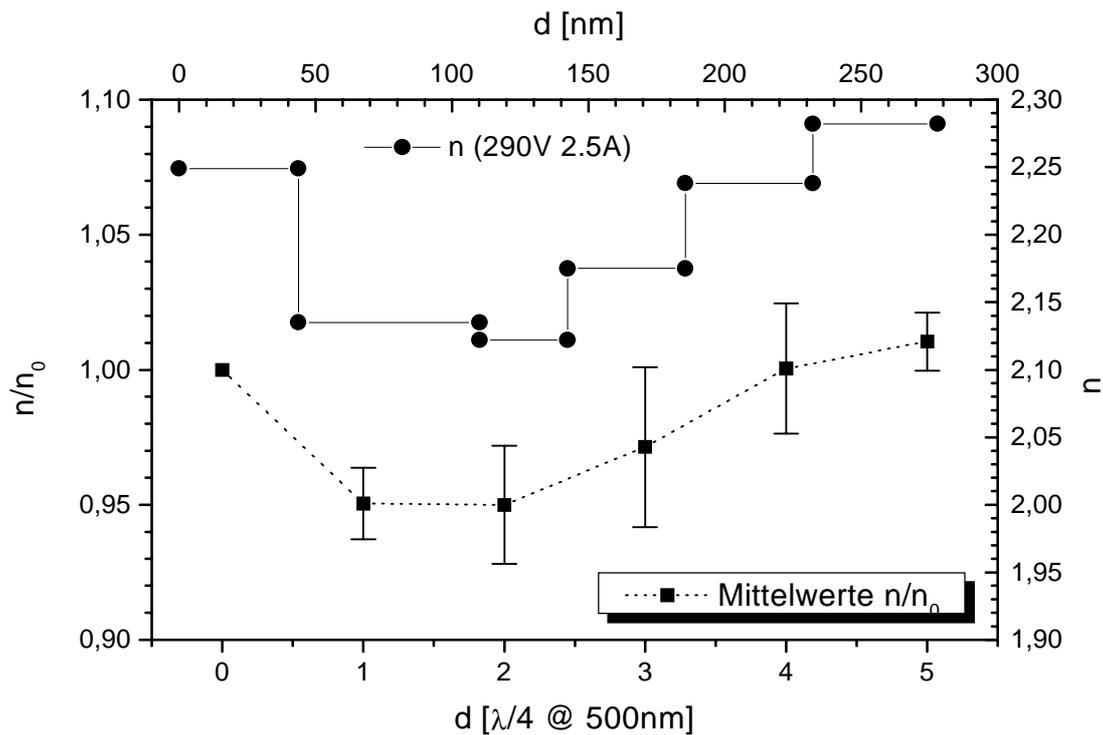


Abb.4.24: Normierter Brechungsindex von TiO_2 -Schichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Der Brechungsindex wurde auf den jeweiligen Wert der Schicht beim Übergang Substrat-Schicht normiert und über mehrere Proben gemittelt. Zusätzlich ist das angefittete Brechungsindexprofil einer TiO_2 -Schicht, die in sechs Subschichten mit variabler Schichtdicke aufgeteilt wurde, eingezeichnet (obere Bildhälfte, rechte Ordinatenachse).

Die Mikrostruktur der Schicht wurde durch den Verdichtungsprozeß modifiziert, da die TiO_2 -Schichten hinterher nahezu kein Wasser aufnehmen. Der Brechungsindex ist aufgrund der Verdichtung um 0.04-0.05 erhöht, gleichzeitig wird die Extinktion bei 400 nm durch den Temperprozeß infolge einer Erhöhung des Oxidationsgrades reduziert: von 10^{-3} bei hohen EPM-Werten bis zu $4 \cdot 10^{-3}$ bei niedrigen EPM-Werten. Eine qualitative Änderung des Inhomogenitätsprofils des Brechungsindexes wurde nicht festgestellt.

4.3.5. Weitere Oxidmaterialien: ZrO_2 , HfO_2 und LaTiO_3

In geringerem Umfang wurden Einzelschichten aus Zirkonoxid, Hafniumoxid und Lanthantitanat (H4 von Merck) untersucht. Die Ergebnisse zu diesen hochbrechenden Oxiden sind im folgenden kurz zusammengefaßt.

ZrO_2 : Die Mikrostruktur und die optischen Eigenschaften dieses Materials sind in hohem Maße von den jeweiligen Aufdampfbedingungen abhängig [Flo95, Wil96].

Die Packungsdichte von konventionell aufgebracht ZrO₂-Schichten ist extrem niedrig, $p = 0.67$ bei RT bis $p = 0.82$ bei 300°C [Rit76]; darüber hinaus sind die ZrO₂-Schichten optisch negativ inhomogen, d.h. der Brechungsindex nimmt mit zunehmender Schichtdicke ab. Die Variationen der Packungsdichte und die Schichtinhomogenitäten konnten z.T. auf verschiedene Modifikationen der Mikrostruktur zurückgeführt werden [Kli85]. IAD mit hohen Ionenenergien bis zu 1200 eV ermöglicht die Herstellung von ZrO₂-Schichten mit hoher Packungsdichte [Mar86], der maximal erreichte Brechungsindex betrug 2.19 im VIS.

Die Brechungsindizes der hier untersuchten IAD-ZrO₂-Schichten (Dicke ca. 300 nm), die mit niedrigen Ionenenergien gestützt wurden, liegen deutlich unter den zitierten Werten, die mit den extrem hohen Ionenenergien erzielt wurden.

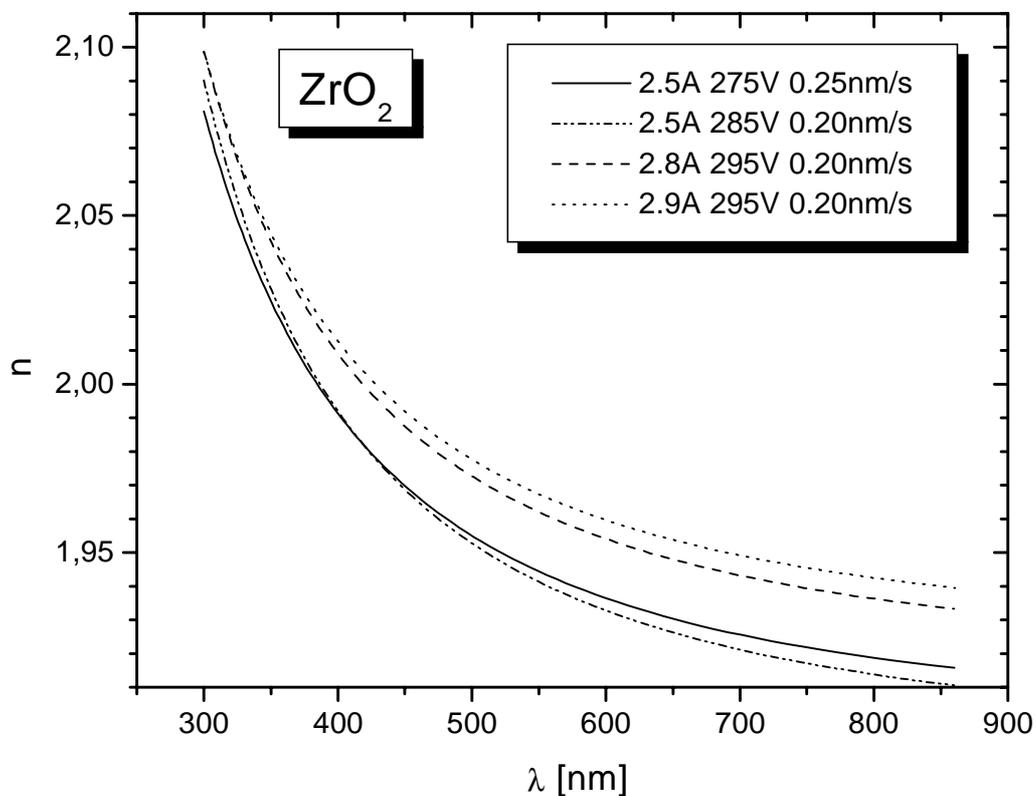


Abb.4.25: Dispersionskurven von ZrO₂-Schichten in Abhängigkeit von den Beschichtungsparametern.

Abbildung 4.25 zeigt die Dispersionskurven für verschiedene IAD-Parameter, tendenziell steigt der Brechungsindex mit der verwendeten Ionenstützung. Im Rahmen der Auswertegenauigkeit sind die Kurven mit den Extinktionskoeffizienten vergleichbar, siehe Abbildung 4.26. Die Packungsdichte der ZrO₂-Schichten ist für IAD-

Schichten vergleichsweise niedrig, die Wasserabsorptionsbande bei $2.9\ \mu\text{m}$ ist bei diesem Material stark ausgeprägt (s.a. Abb.4.33).

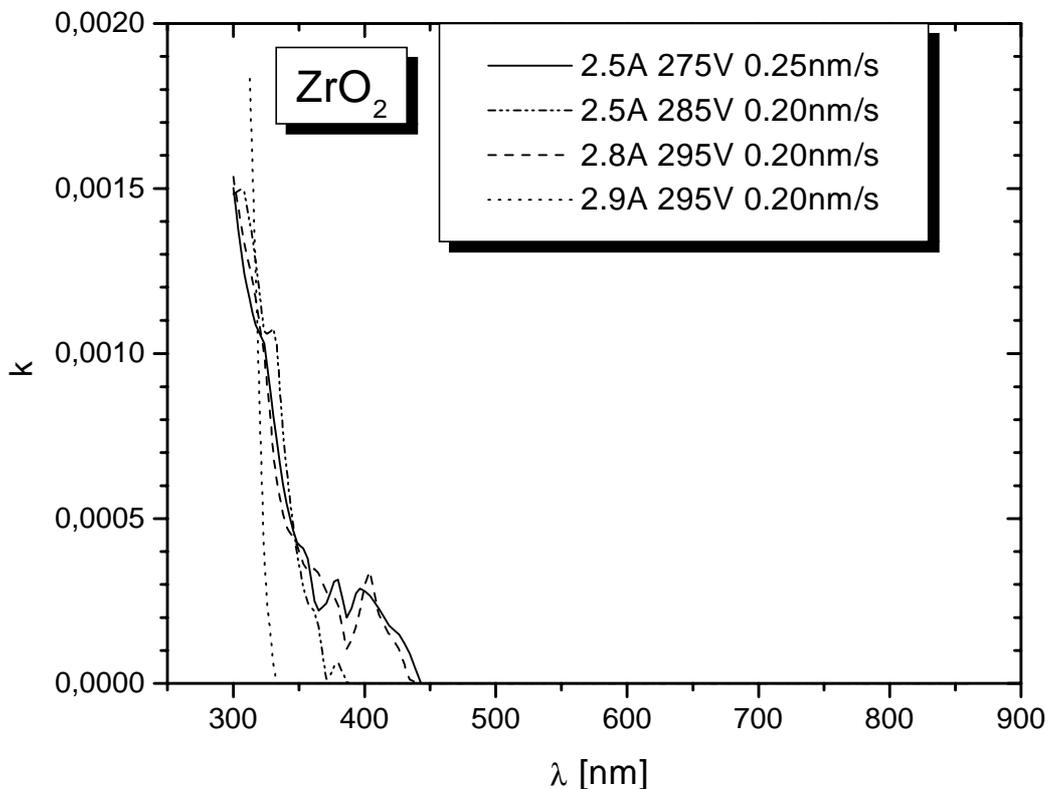


Abb.4.26: Extinktionskoeffizient von ZrO_2 -Schichten in Abhängigkeit von den Beschichtungsparametern. Die k -Werte unterhalb von $5 \cdot 10^{-4}$ sind aufgrund des Meßfehlers vorsichtig zu interpretieren.

Zur Bewertung der Homogenität der aufgedampften IAD- ZrO_2 -Schichten wurde die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Schichtdicke untersucht. Diese Schichten weisen nur eine geringe optisch negative Inhomogenität von 1 % auf, die deutlich unter der von konventionellen Schichten liegt [Kli85].

Die Realisierung von kompakten IAD- ZrO_2 -Schichten mit hohem Brechungsindex konnte im untersuchten EPM-Wertebereich nicht erreicht werden.

HfO₂: Hafniumdioxid ist chemisch dem Zirkondioxid sehr ähnlich, analog zu den ZrO_2 -Schichten werden verschiedene Phasen beobachtet, einen Überblick gibt [Kol91]. Die Brechungsindizes konventioneller Schichten variieren stark in Abhängigkeit von den jeweiligen Aufdampfbedingungen, typisch sind im VIS Werte um $n = 2.0$ [Kol91]. Es existiert nur eine geringe Anzahl von Untersuchungen zum ionengestützten Aufdampfen von HfO_2 [Kol91, Leh91]. IAD mit Sauerstoff bei hohen

Ionenenergien (500 eV) führte zu einer Erhöhung des Brechungsindex, zugleich steigt jedoch die Extinktion im UV aufgrund von Preferential Sputtering an [Kol91]. Durch die Ionenstützung mit Argon konnte die Inhomogenität von HfO_2 -Schichten reduziert werden [Leh91].

Aus technischen Gründen sind die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten IAD- HfO_2 -Schichten mit vergleichsweise niedrigen Ionenenergien und -stromdichten gestützt worden. Dabei wurde als Ausgangsmaterial HfO_2 oder metallisches Hafnium verwendet. Durch Hochoxidieren von Hafnium wurde eine konventionelle (bei 250°C Substrattemperatur) und eine kalte IAD-Schicht hergestellt. Zwei IAD-Schichten sind aus dem oxidischen Ausgangsmaterial aufgedampft werden; die optischen Kenngrößen der untersuchten HfO_2 -Schichten sind in Abbildung 4.27 dargestellt.

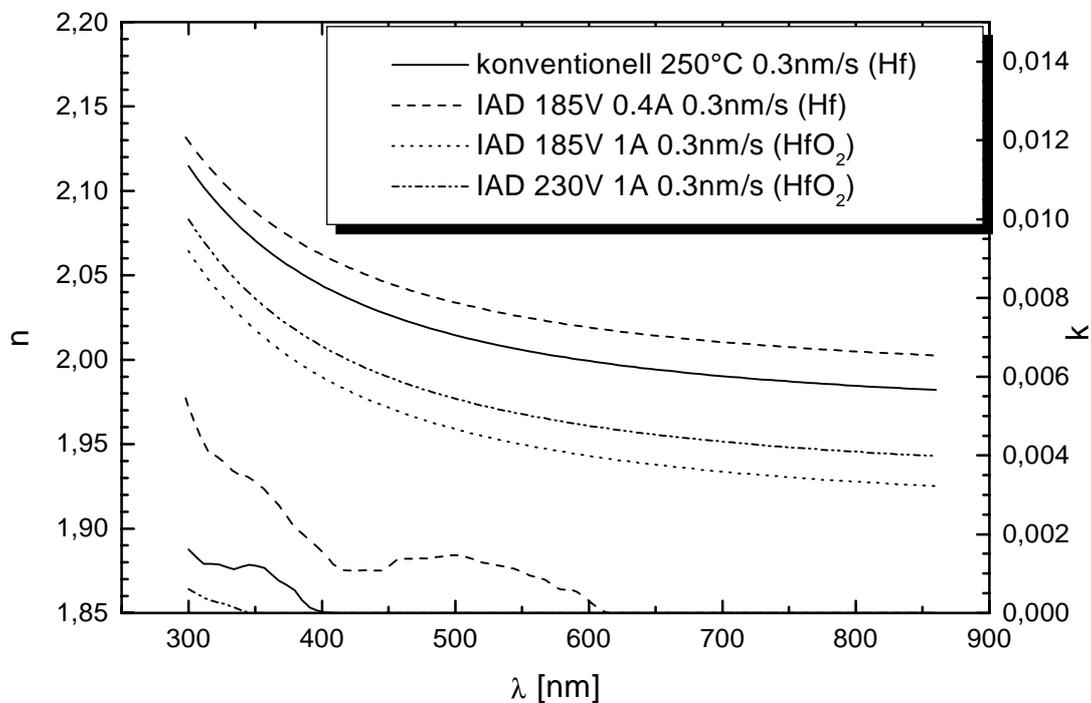


Abb.4.27: Dispersionskurven und Extinktionskoeffizienten von HfO_2 -Schichten, die mit verschiedenen Beschichtungsprozessen hergestellt wurden. Das Ausgangsmaterial ist angegeben. Die Extinktionskurve der IAD-Schicht mit 185 V, 1 A, 0.3nm/s (HfO_2) lag bei Null.

Der Brechungsindex der Schichten, die aus der metallischen Phase hergestellt wurden, ist gegenüber den beiden anderen erhöht, dies gilt ebenfalls für die Extinktion, insbesondere absorbiert die IAD-Schicht (Hf) bis in den sichtbaren Wellenlängenbereich. Die Ursache ist wahrscheinlich der niedrigere Oxidationsgrad dieser Schichten. Die Untersuchung des Brechungsindexprofils $n(d)$ zeigt deutlich Unterschiede

bei den verschiedenen Ausgangsmaterialien, siehe Abbildung 4.28. Die HfO_2 -Schichten, die durch Oxidation des Metalls hergestellt wurden, sind inhomogen. Im Anwachsereich der Schichten wird ein zu den TiO_2 - und Ta_2O_5 -Schichten vergleichbares Brechungsindexprofil beobachtet, die Deutung dieses Verlaufs ist analog zu den Überlegungen bei den genannten, anderen Materialien. Die aus der oxidischen Phase verdampften IAD-Schichten weisen hingegen keine signifikanten Inhomogenitäten auf. Für eine umfassende Beschreibung der Wachstumskinetik von HfO_2 -Schichten sind weiterführende Untersuchungen, die Methoden zur Bestimmung der Mikrostruktur einschließen, notwendig. Ergänzende Untersuchungen mit höheren EPM-Werten stehen noch aus.

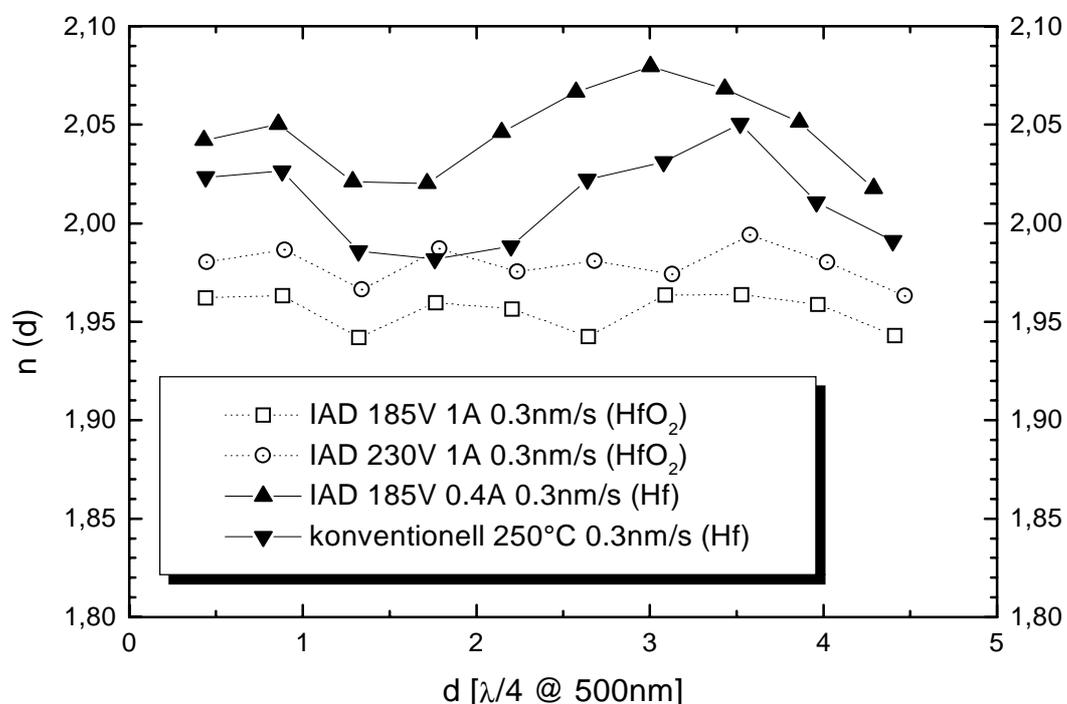


Abb.4.28: Inhomogenitätsprofil $n(d)$ der HfO_2 -Schichten aus Abb.4.27.

LaTiO₃: Ergänzend zu den binären Metalloxiden ist das ternäre Oxid Lanthantitanat (Substanz H4 von Merck) untersucht wurden. Konventionell aufgedampft hat dieses Material im VIS einen Brechungsindex von 1.9 bei RT bis 2.1 bei 300°C [Fri92]. Die LaTiO_3 -Schichten sind homogen und die Absorptionskante ist im Vergleich zu TiO_2 -Schichten zu kürzeren Wellenlängen verschoben, bis ca. 375 nm weisen die Schichten keine signifikante Absorption auf.

Die Dispersionskurven und die Extinktionskoeffizienten der mit Ionenstützung aufgedampften LaTiO_3 -Schichten sind in Abbildungen 4.29-30 dargestellt. Die Auswertung

wurde nur anhand von Transmissionskurven durchgeführt, dies reduziert die Genauigkeit der ermittelten k-Werte und ist Ursache für die unterschiedlichen Ergebnisse der beiden Auswertemethoden in Abb. 4.30. Eine stärkere Ionenstützung führt, analog zu den anderen Oxidmaterialien, zu einer Erhöhung des Brechungsindex, und die Absorption im UV/VIS nimmt gleichzeitig aufgrund einer effektiveren Oxidation, d.h. der Minimierung von Fehlstöchiometrien ab. Hinsichtlich der Schichthomogenität ist dieses Material den anderen hochbrechenden Oxiden überlegen, es wurden keine signifikanten Inhomogenitäten im Brechungsindexverlauf beobachtet. Streulichtmessungen an mit LaTiO_3 beschichteten Quarz-Substraten (Suprasil von Heraeus, typ. Streuung des Substrates ca. 20 ppm) zeigten relativ niedrige TS-Werte von 30-55 ppm.

Temperzyklen bei 300°C führen auch bei diesem Mischoxid zu einer Schichtverdichtung mit gleichzeitiger Brechungsindexerhöhung um 0.03-0.04 bei konstanter optischer Dicke. Die Absorptionskante wird dabei um ca. 20-30 nm ins UV verschoben.

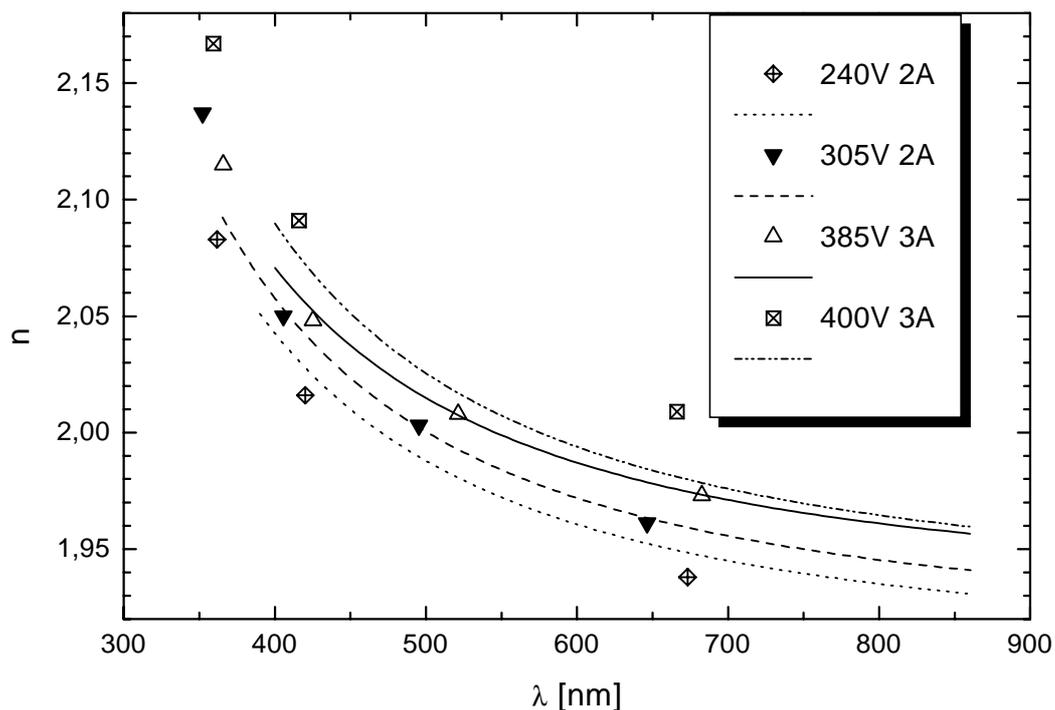


Abb.4.29: Dispersionskurven von LaTiO_3 -Schichten, die mit verschiedenen IAD-Parametern hergestellt wurden, die Aufdampfrate betrug jeweils 0.5 nm/s. Die Ergebnisse der Auswertung mit dem Envelope-Verfahren sind als Punkte eingetragen, die durchgezogenen Dispersionskurven sind mit Hilfe des SPEKTRUM-Programmes angefitet worden.

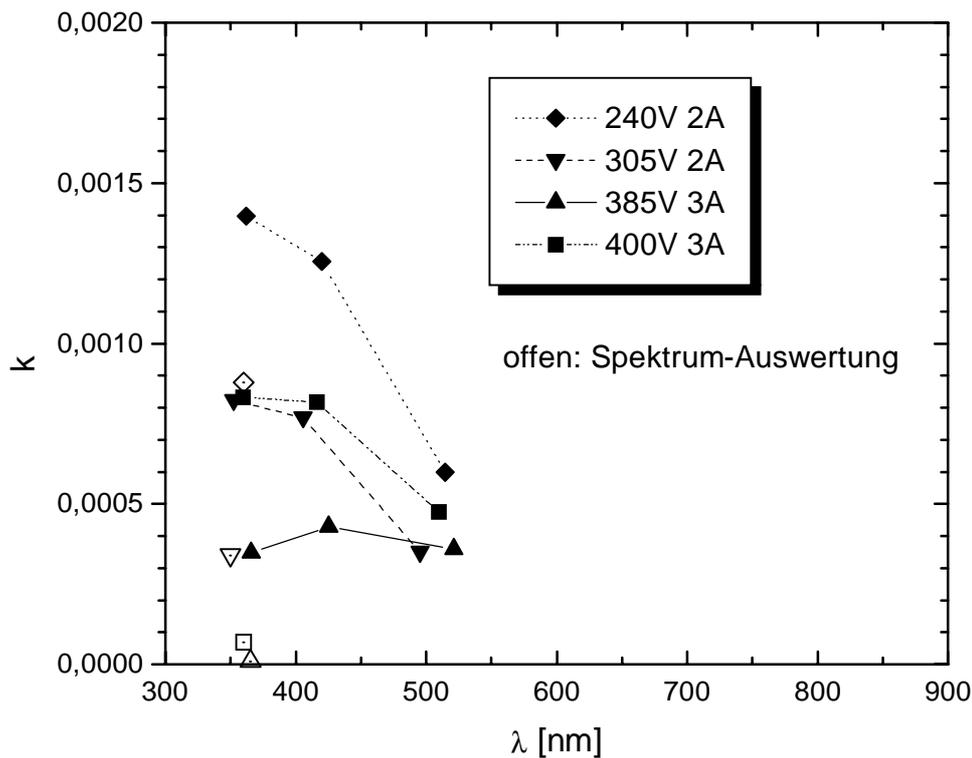


Abb.4.30: Extinktionskoeffizienten der untersuchten IAD-LaTiO₃-Schichten gemäß Auswertung mit dem Envelope-Verfahren. Die offenen Datenpunkte sind mit dem SPEKTRUM-Programm ermittelt worden. (Ohne Reflexionskurven können nur für bestimmte Wellenlängen Extinktionskoeffizienten bestimmt werden.)

4.3.6. Vergleichende Untersuchungen

Hinsichtlich der optischen Verluste (Absorption, Streulicht) im VIS, der Wasseraufnahme der Schichten und der mechanischen Verschleißigenschaften wurden die Oxidmaterialien einer Reihe von vergleichenden Untersuchungen unterzogen.

Da im sichtbaren Wellenlängenbereich die Bestimmung kleiner Absorptionswerte mit Hilfe der Spektralphotometrie aufgrund des Meßfehlers nur eingeschränkt möglich ist, wurden **laserkalorimetrische Messungen der Absorption** bei 532 nm durchgeführt. Abbildung 4.31 zeigt die Absorptionswerte von konventionell bei 270°C aufgedampften Oxidschichten im Vergleich zu ionengestützten Kaltbeschichtungen, die mit den jeweils maximal untersuchten EPM-Werten hergestellt wurden. Die Schichten wurden auf Quarzsubstrate (Dicke 6 mm) aufgebracht, deren Absorption kleiner gleich 40 ppm ist. Bei den untersuchten Materialien führte die Ionenstützung zu einer deutlichen Reduktion der Absorption. Eine Umrechnung in Extinktionskoeffizienten

(ohne Berücksichtigung der Streuung) ergibt k-Werte in der Größenordnung $1 \cdot 10^{-5}$ - $5 \cdot 10^{-5}$ (der k-Wert von SiO_2 liegt unterhalb von 10^{-6}). Die Absorption der Schichten ist im wesentlichen durch intrinsische Schichtdefekte bestimmt, dies sind in erster Linie Fehlstöchiometrien, die aufgrund von unvollständiger Oxidation während des reaktiven Aufdampfprozesses entstehen [Pul79]. Durch den Beschuß mit reaktiven Sauerstoffionen und -radikalen im IAD-Prozeß kann eine effektivere Oxidation der Schichten erzielt werden. Extrinsische Schichtdefekte durch metallische Verunreinigungen (W, Fe, Ni, Al etc.), die von der Ionenquelle emittiert werden können, haben bei der untersuchten Wellenlänge offensichtlich keinen signifikanten Einfluß auf die Absorption der Schichten.

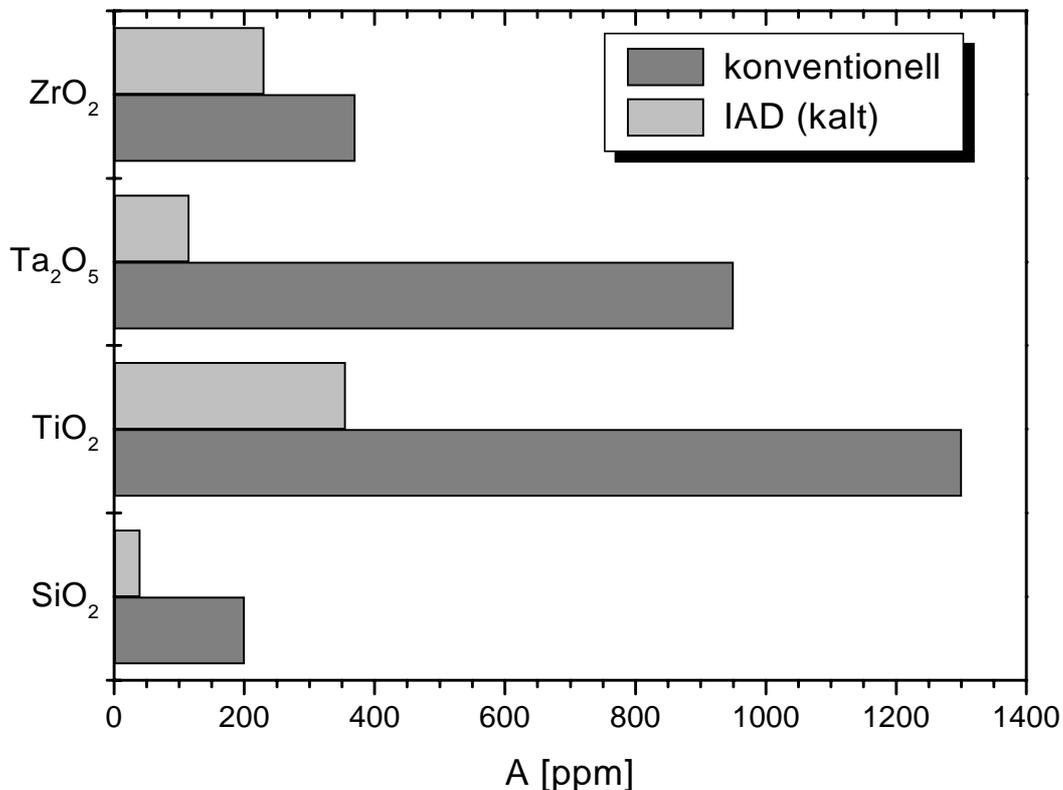


Abb.4.31: Laserkalorimetrisch bestimmte Absorption bei 532 nm. Verglichen wurden konventionell bei 270°C hergestellte Oxidschichten (Ta_2O_5 wurde anschließend getempert) und IAD-Oxidschichten, die mit den jeweils maximalen EPM-Werten gestützt wurden. Die Absorption setzt sich additiv aus der Substrat- und Schichtabsorption zusammen, der Meßfehler liegt bei ca. 15 %. Das Substratmaterial ist Quarz (Dicke: 6 mm), die Dicke der Schichten lag ca. 300 nm.

Streulichtmessungen (Total Integrated Scattering, TS) der Oxidschichten aus dieser IAD-Serie mit maximalen EPM-Werten sind in Tabelle 4.6 und Abbildung 4.32 zusammengestellt. Für diese Messungen wurden die Schichten auf streulichtarme Silizium-Substrate (TS < 1 ppm) aufgedampft. Mit Ausnahme der ZrO_2 -IAD-Schichten weisen die IAD-Schichten, im Vergleich zu konventionellen Referenzschichten, reduzierte TS-Werte auf, die auf einem niedrigeren Niveau liegen. Die vergleichsweise niedrigeren Streuwerte der IAD-Schichten sind auf eine geringere Oberflächenrauigkeit dieser Schichten zurückzuführen [Flo95]. Durch den Ionenbeschuß wachsen die Schichten mit einer kompakteren Mikrostruktur auf, die eine reduzierte Oberflächenrauigkeit aufweist. Die Ursache für die hohen TS-Werte der IAD- ZrO_2 -Schicht ist unbekannt, die Reproduzierbarkeit dieses Ergebnisses muß geprüft werden.

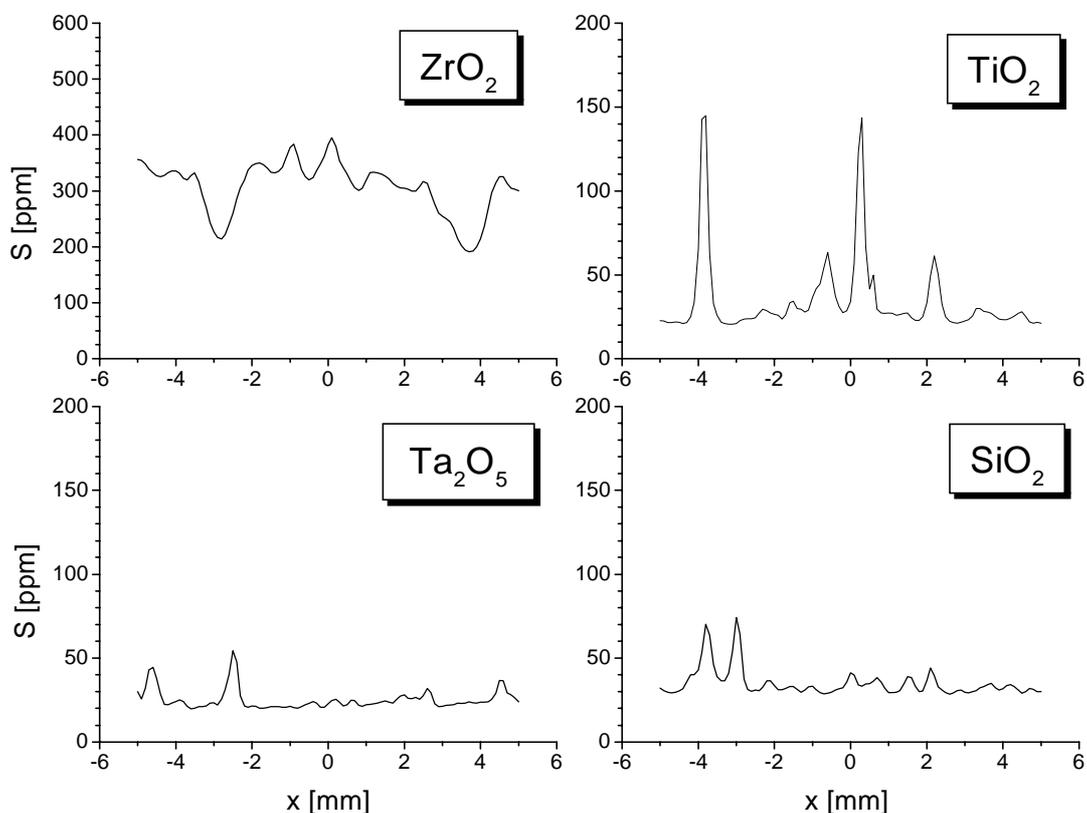


Abb.4.32: Streulichtmessungen (TS) bei 632 nm von IAD-Oxid-Schichten, dargestellt sind Scans von 10 mm Länge. Die Schichten wurden auf Siliziumsubstrate aufgebracht. Bei den SiO_2 , Ta_2O_5 und TiO_2 -Schichten sind einzelne Streulichtzentren (Verunreinigungen auf der Probenoberfläche) erkennbar. Die ZrO_2 -Probe weist quantitativ und qualitativ ein abweichendes Verhalten auf. Die Messungen wurden am IOF in Jena durchgeführt, eine Beschreibung der Streumeßapparatur ist in [Gli98] gegeben.

Mit Hilfe der skalaren Streutheorie kann, durch Anwendung vereinfachender Annahmen, ein Schätzwert für die mittlere Oberflächenrauigkeit σ (rms-Wert) der Einzelschichten berechnet werden [Flo95, Kad95, Kad98]. Bei senkrechtem Lichteinfall gilt für die Gesamtintensität der Streuung (TS) von Oberflächen:

$$TS = R(4\pi\sigma/\lambda)^2 \text{ für } \sigma \ll \lambda, \text{ mit } R = \text{Reflexion bei } \lambda \quad (4.7)$$

Für die untersuchten Schichtdicken liefert die Volumenstreuung der Schichten keinen wesentlichen Beitrag zur Gesamtstreuung und kann daher gleich Null gesetzt werden [Kad98]. Ist der TS-Wert des Substrates und die Reflektivität der Probe bekannt und wird die Volumenstreuung der Schicht vernachlässigt, so können rms-Werte für die Schichtoberfläche ermittelt werden. Die entsprechenden rms-Werte der IAD-Schichten sind in Tabelle 4.6 angegeben.

Prozeß	konventionell	IAD (kalt)	
Material	TS [ppm]	TS [ppm]	rms [nm]
ZrO₂	131	325	1,53
TiO₂	30.9	24.8	0,42
Ta₂O₅	60.3	22.5	0,39
SiO₂	49.0	31.0	0,45

Tab.4.6: Streulicht (TS) von konventionellen und ionengestützten (maximale EPM-Werte) Oxidschichten, die auf Siliziumsubstrate aufgedampft wurden. Für die IAD-Schichten wurde ein Näherungswert für die Oberflächenrauigkeit berechnet. Die Reflektivitäten der konventionellen bzw. der IAD-Schichten waren vergleichbar.

Bei den kalt aufgedampften Oxidschichten wurde für die untersuchten EPM-Wertebereiche eine **Wasserabsorptionsbande** bei 2.9 μm beobachtet. Abbildung 4.33 zeigt näherungsweise bestimmte Extinktionskoeffizienten für 2.9 μm , die jeweils über mehrere Proben gemittelt wurden: Proben mit ähnlichen EPM-Werten wurden zusammengefaßt. Der Wassereinbau reduzierte sich jeweils mit steigender Ionenstützung, und es ergaben sich deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Oxidmaterialien. ZrO₂-Schichten wiesen vergleichsweise den höchsten Wasseranteil und damit die niedrigste Packungsdichte auf. In TiO₂-Schichten wird nur eine geringe Wassermenge eingebaut, die, wie bereits in Kap.4.3.4. erwähnt, durch Tempern nahezu vollständig reduziert werden kann.

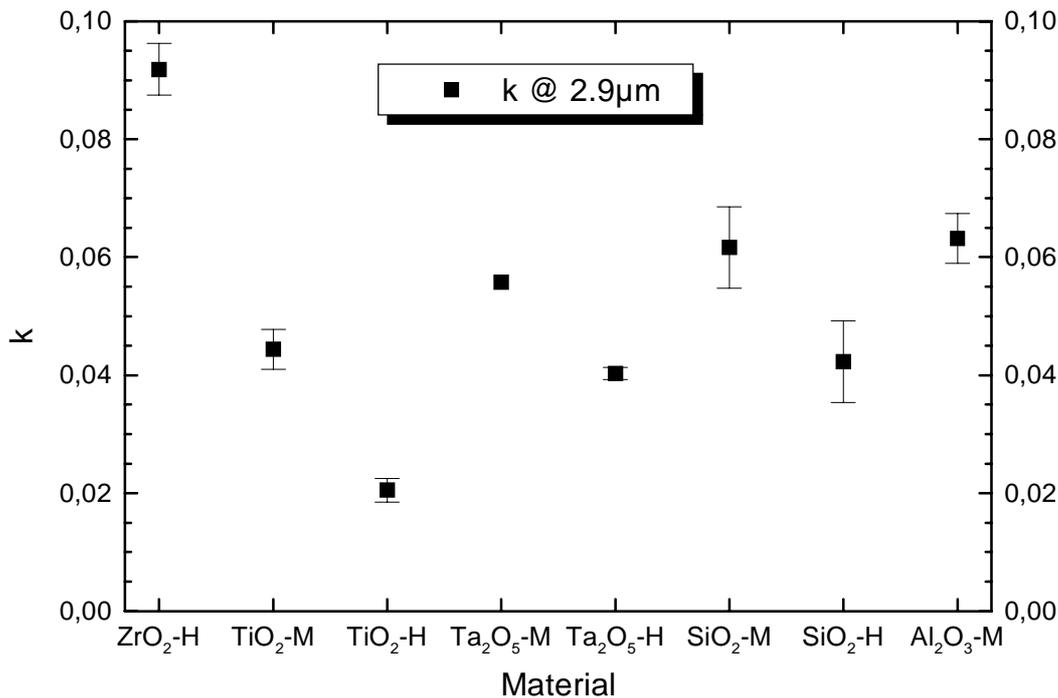


Abb.4.33: Extinktionskoeffizient k bei $2.9 \mu\text{m}$ von Oxidschichten, die aus den MIR-Spektren bestimmt wurden. Die Werte wurden über mehrere Proben mit größenordnungsmäßig vergleichbaren EPM-Werten gemittelt, eingetragen sind k -Werte für mittlere (M) und hohe (H) EPM-Werte. Die hohen EPM-Werte wurden durch die Neupositionierung der Ionenquelle erreicht.

Zusätzliche Informationen über das in die Schichten eingebaute Wasser erhält man durch **Temperaturshiftmessungen**, siehe Abbildung 4.34. Dazu wurde mittels eines heizbaren Reflexionsmeßeinsatzes für das Spektralphotometer der spektrale Reflexionsverlauf der Proben in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Durch die Temperaturerhöhung desorbiert Wasser aus der Schichtmatrix. Dieser Prozeß führt zu einer Reduktion der optischen Schichtdicke, die wiederum die spektrale Charakteristik der Probe ändert. Eine deutliche Temperaturshift wurde bei SiO₂-Schichten beobachtet, aus diesen Schichten desorbiert der Großteil des in ihnen befindlichen Wassers, während des Abkühlprozesses nehmen sie das Wasser jedoch wieder auf. Letzteres gilt nur eingeschränkt für die Ta₂O₅- und Al₂O₃-Schichten, TiO₂-Schichten zeigen sogar nach Durchlauf eines Temperzyklusses keine signifikante Temperaturshift mehr. Bis ca. 170°C sind die Shiftkurven der drei höherbrechenden Oxide qualitativ ähnlich, oberhalb dieser Temperatur steigt die Shift von TiO₂ deutlich an, wahrscheinlich setzt ein Prozeß ein, der zur vollständigen Desorption des Wassers

führt. Der Einbau eines Teils der Sauerstoffatome (des Wassers) in die Schichtmatrix ist ebenfalls möglich.

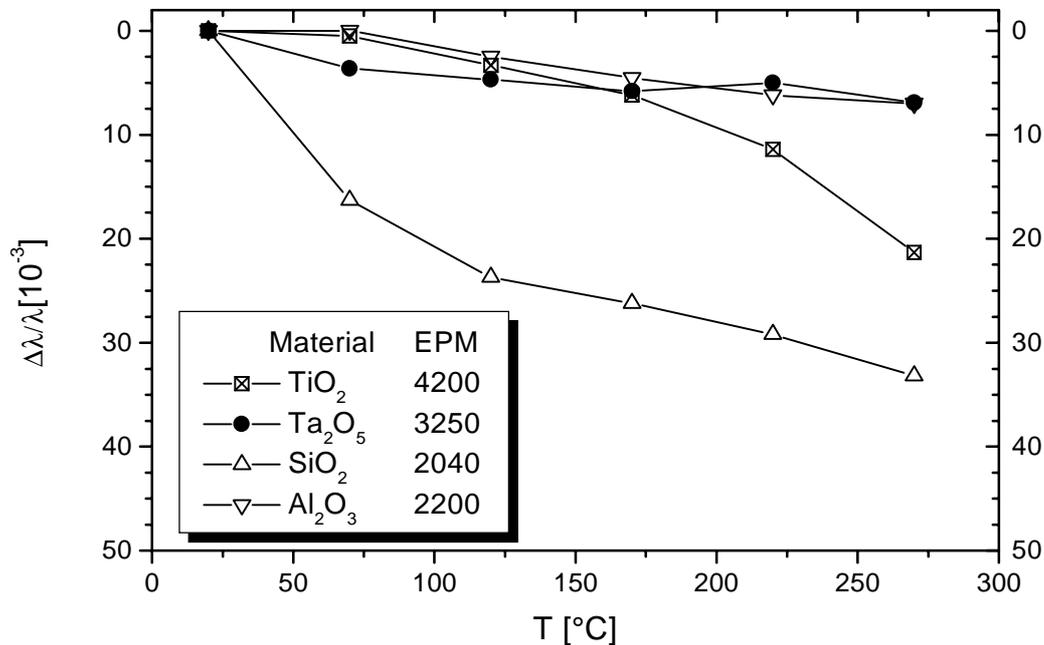


Abb.4.34: Betrag der Temperaturshift $\Delta\lambda/\lambda$ von IAD-Oxidschichten, die aus Reflexionsmessungen mit Hilfe eines heizbaren Reflexionsmeßeinsatzes für das Spektralphotometer Lambda 19 gewonnen wurden.

Untersuchungen zum **Streß** von IAD-Beschichtungen beschränkten sich zum größten Teil auf Proben im mittleren EPM-Wertebereich (2500-3500), für TiO₂ und ZrO₂ liegen auch Daten von Beschichtungen mit hohen EPM-Werten (verdoppelte Ionenstromdichte durch Neupositionierung der Ionenquelle) vor. Die Oxidschichten wurden dazu auf 3"-Siliziumwafer aufgedampft. Der Schichtstreß wurde mit Hilfe eines Meßsystems der Firma Tencor am IOF Jena ermittelt, die Ergebnisse sind in Abbildung 4.35 dargestellt. Da die Schichten auf ungeheizten Substraten aufgebracht wurden, kann thermisch induzierter Streß zwischen Substrat und Schicht (aufgrund von unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten) vernachlässigt werden und der gemessene Streß gibt in erster Näherung den intrinsischen Streß der Schichten an. Bedingt durch die typische, kolumnare Mikrostruktur von dielektrischen Schichten weisen diese in der Regel tensilen intrinsischen Streß auf [Pul84]. Durch die Kompaktifizierung der Schichten bei ionengestützten Beschichtungsverfahren (IBS, IP, IAD) ändert sich die Eigenspannung der Schichten und es wird z.T. hoher kompressiver Streß im GPa-Bereich beobachtet [Hen95, Zöl96].

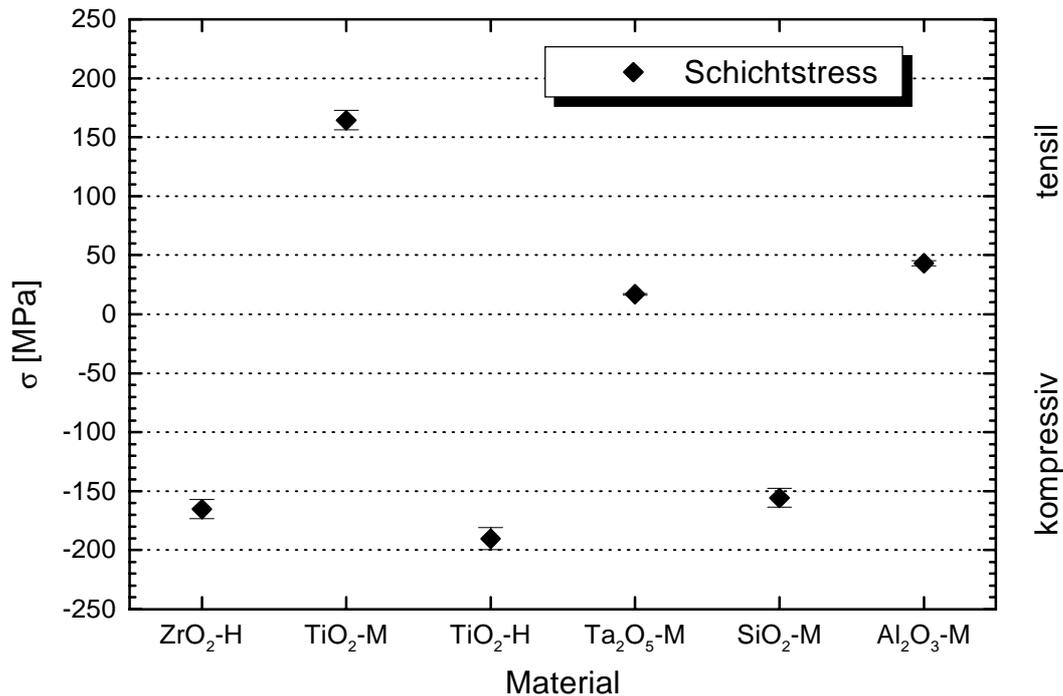


Abb.4.35: Schichtstreß von ionengestützten oxidischen Einzelschichten, unterschieden wird zwischen IAD mit mittleren (M) und hohen (H) EPM-Werten. Die hohen EPM-Werte wurden durch die Neupositionierung der Ionenquelle erzielt. Kompressiver Streß wird durch negative Werte gekennzeichnet. Die Zuordnung für die EPM-Werte ist wie folgt:

Material	ZrO ₂ -H	TiO ₂ -M	TiO ₂ -H	Ta ₂ O ₅ -M	SiO ₂ -M	Al ₂ O ₃ -M
EPM	7600	3720	7130	3330	2040	2670

Für mittlere EPM-Werte zeigen die untersuchten Oxidschichten mit Ausnahme von SiO₂ tensile Eigenspannungen, Ta₂O₅- und Al₂O₃-Schichten sind dabei relativ spannungsfrei. Die Erhöhung der EPM-Werte bei den TiO₂-Schichten (3720 → 7130) führte zu einer Umkehrung der Eigenspannung von tensilen zu kompressiven Streß, der intrinsische Streß kann demnach durch die Stärke der Ionenstützung kontrolliert werden. Diese Eigenschaft ist von wesentlicher Bedeutung für die Herstellung von speziellen Wechselschichtsystemen, die mit minimalem Streß aufgedampft werden müssen: durch die Kombination geeigneter Materialien, inklusive einer gezielten Abstimmung der IAD-Parameter, können äußerst spannungsarme Beschichtungen hergestellt werden. Als Beispiel ist hier die Beschichtung von Kunststoffen zu nennen (siehe Kap.5.2), aufgrund der i.a. unzulänglichen Adhäsion der anorganischen Schichtmaterialien auf den Kunststoffsubstraten ist die Minimierung der Spannungen zwischen Substrat und Schicht notwendig.

Die mechanische Verschleißfestigkeit von ionengestützten Oxidschichten wurde, analog zu den Fluoridschichten, mittels **Sandrieseltests** untersucht, siehe Abb.4.36. Die Quantifizierung der durch den Test induzierten Schädigungen wurde mit Hilfe von Streulichtmessungen bei 633 nm vor und nach dem Test durchgeführt. Für die untersuchten Materialien gilt allgemein, daß höhere EPM-Werte mit einer Reduktion des Streulichts und damit der Schädigungen korrelieren. D.h. eine stärkere Ionenstützung führt zu einer effektiveren Kompaktifizierung, die die Verschleißfestigkeit der Schichten erhöht.

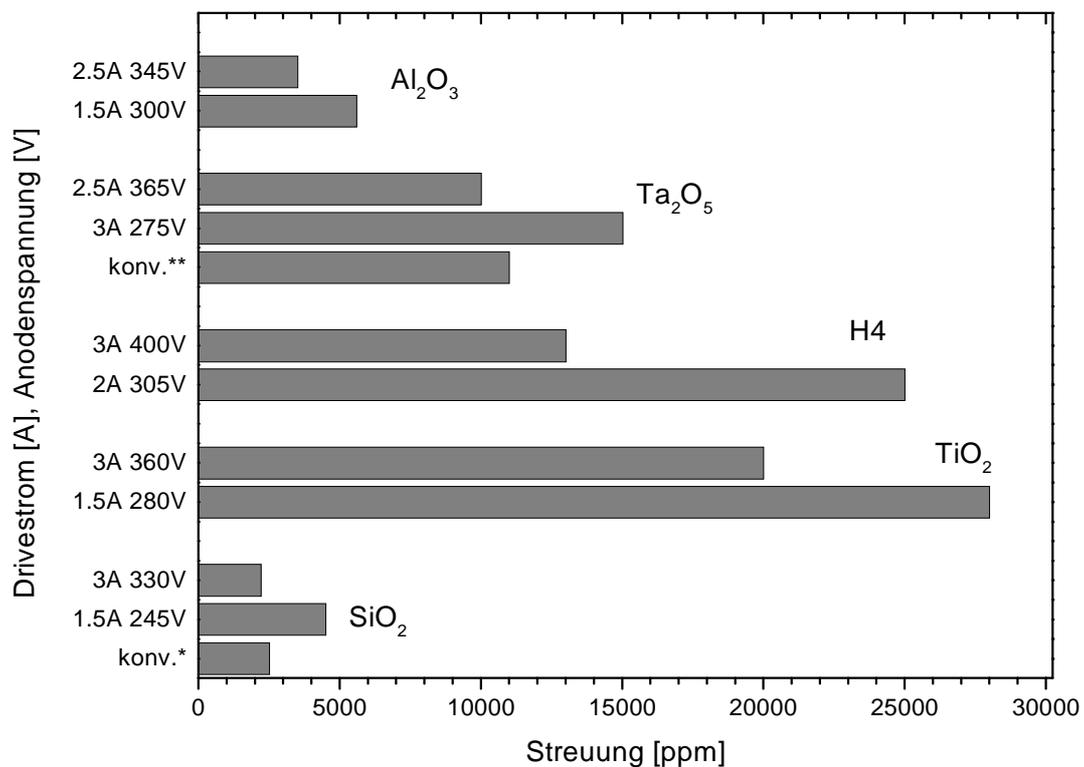


Abb.4.36: Zunahme des Streulichts nach dem Durchlauf eines Sandrieseltests für verschiedene Oxidschichten, angegeben sind Anodenstrom und -spannung. Zur Bewertung der durch den Test verursachten Schädigung der Schichten wurden Streulichtmessungen bei 633 nm durchgeführt. Als Substratmaterial wurden B270 Filtergläser von Desag verwendet, dies gilt nicht für die konventionellen Schichten: * SF6, ** BK7 (beide Schott).

Fazit Oxide:

Die wesentlichen Ergebnisse der Untersuchungen zur ionengestützten Beschichtung von Oxiden mit niedrigen Ionenenergien können wie folgt zusammengefaßt werden:

- Der Brechungsindex und die Packungsdichte nehmen im untersuchten Parameterbereich mit steigender Ionenstützung zu, es wird für den Brechungsindex eine näherungsweise lineare Abhängigkeit von den EPM-Werten beobachtet. Eine Ausnahme bilden die SiO₂-Schichten, bei denen die Zunahme des Brechungsindexes in die Sättigung geht.
- Eine Erhöhung der Ionenstützung ist gleichzeitig mit der Reduktion der Absorption im UV/VIS verbunden, die Bandkante wird ins Kurzwellige verschoben. Die Ursache hierfür ist eine effektivere Oxidation der kondensierenden Oxidschicht durch den Beschuß mit Sauerstoffionen und -radikalen, geringfügige Fehlstöchiometrien, die bei konventionellen reaktiven Beschichtungen entstehen können, werden reduziert. Ein Anstieg der Absorption für hohe Ionenenergien bzw. EPM-Werte aufgrund von Preferential Sputtering wird für die hier untersuchten IAD-Parameter nicht beobachtet.
- Die Kompaktifizierung der Mikrostruktur der Oxidschichten durch Ionenstützung mit hohen EPM-Werten wirkt sich auch auf weitere Schichteigenschaften positiv aus: Reduktion des Streulichtes, verminderter Einbau von Wasser in die Schichtmatrix und Erhöhung der Verschleißfestigkeit.

Die wichtigsten Schichteigenschaften der optimierten Oxidschichten sind in Tabelle 4.7 zusammengestellt.

Material	n @ 500 nm	k @ 532 nm	TS @ 632 nm [ppm] **
SiO ₂	1.465	$< 10^{-6}$ *	31.0
Al ₂ O ₃	1.645	$< 5 \cdot 10^{-4}$	-
Ta ₂ O ₅	2.080	$1.0 \cdot 10^{-5}$ *	22.5
TiO ₂	2.360	$5.0 \cdot 10^{-5}$ *	24.8
ZrO ₂	1.980	$2.5 \cdot 10^{-5}$ *	-
LaTiO ₃	2.030	$< 5 \cdot 10^{-4}$	-

Tab.4.7: Übersicht der Ergebnisse zu den Oxidmaterialien, Schichtdicke ca. 300 nm

* Der Extinktionskoeffizient wurde aus laserkalorimetrischen Absorptionsmessungen ohne Berücksichtigung der Streuung ermittelt.

** TS-Messungen von beschichteten Siliziumwafern.

5. Schichtsysteme

5.1. Breitband-Antireflexbeschichtungen (BBAR)

Die Dispersionsdaten der optimierten Einzelschichten bilden die Basis für die Entwicklung von funktionalen Schichtsystemen. Die Arbeiten konzentrieren sich auf die Realisierung von reflexmindernden Mehrschichtsystemen für den sichtbaren Spektralbereich. Die Prozeßoptimierung ist hinsichtlich niedriger Prozeßtemperaturen und kurzer Beschichtungszyklen zu führen. Die Hauptanforderung bezüglich der optischen Eigenschaften sind möglichst geringe Verluste bei entsprechend guter Reproduzierbarkeit. Die Designoptimierung muß an die jeweilige Kombination von Substrat- und Schichtmaterialien angepaßt werden. Weitere Ziele sind eine gute Schichthaftung bzw. mechanische und chemische Beständigkeit des Schichtsystems.

Als Beispieldesign für eine BBAR-Beschichtung im sichtbaren Spektralbereich wurde ein Vier-Schichten-Design mit TiO_2 und SiO_2 gewählt, siehe Abbildung 5.1.

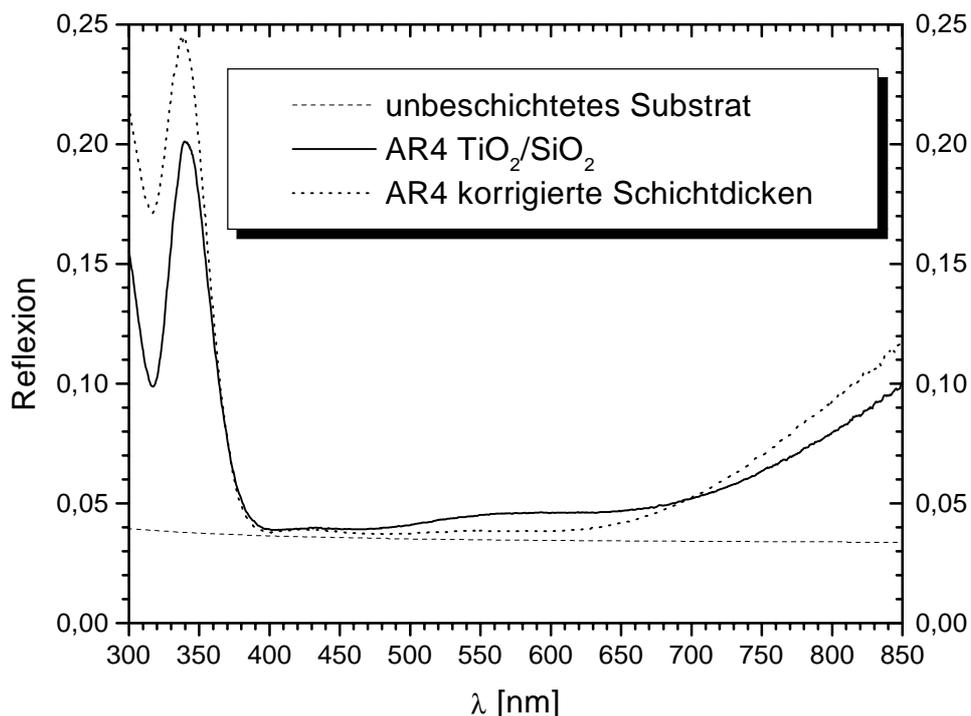


Abb.5.1: Reflexionsmessungen von einseitig entspiegelten Suprasil-Substraten. Das Design besteht aus 4 Schichten: 0.23H/0.42L/2.09H/1.00, H: TiO_2 , L: SiO_2 , Dicke in $\lambda/4$ bei 500 nm. EPM-Werte: TiO_2 : 5760, SiO_2 : 2880 (doppelte Rate).

Von den untersuchten Oxiden weist dieses Materialpaar den größten Brechungsindexunterschied auf. Die Designberechnungen wurden mit Dispersionsdaten aus Einzelschichtauswertungen durchgeführt, nach Aufbringen einer Probebeschichtung mit anschließender Schichtdickenkorrektur, konnte im Wellenlängenbereich von 400-650 nm eine Restreflexion kleiner 0.5 % realisiert werden. Mit einem Sechschichten-Design der gleichen Materialien kann der Transmissionsbereich bis 700 nm ausgedehnt werden: (0.28H/0.37L/0.96H/0.16L/0.67H/1.08L, Dicke in $\lambda/4$ bei 500 nm). Eine weitere Reduktion der Restreflexion ist durch den Einbau einer bzw. mehrerer niedrigbrechender MgF_2 -Schichten in das Schichtsystem möglich. Die genannten Designvorschläge stehen hier stellvertretend für weitere Möglichkeiten zur Realisierung von Breitbandantireflexbeschichtungen [Wil96].

Breitbandantireflexbeschichtungen werden heute für eine Vielzahl von Systemkomponenten in der Gebrauchs-, Präzisions- und Laseroptik benötigt. Aufgrund von material- bzw. herstellungsspezifischen Vorteilen gegenüber konventionellen Glasoptiken erobern insbesondere transparente Kunststoffoptiken neue Anwendungsfelder. Das Spritzgußverfahren ermöglicht die Herstellung von Kunststoffoptiken mit nahezu beliebiger Geometrie (asphärische Linsen, Fresnellinsen etc.), und für bestimmte Anwendungen sind das geringe spezifische Gewicht oder die hohe Schlagzähigkeit von Kunststoffen vorteilhaft. Um die Reflexionsverluste an den Oberflächen (typ. 7 %) zu minimieren, müssen Kunststoffoptiken in der Regel mit Antireflexbeschichtungen vergütet werden. Die reflexmindernde Beschichtung von Kunststoffoptiken wird im folgenden Kapitel am Beispiel von Polymethylmethacrylat untersucht.

5.2. Kunststoffbeschichtung am Beispiel PMMA

Für die Beschichtung von Kunststoffen sind infolge materialspezifischer Eigenschaften besondere Randbedingungen vorgegeben. Der Beschichtungsprozeß muß bei niedrigen Temperaturen (typ. $T_{\text{Sub}} < 100^\circ\text{C}$) stattfinden, um ein Erweichen der Kunststoffsubstrate zu vermeiden und um thermisch induzierte Spannungen zwischen Substrat und Schicht infolge ungleicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten zu minimieren. Letzteres ist notwendig, da die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von für die Optik geeigneten Kunststoffen (PMMA, PC, CR39) ungefähr eine Größenordnung über denen von oxidischen Beschichtungsmaterialien liegen. Konventionelle PVD-Verfahren sind für die Beschichtung bei niedrigen Temperaturen ungeeignet, da die Schichtstabilität aufgrund der niedrigen Packungsdichte in der Regel unzureichend ist. Diese Problematik kann durch den Einsatz von IAD-Verfahren gelöst werden. Auf weitere Beschichtungsverfahren wie Plasmapolymersation oder Lackierverfahren sei an dieser Stelle nur hingewiesen [Tel93], diese Verfahren

eignen sich insbesondere zum Aufbringen von Verschleißschuttschichten, die Option einer optischen Funktionalität der Beschichtung ist i.a. nicht gegeben.

Die Vorbehandlung bzw. Reinigung von Polymeroberflächen hat einen wesentlichen Einfluß auf die Adhäsion von anorganischen Beschichtungsmaterialien [Bue83, Cha93]. Beispielsweise kann die Oberflächenenergie von Polymeren durch eine Plasmavorbehandlung erhöht und damit die Anbindung von Oxiden verbessert werden [Duc94]. Eine Diskussion der verschiedenen Wechselwirkungsmechanismen zwischen Kunststoffoberflächen und Plasmen befindet sich im Anhang A.2.

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen konzentrieren sich auf den Kunststoff Polymethylmethacrylat (PMMA), siehe Abbildung 5.2 und Tabelle 5.1.

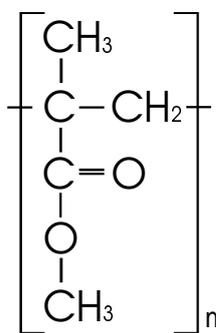


Abb.5.2: Strukturformel von Polymethylmethacrylat. PMMA ist ein thermoplastisches Polymer, die typische Kettenlänge der Makromoleküle liegt zwischen 20000 und 60000 [Gna91]. Geringe Variationen der physikalischen Eigenschaften hängen von der Länge der Makromoleküle und den jeweiligen Herstellungsbedingungen ab.

Eigen-schaft	ρ [g/cm ⁻³]	n @ [550 nm]	α_T [10 ⁻⁵ K ⁻¹]	Wasserauf-nahme [%]	T _{max} [°C]
PMMA	1.17-1.2	ca. 1.49	6-7	< 2.2	ca. 80

Tab.5.1: Spezifische Dichte, Brechungsindex, thermischer Ausdehnungskoeffizient, Wasseraufnahme und Erweichungstemperatur von PMMA [Bue83, Loh84].

PMMA besitzt auf der einen Seite hervorragende optische Eigenschaften (hohe Transparenz, geringe Lichtstreuung), andererseits ist die Adhäsion von anorganischen Schichten auf diesem Kunststoff vergleichsweise gering [Bue83, Tel93]. Zielsetzung dieser Untersuchungen war die Realisation einer optischen funktionalen Beschichtung (BBAR), die gleichzeitig als Verschleißschutz für die empfindliche Kunststoffoberfläche fungiert.

5.2.1. SiO₂-Verschleißschuttschicht

Ausgangspunkt der Arbeiten ist die Beschichtung von PMMA mit einer IAD-SiO₂-Schicht, die als Verschleißschuttschicht fungieren soll. Als Substratmaterial wurde spritzgegossenes PMMA der Firma Leica verwendet.

Die Adhäsion der SiO₂-Schichten (Schichtdicke: 400-1500 nm) erwies sich als unzureichend, als Qualifikator für die Schichthaftung wurde der Tape-Test nach DIN 58193 eingesetzt. Bei diesem Test wird ein Klebestreifen (Tesa) auf die zu unter-

suchende Probe aufgeklebt, leicht angedrückt und unter 90° abgezogen; unterschieden wird zwischen langsamen und ruckartigem Abziehen (Schärfegrad K1 bzw. K2). Die Bewertung des Tests gemäß Norm unterscheidet nur zwischen "bestanden" oder "nicht bestanden". Unabhängig von den untersuchten IAD-Parametern Ionenstromdichte und -energie, die über den experimentell zugänglichen Bereich variiert wurden, konnte keine haftfesten SiO₂-Schichten aufgebracht werden. Um die Haftfestigkeit der SiO₂-Schicht zu erhöhen, wurden verschiedene Präkonditionierungsmethoden und der Einsatz von anorganischen Haftvermittlungsschichten untersucht. Folgende Lösungsansätze wurden evaluiert:

- I. Verseifung der Estergruppen der PMMA-Oberfläche durch eine chemische Vorbehandlung in wässriger HCl- oder NaOH-Lösung, diese Versuche wurden in Zusammenarbeit mit dem Institut für organische Chemie I, Universität Oldenburg durchgeführt.
- II. Präkonditionierung der PMMA-Oberfläche mit Ionen und UV-Strahlung (die vom Plasma emittiert wird), hierfür wurden die beiden Denton Ionenquellen mit unterschiedlichen Arbeitsgasen eingesetzt. Intention ist die Erhöhung der Oberflächenenergie des PMMA-Substrates, um eine bessere Anbindung der anorganischen Schicht zu ermöglichen.
- III. Aufbringen von fluoridischen und oxidischen Haftvermittlungsschichten zwischen PMMA-Substrat und SiO₂-Schicht. Diese Schichten sollen eine verbesserte Anbindung an das Substrat ermöglichen, bzw. die von der Ionenquelle erzeugte UV-Strahlung absorbieren.
- IV. Kombination dieser Methoden.

Zur Erfassung quantitativer Unterschiede bei der Haftfestigkeit der Schichten wurde die binäre Bewertung des Tape-Testes erweitert. Dazu wird die durch den Test abgelöste Fläche abgeschätzt und entsprechend Tabelle 5.2 quantifiziert.

Punkte	Definition	Fläche A [%]
10	keine Schichtablösung	100
8	partielle Schichtablösung	$40 \leq A \leq 95$
5	größere Bereiche haften	$10 \leq A \leq 40$
3	kleinere Bereiche haften	$5 \leq A \leq 10$
1	Reste haften	$0 \leq A \leq 5$
0	totale Schichtablösung	0

Tab.5.2: Beurteilung der Haftfestigkeit beim Tape-Test, die durch den Test abgelöste Fläche wird mit einem Punktesystem von 0 bis 10 bewertet.

Um die Aussagekraft dieser Tests zu erhöhen, wurde i.a. ein Mittelwert über mehrere identische Proben gebildet.

Chemische Vorbehandlung: Ziel der Vorbehandlung ist die Erzeugung von geeigneten funktionalen Gruppen auf der PMMA-Oberfläche, die eine kovalente Anbindung der SiO₂-Schicht ermöglichen. Das Reaktionsschema ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Durch eine wäßrige Säure bzw. Lauge wird die Estergruppe des PMMA hydrolysiert und ein Carbonsäurerest gebildet, an den die Anbindung von SiO₂ möglich ist. Die Verwendung von Al₂O₃ anstelle von SiO₂ kann die Hydrolyseanfälligkeit der Verbindung zwischen PMMA und der Oxidschicht vermindern [Kau97], aus diesem Grund sind die chemischen Vorbehandlungen zum Teil mit dem Aufbringen dünner Al₂O₃-Schichten (15-30 nm) kombiniert worden.

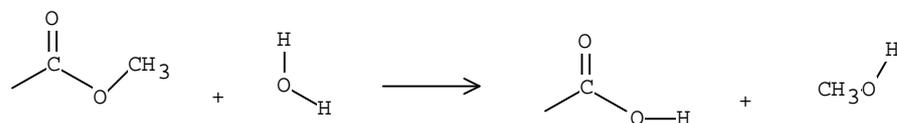


Abb.5.3: Verseifung der Estergruppe unter Bildung eines Alkohols; anstelle des Wasserstoffs an der Carbonsäuregruppe kann SiO₂ kovalent angebunden werden.

Die chemische Vorbehandlung wurde für einen größeren Parameterbereich untersucht. Dazu wurden die Konzentration der Säure (HCl: 2-12 n) bzw. Lauge (NaOH: 0.1-1 n) und die jeweilige Einwirkungsdauer (30-1200 s) variiert. Da für die einzelnen Beschichtungen zum Teil mehr als ein Prozeßparameter variiert wurde, sind die Ergebnisse in Anlehnung an die Taguchi-Methode statistisch ausgewertet worden [Pha89]. Die Ergebnisse dieser Versuche können folgendermaßen zusammengefaßt werden: Durch die chemische Vorbehandlung konnte nur eine geringfügige Verbesserung der Haftfestigkeit von SiO₂-Schichten erzielt werden. Die Kombination der Vorbehandlung mit schwach konzentrierter NaOH (0.1 n) mit einer Al₂O₃-Haftschicht steigerte den Mittelwert des Bewertungsfaktors der Schichten (gemäß Tab.5.2) von 3.4 auf 4.3, die anderen Vorbehandlungen zeigten keine signifikante Verbesserung, stärker konzentrierte NaOH (1 n) greift das PMMA so stark an, daß sich die Adhäsion der Beschichtung reduziert.

Präkonditionierung durch Ionenbeschuß und UV-Strahlung: Die Exposition von Kunststoffsubstraten gegen ein Plasma, hier durch eine Vorbehandlung der Substrate mit Hilfe der Ionenquelle realisiert, kann verwendet werden, um Kontaminationen zu entfernen und die chemische Struktur der Oberfläche zu modifizieren. Sie er-

möglicht die Ablation bzw. Ätzung der Oberfläche (siehe Anhang A.2). Intention der hier untersuchten Vorbehandlungen war die Steigerung des Anteiles an polaren Bindungen auf der PMMA-Oberfläche [Duc94], um die Anbindung von Oxidschichten zu verbessern.

Die Versuche zur chemischen Vorbehandlung wurde durch eine Serie unterschiedlicher Ionenpräkonditionierungen ergänzt bzw. kombiniert. Variiert wurden das Arbeitsgas, die Ionenenergie/-stromdichte und die Dauer der Beaufschlagung der Substrate, siehe dazu Tabelle 5.3.

Arbeitsgas	mittlere Ionenenergie	Ionenstromdichte (Substrat)	Dauer
Ar, O ₂ , Ar/O ₂	5-50 eV	< 5 μA/cm ²	5-30 s

Tab.5.3: Untersuchte Parameter der Präkonditionierung mit der Ionenquelle CC 104.

Eine Steigerung der Haftfestigkeit von SiO₂-Schichten durch die Präkonditionierung mittels Ionenbeschusses konnte jedoch nicht beobachtet werden, vielmehr reduzierte sich die Adhäsion geringfügig.

Da die untersuchten Vorbehandlungsmethoden, die auf einer Modifikation der chemischen Oberflächenstruktur basieren, nur eine ungenügende bzw. keine Verbesserung der Schichtanbindung von SiO₂-Schichten bewirkten, wird die Adhäsion offenbar von einem bisher nicht berücksichtigten Mechanismus dominiert. Aufgrund der höheren Schichthaftung beim Aufbringen von dünnen Al₂O₃-Haftschichten wurden weitere Untersuchungen in dieser Zielrichtung vorgenommen.

Haftschichten: Bei den Versuchsreihen zur Erhöhung der Haftfestigkeit der SiO₂-Schichten auf PMMA durch die Verwendung von dünnen Haftschichten wurden drei unterschiedliche Lösungsansätze verfolgt:

- Aufdampfen von Fluoridschichten und anschließendem Bombardement mit Sauerstoffionen, intendiert ist die Bildung von Oxyfluoridschichten mit einer potentiell besseren Anbindung an die Polymermatrix.
- Verwendung von dünnen Lanthantitanat- oder SiO-Schichten als UV-Blocker bzw. Haftschichten, diese Schichten werden ohne Ionenstützung aufgedampft, der IAD-Prozeß beginnt mit dem Aufbringen der SiO₂-Schicht.
- Kombination von Al₂O₃- und SiO-Haftschichten.

Die Beschichtungsserie zu den **Fluoridschichten** basiert auf folgender Grundidee: Aufbringen einer nur wenige Nanometer dicken Schicht ($d < 10$ nm) und nachfolgendem Beschuß mit Sauerstoffionen (1A Anodenstrom). Untersucht wurden die Fluoride LaF₃ und AlF₃. Die Fluoride wurden aus Molybdänschiffchen mit einer Rate von 0.5 nm/s verdampft. Variiert wurde die Dicke der Fluoridschichten (1-10 nm), die Ar-

beitsgaszusammensetzung (unterschiedliche Beimischungen von Argon) und die Beaufschlagungsdauer (5-40 s). Durch den Ionenbeschuß sollte eine Oxyfluorid-schicht erzeugt werden, die eine stärkere Anbindung an die Estergruppe des PMMA besitzt. Auf das Ionenbombardement folgte dann unmittelbar das Aufbringen der IAD-SiO₂-Schicht. Obwohl bei der Verwendung von Al₂O₃-Haftschichten die Anbin-dung an das PMMA gesteigert werden konnte (im Vergleich zu unbehandelten Proben), schlugen die Versuche mit AlF₃ fehl. Die Haftfestigkeit war, unabhängig von den jeweiligen Prozeßparametern, unzureichend.

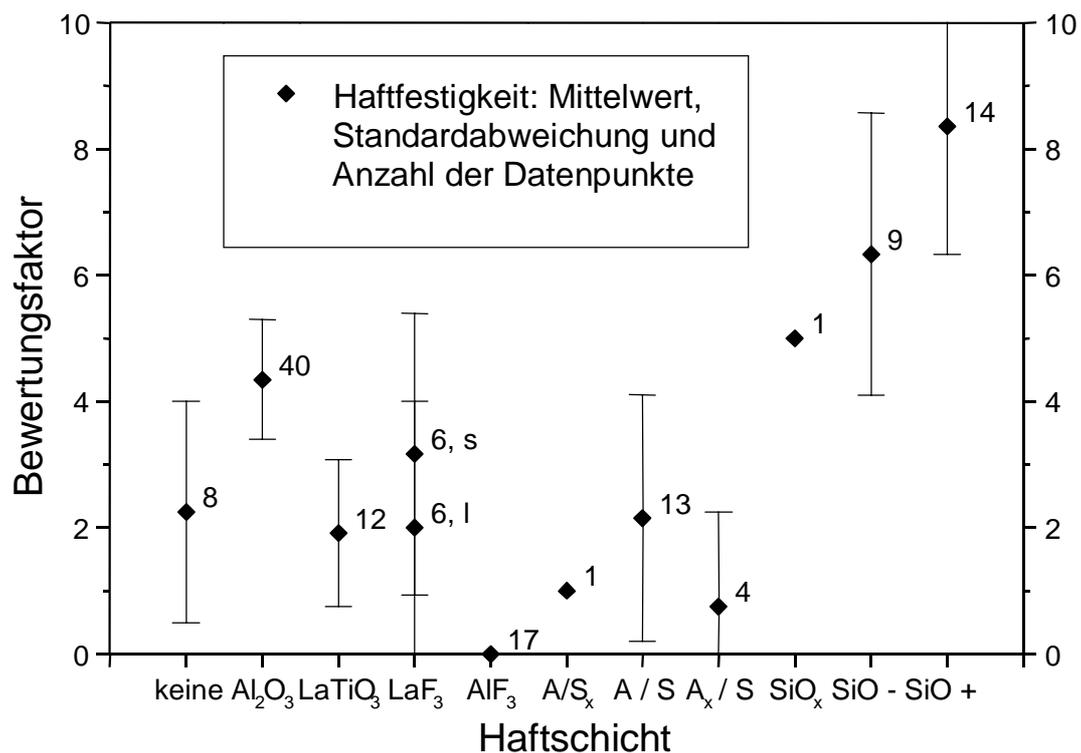


Abb.5.4: Übersicht der untersuchten IAD-SiO₂-Schichten, die in Verbindung mit einer Haft-schicht bzw. Haftschicht-Kombination auf PMMA-Substrate aufgedampft wurden. Dargestellt ist der über mehrere Proben gemittelte Bewertungsfaktor für die Haftfestigkeit, die ent-sprechende Standardabweichung (Fehlerbalken) und die jeweilige Probenanzahl ist als Le-gende angegeben. Folgende Abkürzungen werden für die Haftschichten verwendet: A/S_x : Al₂O₃/SiO_x, A/S : Al₂O₃/SiO, A_x/S : Al₂O_x/SiO (Al₂O₃ wurde ohne Sauerstoffeinlaß ver-dampft), SiO_x : Si₂O₃ (Schätzung), SiO - : 15 u. 30 nm dick, SiO + : 50 u. 60 nm dick. Bei den LaF₃-Schichten wird zwischen kurzen (s) und langen (l) Zeiten für den Ionenbe-schuß mit Sauerstoff unterschieden.

Mit LaF₃-Schichten konnte hingegen eine Erhöhung der Schichthaftfestigkeit erzielt werden, die vergleichbar mit der von Al₂O₃-Haftschichten ist. Die besten Resultate wurden durch eine Nachbehandlung mit reinem Sauerstoff als Arbeitsgas erreicht,

kurze Nachbehandlungszeiten von ca. 5 s zeigten die besten Erfolge. Ergänzende Untersuchungen, die Auskunft über die Zusammensetzung der Oberfläche bzw. deren Bindungszustände geben können (XPS), sind zur Deutung dieser Ergebnisse notwendig.

Mit den vorhandenen experimentellen Mitteln konnte die beim Betrieb der Ionenquelle emittierte VUV-Strahlung unterhalb von 200 nm nicht direkt untersucht werden. In diesem Wellenlängenbereich existieren jedoch starke Emissionslinien, die für Sauerstoff bei $112 \text{ nm} < \lambda < 135 \text{ nm}$ und $\lambda > 170 \text{ nm}$ liegen [Hol93]. Um den Einfluß der von der Ionenquelle erzeugten UV/VUV-Strahlung auf die Schichthaftung zu untersuchen, wurden in einem indirekten Ansatz **UV-Absorber-Schichten** aufgebracht, die eine degradierende Wirkung der UV/VUV-Strahlung auf die PMMA-Oberfläche (siehe Anhang A.2) minimieren sollten.

Dazu wurde eine dünne LaTiO_3 - oder eine SiO-Schicht von 15-60 nm Dicke ohne und die nachfolgende SiO_2 -Schicht mit Ionenstützung aufgetragen. Das Siliziummonoxid wurde aus einem Molybdänschiffchen mit einer Rate von 0.5 nm/s verdampft. Die LaTiO_3 - bzw. SiO-Schichten reduzieren die von der Ionenquelle emittierte VUV-Strahlung, dabei ist anzumerken, daß eine SiO-Schicht (mit den hier untersuchten Schichtdicken) auch im sichtbaren Wellenlängenbereich einen signifikanten Teil des Lichtes absorbiert.

In Abbildung 5.4 sind die Ergebnisse der Untersuchungen zu den Haftsichten dargestellt, aufgetragen sind die über mehrere Proben gemittelten Bewertungsfaktoren. Der Einsatz von LaTiO_3 -Schichten erbrachte keine Verbesserung der Haftfestigkeit, mit SiO-Schichten konnten hingegen haftfeste Schichten auf PMMA realisiert werden. Die steigende Haftfestigkeit mit zunehmender SiO-Schichtdicke weist eindeutig auf Zusammenhang der Schichtanbindung mit der Absorption der prozeßimmanenten UV-Strahlung hin. Die Abschwächung der UV-Strahlung ist allerdings nicht die alleinige Ursache für die erhöhte Schichthaftung, denn die Kombination von Al_2O_3 - und SiO-Schichten (s. Abb.5.4) erbrachte keine hinreichende Haftfestigkeit. Wäre nur die UV-Abschwächung entscheidend, sollten diese kombinierten Schichten eine mit den SiO-Schichten vergleichbare Haftung besitzen. Da dies nicht beobachtet wurde, kann SiO, welches über Dangling Bonds verfügt, häufiger an die PMMA-Oberfläche kovalent angebunden werden als Al_2O_3 . Analoge Betrachtungen gelten für einen Vergleich von LaTiO_3 - und SiO-Haftsichten: die Absorption von UV/VUV-Strahlung durch LaTiO_3 -Schichten ist, aufgrund der Lage der Bandkante, vergleichsweise größer, dies ist jedoch nicht entscheidend für die resultierende Haftfestigkeit. Die Ergebnisse zu den hier untersuchten IAD-Prozessen zeigen, daß die Reduktion der UV/VUV-Strahlung eine notwendige, jedoch keine hinreichende Bedingung für das Aufbringen von haftfesten SiO_2 -Schichten ist. Ohne Absorberschicht führt die

prozeßimmanente UV/VUV-Emission offenbar zu einer Degradation der PMMA-Oberfläche, die mit der Bildung einer schwach gebundenen Schicht von Abbauprodukten verbunden ist, und dadurch eine hauffeste Schichtanbindung der Oxidschichten verhindert. Der Einfluß der untersuchten Vorbehandlungen (Verseifung, Ionenpräkonditionierung) auf die Haftfestigkeit wird durch die UV/VUV-Degradationseffekte dominiert.

5.2.2. Breitband-Antireflexbeschichtung

Als optisch funktionales Beschichtungssystem wurden auf PMMA Antireflex-Beschichtungen aufgebracht. Die IAD-Beschichtungen sind mit der Ionenquelle CC 104 bei mittleren EPM-Werten (2500-3500) hergestellt worden. Ein Teil der Proben wurde chemisch vorbehandelt (0.1 n NaOH), ein signifikanter Einfluß der verwendeten Vorbehandlung auf die Haftfestigkeit der Beschichtungen wurde jedoch nicht festgestellt. Die Untersuchungen gliedern sich in vier Beschichtungsserien, siehe dazu die Übersicht in Tabelle 5.4. Variiert wurden die verwendeten Schichtmaterialien und die Gesamtzahl der Schichten der AR-Designs.

Serie, chemische Vorbehandlung	SiO, Materialien, Schichtanzahl	Tape-Test	Bemerkungen
1 keine	+, SiO ₂ / LaTiO ₃ , 4	-	konventionelle Vergleichs-Beschichtung getestet (-)
2 keine / NaOH	+, SiO ₂ / TiO ₂ , 4	-	
3 keine / NaOH	-, TiO ₂ / SiO ₂ , 4	+	Dicke der 1. TiO ₂ -Schicht wurde variiert
4 keine	+, TiO ₂ / SiO ₂ , 5-7*	-	hohe Endtemperatur, max. 80°C

Tab.5.4: AR-Beschichtungsserien auf PMMA, angegeben ist die Substratvorbehandlung, die Verwendung einer SiO-Haftsicht, die eingesetzten Schichtmaterialien, die Gesamtanzahl der Schichten und die Bewertung durch den Tape-Test.

* Systeme mit unterschiedlicher Schichtanzahl wurden untersucht.

Wesentliche Randbedingungen für die Optimierung des AR-Beschichtungsprozesses waren dabei die folgenden Forderungen:

- Optimale Wahl der Dicke der SiO-Haftsicht: möglichst dünne SiO-Schicht für maximale Transmission im VIS ↔ stärkere Absorption der UV-Strahlung der Ionenquelle mit steigender Schichtdicke.
- Reduktion der thermisch induzierten Spannungen zwischen Schichtsystem und Substrat → niedrige Prozeßtemperatur → Minimierung der Stahlungsemission von

Elektronenstrahlverdampfer und Ionenquelle inkl. Neutralisator, d.h. gleichzeitig: Verwendung eines Designs mit möglichst niedriger Schichtanzahl, bzw. Gesamtdicke.

Die untersuchten hochbrechenden Schichtmaterialien waren LaTiO_3 und TiO_2 -S (beide Merck), als niedrigbrechendes Material wurde SiO_2 verwendet. Die Dicke der SiO_2 -Haftschichten betrug 30-40 nm, die Ionenquelle wurde nach dem Aufbringen der Haftschicht eingeschaltet. Die AR-Systeme der Serien 1 und 2 bestanden trotz Verwendung einer SiO_2 -Haftschicht nicht den Tape-Test, Ursache für das Versagen ist die Kombination von thermisch induziertem Spannungen zwischen Schicht und Substrat und einer unzureichenden Absorption der UV/VUV-Strahlung bei den verwendeten Dicken der SiO_2 -Schicht. AR-Beschichtungen mit SiO_2 -Schichten von mehr als 50 nm Dicke weisen jedoch im VIS eine inakzeptabel hohe Absorption auf.

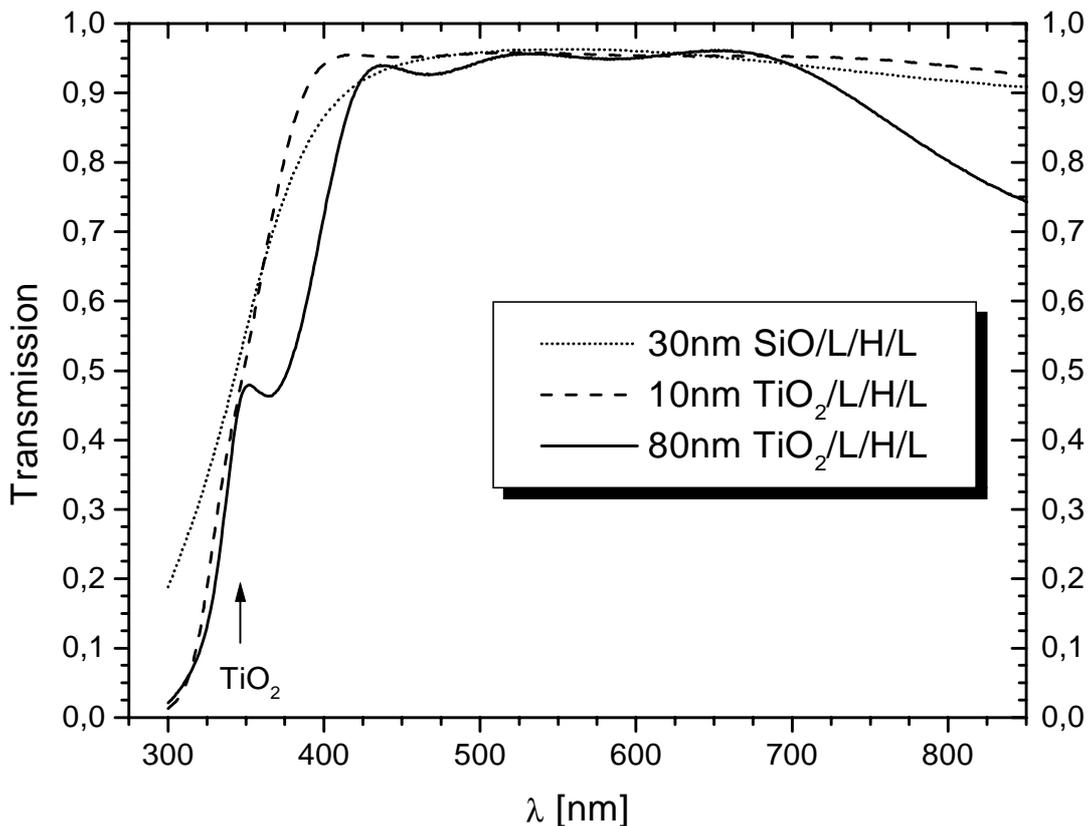


Abb.5.5: Transmissionsspektren ausgewählter einseitiger AR-Beschichtungen aus den Serien 1 und 3. Die Messungen wurden an beigelegten Suprasil-Testsubstraten durchgeführt.

In der dritten Serie wurde deshalb ein neuer Lösungsansatz mit TiO_2 als erste (Haft-)Schicht des AR-Systems untersucht. Der Absorptionskoeffizient von TiO_2 ist im UV höher als der von SiO_2 . Für diese Beschichtungen wurde die Dicke der ersten TiO_2 -Schicht von 10-80 nm variiert, die Ionenquelle wurde erst ab einer Schichtdicke von ca. 40 nm eingeschaltet. Hinsichtlich der Schichthaftung wurden die besten Resultate mit einer 80 nm dicken TiO_2 -Haftschicht erzielt. Die PMMA-Proben aus diesen Beschichtungsruns bestanden den Tape-Test bzw. es wurde nur eine minimale Schichtablösung beobachtet. Die Haftfestigkeit korrelierte mit der Dicke der ersten Schicht und der damit verbundenen höheren Absorption von UV/VUV-Strahlung. Andererseits weisen die dickeren TiO_2 -Schichten, die zu Beginn ohne Ionenstützung aufgedampft werden, ebenfalls eine signifikante Absorption im kurzwelligen VIS auf, siehe auch Abbildung 5.5. Unter den gegebenen Randbedingungen muß daher bei der Designoptimierung ein Kompromiß eingegangen werden. In der vierten Serie wurde der Versuch unternommen, einerseits die Transmission im Bereich von 400-700 nm durch das Aufbringen zusätzlicher Schichten zu erhöhen und andererseits eine 10 nm-dicke SiO_2 -Haftschicht mit einer nachfolgend aufgedampften UV-absorptiven TiO_2 -Schicht zu kombinieren. Die Haftfestigkeit der Beschichtungen aus Serie 3 wurde jedoch nicht erreicht, die Hauptursache hierfür waren zu hohe Prozeß-temperaturen, die bei einem Teil der PMMA-Proben zur Spannungsrißkorrosion führte.

Wesentliche Voraussetzung für die Realisierung funktionaler Beschichtungen mit hinreichender Schichthaftung auf PMMA ist die Minimierung der prozeßimmanenten UV/VUV-Strahlung durch eine geeignete Absorberschicht, die eine strahlungsinduzierte Degradation der PMMA-Oberfläche verhindert.

6. Ionengestützte Beschichtungen für Hochleistungs-Salzoptiken

Die hier vorgestellten Forschungsarbeiten zum IAD-Verfahren beschränken sich nicht auf Anwendungen für den sichtbaren Wellenlängenbereich. Als eigenständiger Themenkomplex werden ionengestützte Beschichtungsprozesse für CO₂-Hochleistungslaser am Beispiel von Alkalihalogenid-Optiken untersucht.

Aufgrund ihrer hervorragenden optischen Eigenschaften sind Salzoptiken für den Einsatz in CO₂-Hochleistungslasersystemen prinzipiell sehr gut geeignet [Sav85]. Der Transmissionsbereich von Salzoptiken reicht i.a. vom UV bis ins FIR, und bei der CO₂-Laser-Wellenlänge (10.6 µm) weisen sie extrem niedrige Absorptionswerte (s.a. Tab.6.1) und hohe Kurzpuls-Zerstörschwellen auf [Rah94]. Im Vergleich zum Konkurrenzmaterial ZnSe, das gegenwärtig standardmäßig in Hochleistungslasersystemen eingesetzt wird, sind Alkalihalogenidkomponenten deutlich preisgünstiger und umweltverträglicher. Im Gegensatz zu den Salzen ist für den Herstellungsprozeß des toxischen ZnSe eine aufwendige Anlagentechnik mit entsprechenden Sicherheitsvorkehrungen notwendig, desweiteren entfällt bei den Salzoptiken die Entsorgungproblematik. Trotz dieser Vorteile werden die Alkalihalogenide derzeit nicht in größerem Maße eingesetzt, da sie bei hohen Luftfeuchtigkeiten degradieren.

Ziel der Arbeiten in diesem Themenkomplex ist es, mit Hilfe von IAD eine Entspiegelung zu realisieren, die hervorragende optische Eigenschaften (minimale Absorptionsverluste und hohe Zerstörschwelle bei 10.6 µm) mit einer verbesserten Degradationsbeständigkeit bei Exposition der Salzoptiken gegenüber hohen Luftfeuchtigkeiten kombiniert. Ansatzpunkt ist die Modifikation der Mikrostruktur (Kompaktifizierung) der Schichten durch den IAD-Prozeß, die einen Einbau von Wasser in die Schichtmatrix während bzw. nach der Beschichtung reduziert.

Material	KCl	NaCl	KBr	NaF
Brechungsindex für 10.6µm	1.45	1.49	1.52	1.23
Volumenabsorption für 10.6µm [cm ⁻¹]	0.00014*	0.00045*	0.00042*	0.3**
Wasserlöslichkeit [g/(100g H ₂ O)]	34.7	35.7	53.5	4.22
thermischer Ausdehnungskoeffizient [10 ⁻⁶ K ⁻¹]	36.6	40.0	38.5	33.5
thermische Leitfähigkeit [W/cm·K]	0.065*	0.065*	0.048*	0.106**

Tab.6.1: Volumeneigenschaften von Alkalihalogeniden bei 300K [Klo91], *: [Goe83] **: [Mus85].

Weiterhin umfassen die Untersuchungen die Charakterisierung von unbeschichteten NaCl- und KCl-Substraten, die entsprechenden Ergebnisse werden in Anhang A.3 vorgestellt.

Die Beschichtungen wurden in der Anlagenkonfiguration II (s. Tab.3.1) hergestellt, die Aufdampfanlage ist in ein Radionuklidlabor integriert und für die Verdampfung von radioaktiven bzw. toxischen Stoffen, die standardmäßig für FIR-Beschichtungen verwendet werden, ausgelegt.

6.1. Materialstudie

Die im Rahmen dieser Arbeit für Anwendungen im VIS untersuchten Fluoride und Oxide sind aufgrund der zu hohen intrinsischen Absorption im FIR prinzipiell nicht als Beschichtungsmaterialien für CO₂-Hochleistungslaser-Komponenten geeignet, eine Ausnahme bilden nur YbF₃ und YF₃. Für diesen Wellenlängenbereich sind in erster Linie eine Reihe von Fluoriden und einige II-VI-Verbindungen qualifiziert [Sav85].

Die Entspiegelung von Alkalihalogenidoptiken wurde in verschiedenen konventionellen Beschichtungsprozessen untersucht [You70, Sed81, Nis89, Ata92, Gle92, Rah94]; eine Auswahl der bei diesen Arbeiten verwendeten Beschichtungsmaterialien wurde hier in einer Vorstudie ionengestützt aufgedampft, den Schwerpunkt bildeten fluoridische Materialien (siehe auch Tabelle 6.2). Da die untersuchten Materialien i.a. anfällig für Preferential Sputtering sind, wurde die verwendete mittlere Ionenenergie auf Werte unter 50 eV beschränkt. Die Beschichtungen wurden generell mit zusätzlicher Substrateheizung aufgebracht. Dies ist notwendig, um möglichst kompakte und wasserfreie Schichten zu erhalten: Aus den Untersuchungen zu den Fluoriden in Kap.4.1.1. ist bekannt, daß bei mäßiger Ionenstützung eine Wasserbande bei 2.9 µm beobachtet wird. Dies ist jedoch für die Realisierung von Optiken für CO₂-Hochleistungslaser inakzeptabel, da Wasser bei 10.6 µm einen hohen Absorptionskoeffizienten von ca. 1000 cm⁻¹ besitzt, d.h. die Absorption von FIR-Komponenten wird im wesentlichen mit durch den Wassergehalt der Beschichtungen bestimmt [Rah94, Hag95]. Trotz Ionenstützung kann folglich nicht auf den Einsatz einer zusätzlichen Substrateheizung verzichtet werden.

Ein weiteres Problem bei der Beschichtung der hier untersuchten Salze ist die geringe Schichthaftung auf den Substraten. Infolge thermisch induzierter Spannungen aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Schicht kommt es zu Rißbildungen in der Schicht und z.T. zur Schichtablösung. Da die Beschichtungen bei Temperaturen bis zu 350°C hergestellt werden, entstehen diese Spannungen während des Abkühlungsprozesses nach der Beschichtung. Abbildung 6.1 zeigt die Abhängigkeit des thermischen Ausdehnungskoeffizienten α von der Temperatur für verschiedene IR-Materialien. Vor allem die hochbrechenden Materialien ZnSe und ZnS besitzen deutlich niedrigere Ausdehnungskoeffizienten als die Substratmaterialien KCl und NaCl. Eine in dieser Hinsicht nahezu ideale Anpassung besitzt NaF, dies wird durch die Ergebnisse der ersten Be-

schichtungsserie zum Adhäsionsverhalten verschiedener Materialien auf 5 mm dicken NaCl bzw. KCl Substraten bestätigt, siehe Tabelle 6.2. Die in dieser Vorstudie untersuchten Materialien wurden mit einer Schichtdicke von $\lambda/4$ bei 10.6 μm bei Substrattemperaturen bis maximal 200°C aufgedampft.

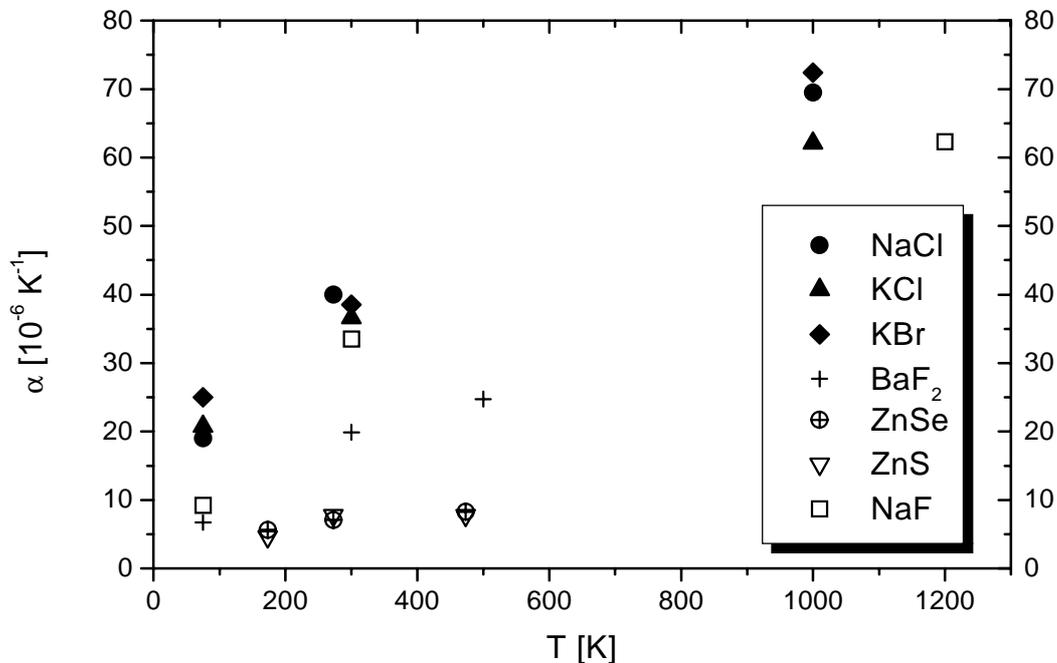


Abb.6.1: Thermischer Ausdehnungskoeffizient ausgewählter Materialien [Klo91].

Material	BaF ₂	NaF	Chio-lith	Kryo-lith	YF ₃	YbF ₃	PbF ₂	ThF ₄	ZnSe	ZnS
Substrat	KCl	NaCl KCl	NaCl	NaCl	NaCl KCl	NaCl KCl	NaCl KCl	NaCl	NaCl KCl	NaCl KCl
Haftung	+/-	+	+	+	-	+/-	+(*)	+	-	+/-

Tab.6.2: Schichthaftung der untersuchten Fluoride:

- + gute Haftung
- +/- Schichten haften nur teilweise
- Schichten haften nicht
- * Schicht haftet, chemische Degradation (Austausch Cl \leftrightarrow F)

Die Materialien, die eine hinreichende Schichthaftung aufwiesen, wurden anschließend hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften charakterisiert. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 6.3 zusammengestellt. Ein Teil der Beschichtungen wurde konventionell ohne bzw. mit Ionen-Präkonditionierung (Reinigung der Substrate durch Beaufschlagung mit Ionen vor der Beschichtung) aufgebracht. Die wesentlichen Resultate dieser Studie sollen hier kurz diskutiert werden. Als Haupt-

kriterium zur Bewertung der Einzelschichten wurde die laserkalorimetrische Messung der Absorption gewählt; die Absorption der Proben setzt sich additiv aus dem Substrat- (KCl: ca. 0.05 %, NaCl: ca. 0.07-0.08 %) und dem Schichtanteil zusammen. Die unbeschichteten Salzoptiken wurden stets direkt nach der Entnahme aus der Verpackung und einem zur Reinigung dienenden Abblasen mit ionisiertem Stickstoff direkt in die Aufdampfanlage eingebaut, um eine Beschädigung der empfindlichen Oberflächen zu vermeiden. Aus diesem Grund wurden vor der Beschichtung keine Absorptionsmessungen an den unbeschichteten Proben durchgeführt. Mit Hilfe von Vergleichsmessungen an unbeschichteten Substraten, die aus den gleichen Kristallen stammten, siehe Anhang A.3, konnte jedoch die Absorption abgeschätzt werden.

Material	Substrat	T [°C]	Präkonditionierung U_A	IAD U_A	Proben-Absorption [%]	50 %-LIDT [J/cm ²]
NaF	KCl	180	-	-	0.220 ± 0.014	21.8 ± 0.9
NaF	KCl	180	5min. 80V	-	0.183 ± 0.012	23.1 ± 4.0
NaF	KCl	180	5min. 80V	80V	0.295 ± 0.051	24.7 ± 4.1
NaF	KCl	180	5min. 80V	130V	0.334 ± 0.017	13.2 ± 1.0
BaF ₂	KCl	120	-	-	0.640 ± 0.077	17.4 ± 3.7
BaF ₂	KCl	200	-	-	0.538 ± 0.065	19.4 ± 0.8
BaF ₂	KCl	120	5min. 100V	100V	0.575 ± 0.069	18.0 ± 0.2
BaF ₂	KCl	120	5min. 100V	100V	0.612 ± 0.074	
BaF ₂	KCl	200	5min. 100V	100V	0.563 ± 0.067	21.4 ± 2.4
PbF ₂	NaCl	130	-	-	0.084 ± 0.010	25.6 ± 5.5
PbF ₂	NaCl	130	1min. 80V	80V	0.084 ± 0.010	15.7 ± 6.5
ThF ₄	NaCl	180	-	-	0.262 ± 0.031	
ThF ₄ *	NaCl	180	2min. 80V	80V	0.787 ± 0.095	
YbF ₃	KCl	180	-	-	0.715 ± 0.086	10.3 ± 2.0
YbF ₃	KCl	180	5min. 70V	-	0.647 ± 0.077	10.2 ± 2.1
YbF ₃	NaCl	180	5min. 70V	-	1.178 ± 0.141	9.9 ± 0.9
YbF ₃	NaCl	180	4min. 75V	75V	2.216 ± 0.266	
Kryolith*	NaCl	60	-	45V	2.77 ± 0.42	4.9 ± 0.2
Chiolith*	NaCl	60	-	45V	1.75 ± 0.26	3.0 ± 0.4

Tab.6.3: Gesamtübersicht der Vorstudie mit fluoridischen Einzelschichten. Angegeben ist die Substrattemperatur, ggf. die Präkonditionierungsparameter, die verwendete Anodenspannung und die für die Proben ermittelten Absorptions- und 50 %-LIDT-Werte bei 10.6 µm. Für die IAD-Beschichtungen wurde Argon als Arbeitsgas eingesetzt, der Anodenstrom betrug 3 A und die Aufdampfzeiten lagen bei 2-3 nm/s. (* Arbeitsgas Xenon)

Die niedrigsten Werte wurden bei NaF- und PbF₂-Schichten beobachtet. Letztere lagen noch deutlich unter den NaF-Werten. Infolge einer chemischen Degradation, die

bereits nach einigen Stunden einsetzte und wahrscheinlich auf einen Austausch von Chlor- und Fluoratomen an der Substrat-Schicht-Grenzfläche zurückzuführen ist, erhöhte sich jedoch die Absorption der PbF_2 -Schichten um ein Vielfaches.

Bei den anderen Materialien wurden für Hochleistungslaseranwendungen inakzeptabel hohe Absorptionswerte gemessen. Konventionell aufgedampftes ThF_4 wies vergleichsweise niedrige Werte auf, bereits die Ionenstützung mit einer Anodenspannung von 80 V (mittlere Ionenenergie: $E_{\text{Ion}} \approx 15 \text{ eV}$) führte jedoch zu einer deutlichen Absorptionserhöhung durch Preferential Sputtering von Fluor, die bräunliche Verfärbung der Schicht stützt diese Deutung.

6.2. Natriumfluorid (NaF)

Die weiteren Untersuchungen konzentrierten sich auf NaF. Dieses Material vereinigt eine Reihe von Vorteilen, die es für die Entspiegelung von Salzoptiken prädestinieren: niedrige Absorption, mit NaCl und KCl kommensurabler thermischer Ausdehnungskoeffizient, deutlich geringere Wasserlöslichkeit als NaCl/KCl (s. Tab.6.1) und eine größere Härte als die beiden Substratmaterialien (Härte nach Knoop [kg/mm^2]: NaF = 60, NaCl = 18.2, KCl = 7.2 [Klo91]). Weiterhin erfüllt NaF mit seinem niedrigen Brechungsindex von ca. 1.23 bei $10.6 \mu\text{m}$ für KCl und NaCl näherungsweise die Amplitudenbedingung für ideale Einfachentspiegelungen (mit n_0 : Brechungsindex der Umgebung):

$$n_{\text{film}} = \sqrt{n_{\text{sub}} n_0} \quad (4.8)$$

Im Rahmen der Auswertegenauigkeit (ca.2 %) wurde für die hergestellten NaF- $\lambda/4$ -Schichten - unabhängig vom Beschichtungsprozeß - für den Brechungsindex bei $10.6 \mu\text{m}$ Werte von 1.23 ermittelt.

Die ionengestützte Beschichtung von NaF ist mit unterschiedlichen IAD-Parametern untersucht worden. Abbildung 6.2. zeigt die Ergebnisse von Absorptionsmessungen von NaF- $\lambda/4$ -Schichten (inklusive Substrat), die bei 250°C Substrattemperatur mit Anodenspannungen von 70-190 V (Anodenstrom 3 A) auf KCl Substrate aufgedampft wurden. Ergänzend sind die Werte von konventionellen bzw. präkonditionierten konventionellen Schichten aufgetragen. Für diese und die folgenden, vergleichenden Untersuchungen wurden jeweils Substrate verwendet, die näherungsweise die gleiche Absorption besitzen (hier: KCl-Substrate mit $A \approx 0.05 \%$).

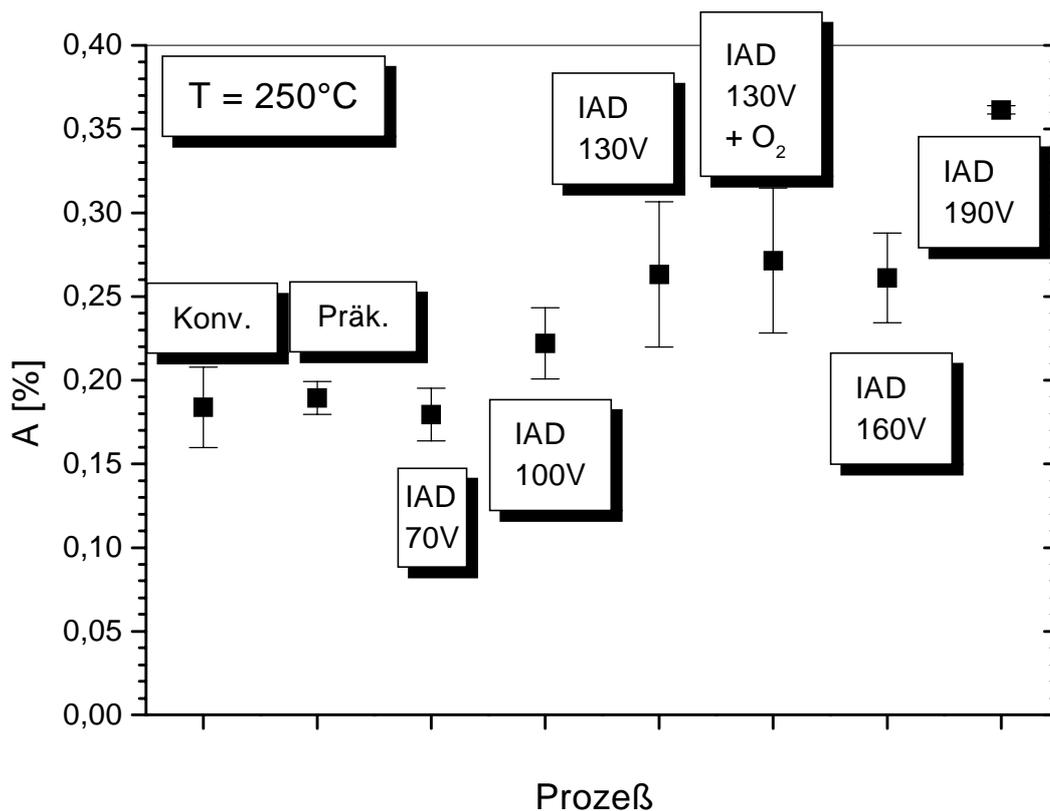


Abb.6.2: Absorption von NaF-Schichten (inkl. KCl Substrat) für verschiedene Beschichtungsprozesse bei 250°C Substrattemperatur. Eingezeichnet sind Mittelwerte über mehrere Proben und die jeweilige Standardabweichung. Als Arbeitsgas für die IAD-Prozesse wurde Argon verwendet, der Anodenstrom betrug 3 A, die Anodenspannung ist angegeben.

Die Ionenstützung mit hohen Ionenenergien führte bei NaF zu einer deutlichen Absorptionserhöhung, die auf Preferential Sputtering von Fluor zurückzuführen ist. Die Schichten, die mit Anodenspannungen von 160 bzw. 190 V hergestellt wurden, weisen auch im VIS eine deutlich erhöhte Absorption auf (Abbildung 6.3), die auf die Bildung von Farbzentren durch den Ionenbeschuss während der Beschichtung hindeutet. Bei NaF existieren im VIS verschiedene Absorptionsbanden von F-Aggregaten (z.B. R_2 und F_3^+) [Fow68].

Die bei größeren Ionenenergien durch Fehlstoichiometrien verursachte Erhöhung der Absorption sollte bei einer IAD-Beschichtung mit 130 V Anodenstrom durch zusätzlichen Sauerstoffeinlaß während der Beschichtung vermindert werden. Intention war die Absättigung von unbesetzten Gitterpositionen des Fluors mit Sauerstoff. Ein direkter Gaseinlaß von Fluor verbietet sich aufgrund der Empfindlichkeit der Kaltköpfe der Kryopumpe gegenüber dem äußerst reaktivem Fluor. Aus diesem Grund

wurde ersatzweise Sauerstoff verwendet. Es wurde jedoch im Rahmen des Meßfehlers keine Erniedrigung der Absorption bei 10.6 μm beobachtet (s.a. Abb.6.2).

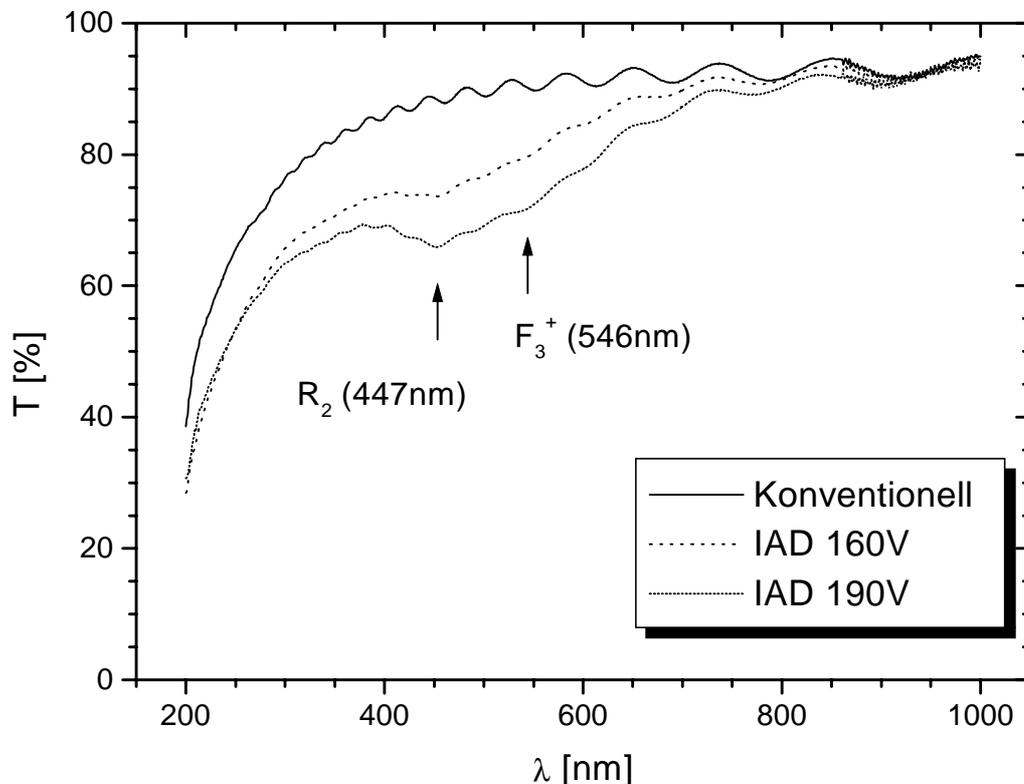


Abb.6.3: Transmission von NaF-Schichten (auf KCl Substrat) für verschiedene Beschichtungsprozesse bei 250°C Substrattemperatur. Als Arbeitsgas für die IAD-Prozesse wurde Argon verwendet.

Die Proben, die mit den niedrigsten Anodenspannungen von 70 V (mittlere Ionenenergie: $E_{\text{Ion}} < 10 \text{ eV}$) beschichtet wurden, wiesen mit konventionell aufgetragenen Schichten vergleichbare Absorptionswerte auf. Die Beobachtung, daß durch die untersuchten Ionenstütungen die Schichtabsorption nicht, wie erwartet (aufgrund minimierten Einbaus von Wasser in die Schichtmatrix), reduziert werden konnte, läßt zwei Deutungsmöglichkeiten zu:

- (1.) die Ionenstütung mit niedrigen Energien ($U_A = 70 \text{ V}$) führt nicht zu einer Kompaktifizierung bzw. einer Reduktion des Wassergehaltes der Schicht, bei höheren Ionenenergien wird ein positive Auswirkung der Ionenstütung auf die Schichtabsorption durch den Preferential Sputtering Effekt überdeckt.
- (2.) Bei den untersuchten niedrigen Ionenenergien wird eine Schichtkompaktifizierung erzielt, die Absorption ist jedoch durch Preferential Sputtering erhöht. Eine

weitere Reduktion der Ionenenergie ist notwendig, um die Schichtabsorption zu minimieren. Für diese Hypothese spricht, daß bei 250°C konventionell aufgedampfte Schichten im Gegensatz zu den IAD-Schichten bei 2.9 µm den Ansatz einer Wasserabsorptionsbande zeigten. Weiterführende Untersuchungen zur Klärung dieser Fragestellung folgen weiter unten.

Die Proben aus dieser NaF-Serie mit einer Substrattemperatur von 250°C wurden ebenfalls hinsichtlich ihrer 50 %-Zerstörschwelle untersucht. Abbildung 6.4 zeigt die entsprechenden Ergebnisse.

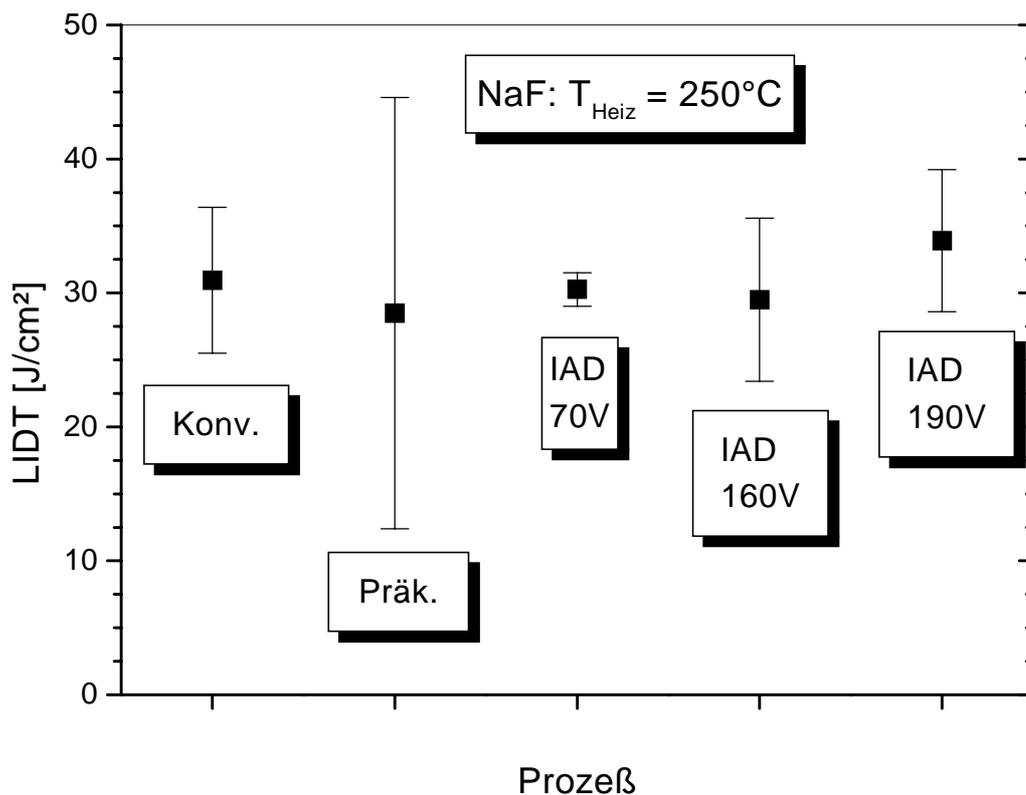


Abb.6.4: 50 %-Zerstörschwelle von NaF-Schichten auf KCl-Substraten für verschiedene Beschichtungsprozesse bei 250°C Heiztemperatur. Als Arbeitsgas für die Plasmaprozesse wurde Argon verwendet.

Unabhängig von den Prozeßparametern wiesen alle Proben im Rahmen des Meßfehlers die gleichen Zerstörschwellen auf. Da die LIDT-Werte von unbeschichteten Substraten, die für diese Meßreihe verwendet wurden, ebenfalls bei ca. 30 J/cm² lagen, ist die Zerstörschwelle der Proben demzufolge durch die des Substratmaterials bestimmt. Stichprobenartig durchgeführte LIDT-Messungen bei den weiteren NaF-IAD-Beschichtungen bestätigten diese Beobachtung, maximale Zerstörschwellen von ca. 60 J/cm² wurden mit NaCl-Substraten realisiert. Die Kurzpuls-Zerstör-

schwelle von entspiegelten Salzoptiken liegt deutlich über der von vergüteten ZnSe-Optiken für CO₂-Laser (LIDT < 25 J/cm²), die unter vergleichbaren Bedingungen gemessen wurden [Rah93, 94].

Ergänzend zu den Kurzpuls-LIDT-Messungen wurden an ausgewählten konventionellen und IAD-Beschichtungen auch Zerstörschwellenmessungen im Dauerstrichbetrieb (cw) am IFSW in Stuttgart durchgeführt. Unabhängig von den jeweiligen Beschichtungsprozeßparametern ergaben sich Werte um 200 kW/cm². Für den Einsatz von Salzkomponenten als transmittierende Optiken im Strahlengang von CO₂-Hochleistungslasern ist dieser Wert hinreichend.

Da die Zerstörschwellen der Salzoptiken für die hier untersuchten Prozeßparameter keine Abhängigkeiten von der NaF-Beschichtung zeigten, konzentrierten sich die weiteren Arbeiten auf die Schichtabsorption bei 10.6 µm. Eine Übersicht der Absorptionswerte verschiedener konventioneller und ionengestützter NaF-Schichten (inkl. Substrat), die einseitig auf NaCl und KCl Substrate bei unterschiedlichen Substrattemperaturen aufgebracht wurden, ist in Tabelle 6.3 gegeben. Die Absorptionswerte der unbeschichteten Substrate lag für KCl bei 0.05 % ± 0.01 % und für NaCl bei 0.07 % ± 0.01 %.

Substrat	Temperatur	Prozeß	A [%]
KCl	180°C	konventionell	0,222
KCl	250°C	konventionell	0,184
KCl	300°C	konventionell	0,169
KCl	350°C	konventionell	0,064
KCl	180°C	IAD 80V Argon	0,316
KCl	250°C	IAD 70V Argon	0,177
KCl	350°C	IAD 70V Argon	0,133
NaCl	180°C	konventionell	0,219
NaCl	300°C	konventionell	0,113
NaCl	350°C	IAD 70V Argon	0,193
NaCl	280°C	IAD 40V 3A Xenon	0,124
NaCl	280°C	IAD 40V 4.5A Xenon	0,089

Tab.6.3: Absorption von einseitig mit NaF entspiegelten NaCl und KCl Proben (optisch poliert, Dicke: 5 mm) für verschiedene Substrattemperaturen und IAD-Parameter. Angegeben sind die Anodenspannung (Anodenstrom: 3 A) und das verwendete Arbeitsgas.

Die Schichtabsorption ist sowohl durch die IAD-Parameter (s.o.), als auch durch die Substrattemperatur bestimmt. Mit steigender Temperatur nimmt die Packungsdichte der NaF-Schichten zu, d.h. die Wasseraufnahme der Schichten während bzw. nach der Beschichtung wird vermindert. Die Abnahme des Wassergehaltes ist die Ursache für die beobachtete Reduktion der Absorption. Oberhalb von 280°C wurde

jedoch bei einem Teil der NaF-Schichten, die auf NaCl-Substrate aufgebracht wurden, infolge der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten (s. Abb. 6.1) eine thermisch induzierte Rißbildung beobachtet, so daß weitere Beschichtungen auf NaCl bei einer Maximaltemperatur von 280°C aufgedampft wurden. Bei KCl-Substraten stellte sich diese Problematik nicht.

Die Ionenstützung mit Anodenspannungen von 70 V (oder höher) ist aufgrund des Preferential Sputterings von Fluor ungeeignet, die Schichtabsorption weiter zu reduzieren.

Im Normalbetrieb kann die Ionenquelle PRIS 75eVP nur mit minimal 70 V Anodenspannung betrieben werden. Durch Ausschalten des Magnetstroms der Quelle, mit dessen Hilfe das Plasma rechnergesteuert stabilisiert wird, sinkt die Anodenspannung auf Werte von 40-45 V (in Abhängigkeit vom Arbeitsgasfluß). Mit Hilfe dieser extrem niedrigen Entladungsspannungen und der damit verbundenen Reduktion der mittleren Ionenenergie konnte die durch das Preferential Sputtering bedingte Erhöhung der Schichtabsorption vermindert werden. Die Verwendung von Xenon (statt Argon) als Arbeitsgas ermöglichte eine zusätzliche Verminderung des Preferential Sputtering. Analog zu den Betrachtungen zum Preferential Sputtering bei MgF₂ (siehe Kap. 4.1.1.1.) zeigt ein Vergleich der Verhältnisse der reduzierten Massen für den Stoß von Ar bzw. Xe mit Na und F folgende Werte: für das Verhältnis γ_F/γ_{Na} ergibt sich bei Argon: $\gamma_F/\gamma_{Na} = 0.942$ und bei Xenon: $\gamma_F/\gamma_{Na} = 0.870$. D.h. gemäß den Überlegungen in Kap. 4.1.1.1. sollte die Sputterratenrate von Fluor bei Verwendung von Xenon vergleichsweise kleiner sein. Die für Xenon-IAD mit niedrigsten Ionenenergien erzielten Absorptionswerte sind in Tab. 6.3 und auch in Abb.6.8 dargestellt. Mit steigendem Anodenstrom bzw. Ionenstromdichte bei identischer Anodenspannung reduziert sich die Absorption NaF-Schichten, d.h. Preferential Sputtering hat bei diesen minimalen Anodenspannungen bzw. Ionenenergien keinen signifikanten Einfluß auf Schichtabsorption. Dieses Verhalten deutet auf die Existenz eines Schwellwertes für Preferential Sputtering hin. Für Ionenenergien unterhalb dieses Schwellwertes führt die Ionenstützung zu einer Kompaktifizierung der Schicht, die mit der Ionenstromdichte korreliert und mit Hilfe von Absorptionmessungen indirekt nachgewiesen werden kann, da die Kompaktifizierung mit einem verminderten Wassereinbau verbunden ist. Der Mechanismus der Schichtverdichtung kann bei den verwendeten extrem niedrigen Ionenenergien ($E_{ion} \approx 5$ eV) nicht durch Vorwärts-sputtern gemäß Kollisionskaskaden-Modell (siehe Kap.2.2) erklärt werden, da die für diesen Prozeß notwendige Ionenenergie im Bereich von 25-40 eV liegt [Smi90]. Die Kompaktifizierung kann in diesem Fall mit Hilfe des Thermal-Spike-Modell erklärt werden: Der Ionenbeschuß führt durch Energieübertrag zu einer Erhöhung der

Diffusionslänge der kondensierenden Teilchen, die dadurch an energetisch günstigen Positionen anwachsen können.

EDX-Messungen an diesen IAD-NaF-Beschichtungen zeigten im Vergleich zu konventionellen Schichten keine signifikanten Abweichungen von der Schichtstöchiometrie, siehe Tabelle 6.4. Das Verhältnis von Natrium zu Fluor ist bei beiden Schichten nahezu identisch.

Element	Konventionell [%]	IAD [%]
Na	50,18	50,13
F	48,17	48,50
Cl	0,77	0,47
O	0,77	0,79
Al	0,11	0,11
Na/F*	1,03	1,02

Tab.6.4: Durch EDX bestimmte Elementverteilung von konventionellen und IAD-NaF-Beschichtungen auf NaCl, die physikalische Schichtdicke liegt bei ca. 2.1 μm . * Der Natrium-Anteil ist um den mitgemessenen Substratanteil korrigiert.

Diamantgefräste NaCl-Substrate aus den Kristallen Nr.178, 183, 189 (siehe Anhang A.3) wurden in zwei Serien beidseitig mit NaF entspiegelt. Verglichen wurde die konventionelle Beschichtung mit der Niedrigenergie-IAD-Beschichtung (Xenon, Anodenspannung ca. 40 V) bei einer Substrattemperatur von 280°C. Die Absorption der Proben (je Serie 18 Stück) bei 10.6 μm wurde ermittelt, die entsprechenden Mittelwerte bzw. Spitzenwerte sind in Tabelle 6.5 dargestellt.

	A [%] Mittelwerte	A [%] Spitzenwerte	α [cm^{-1}] Spitzenwerte
konventionell	0.227 \pm 0.035	0.170 - 0.180	\approx 3.0
IAD (40V, Xenon)	0.167 \pm 0.016	0.125 - 0.130	\approx 1.5

Tab.6.5: Mittel- und Spitzenwerte der Absorption von beidseitig entspiegelten NaCl-Substraten (PFM), $T_{\text{Sub}} = 280^\circ\text{C}$. Unter Berücksichtigung der Substratabsorption wurde für die Beschichtungen mit den niedrigsten Absorptionen ein Absorptionskoeffizient ermittelt.

Die Spitzenwerte der IAD-NaF-Beschichtungen entsprachen einem extrem niedrigen Absorptionskoeffizienten von ca. 1.5 cm^{-1} , der Referenzwerte von konventionellen NaF-Schichten beachtlich unterschreitet: 3.0 cm^{-1} [diese Arbeit] und 7.8 cm^{-1} [Gle92]. Im Vergleich mit den Absorptionskoeffizienten anderer FIR-Fluoride weisen die IAD-NaF-Schichten deutlich niedrigere Werte auf: $\text{ThF}_4(\text{konv.}) \approx 10 \text{ cm}^{-1}$, $\text{BaF}_2(\text{konv.}) \approx 6 \text{ cm}^{-1}$, $\text{YbF}_3(\text{IAD}) \approx 11 \text{ cm}^{-1}$ [Rah94].

Die indirekt mit Hilfe der Absorptionsmessungen nachgewiesene Schichtkompaktifizierung durch den Beschuß mit niederenergetischen Ionen zeigt sich ebenfalls in einer modifizierten Oberflächenstruktur der Schichten. Dies kann anhand von AFM-Bildern, die mit freundlicher Unterstützung des IFSW (Stuttgart) aufgenommen wurden, verdeutlicht werden. Abbildung 6.5 zeigt einen 50 x 50 µm-Scan einer konventionell bei 280°C auf ein optisch poliertes NaCl-Substrat aufgedampften $\lambda/4$ -NaF-Schicht, die für den Bildausschnitt ermittelte rms-Rauhigkeit beträgt 18.2 nm. Die Probe wurde vor der Messung trocken gelagert und sollte keine Degradation durch Luftfeuchtigkeit aufweisen. Die Oberflächenrauigkeit ist im Vergleich zum unbeschichteten Substrat (rms \approx 10 nm) erhöht.

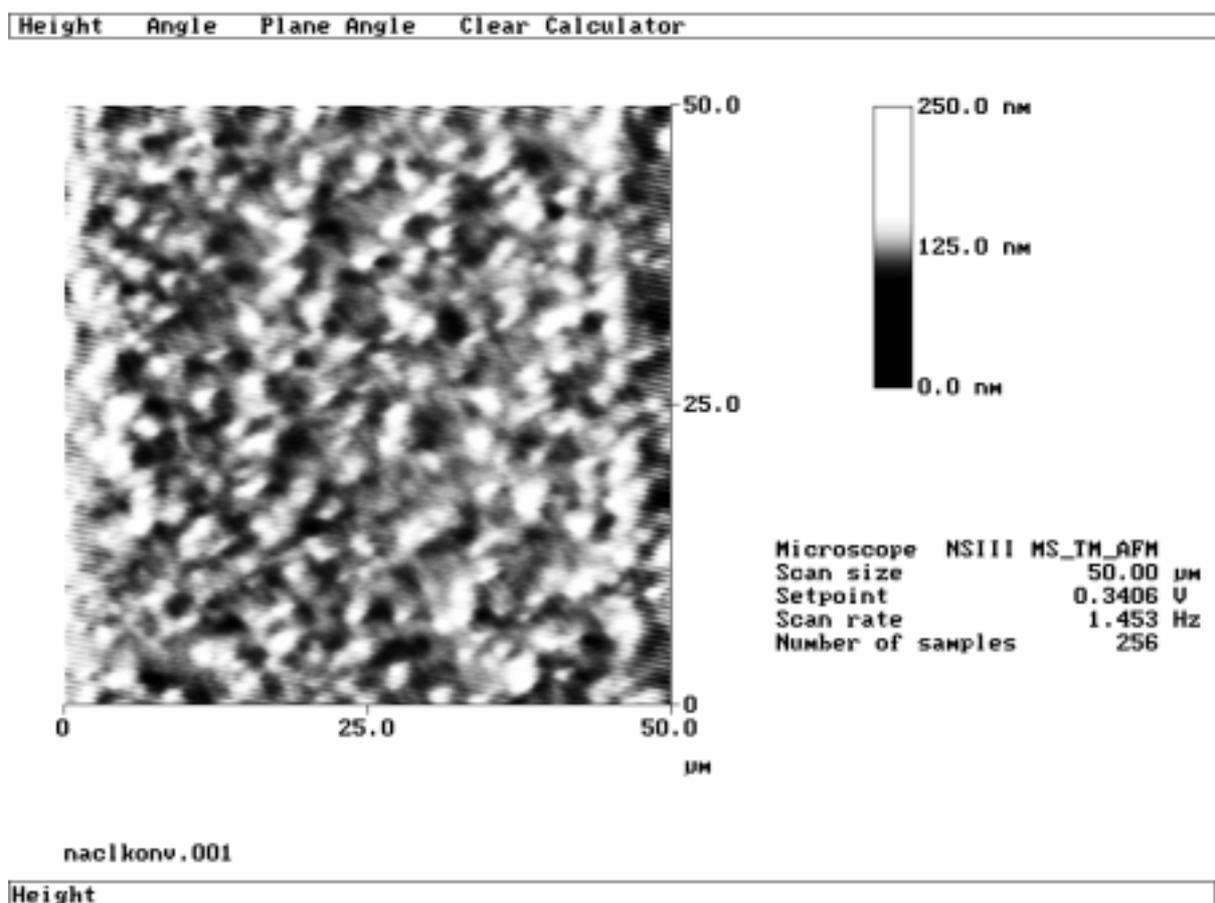


Abb.6.5: AFM-Bild einer konventionell mit NaF beschichteten NaCl Probe, der entsprechende rms-Wert beträgt 18.2 nm.

Die Aufnahme einer korrespondierenden Xenon-IAD-Schicht in Abbildung 6.6 zeigt eine deutlich glattere Oberfläche mit einem rms-Wert von 1.7 nm, der sogar unter dem Vergleichswert des unbeschichteten Substrates liegt. Durch den Ionenbeschuß wird demnach die Schichtoberfläche weitgehend eingeebnet.

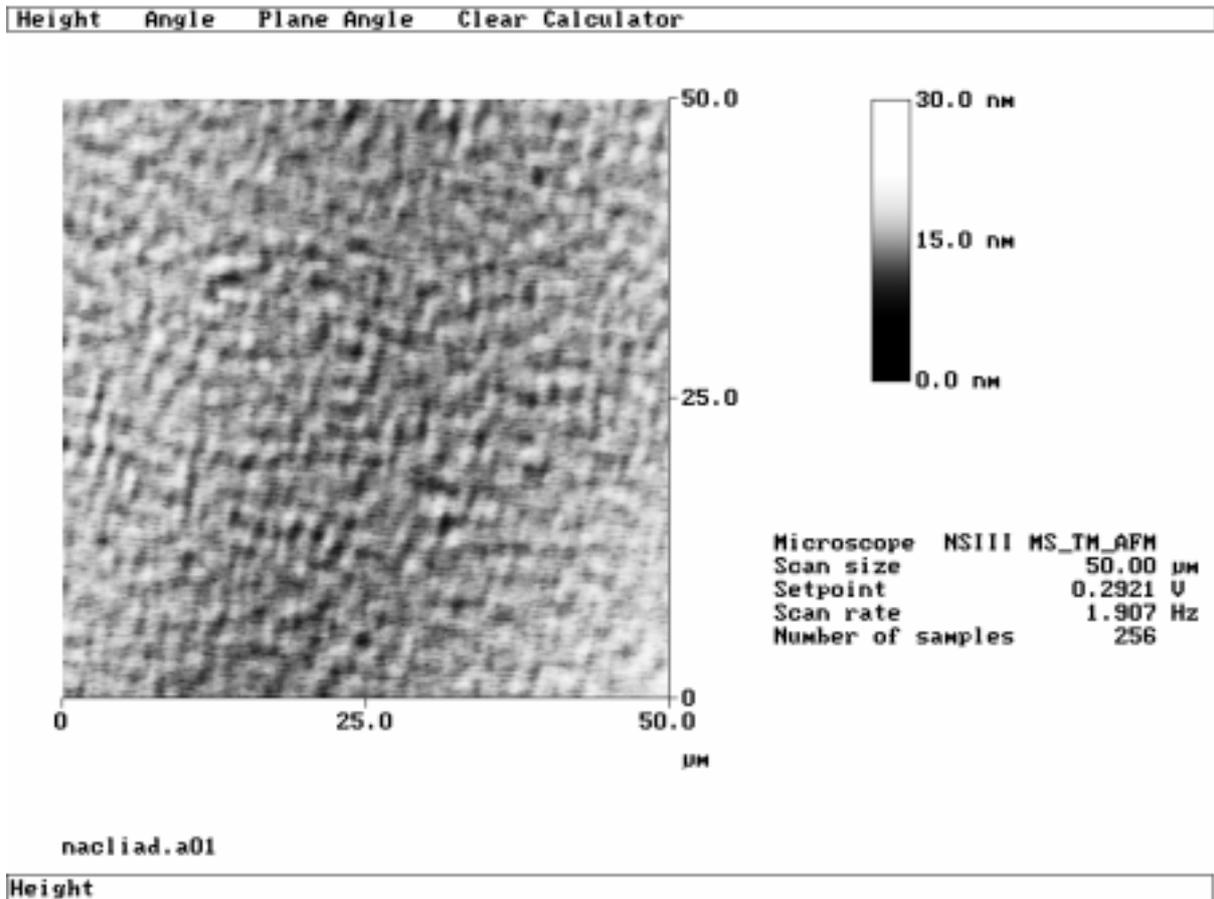


Abb.6.6: AFM-Bild einer IAD-NaF-Beschichtung auf NaCl, der entsprechende rms-Wert beträgt 1.7 nm.

Die Schichthaftung von konventionellen und IAD-NaF-Schichten auf NaCl und KCl Substraten wurde mit Hilfe des Tape-Testes (siehe Kap.4.1.4.1.) untersucht. Die erste Stufe (Schärfegrad K1) bestanden praktisch alle getesteten Proben, bei der zweiten Stufe (K2) lösten sich die Beschichtungen von den KCl Substraten und z.T. von den NaCl Proben. Dieser Unterschied in der Schichtadhäsion ist wahrscheinlich auf die größere Gitterfehlانpassung bei der Kombination KCl/NaF zurückzuführen (Gitterkonstante a: NaCl: 0.564 nm, KCl: 0.629 nm und NaF: 0.462).

6.3. Schichtsysteme

Die Auswahl an geeigneten hochbrechenden Beschichtungsmaterialien für 10.6 μm ist eng begrenzt. In erster Linie sind hier ZnS, ZnSe und Ge zu nennen [Rah93, 94]. Germanium wurde aufgrund des "thermal runaway" von Ge-Schichten zurückgestellt, der beim Einsatz in Hochleistungslasersystemen zur Zerstörung der Schicht infolge der ungenügenden Wärmeableitung führt [You70].

Antireflexionsbeschichtungen mit ZnSe bzw. ZnS als hochbrechendem Schichtmaterial wiesen im allgemeinen eine unzureichende Schichthaftung auf. Die Ursache hierfür ist in erster Linie thermisch induzierter Streß aufgrund der ungleichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Substrat bzw. Schichtmaterialien, (siehe Abb.6.1). Die beste Schichthaftung wurde mit IAD-ZnS-Schichten erzielt, die bei niedrigen Substrattemperaturen (60°C) aufgedampft wurden. Diese Beschichtungen wiesen jedoch hohe Absorptionswerte bis zu 1 % auf, die z.T. auf eine erhöhte Absorption der ZnS-Schicht und z.T. auf eine erhöhte Interface-Absorption zwischen den Schichten zurückzuführen sind. Untersuchungen zu ionengestützten ZnS-Einzelschichten zeigten deutliche Preferential Sputtering Effekte. Im Vergleich mit konventionell aufgedampften Schichten ist die Absorption von IAD-ZnS-Schichten, die mit dem Arbeitsgas Xenon bei 40 V Anodenspannung hergestellt wurden, um einen Faktor drei erhöht. Durch das Anlegen einer negativen Biasspannung an die Substrate (10-20 V) konnte die Ionenenergie weiter reduziert und daran gekoppelt auch die Absorption vermindert werden, die Absorptionswerte von konventionellen Schichten wurden jedoch nicht erreicht. Das bei ZnS stark ausgeprägte Preferential Sputtering ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß ZnS während des Beschichtungsprozesses in Zn und S₂ dissoziiert [Pul84] und eine stöchiometrische Rekombination bei der Schichtkondensation durch den Ionenbeschuß verhindert wird.

Aufgrund der Adhäsions- bzw. Absorptionsproblematik konnten auf Salzsubstraten keine für Hochleistungslaser geeigneten Beschichtungssysteme realisiert werden. Weitere Untersuchungen beschränkten sich auf das Aufbringen einer dünnen IAD-ZnS-Schicht auf eine NaF-AR-Beschichtung, die als Barrierschicht für Luftfeuchtigkeit dienen sollte (siehe Kap.6.4.).

6.4. Degradation beschichteter Salzoptiken

Die Untersuchungen zur Alterung von beschichteten Salzoptiken wurde analog zu den Studien der unbeschichteten Proben (siehe Anhang A.3.3.) durchgeführt. Bei den beschichteten Salzoptiken zeigte sich ebenfalls, daß eine visuell wahrgenommene Degradation (i.e. Trübung der Komponente durch die Bildung von Mikrokristalliten an der Schichtoberfläche mit einem typischen Durchmesser im Submikrometerbereich) nach einer Alterung nicht notwendigerweise mit einer Verschlechterung der optischen Eigenschaften bei 10.6 µm verbunden ist.

Die Alterung von mit NaF beschichteten KCl-Substraten bei 70 % relativer Luftfeuchtigkeit wurde mit Hilfe des optischen Inspektionssystems detektiert. Mit dem Inspektionssystem wird der prozentuale Anteil von Streuzentren (Mikrokristalliten) an der Gesamtoberfläche gemessen. Abbildung 6.7 zeigt die ermittelten Defektdichten

von konventionell und mit IAD beschichteten KCl-Substraten nach einer Alterung von einer Stunde. Die IAD-Beschichtungen wiesen aufgrund ihrer kompakteren Mikrostruktur eine deutlich geringere Zunahme der Defektdichte auf.

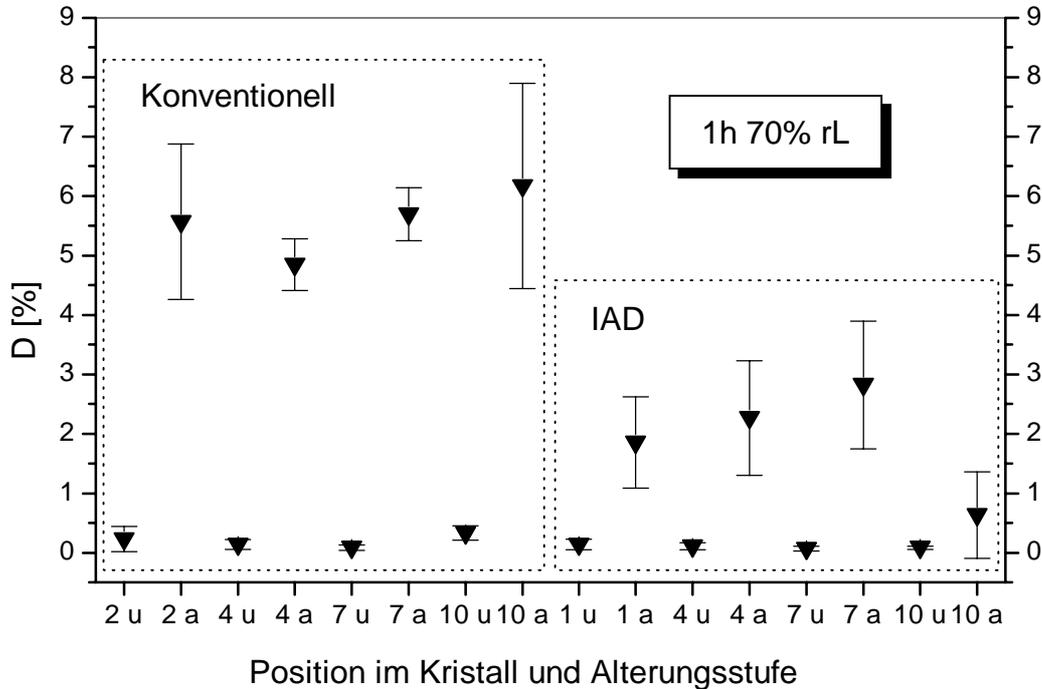


Abb.6.7: Defektdichte von NaF-Schichten auf KCl vor und nach einer Stunde Alterung bei 70 % relativer Luftfeuchtigkeit. Zusätzlich ist für die Proben die jeweilige Position im Kristall angegeben; (ungealtert: u, gealtert: a). Die Schichten wurden bei 300°C Substrattemperatur aufgedampft; IAD: Xenon, 40 V, 3 A). Die Defektdichte wurde jeweils an 5 verschiedenen Probenpositionen gemessen, dargestellt sind die entsprechenden Mittelwerte mit Standardabweichung.

Die Absorptionswerte und die 50 %-Zerstörschwellen dieser Proben wurden jedoch nicht durch die Alterung beeinflusst (hier ohne Abbildung).

Eine Serie von Degradationsuntersuchungen an entspiegelten Salzoptiken, bei denen die relative Luftfeuchtigkeit (55-80 %) und die Expositionsdauer variiert wurden, bestätigten diese Beobachtungen. Mit dem bloßen Auge wahrnehmbare Degradationserscheinungen haben keinen signifikanten Einfluß auf die Absorption (siehe stellv. Abb. 6.8) oder die Kurzpuls-Zerstörschwelle bei 10.6 µm.

In Abbildung 6.8 werden drei IAD-NaF-Schichten (Xenon, Anodenspannung: 40 V) mit einem Anodenstrom von 3-4.5 A und eine IAD-NaF-Schicht ($I_A = 3$ A), die mit einer IAD-ZnS-Versiegelungsschicht versehen wurde, verglichen. Die Erhöhung des Anodenstroms ist mit einer Reduktion der Schichtabsorption infolge eines vermin-

derden Einbaus von Wasser in die Schichtmatrix verbunden, siehe Kap.6.2. Durch die Alterung wird der Wassergehalt der Schichten nicht signifikant erhöht (dies hätte zu einem Anstieg der Absorptionswerte geführt), die IAD-NaF-Schichten werden in erster Linie nur an der Schichtoberfläche durch die Feuchtigkeit angegriffen.

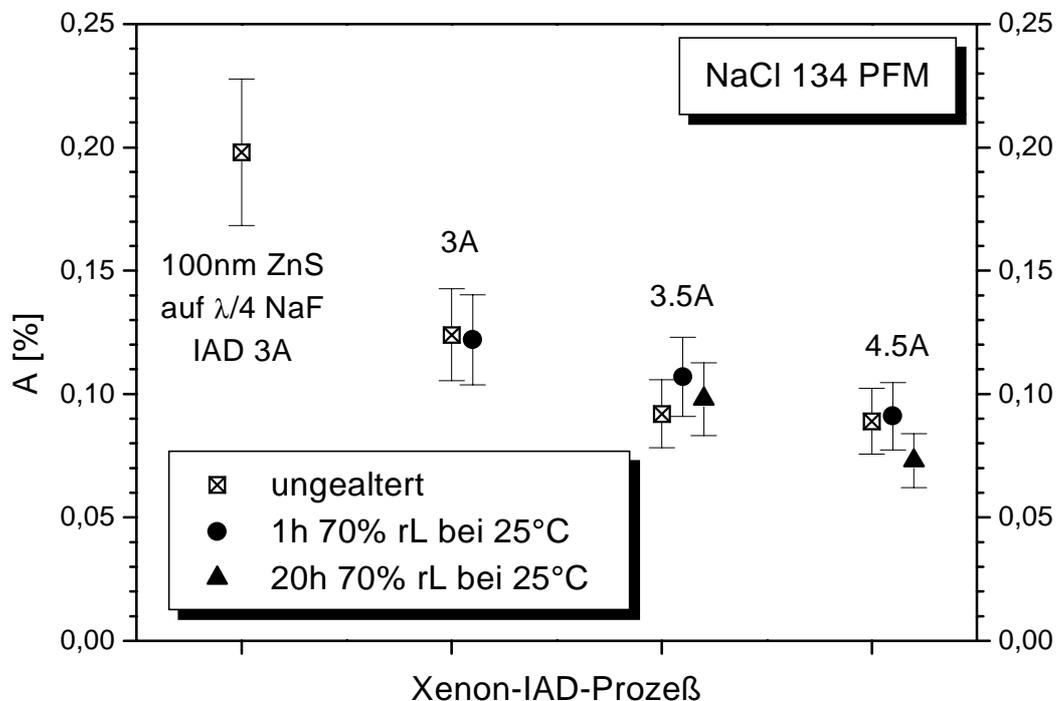


Abb.6.8: Änderung der Absorption nach einer zweistufigen Alterung bei 70 % rL von verschiedenen IAD-NaF-Beschichtungen, die einseitig auf NaCl-Substrate (Kristall-Nr.134, PFM) aufgebracht wurden. 1.Stufe A1: 60 min., 2.Stufe A2: 1200 min. Links ist die Absorption einer entspiegelten Probe mit zusätzlich aufgebrachtener IAD-ZnS-Schicht dargestellt, die als Diffusionsbarriere für Wasser dienen sollte.

Die vergleichsweise am schwächsten gestützte IAD-NaF-Schicht wies nach der zweiten Alterungsstufe (20 h, 70 % rL) Risse in der Schicht auf und wurde nicht mehr vermessen. Die Probe mit der höchsten Ionenstützung zeigte nach der 2. Alterungsstufe die geringsten (visuellen) Degradationserscheinungen.

Das Aufbringen einer 100 nm dicken IAD-ZnS-Schicht auf die NaF-AR-Schicht brachte keine Vorteile hinsichtlich der Alterungsbeständigkeit, vielmehr löste sich die ZnS-Schicht bereits während der ersten Alterungsstufe. Weitere Untersuchungen zu ZnS-Schichten bei denen die Substrattemperatur, die Schichtdicke und die IAD-Parameter variiert wurden, zeigten, daß mit diesem Ansatz keine geeigneten Versiegelungsschichten realisiert werden konnten.

Die Alterung der beschichteten Salzoptiken bei relativen Luftfeuchtigkeiten oberhalb von ca. 75 % führte im allgemeinen zur Rißbildung in den NaF-Schichten. Auf NaCl Substraten erfolgte diese Rißbildung früher als auf KCl Proben, dies ist wahrscheinlich auf die vergleichsweise größeren thermisch induzierten Spannungen zwischen Substrat und Schicht bei NaCl zurückzuführen, die einen Feuchtigkeitsangriff begünstigen. Ein Modell zur quantitativen Vorhersage der Degradation der beschichteten Salzoptiken konnte infolge mangelnder Reproduzierbarkeit nicht entwickelt werden, ionengestützte Schichten wiesen jedoch im Vergleich zu konventionell aufgedampften Schichten deutlich geringere Degradationserscheinungen auf.

7. Zusammenfassung

Eine neue Generation von Ionenquellen ermöglicht heute die Entwicklung von ionengestützten Beschichtungsprozessen mit niederenergetischen Ionen für unterschiedliche Anwendungen in der Gebrauchs-, Präzisions- und Laseroptik.

Einen wesentlichen Teil der hier vorliegenden Arbeit bildeten grundlegende Untersuchungen zur ionengestützten Deposition mit Ionen im Energiebereich bis 100 eV von fluoridischen (MgF_2 , YbF_3 , YF_3) und oxidischen (SiO_2 , Al_2O_3 , Ta_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , LaTiO_3) Materialien ohne zusätzliche Substratheizung. Die Schichtcharakterisierung konzentrierte sich dabei auf die optischen Eigenschaften im sichtbaren Wellenlängenbereich und wurde für eine Prozeßoptimierung eingesetzt. Die Ergebnisse zu den Einzelschichten lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Bei Fluoriden konnte das vorzugsweise Abstäuben von Fluor während des IAD-Prozesses, das mit einer Absorptionserhöhung im UV/VIS aufgrund der Ausbildung von Fehlstöchiometrien verbunden ist, durch Verwendung niedriger Ionenenergien entscheidend reduziert werden.
- Optimierte MgF_2 -Schichten mit volumenähnlichen Brechungsindex und spektral-photometrisch nicht nachweisbarer Absorption im UV/VIS konnten mit Xenonionen im Energiebereich von 40-50 eV hergestellt werden.
- Der Brechungsindex bzw. die Packungsdichte von YbF_3 -IAD-Schichten wurde im Vergleich zu konventionellen Schichten erhöht. Volumenwerte wurden für experimentell maximal zugängliche Ionenenergien von ca. 90 eV und einer Ionenstromdichte von 2.5 mA/cm^2 unter Verwendung von Xenonionen nahezu erreicht. Im VIS wurde dabei kein signifikanter Absorptionsanstieg verzeichnet.
- Wesentlicher Parameter zur Skalierung des IAD-Prozesses bei Oxidmaterialien ist der Energieeintrag der Ionen pro kondensierenden Schichtteilchen. Der Brechungsindex und damit auch die Packungsdichte der untersuchten Oxidschichten steigen näherungsweise linear mit diesem Energieeintrag, eine Ausnahme bilden SiO_2 -Schichten, bei denen der Brechungsindex einen Sättigungswert erreicht.
- Eine Erhöhung der Ionenstützung ist gleichzeitig mit der Reduktion der Absorption der Oxidschichten im UV/VIS verbunden, die Bandkante wird ins Kurzwellige verschoben. Laserkalorimetrische Absorptionsmessungen bei 532 nm zeigen eine deutliche Reduktion der Absorption von IAD-Schichten im Vergleich zu konventio-

nell aufgedampften Oxidschichten, der Beschuß der kondensierenden Teilchen mit reaktiven Sauerstoffionen und -radikalen bewirkt eine effektivere Oxidation der Schichten, geringfügige Fehlstöchiometrien, die bei konventionellen reaktiven Beschichtungen entstehen können, werden weitgehend ausgeglichen. Erzielt wurden Extinktionskoeffizienten von $1 \cdot 10^{-5}$ bis $5 \cdot 10^{-5}$ für hochbrechende Oxide, SiO_2 -Schichten lagen unterhalb von 10^{-6} .

- Die Kompaktifizierung der Mikrostruktur der Schichten durch die Ionenstützung wirkt sich auf eine Reihe von anderen Schichteigenschaften positiv aus: Reduktion des Streulichtes infolge einer geringen mittleren Oberflächenrauigkeit der Schichten, verminderter Einbau von Wasser in die Schichtmatrix und die Erhöhung der Verschleißfestigkeit.

Mit den grundlegenden Untersuchungen zu den Einzelschichten wurde die Basis für die Entwicklung von optisch funktionalen Schichtsystemen in ionengestützten Kaltbeschichtungsprozessen gelegt. Schwerpunkt bildeten Breitbandantireflexbeschichtungen für den sichtbaren Spektralbereich.

Als Anwendungsbeispiel wurde die Vergütung von Polymethylmethacrylat (PMMA) untersucht. Entscheidend für die Realisierung einer hinreichenden Adhäsion der anorganischen Schichtmaterialien auf dem Polymer war die Abschwächung der durch die Ionenquelle erzeugten, prozeßimmanenten UV/VUV-Emission durch ca. 40 nm dicke SiO_2 - bzw. TiO_2 -Absorberschichten, die ohne Ionenstützung aufgebracht wurden. Dadurch wird die strahlungsinduzierte Degradation der PMMA-Oberfläche, die mit der Bildung einer schwach gebundenen Schicht von Abbauprodukten der Estergruppe des PMMA auf der Substratoberfläche verbunden ist und eine haftfeste Schichtanbindung von Oxidschichten verhindert, minimiert. Bei Antireflexbeschichtungen wurde die höchste Haftfestigkeit mit TiO_2 -Absorberschichten erzielt.

Der Einsatz von IAD-Verfahren für Hochleistungslaserkomponenten wurde am Beispiel der Vergütung von Alkalihalogenid-Optiken für CO_2 -Laser untersucht.

In einer Materialstudie wurde NaF als das am besten geeignete Schichtmaterial für die Entspiegelung von KCl und NaCl Optiken qualifiziert. Die Ionenstützung von NaF-Schichten führt bei höheren Ionenenergien zum vorzugsweisen Abstäuben von Fluor aus der Schichtmatrix, dies ist mit einer erhöhten Absorption bei $10.6 \mu\text{m}$ verbunden. Für minimale Ionenenergien, die unter dem Schwellwert für ein Vorwärtssputtern von Schichtmolekülen gemäß des Kollisionskaskaden-Modells lagen, wurde keine Absorptionserhöhung durch Preferential Sputtering von Fluor mehr festgestellt.

Bei diesen niedrigen Ionenenergien konnte eine effektive Schichtverdichtung nur bei hohen Substrattemperaturen erzielt werden, die im Rahmen des Thermal-Spike-Modells beschrieben werden kann.

Der Absorptionskoeffizient von optimierten IAD-NaF-Schichten konnte im Vergleich zu konventionell aufgetragenen Referenzschichten halbiert werden, Ursache dieser Reduktion ist eine Erhöhung der Packungsdichte und die damit verbundene Verringerung des Wassergehaltes der Beschichtung. Minimale Absorptionskoeffizienten von ca. 1.5 cm^{-1} bei $10.6 \mu\text{m}$ wurden erzielt, diese Werte stellen für Fluoridmaterialien im Vergleich mit anderen Ergebnissen absolute Spitzenwerte dar. Gleiches gilt für die gemessenen Kurzpuls-Zerstörungsschwellen dieser Proben ($\text{LIDT} \approx 60 \text{ J/cm}^2$). Die IAD-NaF-Schichten weisen darüberhinaus auch eine erhöhte Degradationsbeständigkeit auf.

Die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse demonstrieren das hohe Potential der ionengestützten Deposition mit niederenergetischen Ionen für die optische Beschichtungstechnologie. Preferential Sputtering-Effekte konnten, insbesondere bei Fluoridmaterialien, durch die geringen Ionenenergien minimiert werden. Dadurch eröffnen sich eine Reihe von neuen Anwendungsfeldern, als Beispiel können IAD-Beschichtungen für den UV-Bereich genannt werden.

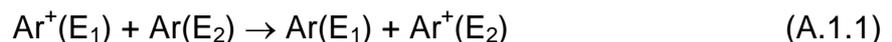
Anhang

A.1. Charakterisierung der Ionenquellen

A.1.1. Dentonquellen CC 102R und CC 104

Beide Quellen sind mit Hilfe eines Faradaycups (Typ II der Firma CJT), der in Substrathöhe (Abstand zur Quelle ca. 58 cm) angebracht wurde, hinsichtlich der emittierten Ionenenergien und -stromdichten untersucht worden. Der Faradaycup besteht aus einem Sammelbecher, vor dem ein Gitter angebracht ist. Becher und Gitter sind von einem Gehäuse umschlossen, alle drei Komponenten sind voneinander elektrisch isoliert. An den Sammelbecher wurde für die Messungen eine negative Spannung von 10-20 V angelegt, um nicht die Elektronen, die ebenfalls von der Quelle zur Raumladungskompensation erzeugt werden, mit zu erfassen. Für die Bestimmung der Ionenstromdichte wurde der über den Sammelbecher fließende Strom gemessen. Das Anlegen einer Gegenspannung U_G vor den Becher ermöglicht eine Energieanalyse der Ionen: für eine eingestellte Gitterspannung werden im Sammelbecher nur die Ionen eingefangen, deren Energie (in Elektronenvolt) größer als die Gitterspannung ist. Durch einmaliges Ableiten des gemessenen Ionenstromes nach der Gitterspannung ($\delta I_{\text{Cup}}/\delta U_G$) erhält man die Energieverteilung der Ionen.

Abbildung A.1.1. zeigt die ermittelten Energieverteilungen für die CC 104 mit Argon als Arbeitsgas. Der Arbeitsgasfluß betrug 20 sccm, der Anodenstrom wurde von 1 A bis 3 A variiert. Die Energiespektren sind kontinuierlich und besitzen ein ausgeprägtes Maximum bei ungefähr 10 eV. Mit größeren Anodenspannungen (bzw. -strömen) nimmt die maximal gemessene Energie E_{max} zu und ein schwach ausgeprägtes Maximum bei höheren Ionenenergien zeigt ebenfalls diese Tendenz. Das deutliche Maximum bei niedrigen Ionenenergien ist wahrscheinlich auf einen resonanten Ladungswechsel der Argonionen zurückzuführen. Einer der elementaren Prozesse, die in einem Plasma stattfinden [Boe82], ist der sogenannte resonante Ladungswechsel, bei dem es zu einem Transfer der Ladung und des Impulses vom einem schnellen Ion mit der Energie E_1 auf ein langsames Neutralteilchen mit der Energie E_2 kommt [Fra94]:



Der Wirkungsquerschnitt σ für den resonanten Ladungswechsel nimmt für niedrige Ionenenergien zu und kann den Hauptbeitrag zum gesamten Streuquerschnitt beitragen [Fra94].

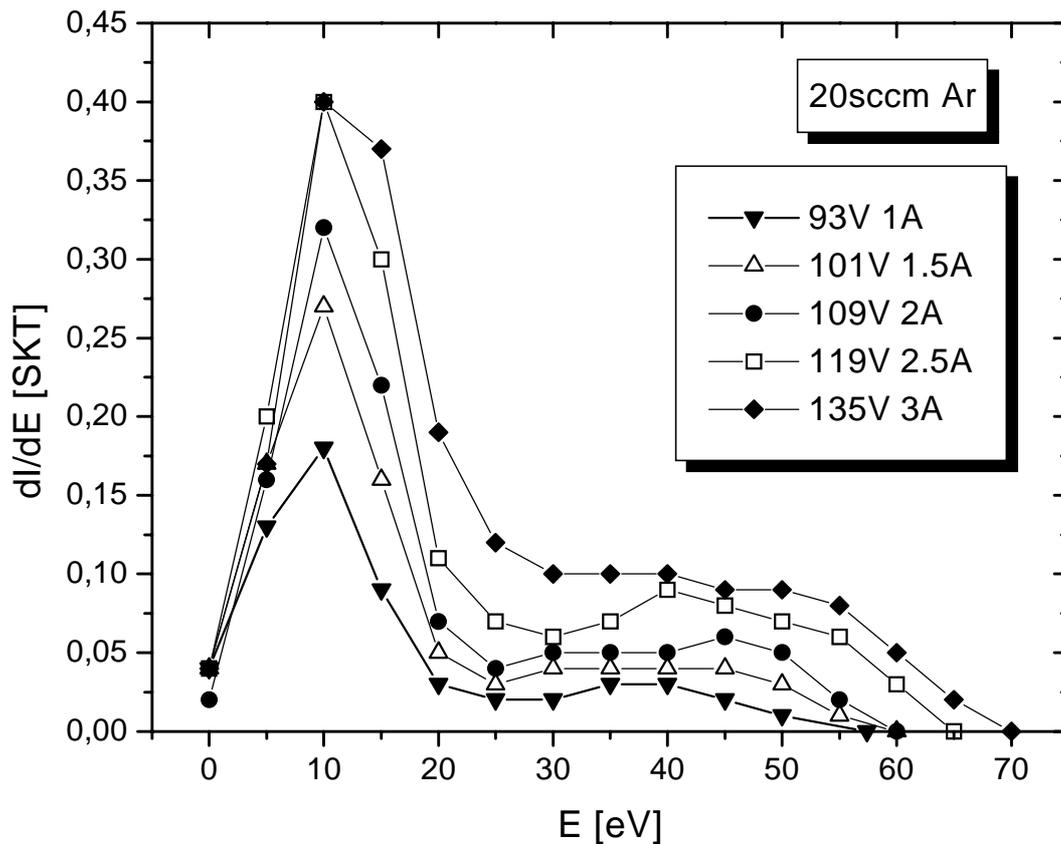


Abb.A.1.1: Energieverteilung von Argonionen für verschiedene Betriebsparameter der CC 104, angegeben sind Anodenspannung und -strom bei konstantem Arbeitsgasfluß.

Energieverteilungen von reinen Sauerstoffplasmen und Arbeitsgasmischungen aus Argon und Sauerstoff (ohne Abbildung) weisen ebenfalls einen hohen Anteil niederenergetischer Ionen auf, der relative Anteil von energiereichen Ionen ist im Vergleich zu Argonplasmen jedoch größer. Aus den gemessenen Energieverteilungen kann mit Hilfe von Gleichung A.1.2 die mittlere Ionenenergie E_{mean} bestimmt werden:

$$E_{\text{mean}} = \frac{\int E \frac{\delta I}{\delta E} dE}{\int \frac{\delta I}{\delta E} dE} \quad (\text{A.1.2})$$

Die mittleren Energien für verschiedene Arbeitsgasmischungen und Plasmaparameter der CC 104 sind in Abbildung A.1.2. aufgetragen. Unabhängig vom verwendeten Arbeitsgas ist die mittlere Ionenenergie proportional zur angelegten Anodenspannung und kann durch Wahl des Arbeitsgases und der angelegten Anodenspannung

im niederenergetischen Bereich variiert werden. Ioneninduzierte Sputtereffekte bei Beschichtungen haben in diesem Energiebereich in der Regel eine untergeordnete Bedeutung [Fre95]. Dies gilt nicht, siehe Kapitel 4, für die meisten fluoridischen Materialien.

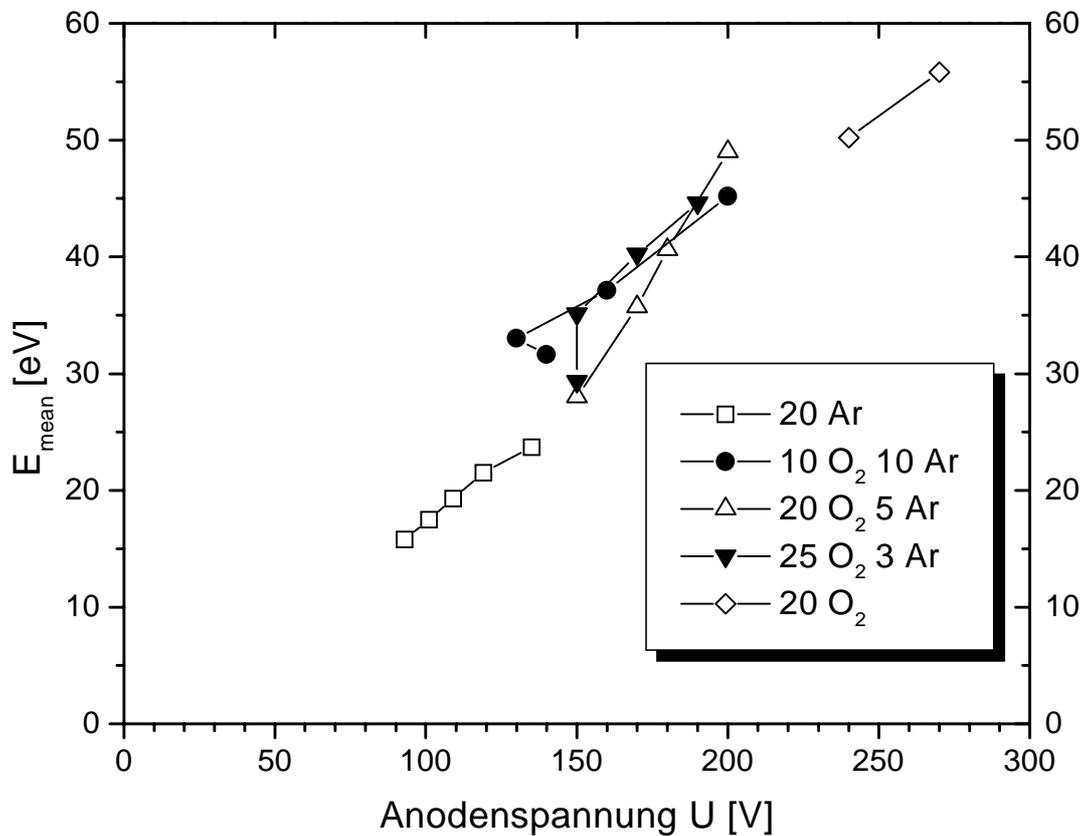


Abb.A.1.2: Mittlere Ionenenergien der CC 104 für verschiedene Arbeitsgasmischungen in Abhängigkeit von der Anodenspannung. Angegeben ist der jeweilige Arbeitsgasfluß in [sccm].

Die Ionenstromdichten der untersuchten Arbeitsgase sind in Abbildung A.1.3. zusammengestellt. Für reinen Sauerstoff als Arbeitsgas werden die höchsten und für reines Argon die niedrigsten Ionenstromdichten gemessen, bei Ar/O₂-Mischungen ist die relative Zusammensetzung von untergeordneter Bedeutung. Ein typischer Vergleichswert der leistungsschwächeren CC 102R für O₂ ist ebenfalls eingezeichnet. Im untersuchten Bereich besteht jeweils näherungsweise ein linearer Zusammenhang zwischen Anodenstrom und Ionenstromdichte. Die Werte für Arbeitsgasmischungen mit Sauerstoff sind prinzipiell mit einem größeren Fehler behaftet, da Sauerstoff ein stark elektronegatives Gas ist und daher im Plasma ein signifikanter Anteil

an negativen Sauerstoffmolekülen/-atomen erzeugt wird [Boe82], der beim verwendeten Meßaufbau nicht berücksichtigt wird.

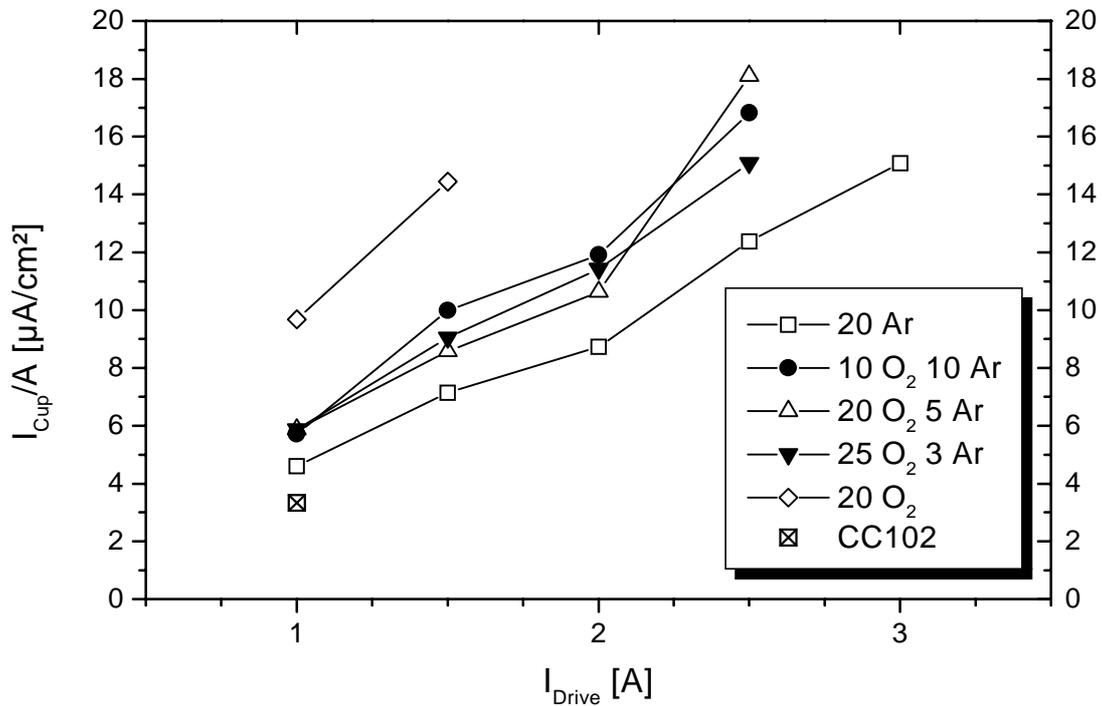


Abb.A.1.3: Ionenstromdichten der CC 104 für verschiedene Arbeitsgasmischungen und Anodenströme. Angegeben ist der jeweilige Arbeitsgasfluß in [sccm]. Ein Vergleichswert der CC 102R für O₂ ist eingezeichnet.

Beachtet werden muß, daß bei der Messung der Ionenstromdichte der Anteil energiereicher Neutralteilchen, die durch resonanten Ladungstransfer entstehen (Gl. A.1.1), unberücksichtigt bleibt. Der Beitrag dieser Neutralteilchen zum Impulstransfer beim IAD-Prozeß ist jedoch nicht zu vernachlässigen.

A.1.2. PRIS 75eVP

Analog zu den Faradaycup-Messungen mit den Dentonquellen wurde die PRIS 75eVP ebenfalls hinsichtlich ihrer Plasmaeigenschaften charakterisiert. In Abbildung A.1.4. sind die Energieverteilungen für unterschiedliche Betriebsparameter mit dem Arbeitsgas Argon dargestellt.

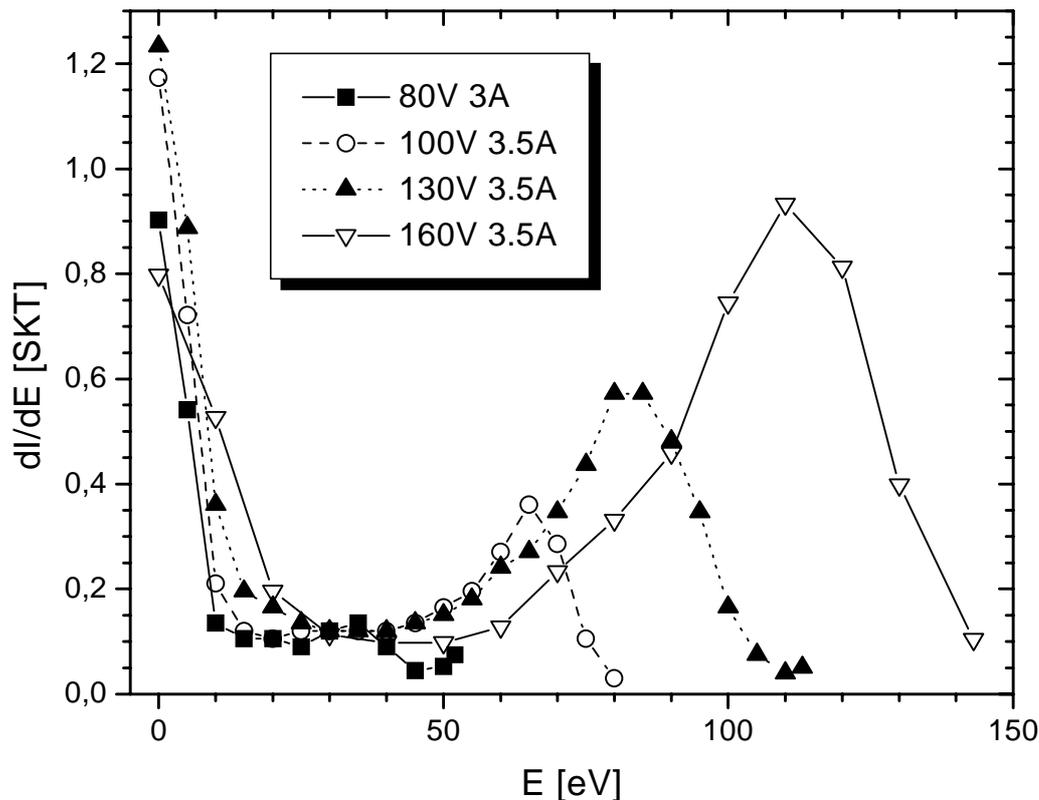


Abb.A.1.4: Energieverteilung der PRIS 75eVP mit Argon als Arbeitsgas für verschiedene Quellen-Parameter.

Die Spektren zeigen für die untersuchten Betriebsparameter, einen deutlichen Anteil an niederenergetischen Ionen mit Energien kleiner 10 eV. Entsprechend der Deutung der Messungen mit der CC 104, sind diese niederenergetischen Ionen durch resonanten Ladungswechsel entstanden. Bei Ionenenergien, deren Energie in Elektronenvolt ungefähr 65 % des Wertes der jeweiligen Anodenspannung beträgt, liegt ein Maximum der Energieverteilung. Für höhere Ionenenergien ist dieses Maximum stärker ausgeprägt, da der Wirkungsquerschnitt für einen resonanten Ladungswechsel mit steigender Energie abnimmt [Fra94].

Die Ergebnisse der Mittelwertbildung von Argon- und Xenon-Energieverteilungen gemäß Gleichung A.1.2. sind in Abbildung A.1.5 zusammengefasst. Für beide Arbeitsgase ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen mittlerer Ionenenergie und der verwendeten Anodenspannung. Xenon-Ionen besitzen im Vergleich zu Argon-Ionen ungefähr doppelt so hohe Energiemittelwerte, dies ist auf den vergleichsweise größeren Anteil höherenergetischer Ionen bei Xenon-Spektren (ohne Abb.) zurück-

zuführen. D.h. der Wirkungsquerschnitt für den resonanten Ladungswechsel ist bei Xenon-Ionen geringer.

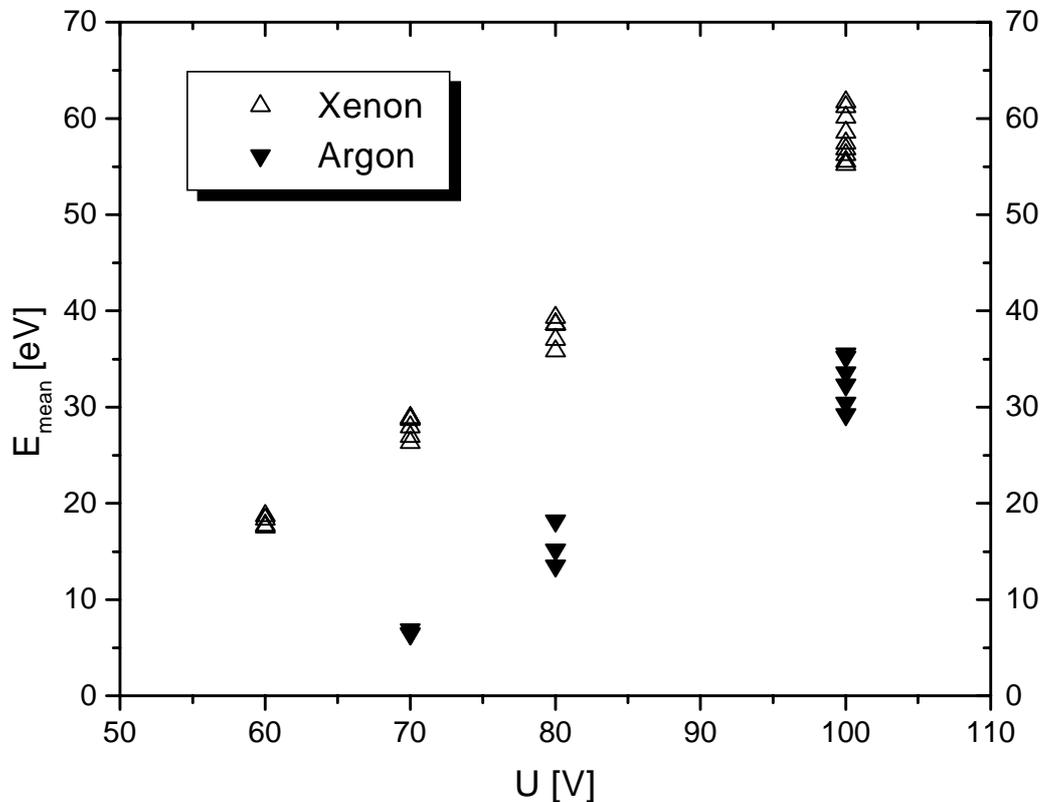


Abb.A.1.5: Mittlere Ionenenergie in Abhängigkeit von der Anodenspannung für die Arbeitsgase Xenon und Argon.

Messungen der Ionenstromdichte in Abhängigkeit vom eingestellten Anodenstrom ergeben für beide Arbeitsgase lineare Relationen. Die mit Xenon erzielbare Ionenstromdichte ist im Vergleich zu Argon bei identischen Quellenbetriebsparametern ungefähr um den Faktor 1.5 höher, dies ist auf den größeren totalen Streuquerschnitt für Xenon zurückzuführen [Fra94].

Ein Maß für die auf den Substraten während einer IAD-Beschichtung durch Ionen deponierte Leistung erhält man mittels der Multiplikation von Ionenstromdichte und mittlerer Ionenenergie. Diese Größe ist proportional zu der eingespeisten elektrischen Leistung und besitzt die Dimension $[W \cdot C/cm^2]$. Abbildung A.1.6. zeigt den vergleichsweise höheren Wirkungsgrad für den Betrieb der Quelle mit Xenon als Arbeitsgas.

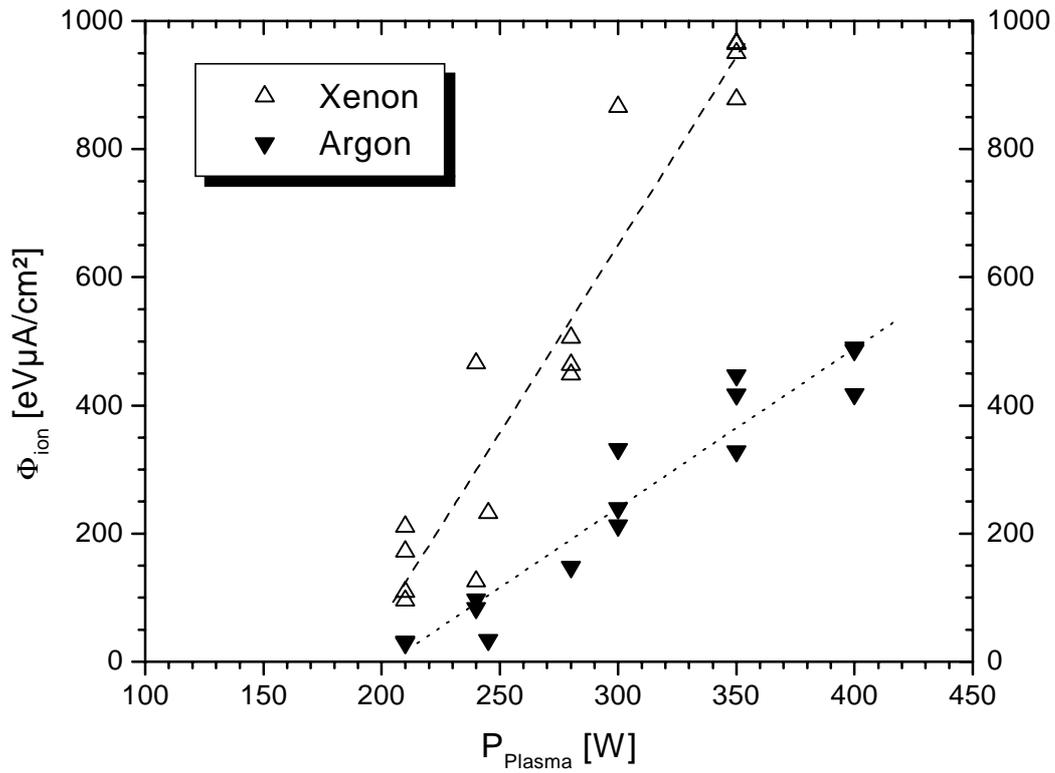


Abb.A.1.6: Produkt aus mittlerer Ionenenergie und Ionenstromdichte in Abhängigkeit von der Leistungsaufnahme des Plasmas für die Arbeitsgase Xenon und Argon.

Wiederum ist anzumerken, daß bei dieser Betrachtung die durch resonanten Ladungswechsel entstandenen energiereichen Neutralteilchen unberücksichtigt bleiben.

A 2. Wechselwirkung von Plasmen mit Kunststoffen, unter besonderer Berücksichtigung von PMMA

Die Einwirkung von Plasmen auf Kunststoffe vor und während einer Beschichtung ist von wesentlicher Bedeutung für die Anbindung der Schicht an das Substrat, da die Kunststoffoberfläche durch Exposition an ein Plasma modifiziert wird, der Wechselwirkungsbereich liegt in der Größenordnung von 10nm. Die Polymeroberfläche wird sowohl durch die UV-Strahlung, die vom Plasma emittiert wird, als auch durch den direkten Teilchenbeschuss (Radikale, Ionen, Elektronen, angeregte Moleküle) beeinflusst. Die Wechselwirkungen können wie folgt klassifiziert werden [Lis89]:

- **Reinigung und Ablation:** Entfernung von Verunreinigungen der Oberfläche durch den Teilchenbeschuss; sauerstoffhaltige Gase können organische Verunreinigungen durch Oxidation entfernen.
- **Quervernetzung:** Beaufschlagung mit Edelgasionen und UV-Photonen führt zum Aufbrechen von C-C und C-H Bindungen an der Polymeroberfläche. Die so erzeugten Radikale können sich untereinander vernetzen.
- **Chemische Modifikation der Oberfläche:** unbehandelte Kunststoffe besitzen in der Regel eine niedrige Oberflächenenergie, Exposition an ein Plasma kann zur Erzeugung von polaren funktionalen Gruppen führen, die eine Erhöhung der Oberflächenenergie bewirken.

Im folgenden werden Untersuchungen zur Modifikation von PMMA-Oberflächen durch Plasmen kurz referiert:

A.2.1. Wechselwirkung von UV-Strahlung mit PMMA

Organische Polymere besitzen ein starkes Absorptionsband unterhalb von 160 nm mit einem Maximum bei ca. 80 nm, das auf Kohlenstoff-Kohlenstoff und Kohlenstoff-Wasserstoff Bindungen zurückzuführen ist [Hol93]. Niedrigdruckplasmen emittieren UV/VUV-Strahlung, die in der PMMA-Polymeroberfläche für $\lambda < 270$ nm absorbiert wird und zur Abspaltung von Seitenketten führen kann [Wel93]. Dies ist mit der Entstehung von freien Bindungsstellen an der Hauptkette und der Bildung von Radikalen ($\cdot\text{OCOCH}_3$, $\cdot\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ etc.) verbunden, siehe auch Abbildung A.2.1. Im Polymer können weitere Sekundärreaktionen ablaufen, die u.a. von der Konzentration der Radikale und von Reaktivgasen wie Sauerstoff abhängt. Der Sauerstoff reagiert mit den Radikalen, es kommt zur Photooxidation. Insgesamt sind eine Vielzahl Reaktionen möglich, deren komplexes Zusammenspiel durch eine geeignete Analytik (XPS, TOF-SIMS) offengelegt werden kann.

Die UV/VUV-Emission ist dabei u.a. von der Zusammensetzung des Plasmas (Arbeitsgases) abhängig. Sauerstoffplasmen emittieren stark für $112 \text{ nm} < \lambda < 135 \text{ nm}$ und $\lambda > 170 \text{ nm}$ [Hol93], diese energiereiche Strahlung kann eine ganze Reihe an photochemischen Reaktionen verursachen. In Sauerstoff-Argon-Plasmen ist die Strahlungsintensität bei ca. 130 nm noch um ein Vielfaches höher [Lis89]. Um die Strahlungsbelastung während einer IAD-Beschichtung zu minimieren, sollte reiner Sauerstoff als Arbeitsgas verwendet werden.

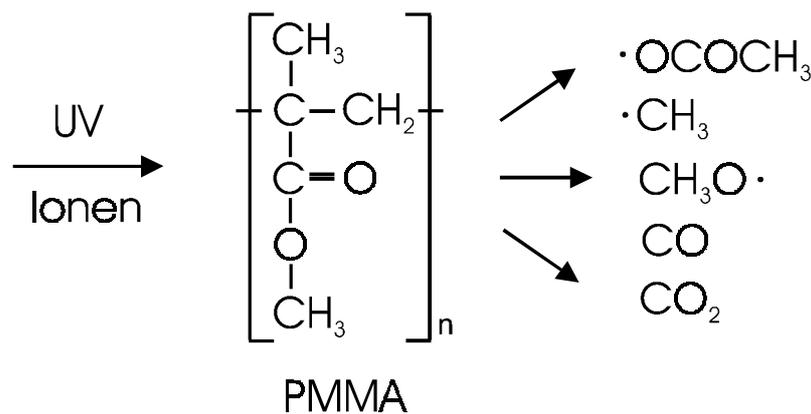


Abb.A.2.1: UV-Strahlung mit $\lambda < 270 \text{ nm}$ führt bei PMMA zur Seitenkettenspaltung und zur Bildung von Radikalen [Wel93]. Diese können durch Sekundärreaktionen die Spaltung der Hauptketten auslösen. Energiereiche Strahlung unterhalb von ca. 170 nm kann die Hauptketten direkt spalten. Die Beaufschlagung mit niederenergetischen Ionen führt ebenfalls zur Spaltung von Seitenketten, Sauerstoffionen können gleichzeitig das Polymer oxidieren [Grö95].

A.2.2. Wechselwirkung niederenergetischer Ionen mit PMMA-Oberflächen

Ionen mit niedrigen Energien ($< 10 \text{ eV}$) können ebenso wie UV/VUV-Strahlung chemische Bindungen in der Polymeroberfläche aufbrechen [Grö95], (s.a. Abb.A.2.1). Handelt es sich dabei um Ionen eines reaktiven Gases wie Sauerstoff, finden ebenfalls weitere Sekundärreaktionen statt.

XPS-Messungen in [Grö95] zeigen, daß durch Argonionenbeschuß der Sauerstoffanteil in der Polymeroberfläche drastisch abnimmt, d.h. die Estergruppe dekomponiert wird. Bei Beschuß von PMMA mit Sauerstoffionen treten zwei konkurrierende Prozesse auf: Dekomposition der Estergruppe (analog zum Beschuß mit Argonionen) und die Inkorporation von Sauerstoff; welcher Prozeß überwiegt, hängt von der Ionenstromdichte ab.

In einem IAD-Prozeß werden die Kunststoffoberflächen primär der prozeßimmanenten UV/VUV-Strahlung ausgesetzt, sofern diese nicht durch geeignete Absorberschichten abgeschirmt wird. Diese Strahlung führt zu einer Dekomposition der PMMA-Oberfläche und die hierbei produzierten Abbauprodukte der Estergruppe reduzieren die Schichthaftung von anorganischen Schichten.

A.3. Charakterisierung unbeschichteter Salzsubstrate (NaCl, KCl)

NaCl- und KCl-Kristalle wurden von der Firma Korth Kristalle mit Hilfe eines modifizierten Kyropoulosverfahren gezogen [Kar93, Wer96] und zu planen Substraten von 5 mm Dicke und 30 bzw. 50 mm Durchmesser aufgearbeitet. Für die Oberflächenbearbeitung der Laseroptiken wurden zwei verschiedene Verfahren eingesetzt: Standardpolitur mit konventionellen feinoptischen Techniken unter Verwendung von organischen Lösungsmitteln (OP) und die nahezu kontaminationsfreie Bearbeitung mit einer Diamantpolierfräsmaschine (PFM) [Kar93]. Typische Werte der rms-Rauhigkeit lagen für die Standardpolitur bei 10 nm und für diamantgefräste Proben bei 20 nm. Eine Zusammenstellung der untersuchten Kristalle ist in Tabelle A.3.1. gegeben, aus einem Kristall wurden jeweils 50-100 Substrate hergestellt.

Kristall	Vorbehandlung	Ofen	Bemerkungen	Absorption A [%]	50%-LIDT [J/cm ²]
KCl 68	aufgereinigt	K0		-	12,3 - 42,8
KCl 74, OP PFM	Trocknung	K0		0,040 - 0,080 0,010 - 0,062	14,2 - 55,5 12,5 - 44,3
NaCl 118	-	K0		0,068 - 0,091	8,9 - 40,0
NaCl 128	-	A4	Kontamination mit CuCl	0,066 - 0,192	2,1 - 37,1
NaCl 178, OP PFM	Trocknung	K0		0,137 - 0,214 0,089 - 0,093	14,0 - 35,9 24,3 - 30,8
NaCl 183, OP PFM	Trocknung	K0	Schutzgas N ₂ 97%, H ₂ 3%	0,075 - 0,097 0,062 - 0,084	46,0 - 56,5 52,3 - 68,1
NaCl 189, OP PFM	Trocknung	A4		0,102 - 0,141 0,068 - 0,265	7,2 - 42,1 8,1 - 61,6

Tab.A.3.1: Übersicht der produzierten Kristalle und die gemessenen Absorptions- und LIDT-Werte bei 10.6 μm . Für die Oberflächenbearbeitung der Proben wurde neben der standardmäßigen optischen Politur (OP) für einen Teil der Proben auch eine Diamantfräse (PFM) eingesetzt. Das Ausgangsmaterial für die Zucht hatte Optipur-Qualität (Merck) und wurde z.T. aufgereinigt [Kar93] bzw. in Vakuumöfen bei 600°C vorgetrocknet [Wer96]. Die verwendeten Zuchtöfen (A4, K0) besitzen eine Quarzrohrauskleidung, Ofen K0 verfügt zusätzlich über eine Kassettenheizung [Kar93].

Für die Bewertung der optischen Qualität der untersuchten Salzkomponenten wurden in erster Linie die Absorption und die laserinduzierte Zerstörschwelle der Proben bei 10.6 μm ermittelt. Die Minimierung der Absorption von Salzkomponenten ist für den Einsatz dieser Optiken in Hochleistungslasersystemen von wesentlicher Bedeutung: durch die in die Probe eingekoppelte Laserleistung wird ein Temperatur- und damit auch ein Brechungsindexgradient induziert, der zu einer unerwünschten Deformation der Phasenfronten der transmittierten Laserstrahlung führt. Große Ab-

sorptionswerte können bei Laserstrahlung hoher Intensität auch direkt eine Zerstörung der Probe bewirken. Die Absorption eines Substrates setzt sich aus einem Volumen- und einem Oberflächenanteil zusammen. Eine Verringerung der Volumenabsorption kann durch die Minimierung von Verunreinigungen bei der Kristallzucht realisiert werden. Der Oberflächenanteil ist im wesentlichen durch die Kontamination mit Politurmittelresten und organischen Verunreinigungen bestimmt und wurde hier in Abhängigkeit von der gewählten Oberflächenbearbeitungsmethode untersucht.

Aus Messungen der laserinduzierten Zerstörschwelle bzw. den beobachteten Zerstörmechanismen von Salzoptiken können Informationen über die Kontamination der Rohkristalle mit metallischen Verunreinigungen gewonnen werden [Kar93, Rah94]. Bei hochreinem Substratmaterial wird eine Zerstörung an der Probenoberfläche beobachtet, während bei verunreinigten Kristallen eine defektinduzierte Zerstörung im Volumen dominiert.

Unbeschichtete Proben aus ausgewählten Kristallen sind in Abhängigkeit von der Ursprungsposition im Kristall hinsichtlich der Absorptions- und der Zerstörschwellenwerte charakterisiert worden, die Ergebnisse werden im folgenden diskutiert.

A.3.1. KCI

Die Charakterisierung unbeschichteter KCI-Substrate wurde mit Proben des Kristalls Nr.74 durchgeführt, je die Hälfte der Substrate wurde bei der Oberflächenbearbeitung konventionell poliert (*optisch poliert*) bzw. diamantgefräst (*PFM*). Die Proben wurden hinsichtlich ihrer vertikalen Ursprungsposition im Kristall selektiert und die Verteilungen der Absorptions- und LIDT-Werte untersucht. Die Messungen eines vertikalen Schnitts durch den Kristall in Wachstumsrichtung sind in Abbildung A.3.1. und A.3.2. dargestellt. Die Probe mit der Ursprungsposition 0 befindet sich dabei am Kristallanfang (Impfling) und die Numerierung wird in Wachstumsrichtung fortgeführt. Abb.A.3.1. zeigt bezüglich der Absorption die deutliche Überlegenheit des Diamantfräsverfahrens gegenüber der konventionellen Politur. Ein minimaler Wert von 0.01 % konnte für die Absorption gemessen werden, dies entspricht einem Absorptionskoeffizienten α von $2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, der annähernd den Referenzwert der Bulk-Absorption (siehe auch Tab.4.11.) erreicht. Die niedrigeren Absorptionswerte der diamantgefrästen Substrate sind auf die Vermeidung einer Restkontamination durch organische Politurmittel, die i.a. aufgrund ihrer Molekülstruktur Absorptionsbanden im FIR aufweisen, zurückzuführen.

Für beide Oberflächenbearbeitungsmethoden wurde ein Absorptionsgradient entlang der Wachstumsrichtung des Kristalls beobachtet, mit zunehmenden Abstand vom Impfling sinken die gemessenen Absorptionswerte.

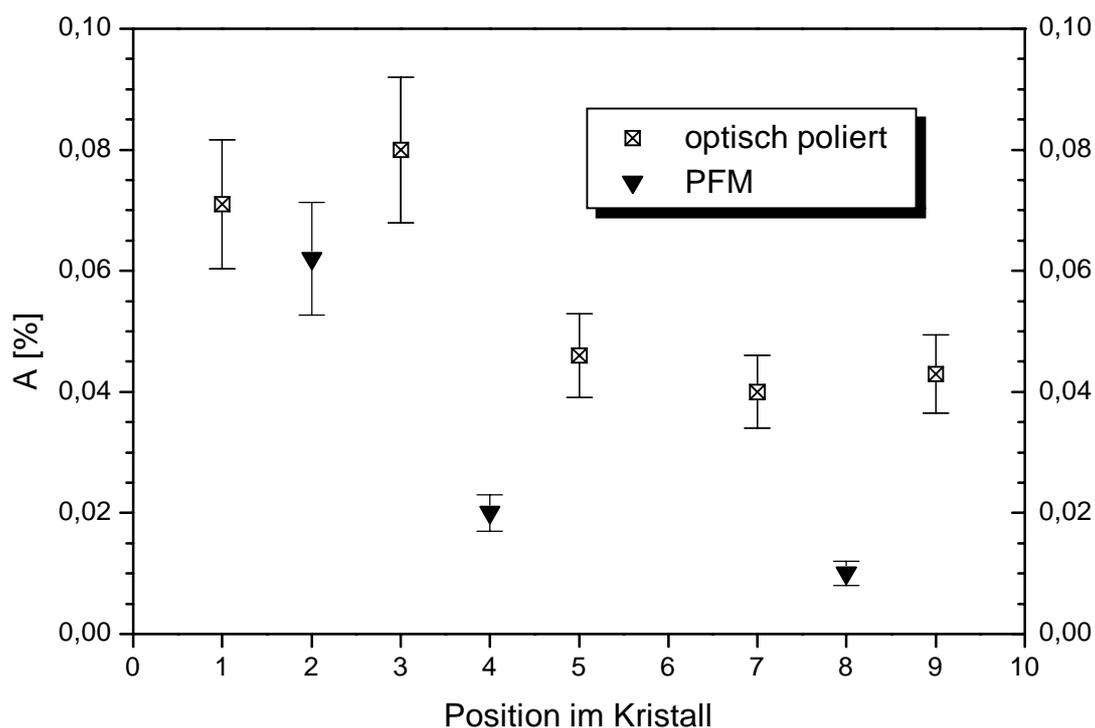


Abb.A.3.1: Vertikale Verteilung der Absorptionswerte von optisch polierten und diamantgefrästen (PFM) Proben aus Kristall 74. Position 0 kennzeichnet den Kristallanfang (Impfling).

Bei den Zerstörungsschwellenmessungen, siehe Abb.A.3.2., konnte eine Zunahme der LIDT-Werte mit wachsendem Abstand festgestellt werden. Die beobachteten Gradienten der Absorptions- bzw. Schwellwerte korrelieren mit der Konzentration von Cu-Verunreinigungen, die mittels Röntgenfluoreszenzanalyse bei der Firma Merck gemessen wurde [Kar93]. Die Konzentration der Cu-Kontamination variiert zwischen ca. 40 ppb im zuerst gewachsenen Kristallbereich in der Nähe des Impflings und Werten kleiner 3 ppb am anderen Kristallende. Als Quelle der Cu-Kontamination konnte die Halterung des Impfkristalls identifiziert werden. Bei ebenfalls nachgewiesenen Verunreinigungsgradienten von Fe und Pb im ppb-Bereich wurden keine erkennbaren Korrelationen mit den untersuchten Meßgrößen festgestellt.

In Abhängigkeit von der ursprünglichen Probenposition im Kristall konnte zwischen zwei Zerstörungsmechanismen unterschieden werden. Die Substrate aus dem zuerst gewachsenen, stärker kontaminiertem Kristallbereich zeigten eine für defektinduzierte Zerstörung typische Zerstörstellenmorphologie [Ris88, Rah94], die Zerstörungsschwelle dieser verunreinigten Proben ist deutlich herabgesetzt. Es wurden blasenartige Zerstörungen mit Durchmessern von 40-80 μm im Volumen der Probe beobachtet, die durch eine lokale Überhitzung an den extrinsischen Verunreinigungen (CuCl-Cluster) infolge der Strahlungseinwirkung entstehen [Wal79]. Proben aus dem

kontaminationsarmen Kristallbereich weisen dagegen nur gitterlinienförmige Zerstörungen an der Oberfläche auf.

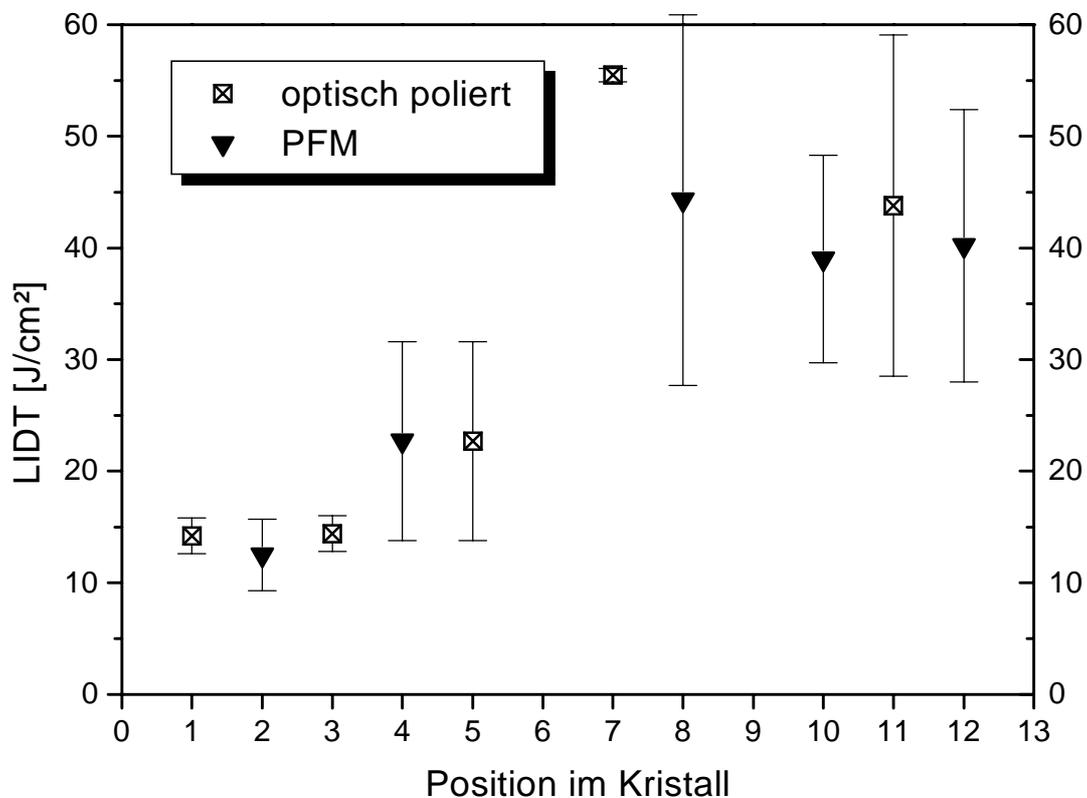


Abb.A.3.2: Vertikale Verteilung der 50%-Zerstörschwellenwerte von optisch polierten und diamantgefrästen (PFM) Proben aus Kristall 74.

Die Oberflächenbearbeitungsmethode hat dabei keinen signifikanten Einfluß auf die Zerstörschwelle. Die Mechanismen, die zur typischen, gitterlinienförmigen Zerstörung der Oberfläche von Alkalihalogeniden (KCl, NaCl) bei Beaufschlagung mit TEA-CO₂-Laserstrahlung führen, wurden u.a. von Kovalev und Faizullov beschrieben [Kov77, Kov78]: Durch einen Laserpuls mit hinreichend hoher Energie, theoretische Betrachtungen ergeben für einen TEA-CO₂-Laser mit einer Spike-Länge von 100 ns einen minimalen Schwellwert von 4 J/cm² [Kov78], wird in der Substratoberfläche angelagertes Wasser verdampft und nachfolgend kommt es durch die Einkopplung von Laserenergie in diesen Wasserdampf zu einem dielektrischen Durchbruch, der zu einer Schädigung der Oberfläche führt. Krutyakova und Smirnov diskutieren andere Mechanismen, die die Zerstörung der Substratoberfläche verursachen [Kru77, 78, 83, 90]: Die Schädigung der Oberfläche führen sie, im Gegensatz zu Kovalev und Faizullov, nicht auf die Plasmabildung zurück, sondern auf die laserinduzierte Erwärmung von Verunreinigungen. Die in den Verunreinigungen absorbierte Strah-

lung führt zu einer lokalen Erhitzung, die mit hohen Spannungen verbunden ist und durch die Bildung von mikroskopische kleinen Rissen abgebaut wird. Dabei wird UV-Licht emittiert, das von den Autoren als Tribolumineszenzeffekt gedeutet wird.

Eigene Untersuchungen zeigten, daß eine Konditionierung der Salzsubstrate mit CO₂-Laserstrahlung die Zerstörschwelle drastisch erhöht. Die Beaufschlagung der Proben mit Laserpulsen, deren Energie sukzessive ansteigt (5 J/cm², 10 J/cm², 15 J/cm², ...), führt zu einem Anstieg der Zerstörschwelle auf Werte über 60 J/cm², die mit den zur Verfügung stehenden Pulsenergien nicht ohne eine Verkleinerung des Strahldurchmesseres mit der vorhandenen Meßapparatur gemessen werden können. Durch die Laserkonditionierung wird offensichtlich schrittweise die Substanz(en) desorbiert, die für den Zerstörungsmechanismus entscheidend ist. Die Untersuchungen von Kovalev und Faizullof [Kov77, Kov78] legen nahe, daß es sich hierbei um Wasser handelt.

A.3.2. NaCl

Der Schwerpunkt der Untersuchungen konzentrierte sich auf NaCl, da dieses Material ein hohes Potential bezüglich der Erzielung höchster Zerstörschwellen besitzt [Rah94]. Die bei KCl beobachtete Korrelation von Cu-Verunreinigungen mit den Absorptions- und LIDT-Werten wurde auch bei NaCl beobachtet; durch eine gezielte Kontamination eines Kristalls (Nr.128) mit CuCl konnte der Zusammenhang verifiziert werden.

Die besten Resultate hinsichtlich Absorption und Zerstörschwelle, siehe Abb.A.3.3-4, wurden durch die Kombination einer Vortrocknung des Rohmaterials und der Zucht unter einem leicht reduzierend wirkenden Schutzgas (97 % N₂, 3 % H₂) [Wer96] bei Kristall Nr.183 erzielt, eine Kontamination mit Cu konnte vermieden werden. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ergab sich für die Absorptionswerte eine homogene Verteilung innerhalb des Kristalls (Abb.A.3.3), die Absorption der diamantgefrästen Substrate ist wiederum geringer. Die Substrate wurden parallel einer vergleichenden Untersuchung zum optimalen Transport der Proben unterzogen. Der kontaminationsfreie Transport in einer Vakuumkammer zeigte jedoch keine Verbesserungen gegenüber der Standardverpackung (weiches Stofftuch und verschweißte Verbundverpackung).

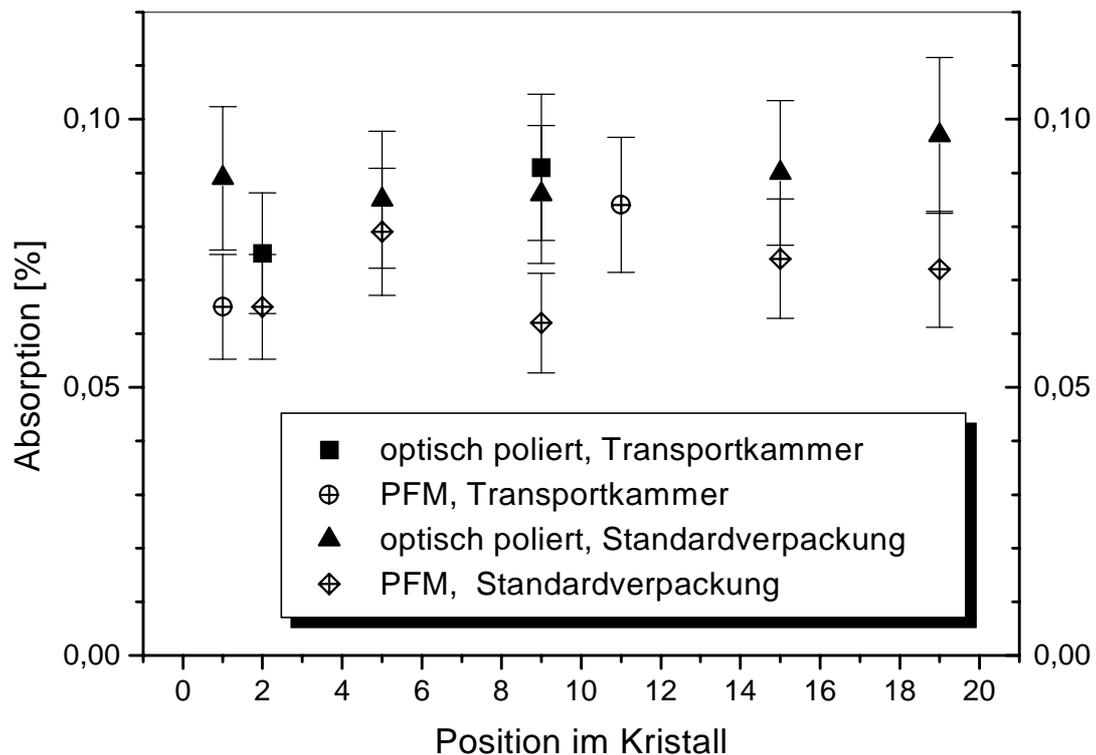


Abb.A.3.3: Vertikale Verteilung der Absorptionswerte von optisch polierten und diamantgefrästen (PFM) Proben aus NaCl-Kristall Nr.183, die Proben wurden z.T. in der Standardverpackung bzw. mit einer Vakuumkammer transportiert.

Die entsprechenden LIDT-Messungen dieser NaCl-Proben (Abb.A.3.4) zeigten ebenfalls eine relativ homogene Verteilung über den Kristall. Eine Ausnahme bilden die mit der Vakuumkammer transportierten Substrate, die aus ungeklärten Gründen eine reduzierte Laserfestigkeit aufwiesen. Defektinduzierte Zerstörung wurde bei diesen Proben nur in Einzelfällen beobachtet. Die Zerstörschwelle der diamantgefrästen Substrate ist im Vergleich zu den optisch polierten geringfügig erhöht, eine mögliche Erklärung hierfür wäre eine negative Auswirkung von Politurmittelresten auf die Zerstörschwelle.

Die maximal bei NaCl-Substraten gemessenen Zerstörschwellen liegen um ca. 10 J/cm² höher als bei KCl-Proben (NaCl: 65 J/cm², KCl: 55 J/cm²); die minimalen Absorptionswerte von NaCl-Substraten sind jedoch deutlich höher (NaCl: 0.06 %, KCl: 0.01-0.02 %), letzteres ist wahrscheinlich in erster Linie durch den höheren Wassergehalt der NaCl-Kristalle bedingt [Wer96].

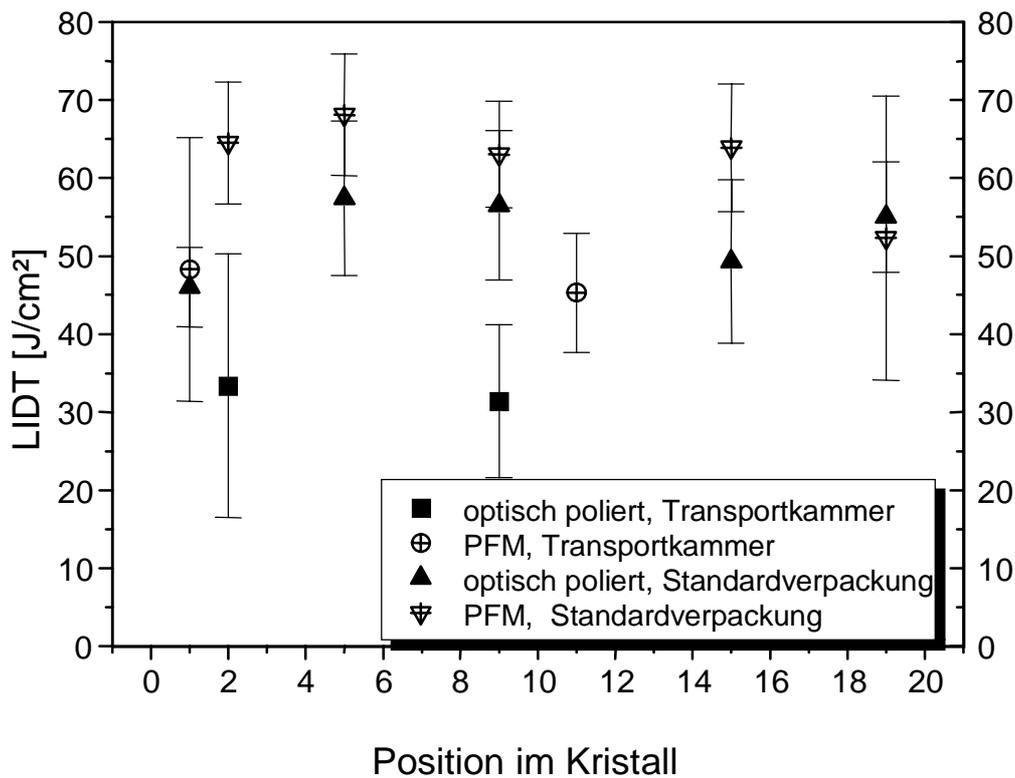


Abb.A.3.4: Vertikale Verteilung der 50%-Zerstörschwellenwerte von optisch polierten und diamantgefrästen (PFM) Proben aus Kristall 183, die Proben wurden z.T. in der Standardverpackung bzw. mit einer Vakuumkammer transportiert.

Ein Vergleich mit den Meßdaten von Salzoptiken verschiedener internationaler Hersteller [Rah93] zeigt, daß die hier erzielten Ergebnisse absolute Spitzenwerte darstellen.

A.3.3. Degradation durch Luftfeuchtigkeit

Leicht wasserlösliche Alkalihalogenide wie die hier untersuchten NaCl- und KCl-Kristalle degradieren aufgrund ihres hygroskopischen Verhaltens bei höheren Luftfeuchtigkeiten: Wasser aus der Umgebungsluft kondensiert auf den Salzoberflächen, und es bildet sich eine gesättigte Salzlösung auf der Oberfläche. Der Degradationsprozeß führt zu einer Trübung der Oberflächen durch die Bildung von kleinen Kristalliten, die aus der Salzlösung entstehen und das sichtbare Licht streuen. AFM-Aufnahmen (hier ohne Abbildung) zeigen, daß die durchschnittliche Kristallitgröße im Submikrometerbereich liegt. Der Feuchtigkeitsangriff beginnt bevorzugt an bereits vorhandenen Defekten wie Politurkratzern. Für die qualitative und quantitative Beschreibung der Degradation wurden mit Hilfe eines computergesteuerten Klima-

schranks unbeschichtete Salzoptiken unter kontrollierten Bedingungen gealtert. Die Alterungen wurden bei verschiedenen relativen Luftfeuchtigkeiten (55-80 %) bei einer Temperatur von 25°C durchgeführt. Die vorhandenen Analysemethoden, insbesondere das optische Inspektionssystem, wurden zur Quantifizierung der Degradation eingesetzt. Absorptions- und Zerstörschwellenmessungen (siehe auch Abbildung A.3.5) zeigten keine durch die untersuchten Alterungen bedingten, signifikanten Änderungen. Das gleiche gilt für die Transmissionseigenschaften bei 10.6 μm , bei kürzeren Wellenlängen verursachen jedoch die durch die Alterung erzeugten Mikrokristallite eine Erhöhung der Lichtstreuung, die als Transmissionsabnahme spektralphotometrisch gemessen wurde.

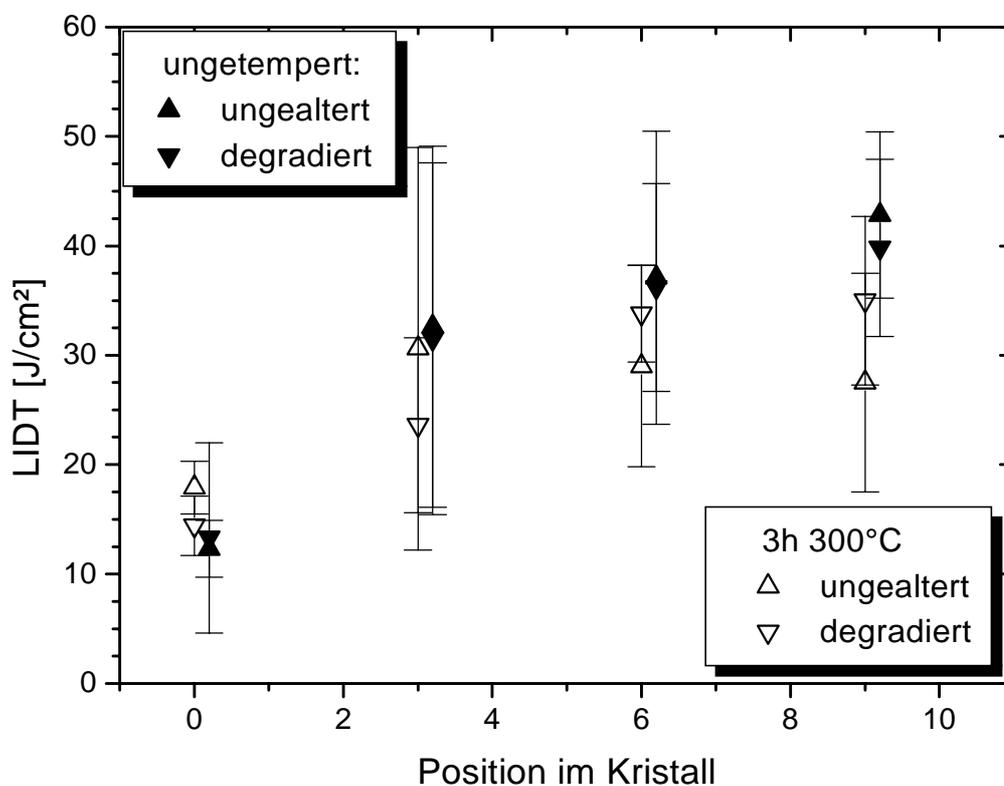


Abb.A.3.5: 50 %-LIDT von getemperten und ungetemperten optisch polierten KCl-Proben aus verschiedenen Kristallpositionen, vor und nach einer Alterung von 1 h bei 70 % rL und 25°C.

Exemplarisch für die durchgeführten Zerstörschwellenmessungen an NaCl und KCl Proben, die bei verschiedenen Luftfeuchtigkeiten gealtert wurden, zeigt Abbildung A.3.5. Messungen vor und nach einer Alterung von einer Stunde bei 70 % relativer

Luftfeuchtigkeit von optisch polierten KCl-Substraten, die alle aus dem gleichen Kristall herausgearbeitet wurden. Die Hälfte der Proben wurde vorher an Luft bei 300°C drei Stunden getempert.

Die infolge der Alterung bedingte Modifikation der Probenoberfläche durch die Bildung von Mikrokristalliten reduziert nicht die Zerstörschwelle bei 10.6 μm . Die Mikrokristallite sind deutlich kleiner als die Wellenlänge des Laserlichts, so daß die CO_2 -Laserstrahlung die Neustrukturierung der Substratoberfläche praktisch nicht "sieht". Aus der Beobachtung, daß die Zerstörschwelle durch die Alterung nicht verändert wird, kann, sofern die Zerstörung mit Hilfe der o.g. Mechanismen [Kov77, Kov78] richtig beschrieben wird, gefolgert werden, daß nach der Alterung die Menge des auf der Oberfläche adsorbierten Wassers nicht signifikant erhöht wurde, da dies mit einer Reduktion der Zerstörschwelle verbunden wäre [Kov78]. Die getemperten Proben wiesen vergleichsweise eine reduzierte Leistungsfestigkeit auf, da die Fehlerunsicherheit bei 50 %-Zerstörschwellenmessungen sehr hoch ist, ist unklar, ob es sich um ein realen Effekt handelt.

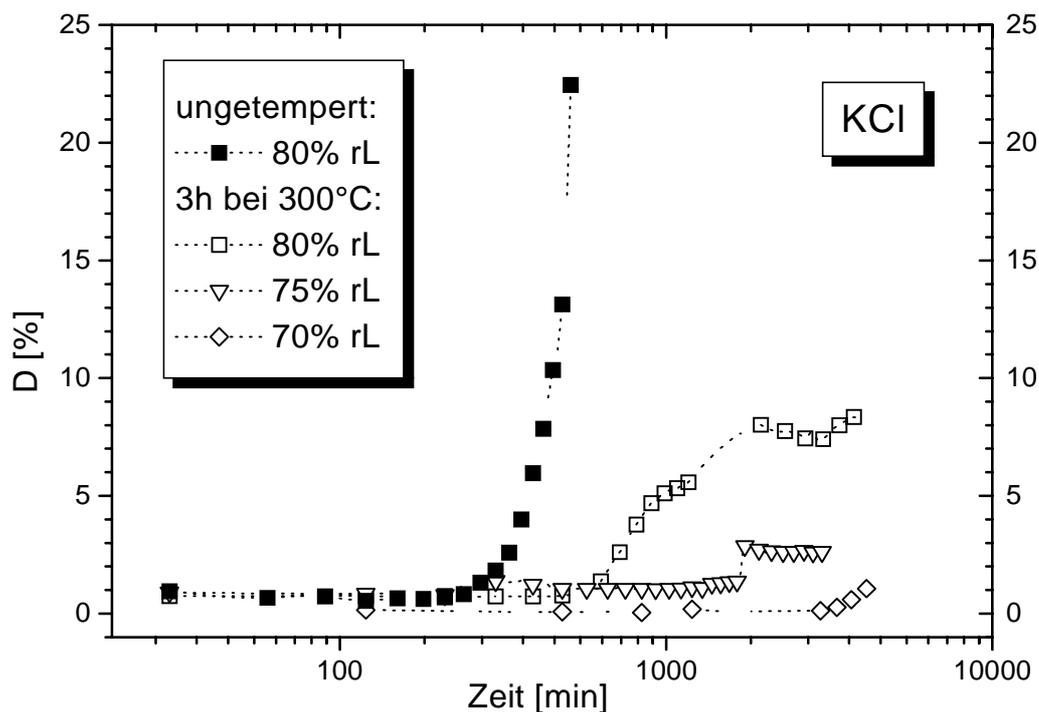


Abb.A.3.6: Zunahme der Defektdichte (Flächenanteil der Defekte an der Gesamtoberfläche in Prozent) von getemperten und ungetemperten optisch polierten KCl-Substraten. Exposition bei verschiedenen relativen Luftfeuchtigkeiten (25°C). Die Messungen der Defektdichte wurden insitu, d.h. im Klimaschrank durchgeführt.

Die alterungsbedingte Trübung der Salzkomponenten konnte durch die Temperzyklen reduziert werden. Abbildung A.3.6. belegt dies am Beispiel von insitu-Messungen der Defektdichte an KCl-Substraten im Klimaschrank mit Hilfe des optischen Inspektionssystem.

Die durch die Formation der Mikrokristallite erhöhte Lichtstreuung (im VIS) wird vom Inspektionssystem detektiert und daraus eine Defektdichte (Anteil der Defekte an der Gesamtoberfläche der Proben) berechnet, die bei 100 % in die Sättigung geht (Bildung von Mikrokristalliten auf der gesamten Oberfläche), dargestellt ist die Zunahme der Defektdichte während der Alterung für verschiedene Luftfeuchtigkeiten.

Die Messungen bei 80 % relativer Luftfeuchtigkeit an einer ungetemperten bzw. getemperten Probe zeigen die verminderte Degradation nach der thermischen Vorbehandlung.

Die Degradationsgeschwindigkeit der Salzoptiken stieg bei höheren relativen Luftfeuchtigkeiten. Anhand von weiteren Untersuchungen zur Degradation durch Luftfeuchtigkeit wurde, in Anlehnung an empirische Modelle aus der Halbleitertechnologie zur Alterung von Chipkomponenten durch Feuchtigkeitsangriff [Pec81, 86], versucht, einen Alterungsbeschleunigungsfaktor zu ermitteln. Dieser Faktor ermöglicht die Extrapolation einer beschleunigten Alterung bei starker Exposition auf Normalbedingungen bzw. auf andere Expositionsstufen. Dazu wurde willkürlich ein Referenz-Streßniveau (i.e. eine Defektdichte unterhalb der Sättigung von 100 %) definiert und untersucht, nach welcher Zeitdauer τ dieses Referenz-Streßniveau bei unterschiedlichen relativen Luftfeuchtigkeiten erreicht wurde. Prinzipiell ergab sich für relative Luftfeuchtigkeiten (rL) unter 80 % ein exponentieller Zusammenhang der folgenden Form:

$$\tau \propto \exp(-A \cdot rL) \text{ mit } A = \text{konst.} \quad (\text{A.3.1})$$

Mit Hilfe dieser Gleichung sind jedoch nur qualitative Aussagen über das Alterungsverhalten bei unterschiedlichen Luftfeuchtigkeiten möglich. Eine exakte quantitative Vorhersage der Degradation scheitert am nicht reproduzierbaren Alterungsverhalten der Proben: Beispielsweise ist die Kristallitbildung über die Probenoberfläche inhomogen, und das Degradationsverhalten auf der Probenvorderseite ist nicht identisch mit dem auf der Probenrückseite. Dies ist u.a. in der empfindlichen Abhängigkeit der auf der Salzoberfläche vorhandenen Wasserschicht von den Umgebungsparametern Temperatur und Luftfeuchtigkeit begründet. Untersuchungen zum zeitlichen Verhalten der Wasseradsorbatschicht bestätigen dies [Aba84, Sle84]. Mittels Ellipsometrie wurden die Dicke und der Brechungsindex von NaCl-, KCl- und KBr-Oberflächenschichten unter konstanten Umgebungsbedingungen studiert. Hierbei variierten diese Größen quasiperiodisch mit der Zeit. Je nach Verhältnis des Dampfdruckes des

Wassers in der Umgebungsluft zum Dampfdruckes des Wassers in der Oberflächenadsorbatschicht kommt es zu folgenden Prozessen:

- der Dampfdruck in der Schicht ist größer als der in der Umgebungsatmosphäre: Wasser geht von der Schicht in die Atmosphäre über, es kommt zu einer Übersättigung der Salzlösung in der Oberflächenschicht und zu einer damit verbundenen Bildung von Kristalliten,
- der Dampfdruck in der Schicht ist kleiner als der in der Umgebungsatmosphäre: es kommt zur Kondensation von Wasser auf der Oberfläche und einer Anlösung des Salzes (hygroskopisches Verhalten),
- die beiden Dampfdrücke sind gleich: es kommt zu keinen Veränderungen der Oberflächenschicht, dieses Gleichgewicht ist jedoch instabil gegenüber kleinsten Variationen der Umgebungsparameter.

Untersuchungen zur Degradation von diamantgefrästen Substraten zeigten, daß das Alterungsverhalten insbesondere von der gewählten Oberflächenbearbeitungsmethode abhängt. Tabelle A.3.2. zeigt im Vergleich die Änderungen der Defektdichte von optisch polierten und PFM-Substraten, die KCl und NaCl Proben wurden eine Stunde bei 70 % rL gealtert, dem Klimaschrank entnommen und dann mit dem Inspektionssystem vermessen (die Bedingungen unterscheiden sich von den insitu-Messungen im Klimaschrank).

Material	KCl (OP)	KCl (PFM)	NaCl (OP)	NaCl (PFM)
ΔD [%]	32.0 ± 7.8	< 0.05	82.1 ± 29.4	0.086 ± 0.11

Tab.A.3.2: Zunahme der Defektdichte D (in absoluten Prozentzahlen) nach 1 h Alterung bei 70 % relativer Luftfeuchtigkeit (25°C) von optisch polierten und diamantgefrästen Substraten, angegeben sind die Mittelwerte über mehrere Proben und die entsprechenden Standardabweichungen.

Die diamantgefrästen Proben zeigten nur minimale Degradationserscheinungen. Offenbar wird das hygroskopische Verhalten der optisch polierten Salzsubstrate im wesentlichen durch die Restkontamination mit organischen Politur-Lösungsmitteln bestimmt, die bei der PFM-Bearbeitung vermieden wird. Die Reduktion der Degradation mit Hilfe einer thermischen Vorbehandlung ist demnach wahrscheinlich auf die teilweise Desorption der Restkontaminationen zurückzuführen.

Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit der Aussage, daß hochreines NaCl (KCl) nicht hygroskopisch sind [Hol64], obwohl i.a. diese Materialien gegenteilig eingestuft werden.

Ergänzend ist zu bemerken, daß die beobachtete Degradationserscheinung, i.e. die Trübung der Oberfläche der Salzoptiken, zwar subjektiv als "Schädigung" der Optik wahrgenommen wird, dies kann jedoch nicht einfach auf die optischen Eigenschaften im FIR übertragen werden.

Literatur

- [Aba84] M.I. Abaev et al., Sov.J.Opt.Technol., Vol.51, No.7, (1984), p.385
- [AIJ92] G.A. Al-Jumaily et al., Thin Solid Films, 209, (1992), p.223
- [All83] T.H. Allen, Proc. Int. Ion Eng. Congr. (1983), p.1305
- [Ata92] G.A. Atanassov et al., Thin Solid Films, 213, (1992), p.251
- [Bal97] D.A. Baldwin et al., to be published in: Soc. Vac. Coat. 40th Annual Tech. Conf. Proc. (1997)
- [Ben89] J. Bennet et al., "Introduction to surface roughness and scattering", OSA, 1989
- [Ber93] Bergmann, Schäfer, "Optik", W. de Gruyter, Berlin, 1993
- [Bod80] J. Bodhansky et al., J. Appl. Phys. 5, (1980), p.2861
- [Boe82] H.V. Boenig, "Plasma science and technology", Hanser Verlag, München, 1982
- [Bue83] G. Buerge, Proc. SPIE Vol.400, (1983), p.159
- [Bun94] R.F. Bunshah (ed.), "Deposition technologies for films and coatings", Noyes Publications, Park Ridge 1994
- [Car86] C. K. Carniglia, Proc. SPIE 652, (1986), p.158
- [Cha93] C. Chan, "Polymer Surface modification and characterization", Hanser, München, 1993
- [Cuo89] K.H. Müller in J.J. Cuomo (ed.), "Handbook of Ion Beam Processing Technology", Noyes Pub., Park Ridge, NJ, 1989 *und dort angeführte Referenzen*
- [Cuo89a] H.R. Kaufman in J.J. Cuomo (ed.), "Handbook of Ion Beam Processing Technology", Noyes Pub., Park Ridge, NJ, 1989
- [Cuo89b] P.C. Zalm in J.J. Cuomo (ed.), "Handbook of Ion Beam Processing Technology", Noyes Pub., Park Ridge, NJ, 1989
- [Cuo89c] P.J. Martin in J.J. Cuomo (ed.), "Handbook of Ion Beam Processing Technology", Noyes Pub., Park Ridge, NJ, 1989
- [Die97] SPEKTRUM Programm, Autor: Dr. M. Dieckmann, Laser Zentrum Hannover
- [Duc94] Ph. Duchatelard et al., Thin Sol. Films, 250, (1994), p.142
- [Ebe80] J. Ebert, Thin Solid Films, 70, (1980), p.43
- [Ebe82] J. Ebert, Proc. SPIE 325 (1982), p.29
- [Eva96] E. Eva et al, SPIE Vol. 2714, 27th Symposium on Laser Induced Damage in Optical Materials, (1996), p.499

- [Flo95] F.R. Flory (ed.), "Thin films for optical systems", Marcel Dekker, N.Y., 1995
- [Fow68] Physics of Color Centres, ed. W.B. Fowler, Academic Press, N.Y., 1968, p.306
- [Fra94] G. Franz, "Oberflächentechnologie mit Niederdruckplasmen", Springer, Berlin, 1994
- [Fre87] H. Frey, G. Kienel, "Dünnschichttechnologie", VDI Verlag, Düsseldorf 1987
- [Fre95] H. Frey (ed.), "Vakuumbeschichtung 1", VDI Verlag, Düsseldorf, 1995
- [Fri92] M. Friz et al., Produktinformation der Merck AG, Substanz H4 (Patinal)
- [Ful96] M.L. Fulton, SPIE Vol.2776, (1996), p.114
- [Gle92] V.N Glevbov et al., Sov. J. Opt. Technol. 59 (4), (1992), p.241
- [Gli98] S. Glied, "Entwicklung und Anwendung von totalintegrierenden Streulichtmeßverfahren zur Analyse von optischen Oberflächen und Schichtsystemen in einem großen Wellenlängenbereich", Dissertation Universität Jena 1998, im Erscheinen
- [Gna91] B. Gnauck, "Einstieg in die Kunststoffchemie", Carl Hanser Verlag, München, 1991
- [Goe83] J. S. Goela et al., NBS SP 688, p.106, 1983.
- [Gri88] G.I. Grigorov et al., Thin Sol. Films 161, (1988), p.249
- [Grö95] P.Gröning et al., Appl.Surf.Sci. 89, (1995), p.83.
- [Gro95] T. Groß, "Resonatorinterne Frequenzverdopplung für die Laserkalorimetrie bei 532 und 1064 nm", Diplomarbeit Universität Hannover, 1995
- [Gue92] K.H. Guenther, Thin Films for Optical systems, SPIE Vol 1782, (1992), p.344
- [Hag95] H. Hagedorn, "Ionenunterstütztes Aufdampfen von Yttrium- und Ytterbiumfluorid, Dissertation, Universität Hamburg, 1995
- [Hei71] W. Heitmann, Appl. Opt.10, (1971), p.2414
- [Hen95] R. Henking, "Entwicklung verlustarmer IBS-Beschichtungen für die Lasertechnik", Dissertation Universität Hannover, 1995
- [Hol64] A.F. Holleman, E. Wiberg, "Lehrbuch der anorganischen Chemie", 57.-70. Auflage, Berlin 1964
- [Hol93] A. Holländer et al., Macromolecules, 27, (1994), p. 2893
- [Jah97] H. Jahns, "Charakterisierung in Kaltprozessen hergestellter dielektrischer Schichten", Diplomarbeit Universität Hannover, 1997

- [Kad95] M. Kadkhoda, "Optimierung eines Meßaufbaus zur Streumessung von leistungsfähigen HR-Spiegeln", Diplomarbeit Universität Hannover, 1995
- [Kad98] M. Kadkhoda, mündliche Mitteilung
- [Kai93] U. Kaiser, "Strukturbedingter Verunreinigungseinbau in dünnen optischen Fluoridschichten", Dissertation, Humboldt-Universität Berlin, 1993
- [Kar93] Karschnick, Abschlußbericht BMFT-Vorhaben "Entwicklung von Salzoptiken für IR-Hochleistungslaser", Förderkennzeichen: TT 2289, 1993.
- [Kel80] R. Kelly, Sur. Sci. 100, (1980), p.85
- [Kli85] R.E. Klinger, Appl. Opt. 24, (1985), p.3184
- [Klo91] P. Klocek (ed.), "Handbook of Infrared Materials", Marcel Dekker Inc., N.Y., 1991
- [Kol91] J. Kolbe, "Entwicklung verlustarmer und strahlungsresistenter dielektrischer Spiegel für den VUV-Bereich", Dissertation Universität Hannover, 1991
- [Kov77] V.I. Kovalev, F.S. Faizullov, Sov. J. Quantum Electron., Vol. 7, No.3, (1977), p.326
- [Kov78] V.I. Kovalev, F.S. Faizullov, NBS SP 541, (1978), p.318
- [Kre85] U. Kreibig et al., Sur. Sci. 156, (1985), p.156
- [Kru77] V.P. Krutyakova, V.N. Smirnov, Sov. Tech. Phys. Lett., Vol.2, No.12, (1977), p.436
- [Kru78] V.P. Krutyakova, V.N. Smirnov, Sov. Tech. Phys. Lett., Vol.23, No.4, (1978), p.495
- [Kru83] V.P. Krutyakova, V.N. Smirnov, Sov. Tech. Phys. Lett., Vol.28, No.3, (1983), p.332
- [Kru90] V.P. Krutyakova, V.N. Smirnov, Sov. Opt. Technol., Vol.57, No.8, (1990), p.475
- [Leh91] J.P. Lehan et al., Thin Solid Films, 203, (1991), p.227
- [Lid81] H.M. Liddell, "Computer-aided techniques for the design of multilayer filters", Hilger, Bristol, 1981
- [Lis89] E.M. Liston, J. Adhesion, Vol.30, (1989), p.199.
- [Loh84] S. Lohmeyer, "Die speziellen Eigenschaften der Kunststoffe", Expert Verlag, Grafenau, 1984
- [Luc87] G. Lucovsky et al., J. Vac. Sci. Technol. B5 (2), (1987), p.530
- [Mar84] P.J. Martin et al., J. Vac.Sci.Technol.A, Vol.2, No.2, Apr-Jun (1984), p.341
- [Mar86] P.J. Martin, J Mat. Sci. 21, (1986), p.1

- [Mar90] P.J. Martin, IEEE Trans. Plasma Sci., Vol.18, No.6, Dec (1990), p.855
- [Mar94] P.J. Martin et al., Thin Solid Films, 239, (1994), p.181
- [McN84] J.R. McNeil et al., Appl. Opt., Vol23 No.4, (1984), p.552
- [McN87] J.J. McNally et al., J. Vac. Sci. Technol. A5 (4) Jul/Aug (1987), p.2145
- [Men93] S. Mendes et al., Proc. 36th Ann. Techn. Conf., Soc. Vac. Coat., (1993), p.109
- [Mey91] F. Meyer, "Untersuchung von Lichtstreuverlusten an ionenstrahlgesputterten Beschichtungen", Diplomarbeit Universität Hannover 1991
- [Mor78] A.I. Morosov, "Physical Principles of Cosmic Electro-Jet Engines", Vol.I, Atomizdat, Moskau, 1978
- [Mov69] B.A. Movchan and A.V. Demchismin, Fiz. Metall. Metall. 28, (1969), p.653
- [Mül85] K.H. Müller, J. Appl. Phys. 58 (7), (1985), p.2573
- [Mül86] K.H. Müller, J. Appl. Phys. 59 (8), (1986), p.2803
- [Mül86b] K.H. Müller, Appl. Phys. A40, (1986), p.209
- [Mül87] K.H. Müller, Phys. Rev. B.35, (1987), p.2934
- [Mül87a] K.H. Müller, J. Vac. Sci. Techn. A5, (1987), p.2161
- [Mus85] S. Musikant, Optical Materials, Marcel Dekker, N.Y., 1985
- [Net85] R.P. Netterfield et al., Appl. Opt. 24, (1985), p.2267
- [Nis89] L.C. Nistor et al., Cryst. Res. Technol. 24 (10), (1989), p.1059
- [Oer94] E. Oertel, M. Rahe, "Untersuchung von ZnSe-Komponenten für die Anwendung in CO₂-Lasersystemen mit hohen Standzeiten", Abschlußbericht, Laser Zentrum Hannover e.V., 1994
- [Ohr92] M. Ohring, "The materials science of thin films", Academic Press, San Diego, 1992
- [Ohr96] M. Ohring, SPIE Vol. 2114, (1994), p.624
- [Paw94] W.T. Pawlewicz et al., SPIE Vol.2262, (1994), p.2
- [Pec81] D. S. Peck, "Accelerated Testing Handbook ", Technology Associates, 1981
- [Pec86] D. S. Peck, "Comprehensive Model for Humidity Testing Correlation", Annual Proc. Reability Physics, 1986
- [Pha89] M.S. Phadke, "Quality engineering using robust design", Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1989
- [Pul76] H.K. Pulker et al., Appl. Opt. 15, (1976), p.2986
- [Pul82] H.K. Pulker, Proc. Soc. Photo-Opt. Instr. Eng. 325, (1982), p.84
- [Pul84] H.K. Pulker, "Coatings on glass", Elsevier, Amsterdam 1984

- [Rah94] M. Rahe, "Untersuchungen zur Herstellung und Charakterisierung von Hochleistungsoptiken für den CO₂-Laser", Dissertation Universität Hannover, 1994
- [Ris88] D. Ristau, "Erhöhung der Zerstörschwellen dielektrischer Schichtsysteme für den Nd-YAG-Laser", Dissertation, Universität Hannover, 1988
- [Rit71] E. Ritter, Vakuu-Technik, 21.Jahrg. Heft 2/3, (1971), p.42
- [Rit76] E. Ritter, Appl. Opt. 15, (1976), p.2318
- [Rob94] M.S. Al-Robaee et al., J. Mater. Res. Vol.9 No.10 Oct (1994), p.2688
- [Sav85] J.A. Savage, "Infrared optical materials and their antireflection coatings", Adam Hilger, Bristol, 1985.
- [Sch94] A. Schnellbügel et al., Proc. SPIE, Vol. 2253 Part 2, (1994), p.839
- [Sed81] R.I. Seddon, SPIE Vol.270, (1981), p.19
- [Sig69] P. Sigmund, Phys. Rev.184, (1969), p.383
- [Sle84] Z.V. Sleenkova, Sov.J.Opt.Technol., Vol.51, No.5, (1984), p.273
- [Smi90] F.A. Smidt, Int. Mat. Rev. Vol.35, No.2, (1990), p.61
- [Sro86] D.J. Srolovitz, J. Vac. Sci. Technol. A2, (1984), p.500
- [Tak96] I. Takagi et al., Org. Laser Eng., Vol.24 No.1, (1996), p.119
- [Tan96] Q. Tang et al., Rev. Laser Eng., Vol.24 No.1, (1996), p.110
- [Tar87] J.D. Targove, "The ion-assisted deposition of optical thin films", Dissertation, University of Arizona, 1987
- [Tar88] J.D. Targove et al., Appl. Opt. 27, No.18, (1988), p.3779
- [Tel93] K. Telgenbüscher, "Mikrowellen-Plasmapolymerisation - Schichtoptimierung für spezifische Anwendungen und Ansätze zur Hochskalierung des Verfahrens", Dissertation Technische Hochschule Aachen, 1993
- [Tho74] J.A. Thornton, J. Vac. Sci. Technol.11, No.4, (1974), p.666
- [Wal79] T.W. Walker et al., NBS. Spec. Publ. No.568, (1979), p.479
- [Wel93] H.v.d.Wel and J.Lub, Surf. Int. Ana ., Vol.20, (1993), p.373
- [Wer96] Wehrhan, Abschlußbericht des Unterauftrages "Untersuchung neuer Lösungsansätze für Hochleistungssalzoptiken mit großen Standzeiten", BMFT-Vorhaben 13 N 6138, 1996
- [Wil79] G.W. Wilerson et al., Proc. SPIE Vol. 204, (1979), p.20
- [Wil89] F.L. Williams et al., J. Vac. Sci. Technol. A7 (3), May/Jun (1989), p.2286
- [Wil93] U. Willamowski, "Hochempfindliche Laserkalorimetrie zur Messung der Absorption von Hochleistungsvergütungen für 1.06 µm", Diplomarbeit Universität Hannover, 1993

- [Wil96] R.R. Willey, "Practical design and production of optical thin films", Marcel Dekker, N.Y., 1996
- [Wil98] U. Willamowski et al., "Measuring the absorptance of optical laser components", Appl.Opt. 36 (37), December 1998
- [You70] P.A. Young, Thin Solid Films, 6, (1970), p.423

Liste der Veröffentlichungen

- [1] E.Z. Luo, S. Heun, M. Kennedy, J. Wollschläger and M. Henzler: "Surface roughness and conductivity of thin Ag films", Phys. Rev. B, Vol 49, (1994), p.4858.
- [2] W. Plaß, R. Krupka, A. Giesen, H.E. Reedy, M. Kennedy and D. Ristau: "Laser damage studies of metal mirrors and ZnSe optics by long-pulse and TEA-CO₂ lasers at 10.6µm", SPIE Vol 2114, (1993), p.187.
- [3] M. Kennedy, D. Ristau, H. Schmidt und J.U. Korth, "Hochleistungs-Salzoptiken mit großen Standzeiten" in Hochleistungsoptiken für die Lasertechnik, VDI-Verlag Düsseldorf, (1994), S.161.
- [4] M. Kennedy, D.H. Trung, F. Meyer, D. Ristau, H. Schmidt, J.U. Korth and K. Hamburg, "Ageing of alkali halide windows", SPIE Vol 2428 (1994), p.208.
- [5] M. Kennedy, D. Ristau, W. Plaß and A. Giesen, "Environmental stability of CO₂ laser optics", SPIE Vol 2714, (1995), p.145.
- [6] D. Ristau, H. Niederwald, D. Erdelyi, P. Meja, W. Plaß, R. Krupka, A. Giesen, M. Kennedy, E. Oertel, Z. Lu, T.V. Le, K.M. Lee, H.E. Reedy, D. Scatena, N. Ellis and D. Greening, "Round-robin test on optical absorption at 10.6µm", SPIE Vol 2714, (1995), p. 120.
- [7] M. Kennedy und D. Ristau: "Hochleistungs-Salzoptiken mit großen Standzeiten", Abschlußbericht BMBF-Verbundprojekt 13 N 6138, (1996).
- [8] M. Kennedy, F. Zimmermann, D. Ristau und H. Welling, "Ionenverfahren zur Herstellung optisch funktionaler Verschleißschuttschichten auf Kunststoffen" in Oberflächen- und Schichttechnologien Band 1, Statusseminar Würzburg, VDI Technologiezentrum, (1997), S.417.
- [9] M. Kennedy, F. Zimmermann, D. Ristau und H. Welling, "Ionenverfahren zur Herstellung optisch funktionaler Verschleißschuttschichten auf Kunststoffen" Abschlußbericht BMBF-Verbundprojekt 13 N 6251, (1997).
- [10] H. Niederwald, N. Kaiser, U. Schallenberg, Angela Duparre, D. Ristau and M. Kennedy, "IAD of oxide coatings at low temperature: a comparison of processes based on different ion sources", SPIE Vol 3133, (1997)
- [11] M. Kennedy, D. Ristau (LZH) and H. Niederwald (Carl Zeiss), "Ion beam assisted deposition of MgF₂ and YbF₃ films", Thin Solid Films, (wird noch veröffentlicht)

- [12] H. Niederwald, M. Mertin, U. Schallenberg, S. Laux, Angela Duparre, N. Kaiser, M. Kennedy and D. Ristau, "Ion Assisted Deposition of Optical Coatings on Cold Substrates - a Comparison of Processes using Different Ion Sources", eingereicht für die OSA-Konferenz "Optical Inteference Coatings" im Juni 1998

Teilergebnisse dieser Arbeit sind bereits in [3-5 und 7-12] veröffentlicht worden.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde vom Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (Kennzeichen 13 N 6138, 13 N 6251 u. 13 N 6989) gefördert.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Detlev Ristau für die hilfreichen Anregungen und Diskussionen, die zum Fortgang dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. Welling danke ich für die Möglichkeit, diese Arbeit am Laser Zentrum Hannover e.V. durchführen zu können.

Den Mitarbeitern der Abteilung Laserkomponenten danke ich herzlich für ihre Unterstützung und ihre stete Hilfsbereitschaft.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. M. Dieckmann für die Weiterentwicklung des SPEKTRUM-Programmes und für fruchtbare Diskussionen zum Gebrauch desselben.

Bei Herrn Dr. Stefan Günster möchte ich mich besonders für zahlreiche interessante Gespräche und das kurzfristige Korrekturlesen bedanken.

Dem Institut für Strahlwerkzeuge in Stuttgart, dem Fraunhofer Institut für Optik und Feinmechanik in Jena und der Firma Carl Zeiss danke ich für die freundliche Unterstützung bei verschiedenen Charakterisierungsarbeiten.

Carola Schneider sage ich schlicht: DANKE

Lebenslauf

Name: Michael Kennedy

Anschrift: Emdenstr. 5
30167 Hannover

Geburtsdatum: 08.08.1966

Geburtsort: Hildesheim

Eltern: Douglas Kennedy und Gudrun Kennedy, geb. Röber

Familienstand: ledig

1972 - 1976 Besuch der Grundschule in Hildesheim

1976 - 1985 Scharnhorstgymnasium Hildesheim, Abschluß Abitur

1985 - 1986 Grundwehrdienst in Lüneburg

SS 1987 Studium der Physik an der Technischen Universität Braunschweig

1987-1993 Studium der Physik an der Universität Hannover

1992-1993 Diplomarbeit am Institut für Festkörperphysik, Universität Hannover

April 1993 Diplomhauptprüfung

1993-1998 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Laser Zentrum Hannover e. V.

ab Juni 1998 Gruppenleiter bei der Spindler & Hoyer GmbH, Göttingen