

Fraunhofer IOF Jena

Name der Forschungsstelle(n)

15693 BR , GAG 1

IGF-Vorhaben-Nr. / GAG

01.07.2008 - 30.06.2010

Bewilligungszeitraum

## Schlussbericht für den Zeitraum : 01.07.2008-30.06.2010

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWi über die



geförderten IGF-Forschungsvorhaben

Normalverfahren

Fördervariante ZUTECH

Forschungsthema :

Material- und Designoptimierungen für hochstabile AR-Schichten auf Saphirglas ("MARS")

Für ein ZUTECH-Vorhaben sind folgende zusätzliche Angaben zu machen:

Der fortgeschriebene Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

ist beigefügt

liegt bereits vor

wird fristgerecht nachgereicht

Jena, 20.10.2010

Ort, Datum

Unterschrift der/des Projektleiter(s)

## Zusammenfassung

Das Ziel des Projektes war es, die Zusammenhänge zwischen den mechanischen Eigenschaften dünner Schichten und ihrer Anordnung in Schichtsystemen sowie die daraus resultierende Kratz- und Abriebfestigkeit auf einem sehr harten Substrat grundlagenwissenschaftlich zu untersuchen. Die Schichtsysteme sollten dabei so gestaltet werden, dass sie eine entspiegelnde Wirkung auf Saphir haben. Hierzu wurden verschiedene Schichtmaterialien bezüglich ihrer optischen und mechanischen Eigenschaften charakterisiert sowie Antireflexbeschichtungen aus verschiedenen Materialien und mit unterschiedlichem Schichtaufbau hergestellt und analysiert.

In den Versuchen wurde gezeigt, dass Materialkenngrößen wie E-Modul, Härte und Fließgrenze große Auswirkung auf die mechanische Stabilität von Schichtsystemen haben. Zur vollständigen Beschreibung von Systemeigenschaften wie Kratz- und Abriebfestigkeit sind sie noch nicht ausreichend, liefern jedoch wichtige Hinweise zur weiteren Optimierung der Schichtsysteme. Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass einzelne Schichtmaterialien das Verhalten des Schichtsystems stark beeinflussen können auch sich wenn die spezifischen Kenngrößen der einzelnen Materialien, wie z. B. der E-Modul, nur geringfügig unterscheiden. Die Materialkombination  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  erzielte hierbei die beste Kratzfestigkeit. Die untersuchten Beschichtungen zeigten einen deutlichen Zusammenhang zwischen Kratzfestigkeit und Schichtdicke. Bei dünnen Beschichtungen kommt es zu abrasivem Verschleiß während dickere Schichtsysteme Ablösungen an den Grenzen der Einzelschichten zeigen. Beschichtungssysteme die aufgrund ihrer Dicke im Übergangsbereich zwischen diesen Extremen liegen weisen die höchste Kratzfestigkeit auf. Des Weiteren legen die Versuche nahe, dass eine ausschließliche Fixierung auf harte beziehungsweise steife Beschichtungsmaterialien nicht zielführend ist. Wurde  $\text{SiO}_2$  durch andere Materialien ersetzt ergaben sich neben den Problemen eine effektive Entspiegelung zu erzielen auch verringerte Kratz- und Abriebfestigkeiten. Eine ausschließliche Betrachtung von Materialkennwerten greift hier jedoch zu kurz da auch Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Schichten und der Aufbau des Gesamtsystems eine bedeutende Rolle spielen. Es wurde ebenfalls untersucht, welchen Einfluss hydrophobe Deckschichten und nachträgliches thermisches Tempern auf die mechanische Stabilität der Schichtsysteme haben. Eine Steigerung der Kratzfestigkeit durch ein hydrophobes Topcoat konnte nicht beobachtet werden. Einstündiges Tempern bei  $400^\circ\text{C}$  führte bei  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  Systemen zu einer Reduzierung der intrinsischen Schichtspannung. Eine leichte Steigerung der Kratzfestigkeit wurde ebenfalls beobachtet. Als Demonstrator wurden beidseitig entspiegelte Uhrgläser aus Saphir hergestellt. Sowohl die Entspiegelungswirkung als auch die Kratzfestigkeit liegt dabei höher als die der vom Projektpartner bereitgestellten Vergleichsbeschichtungen.

**Insgesamt können die in diesem Projekt gesammelten Ergebnisse als Grundlage zur Optimierung der Kratz- und Abriebfestigkeit von Antireflexbeschichtungen auf harten Substraten dienen. Es wurden Beschichtungen mit einer gesteigerten mechanischen Stabilität entwickelt und diese können ohne größeren Aufwand in bestehende Produktionsprozesse überführt werden.**

**„Das Ziel des Vorhabens wurde erreicht“**

## **Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen**

Hauptsächliches Projektziel war, Erkenntnisse über den Einfluss von materialspezifischen mechanischen Parametern und Systemparametern wie Gesamtschichtdicke und Schichtanordnung auf das Kratz- und Abriebverhalten von Schichtsystemen zu gewinnen.

Mit den Ergebnissen der Untersuchungen können diese Einflüsse charakterisiert werden. Während für einige Parameter deutliche Zusammenhänge zur Kratz- und Abriebfestigkeit aufgezeigt werden konnten bestehen bei anderen Parametern komplexe Wechselwirkungen zwischen Materialeigenschaften, Systemparametern und mechanischem Verhalten. Trotz der Kratzprozessen zugrundeliegenden Komplexität konnten Antireflexbeschichtungen entwickelt werden, deren mechanische Stabilität verfügbare Entspiegelungen auf Saphir übersteigt.

## **Auswirkungen der Projektergebnisse auf den wissenschaftlich-technischen Fortschritt**

Optische Beschichtungen kommen in einer Vielzahl von Anwendungsgebieten zum Einsatz. Für sämtliche nicht verkapselten Bauteile sind die Langzeitstabilität der Beschichtung und die Widerstandsfähigkeit gegen kratzende und reibende Umwelteinflüsse entscheidend für die Lebensdauer. Immer dann wenn hohe Belastungen erwartet oder eine lange Lebensdauer erzielt werden soll findet Saphir als Substratmaterial Verwendung. Dieses Umfeld erhöht auch die Anforderungen an die aufzubringenden Beschichtungen. Gerade für komplexe Mehrschichtsysteme sind die Aspekte die zu einer kratzfesten Beschichtung führen noch kaum untersucht.

Die Ergebnisse dieses Projektes können dazu verwendet werden, die Kratz- und Abriebbeständigkeit von Beschichtungen gezielt zu erhöhen. Dies kann dazu beitragen optische Beschichtungen in Anwendungsfeldern zu etablieren die ihnen zuvor aufgrund unzureichender mechanischer Eigenschaften verschlossen waren.

## **Nutzen für KmU:**

Beschichter haben mit den Ergebnissen des Projektes die Möglichkeit besonders kratzfesten Entspiegelungen zu fertigen. Somit können Sie Beschichtungen für Applikationen anbieten für die sich konventionelle Antireflexbeschichtungen aufgrund der geringen mechanischen Belastbarkeit nicht eignen. Des Weiteren ermöglichen im Rahmen des Projektes erfolgte Untersuchung der Einflüsse von Schichtmaterialien, Schichtdicken und Schichtaufbau auf die Kratz- und Abriebfestigkeit eine Abschätzung der möglichen Optimierungen bestehender Beschichtungen und Prozesse.

## **Verwendung der Zuwendungen:**

Die für das Projekt bewilligte Zuwendung hatte eine Höhe von 192.300,00 €. Die Ausgaben für das eingesetzte Personal beliefen sich gemäß dem zahlenmäßigen Nachweis auf insgesamt 196.107,85€. Von diesem Budget wurden zwei wissenschaftliche Mitarbeiter und eine wissenschaftliche Hilfskraft beschäftigt. Der erfolgte Personaleinsatz war zur planmäßigen Durchführung des

Projektes notwendig und dem Projektumfang angemessen. Der Einsatz des Personals erfolgte sparsam und wirtschaftlich.

## **Veröffentlichung der Ergebnisse**

### **Vorträge auf Tagungen und Workshops:**

*Internationale Tagung ‚Optical Interference Coatings‘ OIC 2010:*

Ein Vortrag mit dem Titel „Improved Resistance for Antireflective Coatings on Sapphire“ wurde auf der internationalen Tagung OIC 2010 (06.06.2010 - 11.06.2010, Tucson, USA) innerhalb der Sitzung ‚Deposition‘ (MA) gehalten. Des Weiteren wurde ein Poster mit Ergebnissen des Projektes im Rahmen der anschließenden Postersession (PMAB) präsentiert. Mit 305 Teilnehmern aus Wissenschaft und Technik war diese Tagung eine bedeutende Konferenz im Bereich der Dünnschichttechnik. Deutschland stellte mit 31 Teilnehmern das zweitstärkste Teilnehmerfeld.

*2. Thüringer Kolloquium „Dünne Schichten in der Optik“*

In Verbindung mit den „6. Thüringer Grenz- und Oberflächentagen“ fand am 09.09.2010 das 2. Thüringer Kolloquium „Dünne Schichten in der Optik“ mit etwa 200 Teilnehmer aus Mittelstand, Industrie und Forschung statt. Ergebnisse des Projektes wurden auf dem Poster „Hochstabile Antireflexschichten auf Saphir“ präsentiert.

### **Internetseiten**

Es wurden Internetseiten mit aktuellen Ergebnissen des Projekts erstellt und regelmäßig aktualisiert bzw. erweitert. Diese sind unter folgender Adresse abzurufen:

[http://www.iof.fraunhofer.de/departments/optical-coatings/plastics/index\\_d.html](http://www.iof.fraunhofer.de/departments/optical-coatings/plastics/index_d.html)

### **Publikationen**

C. Gödeker, U. Schulz, N. Kaiser, „Improved Resistance for Antireflective Coatings on Sapphire“, *Tagungsband zur OIC 2010*, Tucson, June 2010

C. Gödeker, U. Schulz, N. Kaiser, „Hochstabile Antireflexschichten auf Saphir“, *Tagungsband zum 2. Thüringer Kolloquium „Dünne Schichten in der Optik“*, Gera, Sept. 2010

C. Gödeker, U. Schulz, N. Kaiser, „Improved Mechanical Resistance for Antireflective Coatings on Sapphire“, Paper zur Veröffentlichung in *Applied Optics*, gegenwärtig in review

## **Förderung**

Das Forschungsvorhaben 15693 BR der Forschungsvereinigung Europäische Forschungsgesellschaft Dünne Schichten e.V. wurde im Programm zur Förderung der ‚Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)‘ vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie über die AiF finanziert.

# Inhaltsverzeichnis fachlicher Teil

<b>1</b>	<b>Zielstellung des Projektes</b>	<b>6</b>
<b>2</b>	<b>Experimente</b>	<b>6</b>
2.1	Substrate	6
2.2	Substratreinigung	6
2.3	Beschichtungsverfahren	7
2.4	Charakterisierungsverfahren	8
2.4.1	Bestimmung der optischen Eigenschaften	8
2.4.2	Bestimmung der mechanischen Eigenschaften	8
2.4.3	Messung der Oberflächenenergie durch Kontaktwinkelmessungen	10
<b>3</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>11</b>
3.1	Einfluss der Beschichtungsparameter auf Einzelschichten	11
3.2	Entwicklung und Beschichtung verschiedener Designs	16
3.2.1	Einfluss des hochbrechenden Materials	18
3.2.2	Einfluss der Gesamtschichtdicke	20
3.2.3	Alternative Designs	23
3.2.4	Einfluss hydrophober Deckschichten auf die mech. Beständigkeit	26
3.2.5	Einfluss einer thermischen Nachbehandlung (Tempern)	27
3.3	Vergleich mit dem gegenwärtigen Stand der Technik	28
3.4	Beschichtung von Demonstratoren	30
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>31</b>
<b>5</b>	<b>Ausblick</b>	<b>32</b>
<b>6</b>	<b>Literatur</b>	<b>33</b>

## Abkürzungen

AR	Anti Reflection / Entspiegelung
bias	Spannung zwischen Substratposition und Kathode
H	hochbrechendes Schichtmaterial
k	Extinktionskoeffizient
L	niedrigbrechendes Schichtmaterial
n	Brechungsindex
PIAD	Plasma Ion Assisted Deposition / plasma-ionen gestützte Verdampfung
SST	Scanning Scratch Test
QWOT	Quarter Wave Optical Thickness / optische Viertelwellenlängendicke

# 1 Zielsetzung des Projektes

Das Ziel des Projektes war, die Zusammenhänge zwischen den mechanischen Eigenschaften dünner Schichten und ihrer Anordnung in Schichtsystemen einerseits und die daraus folgende Kratz- und Abriebfestigkeit auf einem sehr harten Substrat grundlagenwissenschaftlich zu untersuchen. Dafür sollten Schichtsysteme mit verschiedenen hochbrechenden Beschichtungsmaterialien und unterschiedlichem Schichtaufbau bezüglich ihrer mechanischen Eigenschaften charakterisiert werden. Die Schichtsysteme wurden so gestaltet, dass sie auf Saphir eine Reflexminderung bewirken.

## 2 Experimente

### 2.1 Substrate

Im Rahmen des Projektes wurden Schichten auf verschiedenen Substraten abgeschieden. Für die ersten Versuche an Einzelschichten wurden kostengünstige, im Floatverfahren hergestellte Substrate aus Borosilikatglas verwendet. Im späteren Projektverlauf erfolgten die Beschichtungen auf Saphirsubstraten sowie auf B270 Gläsern. Die Saphirsubstrate wurden bei der Firma Klein & Becker im Verneuil-Verfahren gezogen und beidseitig poliert [1].

Die Abmessung der Glassubstrate beträgt 25 mm im Durchmesser bei einer Dicke von 1 mm, die Saphirsubstrate messen 18 mm im Durchmesser und haben eine Dicke von 1 mm. Zur Bestimmung der Schichtspannung wurden drei Zoll durchmessende Siliziumwafer mit einer Dicke von 400 µm verwendet.

### 2.2 Substratreinigung

Für eine haftfeste und homogene Beschichtung ist die Sauberkeit der Substrate von kritischer Bedeutung. Um Verschmutzungen vor dem Beschichten zu entfernen wurden die Substrate unter Einwirkung von Ultraschall in einem zweistufigem Reinigungsbad gereinigt. In der ersten Stufe werden die Substrate in einer 2%igen Lösung der Reinigungsflüssigkeit Optical 9.9 (Fa. NGL) sechs Minuten bei 50°C gereinigt. Im nächsten Schritt wird die Reinigungsflüssigkeit GS10 in 2%iger Lösung für fünf Minuten bei 50°C verwendet. Nach jedem Reinigungsschritt werden die Substrate zwei Minuten in fließendem deionisiertem Wasser abgespült. Zum Abschluss erfolgt eine dreiminütige Endwässerung in Reinstwasser und eine Trocknung bei 100°C.

Unmittelbar vor der Beschichtung wird der Reinigungszustand der Substrate erneut kontrolliert. Lose Partikel wie Staubkörner werden mit Druckluft abgeblasen. Etwaige Restverunreinigungen werden nötigenfalls durch Reinigung mit einem optischen Tuch und Ethanol entfernt.

## 2.3 Beschichtungsverfahren

Ein etabliertes Verfahren zur präzisen und homogenen Abscheidung von Interferenzschichtsystemen ist die physikalische Gasphasenabscheidung (PVD-Verfahren). Um dichte Schichten und stabile optische Eigenschaften zu gewährleisten, ist es notwendig, den aufwachsenden Schichten durch eine Substratheizung oder den Beschuss mit hochenergetischen Ionen zusätzliche Energie zuzuführen. Die plasma-ionengestützte Verdampfung (PIAD) ermöglicht eine schnellere Prozessführung und eine umfangreichere Einflussnahme auf die Beschichtungsparameter als eine Verdampfung mit Substratheizung.

Grundlage für eine industriennahe Abscheidung von Einzelschichten und Mehrschichtsystemen bildet am IOF die Beschichtungsanlage APS 904 (Leybold Optics GmbH). Abbildung 1 zeigt eine schematische Darstellung der Anlage. Diese ist mit einer APS (Advanced Plasma Source) Ionenquelle ausgestattet. Durch den Beschuss mit AR-Ionen werden die aufwachsenden Schichten aktiviert und verdichtet [2]. Die Zugabe von Sauerstoff als Reaktivgas verhindert ein unterstöchiometrisches Aufwachsen der Schichten und stellt somit eine geringe Absorption sicher.

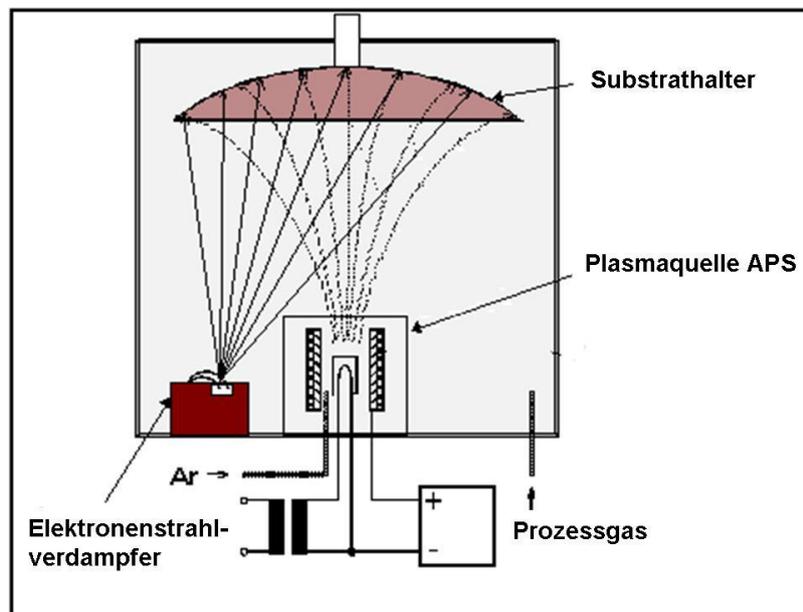


Abb. 1: Schematische Darstellung der Beschichtungsanlage APS 904 (Leybold Optics GmbH)

Bei der Auswahl der Beschichtungsmaterialien wurden zwei Aspekte berücksichtigt. Zum Einen ist ein Brechzahlkontrast zwischen den verschiedenen Materialien notwendig um eine Entspiegelungswirkung zu erzielen. Um die gewünschte mechanische Stabilität der Beschichtungen zu erreichen sollen bevorzugt Materialien die in kompakter Form eine hohe Härte aufweisen. Letztlich wurden als hochbrechende Materialien  $\text{HfO}_2$  ( $n = 2,01$ ),  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ( $n = 1,86$ ) und  $\text{ZrO}_2$  ( $n = 2,08$ ) ausgewählt. Zur Verwendung von  $\text{SiO}_2$  ( $n = 1,49$ ) als niedrigbrechendes Material gibt es keine Alternativen. Zusätzlich wurden  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $n = 1,62$ ) als mittelbrechendes Material berücksichtigt. Später wurden noch ergänzende Versuche mit  $\text{TiO}_2$  ( $n = 2,3$ ) durchgeführt. Von diesem Material ist keine Steigerung der Kratz- oder Abriebfestigkeit zu erwarten, doch aufgrund seiner guten Aufdampeigenschaften ist es ein weit verbreitetes Beschichtungsmaterial.

Um eine gute Stützung der Schichten zu erreichen, wurden alle Versuche bei hohen Ionenenergien (120 V – 140 V bias) und niedrigen Aufdampfraten (0,2 – 0,5 nm/s) durchgeführt. Der Druck in der Beschichtungsanlage lag während der Beschichtung aufgrund der Zufuhr von Argon und Sauerstoff durch das Plasma in der Größenordnung  $10^{-4}$  mbar. Der Startdruck vor Beginn der Beschichtung lag im Bereich zwischen  $5 \cdot 10^{-6}$  mbar und  $1 \cdot 10^{-5}$  mbar.

Zusätzliche Beschichtungen wurden von den Projektpartnern bereitgestellt. Ergänzend wurden einzelne Schichten mittels Magnetronspütern hergestellt. Die Abscheidung des untersuchten Topcoats Duralon<sup>UltraTec</sup> 1200 (Cotec GmbH) erfolgte mittels thermischen Verdampfens an einer B30.

## 2.4 Charakterisierungsverfahren

### 2.4.1 Bestimmung der optischen Eigenschaften

#### UV / VIS-Spektroskopie

Zur Bestimmung von Transmissions- und Reflexionseigenschaften der beschichteten Proben wird ein Spektralphotometer des Typs Lambda 900 (Fa. PerkinElmer) verwendet. Mit diesem können Spektren in einem Wellenlängenbereich von 190 nm bis 3300 nm bei einer maximalen spektralen Auflösung von 0,2 nm aufgenommen werden. Für den verwendeten Messeinsatz wurde die erreichbare Messgenauigkeit experimentell ermittelt. Im angewandten Messbereich von 250 nm bis 1200 nm beträgt sie  $\pm 0,1$  % bis  $\pm 0,2$  %. Die in der Summe von Transmission und Reflexion auftretenden Fehlbeiträge zu 100% entfallen auf Streuung und Absorption.

### 2.4.2 Bestimmung der mechanischen Eigenschaften

#### Kratzfestigkeit

Zur Prüfung der Kratzfestigkeit wurde der Scanning Scratch Tester SST101 der Fa. Shimadzu verwendet. Bei diesem Test wird eine oszillierende Diamantnadel bei kontinuierlich zunehmender Normalkraft mit definierter Geschwindigkeit über die Probenoberfläche gezogen. Eine schematische Darstellung des Messaufbaus ist in Abbildung 2 zu sehen. Die mit Anstieg der Normalkraft zunehmende Dämpfung der Oszillation wird aufgezeichnet. Der Durchbruch einer Schicht führt dazu, dass die Schwingung der Nadel massiv behindert wird. Dies zeigt sich in einem abrupten Anstieg des aufgezeichneten Dämpfungswertes. Mikroskopische Aufnahmen der erzeugten Kratzspuren werden zur Auswertung hinzugezogen. Hieraus werden kritische Kräfte definiert welche das Eintreten bestimmter Schäden kennzeichnen. Bei den Messungen wurde der folgende Parametersatz verwendet:

- Nadeldurchmesser: 10  $\mu\text{m}$
- maximale Normalkraft: 1000 mN
- Absenkgeschwindigkeit: 2  $\mu\text{m/s}$
- Amplitude: 100  $\mu\text{m}$
- Kratzgeschwindigkeit: 20  $\mu\text{m/s}$
- Anzahl der Kratzer je Messung: 3

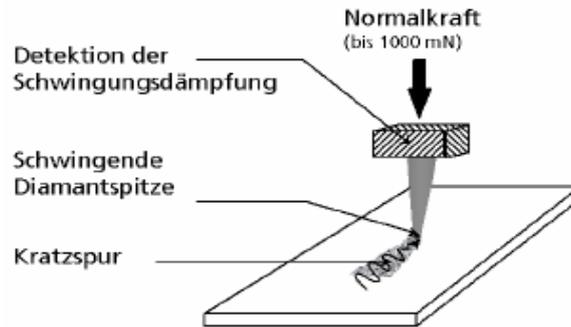


Abb. 2: Schematische Darstellung des Scanning Scratch Testers (Shimadzu)

### Abriebfestigkeit

Die Bestimmung der Abriebfestigkeit erfolgte mit dem ABREX®-Testgerät der Fa. Innowep GmbH. Mit diesem mechanischen Abriebtest wird gemäß DIN EN 60068-2-70 eine Dauerbeanspruchung praxisnah simuliert. Bei jedem Prüfzyklus wird ein Silikonstempel in Kontakt mit der Probe gebracht und linear über deren Oberfläche bewegt. Zwischen Stempel und Probe befindet sich ein normiertes Reibgewebe welches optional mit Testflüssigkeiten getränkt werden kann. Der Schärfegrad des Abriebtests kann durch die Anzahl der Reibhübe pro Test, die Auflagekraft des Silikonstempels auf der Probe und die Auswahl des Prüfgewebes definiert werden. Abbildung 3 zeigt eine schematische Darstellung des Messaufbaus.

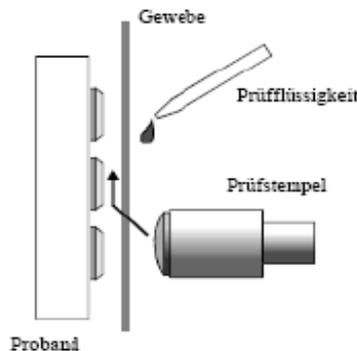


Abb. 3: Schematische Darstellung des ABREX®-Testgerätes (Innowep GmbH)

### Schichtspannungsmessung

Die mechanischen Spannungen der hergestellten Schichten wurden indirekt, über die Verbiegung der beschichteten Substrate bestimmt. Diese Messungen wurden an einem FLX 2320 Messgerät der Fa. Tencor durchgeführt. Abbildung 4 zeigt den schematischen Aufbau des Messgerätes.

Die auf Ihre Spannungszustand zu untersuchenden Beschichtungen wurden auf einen 400 µm dünnen Siliziumwafer abgeschieden. Durch Messung der Substratverbiegung vor und nach der Beschichtung wird die Änderung des Krümmungsradius bestimmt. Über die Stoney Gleichung lässt sich aus diesem Parameter, unter Berücksichtigung von Substrat- und Schichtdicke sowie der mechanischen Eigenschaften des Substrates, die Schichtspannung bestimmen [3]. Der Gesamtfehler der berechneten Schichtspannung liegt typischerweise unter 10%.

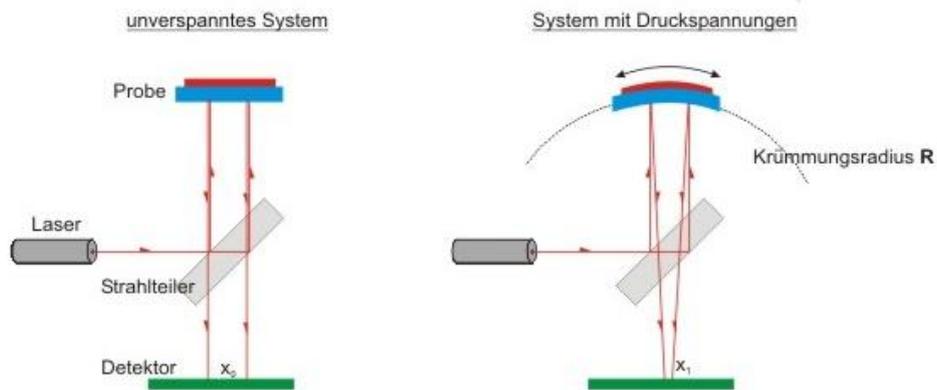


Abb. 4: Schematische Darstellung der Schichtspannungsmessung

### Messung von E-Modul, Nanohärte und Fließgrenze

Weitere mechanische Kenngrößen wie der E-Modul und die Härte der Schichten wurden beim Projektpartner ASMEC GmbH mithilfe des UNAT Testgerätes vermessen [4]. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die Härte keine intrinsische Materialeigenschaft sondern ein Systemparameter ist. Vor einem Vergleich mit anderen Härtewerten ist daher zu überprüfen, ob eine entsprechende Umrechnung überhaupt möglich ist.

Die Messung von E-Modul und Nanohärte erfolgte gemäß den entsprechenden Standards mittels Nanoindentation [5]. Aufgrund der geringen Dicke der zu vermessenden Schichten kann der Einfluss der Substrate nicht immer vollständig kompensiert werden. Während man bei Härtemessungen durch Verwendung geringer Eindringtiefen, typischerweise kleiner als 1/10 der Schichtdicke (Bückle Regel), den Substrateinfluss in der Regel vernachlässigen kann, ist bei der Bestimmung des E-Moduls grundsätzlich ein Substrateinfluss auszumachen.

Die Bestimmung der Fließgrenze erfolgte mittels Mikroscratchtest. Hierbei wird eine linear ansteigende Normalkraft mit einer zusätzlichen Lateralkraft überlagert. Plastische und elastische Deformationen werden aufgezeichnet und aus der Kraft, bei der die erste plastische Verformung auftritt, die Fließgrenze abgeleitet.

#### 2.4.3 Messung der Oberflächenenergie durch Kontaktwinkelmessung

Das Benetzungsverhalten einer Festkörperoberfläche gegenüber Flüssigkeiten ist abhängig von ihrer Oberflächenenergie. Ist die Oberflächenenergie der Flüssigkeit größer als die der Festkörperoberfläche, so bildet sich ein Flüssigkeitstropfen. Der Kontaktwinkel wird durch die Tangente des Tropfens am Kontaktpunkt mit der Oberfläche bestimmt.

Um den Einfluss hydrophober Topcoats auf das Abriebverhalten von Beschichtungen zu untersuchen, muss die hydrophobisierende Wirkung des Topcoats gemessen werden. Hierzu wurde der Kontaktwinkel mit Wasser an einem OCA20 Messplatz der Firma Dataphysics bestimmt. Es ergeben sich zwei Kontaktwinkel, je einer für die linke und die rechte Seite des Tropfens. Da beim

anlegen der Tangente ein gewisser Interpretationsspielraum besteht, wird der Mittelwert dieser beiden Kontaktwinkel angegeben.

### 3 Ergebnisse

#### 3.1 Einfluss der Beschichtungsparameter auf Einzelschichten

Um einen ersten Eindruck von den ausgewählten Beschichtungsmaterialien  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZrO}_2$  zu erhalten, wurden Einzelschichten einer Dicke von 240 nm auf Borofloatglas hergestellt. Der Sauerstofffluss wurde in Abhängigkeit von dem Beschichtungsmaterial gewählt. Die Stützspannung (bias) der Plasmaquelle wurde von 100 V bis 140 V variiert. Die Leistung der Plasmaquelle ist abhängig von der gewählten Stützspannung und dem Sauerstofffluss. Aufgrund dieses Zusammenhangs war es nicht möglich von allen Materialien mit 140 V bias gestützte Schichten zu erstellen. Tabelle 1 liefert eine detaillierte Auflistung der erstellten Schichten.

	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{HfO}_2$	$\text{SiO}_2$	$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2$
Sauerstofffluss	20 sccm	20 sccm	10 sccm	20 sccm	30 sccm
bias Spannung	100 V, 120 V, 130 V, 140 V	100 V, 120 V, 130 V	100 V, 120 V, 130 V, 140 V	100 V, 120 V, 130 V	100 V, 120 V, 130 V

Tab.1: Auf Borofloatglas abgeschiedene Einzelschichten

Die Transmissions- und Reflexionsspektren der Proben wurden gemessen und aus diesen der Brechungsindex  $n$  und der Extinktionskoeffizient  $k$  berechnet. Es zeigt sich, dass die Werte für  $n$  und  $k$  im Rahmen kaum von der gewählten Stützspannung abhängen. Die Brechzahlunterschiede liegen in einer Größenordnung  $< 2\%$ . Die auftretenden Extinktionskoeffizienten sind niedrig (in der Regel  $< 5 \cdot 10^{-4}$ ), so dass man von stöchiometrisch aufgewachsenen Schichten ausgehen kann.

Des Weiteren wurde Abriebfestigkeit der Schichten am ABREX Testgerät untersucht. Hierbei wurden die beschichteten Gläser wiederholt mit einem Wollfilz H1 bei einem Anpressdruck von 10 N abgerieben. Jede Probe wurde insgesamt 5000 Hüben ausgesetzt wobei der Test alle 1000 Hübe unterbrochen wurde um die Proben mit bloßem Auge und unter einem Lichtmikroskop zu begutachten. Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse des Abriebtestes. Die Einstufung der Proben erfolgte nach der Begutachtung mit bloßem Auge. 0 steht hierbei für keine sichtbaren Schäden, + für vereinzelte Kratzer, ++ für flächig auftretende Kratzer und +++ für massive Oberflächenschäden oder vollständigen Schichtabrieb.

Grundsätzlich zeigen sich Schichten die mit stärkerer Plasmastützung gedampft wurden abriebbeständiger als schwach gestützte Schichten. Das überdurchschnittlich gute Abschneiden von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  basiert zum Teil auf dem niedrigeren Brechzahlkontrast zwischen Substrat und Schicht, da sich hier Kratzer schwerer erkennen lassen. Die früh eintretende massive Schädigung der mit 120 V bias gestützten  $\text{SiO}_2$  Schicht ist auffällig.

Hubzahl	SiO <sub>2</sub>				Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				ZrO <sub>2</sub>			HfO <sub>2</sub>			Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
	100V bias	120V bias	130V bias	140V bias	100V bias	120V bias	130V bias	140V bias	100V bias	120V bias	130V bias	100V bias	120V bias	130V bias	100V bias	120V bias	130V bias
1000	0	+++	0	0	0	0	0	0	0	+	0	+	+	0	0	0	0
2000	0	+++	0	0	0	0	0	0	+	+	0	+	+	0	+	+	0
3000	0	+++	0	0	+	0	+	0	++	++	+	++	++	+	+	+	++
4000	+	+++	0	0	++	+	+	0	++	++	+	++	++	+	+	+	++
5000	+	+++	0	0	++	++	+	0	++	+++	++	++	++	+	+	+	++

Tab. 2: Abriebtest der Einzelschichten, 0: keine sichtbaren Schäden, +: vereinzelt Kratzer, ++: flächig auftretende Kratzer, +++: Schicht zerstört

Außerdem wurden an den erstellten Proben am Scanning Scratch Tester untersucht. Eine Darstellung der ermittelten kritischen Lasten ist in Abbildung 5 gegeben. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigt keinen ausgeprägten Zusammenhang zwischen kritischer Last und Stützspannung, bei Stützspannungen größer als 120 V gibt es jedoch eine leichte Verringerung der kritischen Last. Für SiO<sub>2</sub> und HfO<sub>2</sub> zeigt sich ein Anstieg in der Belastbarkeit mit zunehmender Stützung. Auffallend ist hier der niedrige Wert für mit 120 V gestütztes SiO<sub>2</sub>. ZrO<sub>2</sub> hat für eine Stützspannung von 120 V die höchste kritische Last, eine weitere Steigerung führt zu einer Reduzierung der Widerstandsfähigkeit. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist in der Abbildung nicht dargestellt. Für keine der hergestellten Proben lies sich eine kritische Last definieren, da die Schichten bereits bei sehr geringen Belastungen von < 50 mN geschädigt wurden. Eine direkte Korrelation zwischen Abriebverhalten und Kratzfestigkeit lässt sich nicht erkennen.

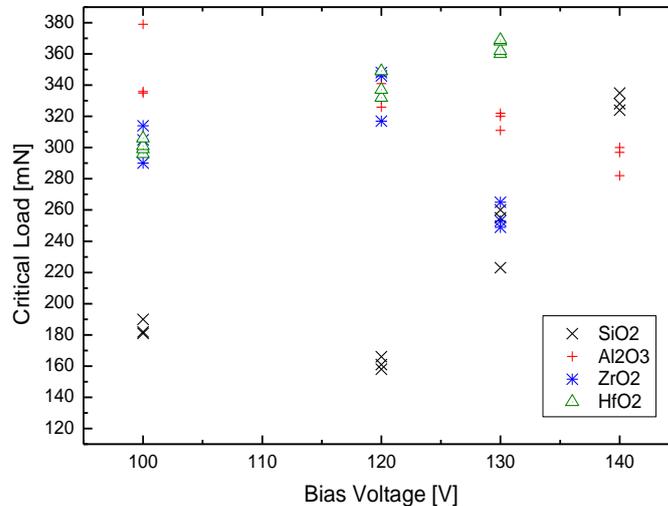


Abb. 5: Darstellung der kritischen Last in Abhängigkeit von der gewählten Stützspannung für verschiedene Materialien

Basierend auf diesen Ergebnissen wurden Beschichtungsparameter ausgewählt um Einzelschichten auf Saphirsubstrate und Siliziumwafer abzuschleifen. Für SiO<sub>2</sub> wurden Stützspannungen von 120 V und 140 V gewählt, für HfO<sub>2</sub> 100 V und 130 V und für ZrO<sub>2</sub> 120 V und 130 V. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde bei einer Spannung von 120 V aufgedampft, für Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde eine Spannung von 130 V gewählt. Die Schichtdicke betrug stets 240 nm.

Die auf Saphir aufgedampften Schichten wurden am Scratchtester vermessen, die auf die Siliziumwafer aufgebrachten Schichten dienen zur Bestimmung der

Schichtspannungen. Ein Teil der Saphirproben wurde dem Projektpartner ASMEC zur Bestimmung der Härte und des E-Moduls zugesandt. Zusätzlich wurden dort noch Mikrokratzttests zur Bestimmung der Fließgrenzen durchgeführt.

Abbildung 6 zeigt die Ergebnisse der Scanning Scratch Tests. Prinzipiell zeigt sich eine leichte Erhöhung der kritischen Last. Dies ist auf die größere Härte des Saphirsubstrates gegenüber dem Borofloatglas der vorherigen Versuche zurückzuführen. Auffällig ist eine stark erhöhte kritische Last für mit 120 V gestütztes  $\text{SiO}_2$ . Auch das mit 130 V gestützte  $\text{ZrO}_2$  erweist sich als deutlich stabiler. In beiden Fällen erscheinen die auf Saphir erzielten Messergebnisse plausibler, so dass von einem Problem bei der Herstellung der Schichten ausgegangen werden kann. Dies deckt sich mit dem schlechten Ergebnis der mit 120 V gestützten  $\text{SiO}_2$  Probe im Abriebtest. Die auf Saphir aufgedampfte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Schicht erweist sich als stabiler als die Borofloat abgeschiedene Probe. Dies ist womöglich darauf zurückzuführen, dass Saphir dasselbe Material, eben  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ist, was ein gutes Aufwachsen der Schichten begünstigt.

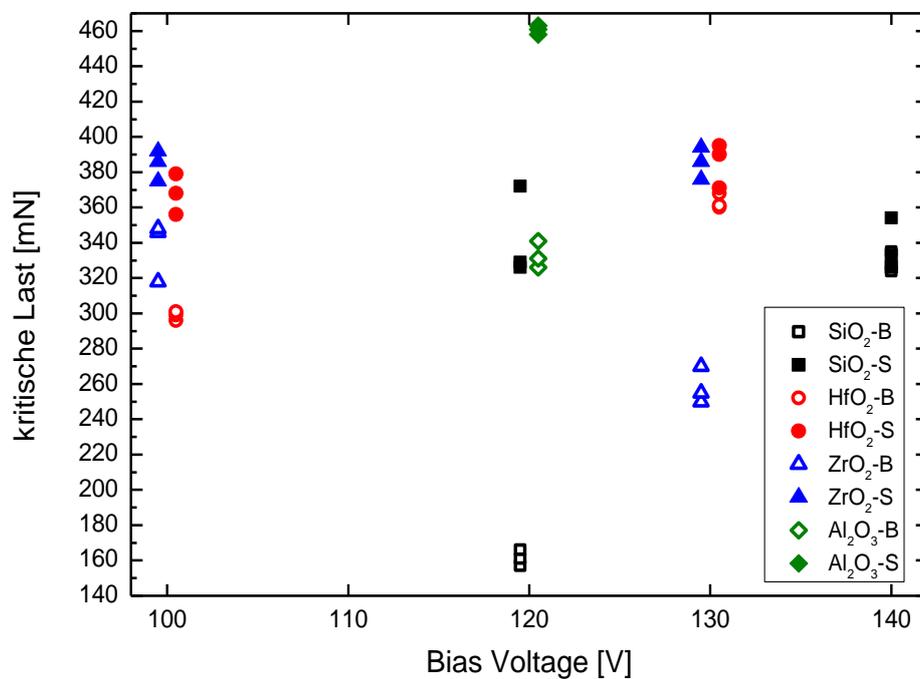


Abb. 6: Vergleich der auf Borofloatglas und Saphir gemessenen kritischen Lasten

Die Schichtspannungen wurden einen Tag nach der Beschichtung und erneut sieben Tage nach der Beschichtung gemessen. Die ermittelten Spannungswerte sind in Abbildung 7 dargestellt. Grundsätzlich macht sich eine gute Verdichtung der Schichten in hohen Druckspannungswerten bemerkbar. Sind die Spannungswerte zeitlich konstant, so kann man die Schichten als dicht betrachten. Bei porösen Schichten kann hingegen Wasserdampf eindringen. Dies äußert sich in einer Zunahme der Druckspannungen, beziehungsweise einer Abnahme von Zugspannungen.

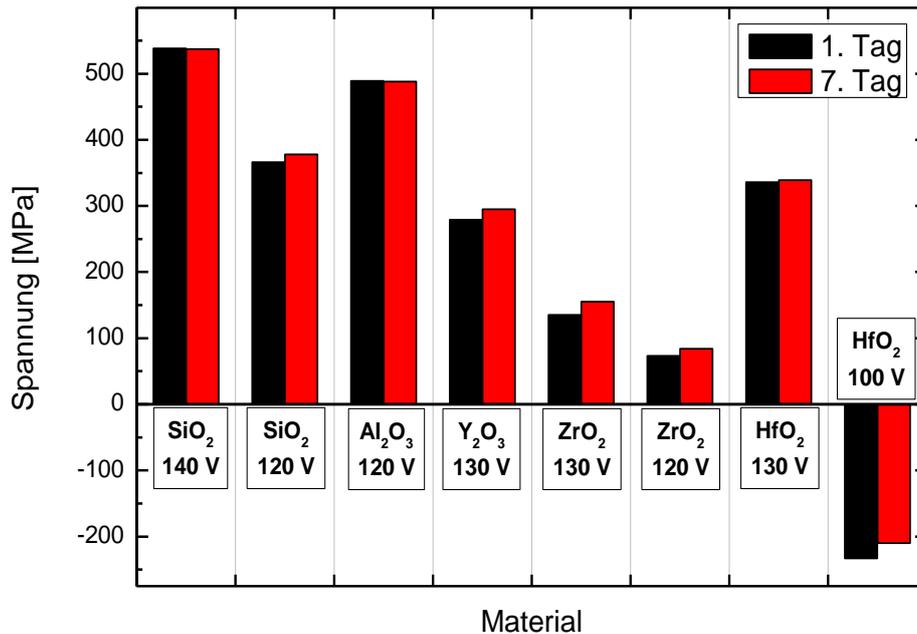


Abb. 7: Darstellung der Schichtspannungen verschiedener Schichten am 1. und am 7. Tag nach der Beschichtung

Wie man sehen kann, weisen die SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Schichten Druckspannungen von mehr als 280 MPa auf während die beobachteten Spannungsänderungen kleiner als 6% sind. Diese Schichten können somit als kompakt und dicht betrachtet werden. Die ZrO<sub>2</sub> Schichten weisen hingegen deutlich niedrigere Druckspannungen unterhalb von 150 MPa auf. Die Spannungsänderung nach einwöchiger Lagerung beträgt rund 15%. Man kann hier von porös abgeschiedenen Schichten ausgehen. Anscheinend war trotz hoher bias Spannungen eine gute Verdichtung nicht möglich.

Einen Sonderfall stellen die HfO<sub>2</sub> Schichten dar. Bei einer bias Spannung von 130 V wurden Schichten mit einer Druckspannung von 336 MPa abgeschieden deren Shift bei weniger als 1% lag. Wurde die Plasmaquelle hingegen nur mit 100 V bias betrieben, wo wiesen die Schichten Zugspannungen von -250 MPa auf. Nach deiner Einwöchigen Lagerung hatten sich diese Spannungen um knapp 11% auf 224 MPa reduziert. Hafnium reagiert somit sehr empfindlich auf die Beschichtungsparameter.

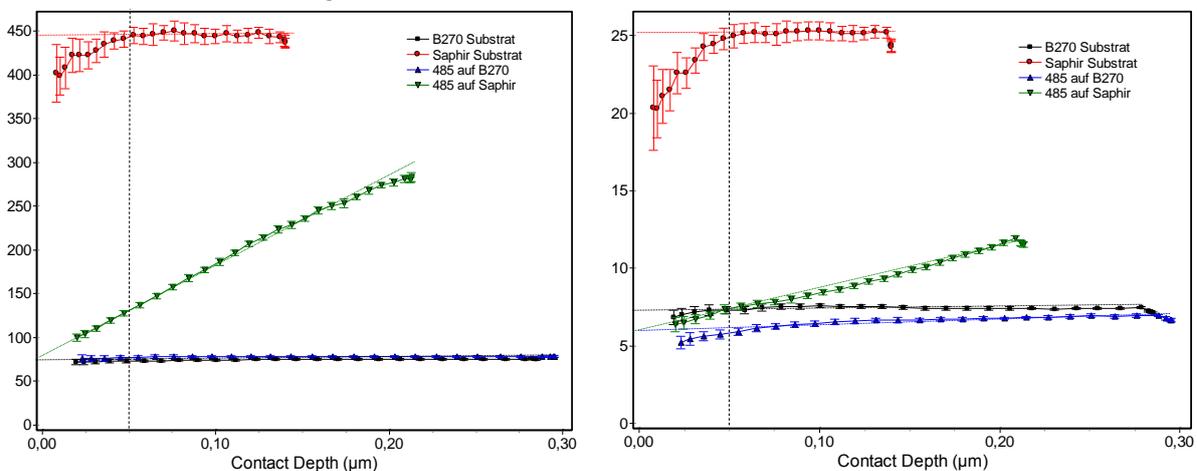


Abb. 8: Messung von E- Modul (links) und Härte (rechts) an Saphir (rot), B270 (schwarz), SiO<sub>2</sub> auf Saphir (grün) und SiO<sub>2</sub> auf B270 (blau)

Dem Projektpartner ASMEC wurden die auf Saphir abgeschiedenen Einzelschichten zur Messung von E-Modul und Nanohärte zur Verfügung gestellt. Des Weiteren wurden unbeschichtete Saphir- und B270 Substrate zur Charakterisierung übergeben. Außerdem wurde die mit 140 V bias gestützte SiO<sub>2</sub> Einzelschicht auf Saphir und auf B270 abgeschieden um den Einfluss der unterschiedlichen Substrate auf die Bestimmung der Schichteigenschaften zu untersuchen.

Abbildung 8 zeigt die Ergebnisse der E-Modul- und Härtemessungen für Saphir und B270 sowie die auf beide Substrate abgeschiedene SiO<sub>2</sub> Schicht. In beiden Messungen sieht man für geringe Eindringtiefen von weniger als 50 nm einen Abfall der Messwerte. Dieser ist auf die Spitzenverrundung des Indenters zurückzuführen und nicht korrigierbar. Des Weiteren kann man auch für geringe Eindringtiefen einen starken Substrateinfluss nachweisen. Um den Substrateinfluss näherungsweise zu kompensieren werden E-Modul und Härte ausgehend von großen Eindringtiefen für den Tiefenbereich 50 nm bis 0 nm linear extrapoliert. Die Ergebnisse dieser Abschätzung sind in Tabelle 3 dargestellt.

Material	E-Modul	Härte	Fließgrenze
B270	72 GPa	7,2 GPa	nicht gemessen
Saphir	445 GPa	25 GPa	27,7 GPa
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 120 V	~160 GPa	~6 GPa	7,4 GPa
HfO <sub>2</sub> , 100 V	~150 GPa	~6 GPa	6,5 GPa
HfO <sub>2</sub> , 130 V	~170 GPa	~6 GPa	20,8 GPa
SiO <sub>2</sub> , 140 V	75 GPa	~6 GPa	6,3 GPa
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 130 V	~170 GPa	~6 GPa	7,6 GPa
ZrO <sub>2</sub> , 120 V	~170 GPa	~ 6 GPa	8,8 GPa
ZrO <sub>2</sub> , 130 V	~170 GPa	~ 6 GPa	7,0 GPa

Tab. 3: Messwerte für E-Modul, Härte und Fließgrenze für verschiedene Schichten

Die Messkurven zur Bestimmung von Elastizitätsmodul und Härte aller Proben ist in Abbildung 9 dargestellt. Ein Faktor der die Auswertung der Härtemessung weiter erschwert ist der große Unterschied des E-Moduls zwischen Substrat und Schicht [6]. Die Unterschiede des E-Moduls der verschiedenen hochbrechenden Schichten sind gering. Alle Beschichtungen außer SiO<sub>2</sub> liegen im Bereich 150 GPa bis 170 GPa. Am oberen Rand dieses Bereiches liegen die 130 V bias gestützten Proben aus ZrO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und HfO<sub>2</sub> sowie die mit 120 V bias gedampfte ZrO<sub>2</sub> Schicht. Die mit 120 V bias erstellte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bedampfte Probe liegt in der Mitte dieses Bereichs, die nur mit 100 V bias gestützte HfO<sub>2</sub> Probe begrenzt diesen Bereich nach unten. Die SiO<sub>2</sub> Einzelschicht weist mit etwa 75 GPa den niedrigsten E-Modul auf.

Aus der Härtemessung ergeben sich kaum Unterschiede zwischen den Schichten. Im Rahmen der Messgenauigkeit liegen alle Proben bei etwa 6 GPa ± 0,5 GPa. Somit weisen alle Beschichtungen geringere Härten als die verwendeten Substrate auf. Die unterschiedlichen E-Module des HfO<sub>2</sub> sind neben den gemessenen Spannungsänderungen ein weiterer Indikator, das HfO<sub>2</sub> abhängig von der Stützspannung deutlich unterschiedliche Schichten bildet.

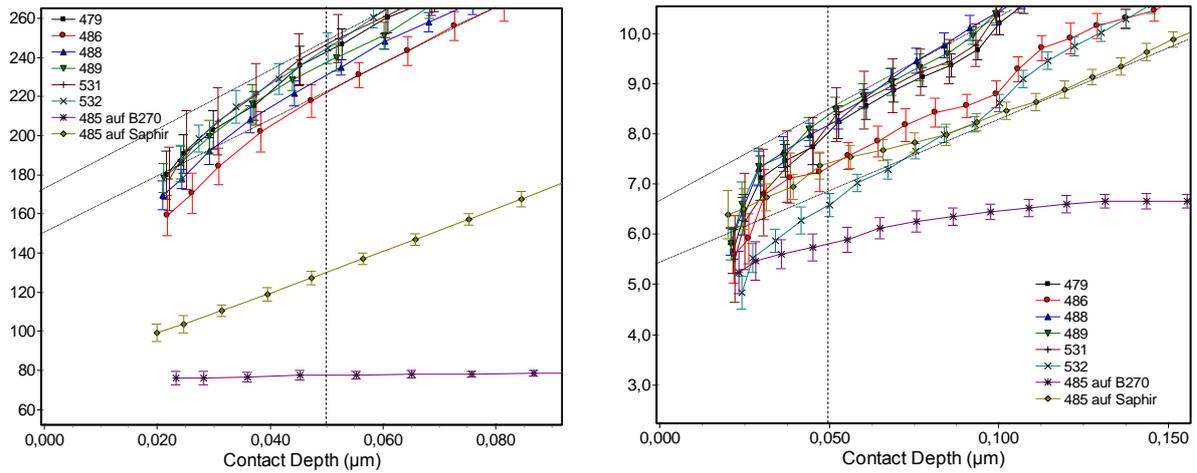


Abb. 9: Messung von E-Modul (links) und Härte (rechts) der beschichteten Proben

Ergänzend zu den Messungen der Härte und des E-Moduls wurde in Mikroscratchtest die Fließgrenze der Schichten bestimmt. Abbildung 10 zeigt exemplarisch Mikroskopbilder von Kratzern die mit einer maximalen Normalkraft von 50 mN (links) beziehungsweise 700 mN (rechts) erzeugt wurden. Man erkennt, dass die mit 130 V bias gestützte  $\text{HfO}_2$  Schicht bei geringer Belastung noch nicht beschädigt wird. Erst bei großen Normalkräften kommt es zu einer Schädigung. Diese Schicht weist eine Fließgrenze von 20,8 GPa auf. Die Fließgrenzen der anderen Schichten liegen alle im Bereich von 6 GPa bis 9 GPa.

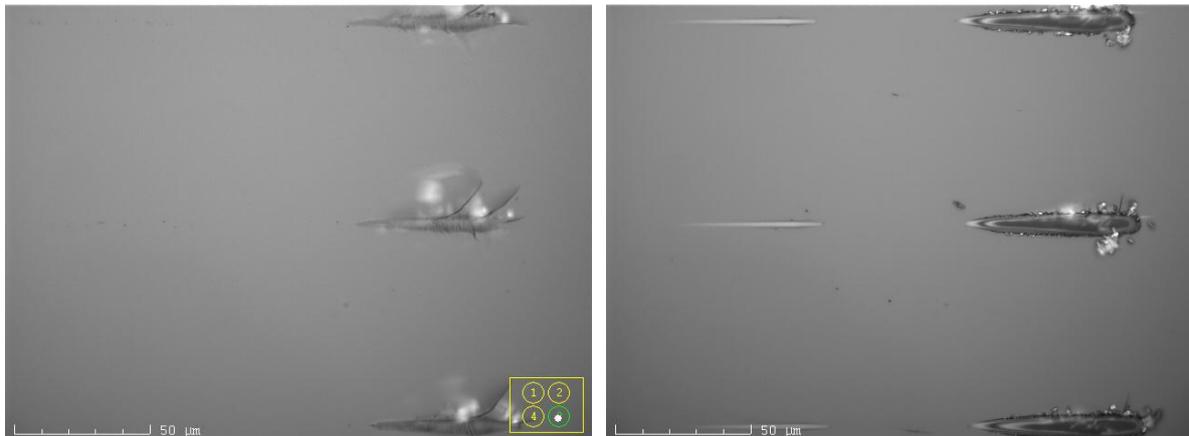


Abb. 10: Beschichtungen nach Mikroscratchtests; linkes Bild:  $\text{HfO}_2$ , 130 V bias; rechtes Bild:  $\text{ZrO}_2$ , 130 V bias; linke Kratzer mit 50 mN, rechte Kratzer mit 700 mN maximaler Normalkraft

### 3.2 Entwicklung verschiedener Designs und Herstellung der Beschichtungen

Die an den Einzelschichten gewonnen Erkenntnisse zeigen, dass alle untersuchten Schichtmaterialien bezüglich Ihrer mechanischen Eigenschaften hinter Saphir zurückstehen. In einem zweiten Schritt soll nun versucht werden aus den verfügbaren Materialien möglichst kratz- und abriebfeste Entspiegelungssysteme zu konstruieren.

Hier sind im Wesentlichen drei Themenkomplexe zu untersuchen. Als erstes ist zu klären, wie sich der Einsatz verschiedener hochbrechender Materialien bei einem ansonsten vergleichbarem Schichtaufbau auswirkt. Der zweite Aspekt ist der

Einfluss der Gesamtdicke des Entspiegelungssystems auf die mechanische Beständigkeit. Ein dritter Punkt betrifft  $\text{SiO}_2$  als niedrigbrechendes Material. Die vorangegangenen Untersuchungen zeigen, dass  $\text{SiO}_2$  zwar eine vergleichbare Härte, aber eine geringfügig niedrigere Fließgrenze und einen deutlich kleineren E-Modul als die anderen Schichtmaterialien hat. Daher soll untersucht werden, ob die Kratz- und Abriebfestigkeit von AR-Beschichtung durch eine Minimierung des  $\text{SiO}_2$  Anteils gesteigert werden kann. Aufgrund der höheren Brechzahlen der anderen Materialien bedingt dieses Vorgehen allerdings eine Verschlechterung der erreichbaren Antireflexwirkung der Beschichtung.

Neben der Untersuchung des Einflusses des Entspiegelungsdesigns ist auch die Frage zu klären, ob auf die eigentliche Beschichtung folgende Prozesse die mechanischen Eigenschaften positiv beeinflussen können. Zum einen ist zu klären, was nachträglich aufgebraachte Deckschichten, etwa hydrophobisierende Topcoats zur Verringerung der Oberflächenenergie, bewirken. Zum anderen ist der Einfluss einer thermischen Nachbehandlung zu erforschen.

Zur Untersuchung der ersten beiden Fragestellungen bietet sich der am IOF entwickelte Designtyp AR-hard® an [7]. Dieses Design zeichnet sich gegenüber dem in der industriellen Fertigung weit verbreitetem W-Coat durch eine hohe Flexibilität in der Gesamtschichtdicke aus. Zudem ist der Anteil des verwendeten hochbrechenden Materials vergleichsweise gering, so dass sich die Dicke der AR-Beschichtung durch die Auswahl eines anderen Materials nur geringfügig ändert. Somit bleibt bei der Untersuchung des Materialeinflusses die Vergleichbarkeit der Schichtdicken gewahrt.

Dieser Designtyp basiert auf aus 3 Schichten bestehenden symmetrischen Schichtstapeln. Ein einzelner Schichtstapel besteht aus einer dünnen hochbrechenden (H) und zwei dicken niedrigbrechenden (L) Schichten. Die optische Dicke eines solchen Schichtstapels beträgt drei Viertel (3 QWOT) einer definierten Designwellenlänge. Ein solcher Stapel verhält sich Äquivalent zu einer Schicht einer niedrigeren Brechzahl. Diese Äquivalente Brechzahl kann durch das Schichtdickenverhältnis zwischen H und L Schichten eingestellt werden. Eine aneinander Reihung mehrerer solcher Stapel ermöglicht ein stufenförmiges Profil der äquivalenten Brechzahlen und hat somit eine entspiegelnde Wirkung.

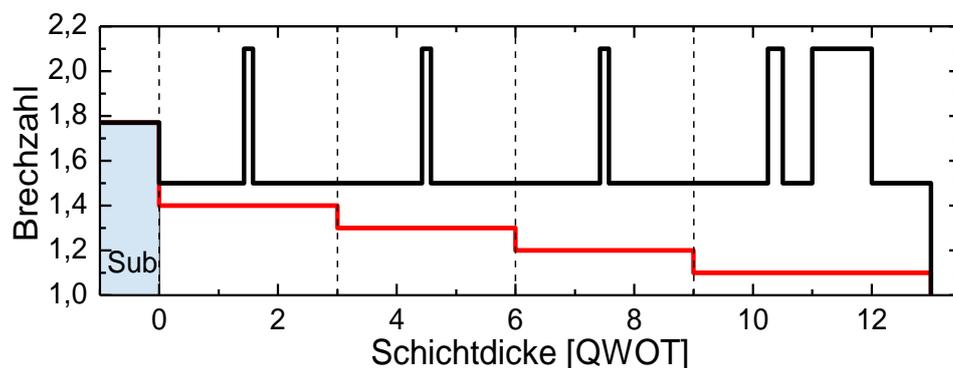


Abb. 11: Schematische Darstellung des AR-hard® Prinzips. Reale Brechzahlen in schwarz, äquivalente Brechzahl in rot. Gestrichelte Linien markieren die Grenzen der Schichtstapel.

Abbildung 11 zeigt den Aufbau eines solchen Systems schematisch. Der Verlauf der äquivalenten Brechzahlen ist ebenfalls dargestellt. Durch hinzufügen oder entfernen weiterer symmetrischer Perioden lässt sich die Schichtdicke in Schritten von rund 250 nm einstellen. Der letzte Schichtstapel besteht aus insgesamt 5 Schichten und hat eine optische Dicke von 4 QWOT. Dies erhöht die

Breitbandigkeit der Entspiegelung. Weitere Informationen zu den verwendeten Designs werden in den entsprechenden Abschnitten gegeben.

### 3.2.1 Variation des hochbrechenden Materials

Um den Einfluss des hochbrechenden Materials auf die Kratzfestigkeit eines Entspiegelungssystems zu untersuchen wurde wiederholt ein aus elf Schichten bestehendes AR-hard® abgeschieden. In jeder Charge wurde ein anderes hochbrechendes Material verwendet. Als Material mit niedrigem Brechungsindex wurde stets SiO<sub>2</sub> verwendet. Die jeweiligen Schichtdicken wurden angepasst um eine gute Entspiegelung zu gewährleisten, blieb jedoch weitgehend konstant.

H-Material	Bias Spannung	Aufdampftrate	Gesamtdicke	Schichtspannung
HfO <sub>2</sub>	130 V	0,2 nm/s	975 nm	487 MPa
TiO <sub>2</sub>	120 V	0,2 nm/s	952 nm	506 MPa
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	130 V	0,2 nm/s	902 nm	495 MPa
ZrO <sub>2</sub>	130 V	0,2 nm/S	969 nm	493 MPa

Tab. 4: Verwendetes hochbrechendes Material, Beschichtungsparameter, Gesamtschichtdicke und Schichtspannung der untersuchten Antireflexbeschichtungen

Tabelle 4 gibt einen Überblick über die Beschichtungsparameter, die Gesamtschichtdicke und die nach der Beschichtung gemessenen Schichtspannungen. Die SiO<sub>2</sub> Schichten wurden stets mit einer Rate von 0,2 nm/s bei einer bias-Spannung von 140 V aufgedampft. Des Weiteren wurden Scanning Scratch Tests und Abriebtests an den Proben vorgenommen.

Wie man der Tabelle entnehmen kann haben alle Beschichtungen nahezu identische Druckspannungen von rund 500 MPa. Diese Werte sind plausibel, da die hochbrechenden Materialien der jeweiligen Beschichtung nur rund 14% zur Gesamtschichtdicke beitragen. Der SiO<sub>2</sub> Anteil der Beschichtungen liefert somit den größten Beitrag zur Schichtspannung, welche fast auf dem Niveau der SiO<sub>2</sub> Einzelschicht liegen (vgl. Abb. 7).

	HfO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>
3000 Hübe H1 (10N)	0	+	0	0
5000 Hübe H1 (10N)	0	+	+	0
20 Hübe M100 (5N)	0	++	++	+
40 Hübe M100 (5N)	0	++	++	+
60 Hübe M100 (5N)	+	++	++	+
80 Hübe M100 (5N)	+	++	++	+
100 Hübe M100 (5N)	+	++	++	+

Tab. 5: Abriebtest an Entspiegelungen mit verschiedenen hochbrechenden Materialien, 0: keine sichtbaren Schäden, +: vereinzelte Kratzer, ++: flächig auftretende Kratzer

Die Abriebtests wurden zu den Messungen an Einzelschichten bei 10 N Anpresskraft mit dem Wollfilz H1 als Abriebgewebe durchgeführt. Nach 3000 und 5000 Hüben fand eine Begutachtung der Proben statt. Da einzelne Proben nach 5000 keine nennenswerten Beschädigungen aufwiesen wurden im Anschluss noch 100 Hübe mit einem Abriebpad M100 bei einer Anpresskraft von 5 N durchgeführt. Hierbei wurden die Proben jeweils nach 20 Hüben begutachtet. Die Ergebnisse dieser Tests sind in Tabelle 5 dargelegt. Die auf Zirkonoxid und Hafniumoxid basierenden Entspiegelungen zeigen eine höhere Abriebfestigkeit als jene die Titanoxid oder Yttriumoxid verwenden.

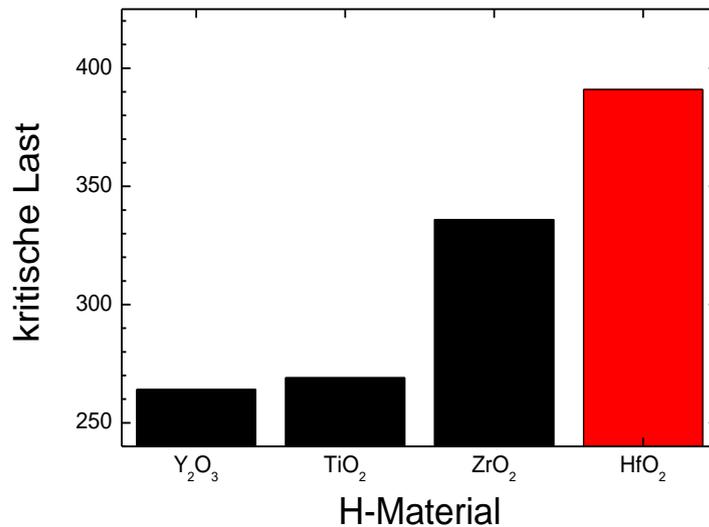


Abb. 12: Kritische Last im Scanning Scratch Test in Abhängigkeit vom verwendeten hochbrechenden Material

Beim Scanning Scratch Test wurden auf jeder Beschichtung drei Kratzer erstellt. Abbildung 12 zeigt die Mittelwerte der für diese Kratzer erhaltenen kritischen Lasten für die einzelnen Materialien. Die höchste Kratzfestigkeit liegt für HfO<sub>2</sub> vor, ZrO<sub>2</sub> liefert den nächst höchsten Wert. TiO<sub>2</sub> und Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> haben die geringste Kratzfestigkeit.

Berücksichtigt man den mit rund 14% recht geringen Beitrag des hochbrechenden Material zur Gesamtdicke der Antireflexbeschichtung, so ist der erzielte Unterschied in der Kratzfestigkeit bemerkenswert. In diesem Fall spiegeln die Ergebnisse des Kratztestes die Resultate des Abriebtestes wieder.

Abbildung 13 zeigt die nach den SST Messungen aufgenommenen Mikroskopbilder. Alle Proben zeigen unabhängig von der kritischen Last vergleichbare Schadensbilder. Es findet eine Ablösung größerer, schollenartiger Schichtfragmente statt. Bei den Schichtsystemen mit TiO<sub>2</sub> bzw. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kann man zudem an den Rändern der Schichtablösung Stufen erkennen. Die Entspiegelungen bei denen ZrO<sub>2</sub> bzw. HfO<sub>2</sub> als Schichtmaterial verwendet wird zeigen diese Stufen nicht.

Der Durchmesser der im Scanning Scratch Test verwendete Nadel ist mit 10 µm deutlich größer als die Dicke der betrachteten Schichtsysteme (~1µm). In erster Näherung kann man davon ausgehen, dass die auf die Nadel ausgeübte Normalkraft im Kontaktbereich zwischen Nadel und Schicht ein bis in das Substrat hineinreichendes Spannungsfeld erzeugt. Mit zunehmender Normalkraft steigen auch die auf das Schichtsystem einwirkenden Spannungen. Da der E-Modul des Saphirsubstrates um einen Faktor 3 über dem der Schichtmaterialien liegt ist davon auszugehen, dass auftretende Deformationen im Wesentlichen auf den Bereich der Schicht beschränkt bleiben.

Für die Materialien TiO<sub>2</sub> und Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tritt das Schichtversagen anscheinend zuerst im Interface zwischen hoch- und niedrigbrechendem Material auf. Für die anderen beiden Schichtsysteme tritt das Schichtversagen augenscheinlich unmittelbar am Übergang zum Substrat auf. Dies lässt auf eine höhere Belastbarkeit des Interfaces zwischen ZrO<sub>2</sub> beziehungsweise HfO<sub>2</sub> und SiO<sub>2</sub> schließen.

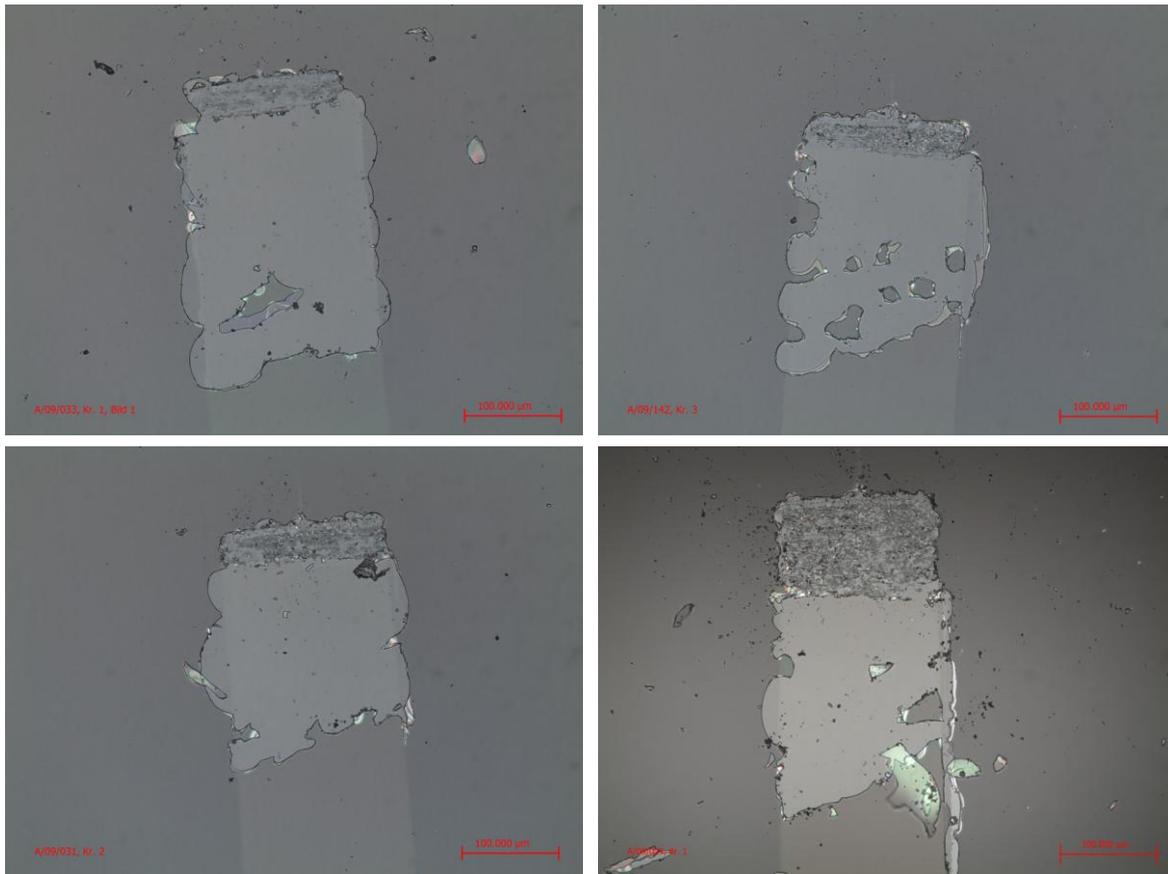


Abb. 13. Schadensbilder der im SST erzeugten Kratzer. Links oben:  $Y_2O_3$ , rechts oben:  $TiO_2$ , links unten:  $ZrO_2$ , rechts unten:  $HfO_2$

Um die unterschiedliche Belastbarkeit der Entspiegelung beim Einsatz von  $HfO_2$  oder  $ZrO_2$  zu erklären müssen die Materialeigenschaften berücksichtigt werden. Beide Designs unterscheiden sich in der Gesamtdicke um lediglich 6 nm und auch der Aufbau variiert lediglich um einzelne nm. Wie die Versuche an Einzelschichten gezeigt haben sind die beiden hochbrechenden Materialien auch in Bezug auf ihren E-Modul und ihre Härte vergleichbar. Einzig die Fließgrenze ist für das  $HfO_2$  bedeutend höher.

In Bezug auf den Scanning Scratch Test bedeutet dies, dass die ansteigende Normalkraft der Nadel zunehmend höhere Spannungen im Schichtsystem erzeugt. Nahe der Oberfläche des Schichtsystems befindet sich eine dicke hochbrechende Schicht. Der E-Modul der hochbrechenden Materialien ist deutlich größer als der des  $SiO_2$ , die auftretende Deformation ist somit geringer. Wahrscheinlich führt dieser Unterschied im E-Modul zudem dazu, dass das auf die Beschichtung einwirkende Spannungsfeld verändert wird und sich die Belastung der tiefer liegenden Schichten reduziert. Bei weiter zunehmender Normalkraft steigt letztlich die Spannung im Bereich der oberen hochbrechenden Schicht über die Fließgrenze des Materials hinaus an. Es kommt zur plastischen Deformation und der Spannungszustand der tieferen Schichten erhöht sich deutlich. Schlussendlich kommt es zum Abplatzen der Beschichtung an der Grenze zum Substrat.

### 3.2.2 Variation der Gesamtschichtdicke

Ausgehend von den Ergebnissen des vorangegangenen Abschnitts wurde Hafniumoxid als hochbrechendes Material ausgewählt um den Einfluss der

Gesamtschichtdicke auf Kratz- und Abriebfestigkeit zu untersuchen. Es wurden insgesamt vier unterschiedliche Schichtdicken zwischen 270 nm und 2036 nm untersucht, jede Beschichtung war hierbei in etwa doppelt so dick wie die nächst dünnere.

Die SiO<sub>2</sub> Schichten wurden erneut bei 140 V bias mit einer Rate von 0,2 nm/s abgeschieden. Auch die Beschichtungsparameter des HfO<sub>2</sub> blieben mit 130 V bias und 0,2 nm/s unverändert. Die Gesamtdicke der Entspiegelungen wurde über die Anzahl der symmetrischen Perioden eingestellt. Die dickste Beschichtung wies sieben Perioden und eine Dicke von 2036 nm auf. Eine weitere Entspiegelung bestand aus drei Perioden mit einer Gesamtdicke von 975 nm. Das nächst dünnere AR-System wurde mit nur einer Periode und einer Gesamtdicke von 452 nm hergestellt. Die dünnste Beschichtung weist keine symmetrischen Perioden mehr auf und entspricht im Aufbau somit dem klassischen W-Coat nach Geffcken [8]. Die Dicke dieser Beschichtung betrug 270nm.

An allen Proben wurden Schichtspannungsmessungen, Abriebtests und Scanning Scratch Tests durchgeführt. Die Schichtspannungen zeigen sich erneut vom SiO<sub>2</sub> Anteil dominiert und liegen bei knapp 500 MPa Druckspannung. Einzige Ausnahme ist der W-Coat. Da hier keine symmetrischen Perioden zum Einsatz kommen ist der HfO<sub>2</sub> Anteil an der Gesamtschichtdicke mit rund 50% deutlich höher. Die auftretenden Druckspannungen sind mit 424 MPa entsprechend niedriger und liegen ungefähr in der Mitte zwischen den an HfO<sub>2</sub> und SiO<sub>2</sub> Einzelschichten gemessenen Spannungen.

	270 nm	452 nm	975 nm	2036 nm
3000 Hübe H1 (10N)	0	0	0	0
5000 Hübe H1 (10N)	0	0	0	0
20 Hübe M100 (5N)	+	0	0	0
40 Hübe M100 (5N)	+	0	0	+
60 Hübe M100 (5N)	+	0	+	+
80 Hübe M100 (5N)	+	0	+	+
100 Hübe M100 (5N)	+	0	+	+

Tab. 6: Abriebtests an Entspiegelungen unterschiedlicher Dicke, 0: keine sichtbaren Schäden, +: vereinzelt Kratzer

Die Ergebnisse des Abriebtests sind in Tabelle 6 dargestellt. Den Test mit dem Wollfilz überstehen alle Proben unbeschadet. Nach dem Abriebtest unter verschärften Bedingungen zeigt die 452 nm dicke Entspiegelung weiterhin keine Beschädigung, die anderen AR-Systeme weisen in geringem Umfang Kratzer auf.

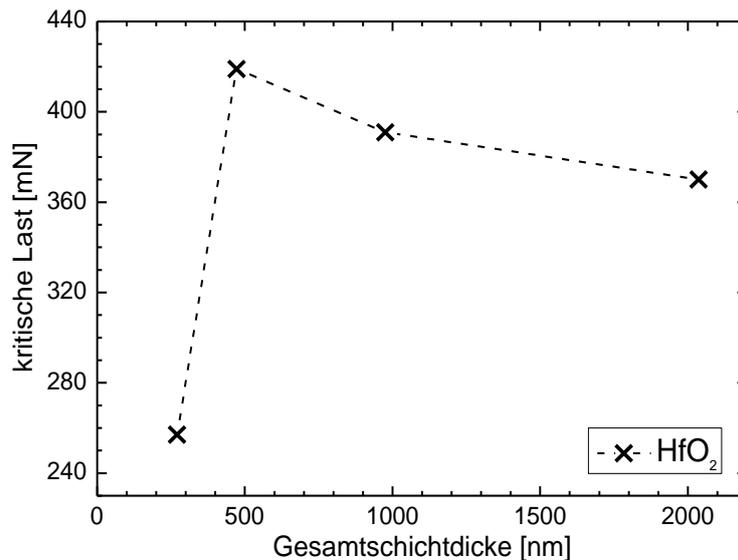


Abb. 14: Kritische Last im Scanning Scratch Test in Abhängigkeit von der Gesamtschichtdicke

Wie zuvor wurden auf jeder Entspiegelung drei Scanning Scratch Tests durchgeführt. Die Mittelwerte dieser Tests sind in Abbildung 14 grafisch dargestellt. Auffallend ist die geringe Belastbarkeit des dünnsten AR-Systems. Für eine Dicke von 452 nm wurde die höchste Kratzfestigkeit erreicht. Größere Schichtdicken führen zu einem leichten Abfall in der Belastbarkeit. Abgesehen vom W-Coat erweisen sich alle Schichtsysteme mit  $\text{HfO}_2$  belastbarer als die in 4.2.1 untersuchten Materialkombinationen. Abbildung 15 zeigt die Mikroskopbilder der jeweiligen Kratzer.

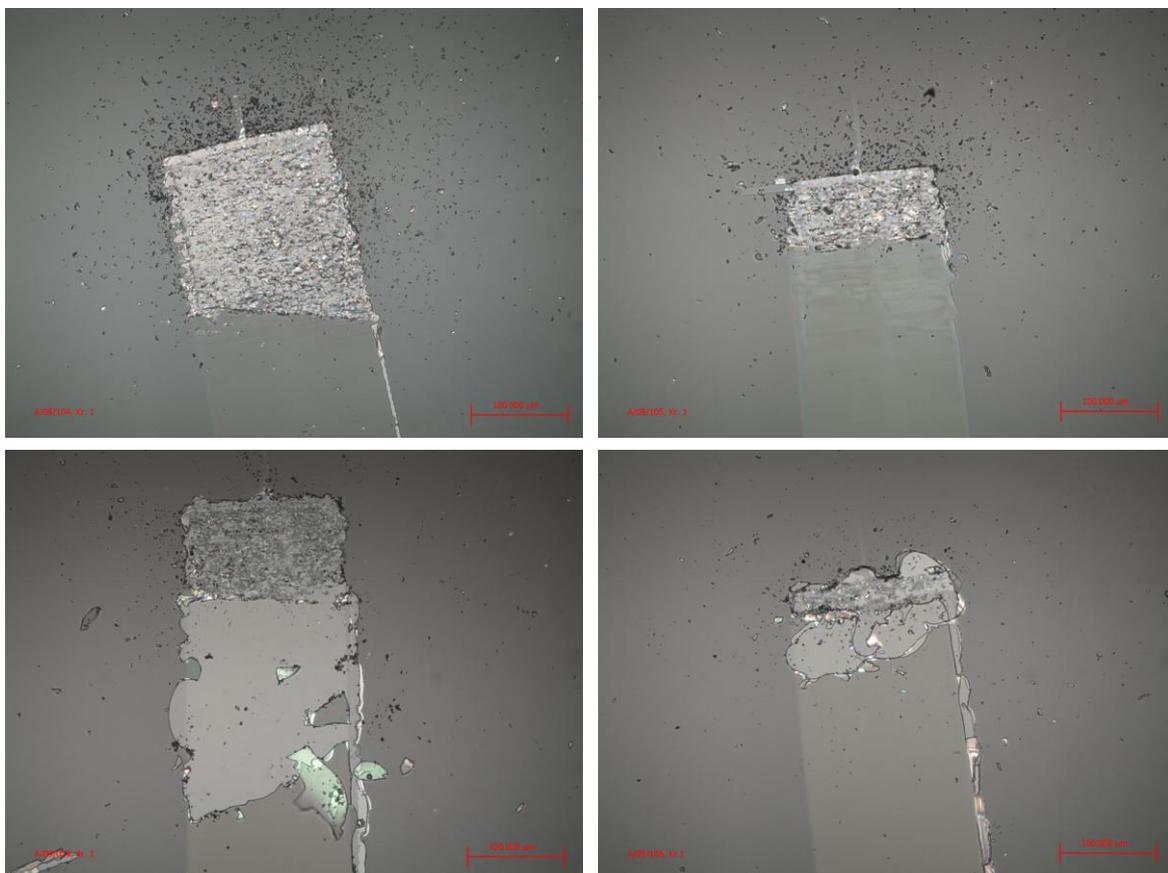


Abb 15: Mikroskopaufnahmen der Schäden verschieden dicker Entspiegelungssysteme. oben links: 270 nm, oben rechts: 452 nm, unten links: 975 nm, unten rechts: 2036 nm

Auffällig sind die deutlich unterschiedlichen Schadensbilder. Während es bei den dünneren Schichten zu einer kleinteiligen Abrasion kommt platzen die dickeren Beschichtungen in größeren Schollen ab. Der wesentliche Unterschied dieser Beschichtungen ist der proportional zur Schichtdicke ansteigende  $\text{SiO}_2$  Anteil. Da der E-Modul von  $\text{SiO}_2$  deutlich geringer ist als der von  $\text{HfO}_2$  und Saphir wird die durch die Einwirkung der Nadel hervorgerufene Deformation des Entspiegelungssystems im Wesentlichen in den  $\text{SiO}_2$  Schichten stattfinden.

Diese Deformation beeinflusst ihrerseits die zwischen den einzelnen Schichten auftretenden Spannungen. Hat die Beschichtung einen hohen  $\text{SiO}_2$  Anteil, so sind die auftretenden Deformationen stärker und die hervorgerufenen Spannungen führen zu einer Delamination der Schichten. Bei den dünneren Beschichtungen sind die möglichen Deformationen aufgrund der geringen  $\text{SiO}_2$  Dicke zwischen unnachgiebigem Substrat und der vergleichsweise robusten  $\text{HfO}_2$  Schicht nahe der Oberfläche begrenzt. Hier findet keine Delamination statt sondern die Beanspruchung durch die Nadel übersteigt die Belastbarkeit der Schichtmaterialien und die Beschichtung wird in Form kleiner Partikel abgerieben.

Die Scanning Scratch Tests legen nahe, dass es eine optimale Beschichtungsdicke von ungefähr 500 nm gibt. Hier wird der Abrieb der Schicht durch eine begrenzte Deformation des  $\text{SiO}_2$  verzögert, ohne das es bedingt durch diese Deformation zu einer Delamination der Schicht kommt.

### 3.2.3 Alternative Designs

Die Messungen an Einzelschichten hatten für  $\text{SiO}_2$  einen deutlich niedrigeren E-Modul als für die restlichen Schichtmaterialien ergeben. Im Folgenden wurde versucht verschiedene Designs mit einem minimierten  $\text{SiO}_2$  Anteil zu entwickeln. Zum einen sollte der Unterschied im E-Modul zwischen Substrat und erster Schicht verringert werden, zum anderen über die gesamte Beschichtungsdicke ein möglichst homogener E-Modul erreicht werden. Abbildung 16 zeigt den Aufbau der entwickelten Designs im Brechzahlprofil. Der Einfachheit halber werden die verschiedenen Designs im Folgenden mit Design A bis D bezeichnet.

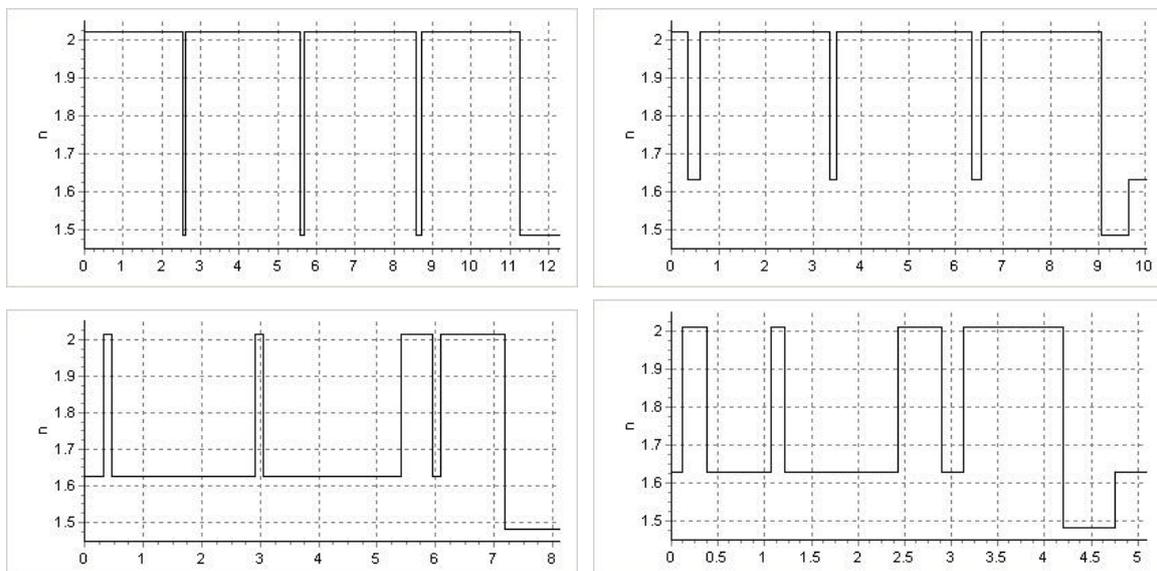


Abb. 16: Aufbau verschiedener  $\text{SiO}_2$  armer Designs, fortlaufend von links oben nach rechts unten Design A – D

Bei Design A handelt es sich um ein „invertiertes“ Design. Die symmetrischen Schichtstapel des AR-hard® Designs werden hier in einer H-L-H Anordnung, also dicke hochbrechende Schichten unterbrochen von einer dünnen niedrigbrechenden Schicht, aufgedampft. Um eine Entspiegelungswirkung zu erzielen ist unumgänglich das Schichtsystem mit einem niedrigbrechenden Material, hier SiO<sub>2</sub>, zu beenden. Die Gesamtdicke von Design A beträgt 792 nm.

Design B ist ähnlich wie Design A ein „invertiertes“ Design. Hierbei soll untersucht werden, ob es möglich ist die Kratz- und Abriebresistenz des Systems dadurch zu erhöhen, dass anstelle von Siliziumoxid Aluminiumoxid als abschließende Schicht verwendet wird. Da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eine höhere Brechzahl als SiO<sub>2</sub> aufweist musste diese Deckschicht mit 30 nm jedoch vergleichsweise dünn ausfallen. Des Weiteren kann die gewünschte Entspiegelungswirkung nicht bei einem vollständigen Verzicht auf SiO<sub>2</sub> erzielt werden. Dieses wird hier in der vorletzten Schicht mit einer Dicke von knapp 50 nm eingebracht. Da hier drei Materialien zum Einsatz kommen fällt dieses Design aus prozesstechnischen Gründen mit 649 nm etwas dünner aus als Design A.

Design C ähnelt dem typischen AR-hard® Aufbau. Anstelle von SiO<sub>2</sub> wurde hier jedoch Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verwendet. Lediglich die letzte Schicht besteht wieder aus Siliziumoxid. Die Gesamtdicke dieses Designs beträgt 665 nm.

Design D ähnelt Design C. Analog dem Schritt von A auf B wurde versucht die notwendige SiO<sub>2</sub> Schicht mit einer 30 nm starken Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Deckschicht zu schützen. Da dieses Design auf einem mittelbrechenden Material endet waren Modifikationen der Schichtdicken zum Erreichen der AR-Wirkung notwendig. Dies resultiert in der gegenüber Design C verringerten Gesamtdicke von 405 nm.

Die intrinsischen Schichtspannungen wurden anhand mitbeschichteter Siliziumwafer bestimmt. Die gemessenen Werte entsprechen in etwa denen, welche an Einzelschichten des für das jeweilige Design charakteristischen Materials gemessen wurden. Bei den Designs A und B lagen Druckspannungen von 199 MPa beziehungsweise 252 MPa vor (HfO<sub>2</sub> 339 MPa). Die Druckspannung der Designs C und D betragen 436 MPa respektive 438 MPa (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 488 MPa).

	Design A	Design B	Design C	Design D
3000 Hübe H1 (10N)	0	+++	0	+++
5000 Hübe H1 (10N)	+	+++	0	+++
20 Hübe M100 (5N)	+		0	
40 Hübe M100 (5N)	++		0	
60 Hübe M100 (5N)	++		0	
80 Hübe M100 (5N)	++		+	
100 Hübe M100 (5N)	++		+	

Tab. 7: Abriebtests an verschiedenen SiO<sub>2</sub> armen Designs, 0: keine sichtbaren Schäden, +: vereinzelte Kratzer, ++: flächig auftretende Kratzer, +++: Schicht zerstört

In Tabelle 7 sind die Ergebnisse der Abriebtests an den verschiedenen Designs dargestellt. Wie zuvor wurden zuerst 5000 Hübe bei einer Anpresskraft von 10 N durchgeführt. Hier zeigten sich bei den Designs B und D bereits schwerwiegende Schäden. Beschichtung B zeigt entlang der gesamten Kontaktfläche mit dem Abriebstempel eine Verfärbung, bei Beschichtung D traten drei 0,5 – 2 mm breite und etwa 15 mm lange verfärbte Streifen auf. Die Beschädigung der

Beschichtung B war flächig genug um sie mit dem Spektralphotometer auszumessen. Die aufgetretenen Änderungen im Reflexionsspektrum belegen, dass die oberste  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Schicht vollständig abgetragen wurde. Der an den Designs B und D aufgetretene Schaden zeigt, dass die Schichthaftung zwischen  $\text{SiO}_2$  Schicht und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Deckschicht unzureichend ist. Eine Steigerung der Abriebfestigkeit lässt sich durch eine solche Deckschicht nicht erreichen. Die Designs A und C erwiesen sich im Abriebtest als beständiger. Design C erzielt hier das beste Ergebnis und ist vergleichbar mit den  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  Entspiegelungen, Design A bleibt im Vergleich etwas zurück.

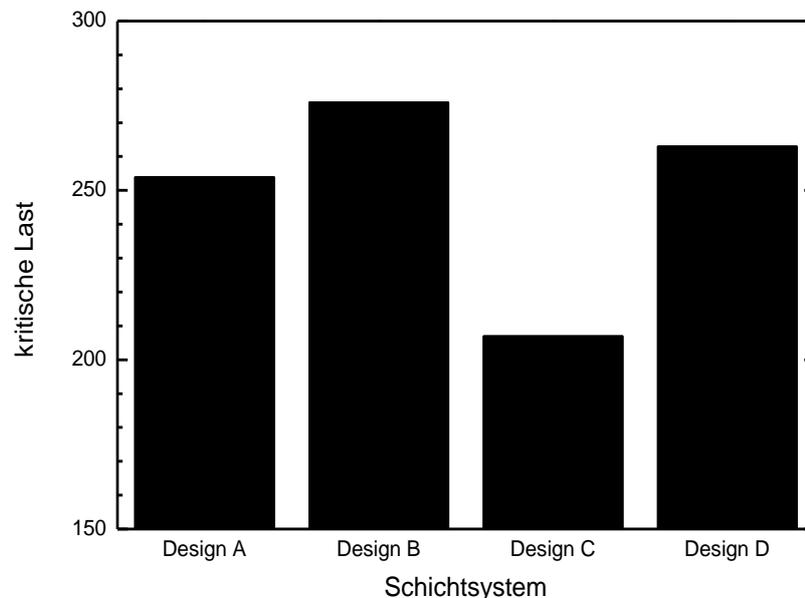


Abb. 17: Kritische Lasten im Scanning Scratch Test für verschiedene alternative Schichtdesigns

Bezüglich der Kratzfestigkeit wurden wie bisher drei Kratzer in den Beschichtungen erzeugt. Abbildung 17 zeigt die kritischen Lasten des Scanning Scratch Testes, Abbildung 18 zeigt die erzeugten Kratzer im Mikroskopbild.

Die kritischen Lasten aller Designs liegen deutlich unter 300 mN. Die erhoffte Steigerung der Kratzfestigkeit durch den weitgehenden Verzicht auf  $\text{SiO}_2$  lässt sich nicht nachweisen. Überraschend ist das vergleichsweise gute Abschneiden der Designs B und D. Während sich die Aluminiumoxid Deckschicht im Abriebtest schnell löste wirkt sie sich in diesem Test nicht nachteilig aus. Die im Abriebtest beständige Beschichtung C hat die niedrigste kritische Last und wird bereits bei 207 mN zerstört.

Den Mikroskopbildern kann man entnehmen, dass bei allen Designs ein abrasiver Verschleiß stattfand. Eine Delamination von Schichten wurde nicht beobachtet. Bei den zuvor untersuchten Entspiegelungen wurde die Delamination auf Verspannungen im Schichtsystem, die durch die Deformation des  $\text{SiO}_2$  Anteils hervorgerufen werden, zurückgeführt. Bei den Designs A bis D wurde der  $\text{SiO}_2$  Anteil auf das zur Entspiegelung notwendige Minimum nahe der Oberfläche reduziert. Das von der Diamantnadel des Testers vermittelte Spannungsfeld wird somit auch diese oberflächennahe  $\text{SiO}_2$  Schicht am stärksten beansprucht. Das hier beginnende Schichtversagen erzeugt Abrieb in Form kleiner Partikel, welche wiederum zur Schädigung der tiefer liegenden Schichten beitragen.

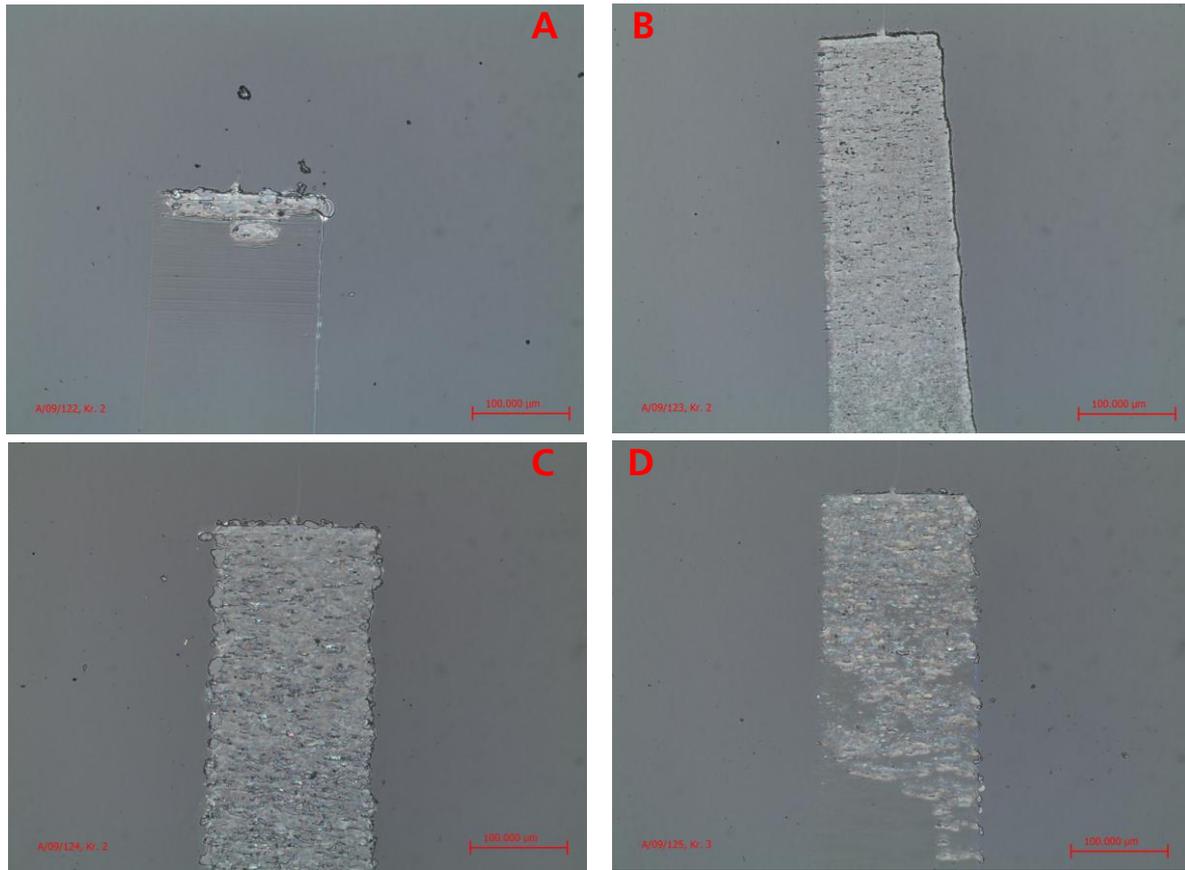


Abb. 18: Mikroskopaufnahme der SST Schäden verschiedener alternativer AR-Designs. Von links oben nach rechts unten die Designs A bis D

### 3.2.4 Einfluss hydrophober Deckschichten auf die mechanische Beständigkeit

Ein weiterer Aspekt der im Rahmen dieses Projektes untersucht werden soll ist die Frage, in wie weit sich Kratz- und Abriebbeständigkeit durch das Aufbringen von Deckschichten, welche die Oberflächenenergie beeinflussen, verändern lässt. Zur Untersuchung dieser Frage wurde das Topcoatmaterial Duralon<sup>UltraTec</sup> 1200 (Fa. Cotec) in einer Schichtstärke von 3 beziehungsweise 5 nm auf 452 nm dicke Entspiegelungsschichten aus HfO<sub>2</sub> und SiO<sub>2</sub> aufgebracht.

Es wurden die Kontaktwinkel gemessen, vergleichende Scanning Scratch Tests durchgeführt und an zwei Proben Abriebtest mit Normgewebe bei einer Anpresskraft von 10 N bis zu 30.000 Hüben durchgeführt. Nach den Abriebtests wurde erneut der Kontaktwinkel gemessen. Tabelle 8 gibt einen Überblick über die verschiedenen Messergebnisse.

Beschichtung	Kontaktwinkel	KW nach Abriebtest	Kritische Last im SST	Abriebtest
452 nm HfO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	20°	-	335 mN	vereinzelte Kratzer
+ 3 nm Duralon	107°	-	348 mN	-
+ 5 nm Duralon	120°	76°	354 mN	vereinzelte Kratzer

Tab. 8: Untersuchungen an Topcoatings

Die Beeinflussung der Entspiegelungswirkung durch die Deckschichten war gering. Im kurzwelligen Spektralbereich kam es zu einer leichten Reflexionserhöhung, so dass die mit 5 nm Duralon beschichtete Probe einen

schwachen Blaustich aufwies. Die aufgetragenen Deckschichten erhöhen den Kontaktwinkel gegenüber Wasser erheblich. Man kann somit eine deutliche Verringerung der Oberflächenenergie feststellen. Im Scanning Scratch Test erzielen die mit Topcoat behandelten Beschichtungen geringfügig höhere Lasten. Die Unterschiede liegen jedoch an der Grenze der Messgenauigkeit.

Im Abriebtest wurden die unbehandelte Beschichtung und die Beschichtung mit einem 5 nm dicken Topcoating untersucht. Die aufgetretenen Schäden sind in beiden Fällen vergleichbar. Es zeigen sich vereinzelte Kratzer sowie unter dem Mikroskop viele winzige Rillungen die mit bloßem Auge jedoch nicht wahrzunehmen sind. Während der Abriebtests blieben an der hydrophobierten Probe jedoch wiederholt Fasern des Abriebgewebes haften. Diese ließen sich mit Druckluft entfernen können aber im Testverlauf die Belastung der Probe erhöht haben. Nach Ende des Abriebtestes wurde erneut der Kontaktwinkel gemessen. Die hydrophobierende Wirkung blieb erhalten viel mit einem Kontaktwinkel von 76° jedoch deutlich geringer aus. Anscheinend wurde ein Teil der hydrophoben Deckschicht im Verlauf des Tests abgerieben.

### 3.2.5 Einfluss einer thermischen Nachbehandlung (Tempern)

Um den Einfluss einer thermischen Nachbehandlung zu untersuchen wurden verschiedene Proben bei Normalatmosphäre für eine Stunde getempert. Die Proben wurden auf einer Heizplatte binnen einer Stunde von Raumtemperatur auf 400°C aufgeheizt. Diese Temperatur wurde für 60 Minuten gehalten, nach Abschaltung der Heizplatte fiel die Temperatur im Verlauf von 2 Stunden wieder auf rund 60°C ab.

Untersucht wurden zum einen ein aus sieben Schichten HfO<sub>2</sub> und SiO<sub>2</sub> aufgebautes Entspiegelungssystem mit einer Dicke von 452 nm und eine 60 nm dicke HfO<sub>2</sub> Einzelschicht. Eine SiO<sub>2</sub> Einzelschicht wurde nicht untersucht. Erfahrungsgemäß wachsen SiO<sub>2</sub> Schichten vollständig amorph auf und bleiben von hohen Temperaturen unbeeinflusst. Die intrinsischen Schichtspannungen der Systeme wurden vor und nach dem Temperprozess gemessen. Des Weiteren wurden vergleichende Scanning Scratch Tests an getemperten und ungetemperten AR-System durchgeführt.

Beschichtung	Spannung vor Tempern	Spannung nach Tempern	kritische Last, ungetempert	kritische Last, getempert
60 nm HfO <sub>2</sub>	+ 364 MPa	- 382 MPa	-	-
452 nm AR, HfO <sub>2</sub> +SiO <sub>2</sub>	+ 378 MPa	+ 300 MPa	334 mN	369 mN

Tab. 9: Auswirkung einer thermischen Nachbehandlung auf Intrinsische Schichtspannungen und kritische Last

Tabelle 9 zeigt eine Zusammenfassung der Versuchsergebnisse. An der HfO<sub>2</sub> Schicht konnte eine starke Änderung der Schichtspannung nachgewiesen werden. Während die Probe vor dem Heizen Druckspannungen in Höhe von 364 MPa aufweist, treten nach dem Tempern Zugspannungen von -382 MPa auf. Die Resultate der Entspiegelungsbeschichtung deuten ebenfalls auf eine starke Änderung des HfO<sub>2</sub> durch die thermische Nachbehandlung. Betragen die Druckspannungen vor der Nachbehandlung 378 MPa, so waren es nachher nur noch 300 MPa.

Die vergleichenden Scratchtests liefern für eine getemperte Beschichtung eine kritische Last von 369 mN. Eine ungetemperte Vergleichsbeschichtung aus derselben Charge erreicht nur eine kritische Last von 334 mN. Ob die Verringerung der intrinsischen Schichtspannung oder eine strukturelle Änderung des Hafniumoxids für die beobachtete Erhöhung der Kratzfestigkeit verantwortlich ist muss noch eingehender untersucht werden.

### 3.3 Vergleich der erzielten Ergebnisse mit dem gegenwärtigen Stand der Technik

Um einen Vergleich zwischen dem gegenwärtigen Stand der Technik und den erzielten Ergebnissen durchzuführen, wurden von den Projektpartnern verschiedene Proben bereitgestellt. Die Firma Glashütte stellte zwei Referenzbeschichtungen mit der Bezeichnung G (GH G) und H (GH H) zur Verfügung. Von der Firma Layertec wurden zwei Entspiegelungssysteme mittels Zerstäubungsverfahren hergestellt. Bei einem Design (Lay 452) handelte es sich um das in Abschnitt 3.2.2 beschriebene Entspiegelungssystem mit einer Dicke von 452 nm. Zusätzlich wurde ein weiteres 380 nm dickes AR-System auf Basis von  $\text{HfO}_2$  und  $\text{SiO}_2$  hergestellt (Lay 380). Vom IOF wurde ebenfalls das 452 nm dicke Entspiegelungssystem (IOF), allerdings mittels PIAD, hergestellt.

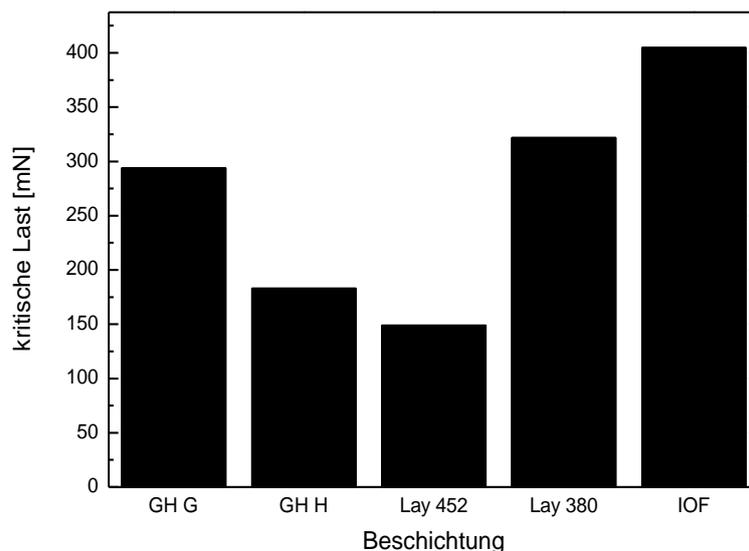


Abb. 19: Kritische Lasten verschiedener Entspiegelungssysteme

Abbildung 19 zeigt die Ergebnisse des an diesen Proben durchgeführten Scanning Scratch Tests. Die Probe GH G weist mit 294 mN eine höhere Belastbarkeit als die Probe GH H (183 mN) auf. Der Übergang zur Schichtschädigung erfolgt bei Probe GH H fließend, was eine präzise Bestimmung der kritischen Last schwierig gestaltet. Die Beschichtung Lay 380 erreicht mit 322 mN den zweitbesten Wert. Die dickere gesputterte Probe erweist sich in hingegen als deutlich anfälliger gegen Kratzer (149 mN). Die am IOF per PIAD hergestellte Probe ist trotz des gleichen Aufbaus bedeutend stabiler (405 mN). Anscheinend beeinflusst der Herstellungsprozess die Kratzfestigkeit der Beschichtung ganz erheblich. In Abbildung 20 sind die zu den Kratztest gehörenden Mikroskopaufnahmen dargestellt.

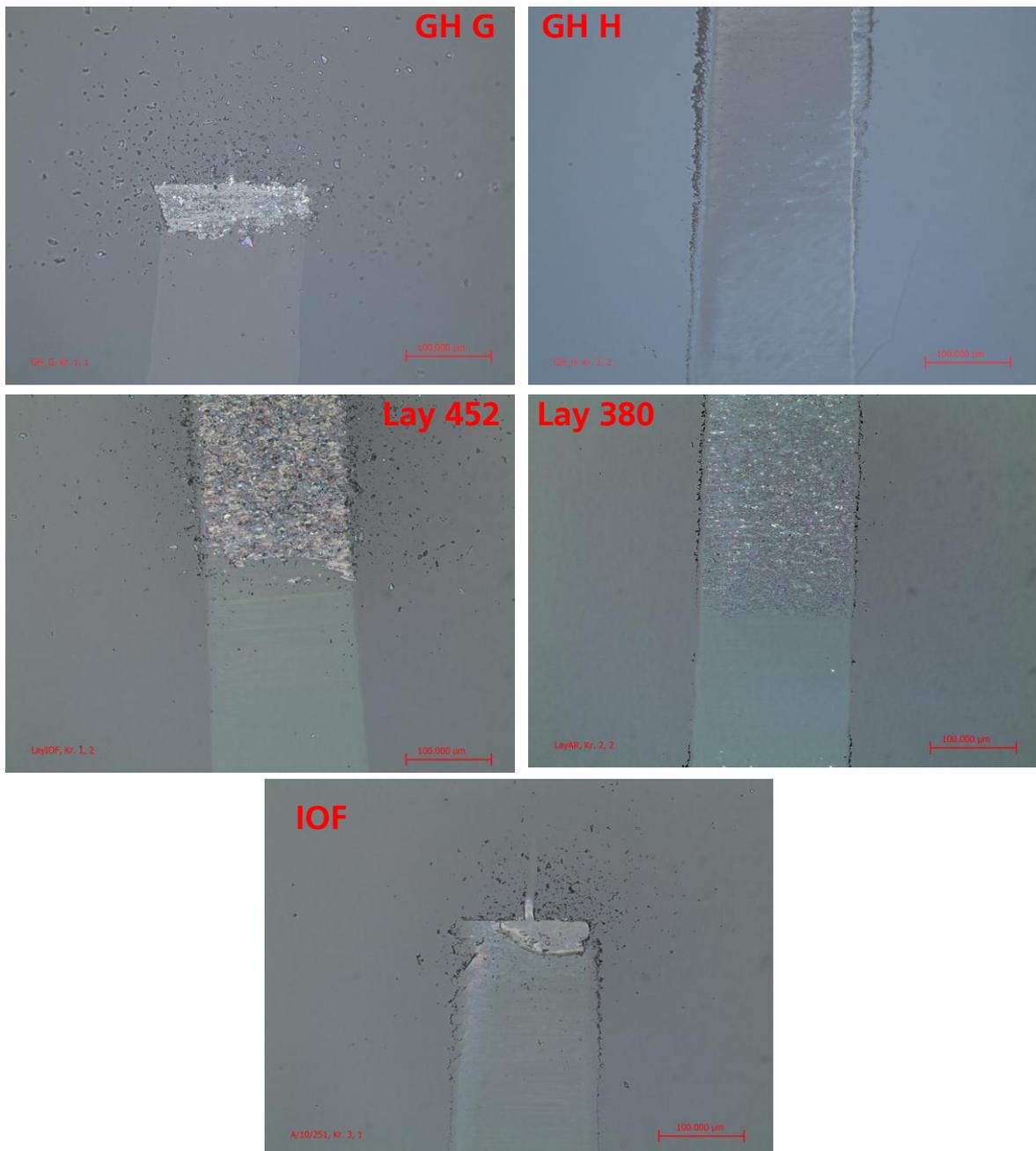


Abb. 20: Kratzspuren des SST auf den verschiedenen Referenzbeschichtungen

In der Mikroskopaufnahme ist der fließende Übergang zur Schichtschädigung in Probe GH H gut zu erkennen. Die beiden gesputterten Schichten zeigen unterschiedliche Schäden. Die Beschichtung Lay 452 wird abgerieben und Schichtpartikel verteilen sich weit neben die Kratzspur. Bei der Beschichtung Lay 380 kommt es eher zu einer Zerrüttung. Die Schicht wird aufgerissen, das Material aber nicht aus der Kratzspur entfernt. Die Probe IOF zeigt wie Lay 452 abrasiven Verschleiß, dieser setzt jedoch bedeutend später ein.

Neben der Kratzfestigkeit wurde auch die Abriebfestigkeit der Beschichtungen untersucht. Bis auf die Probe Lay 452 wurden alle Proben einem Abriebtest mit Normgewebe unterzogen. Auf jeder Probe wurden 30.000 Hübe mit einer Prüfkraft von 10N durchgeführt. Die Ergebnisse dieses Tests sind in Tabelle 10 angegeben.

Hubzahl	GH G	GH H	Lay 380	IOF
5.000	0	++	0	0
10.000	0	++	0	0
15.000	0	++	+	0
20.000	+	+++	+	+
25.000	+	+++	+	+
30.000	+	+++	+	+

Tab. 10: Abriebtests an verschiedenen Referenzbeschichtungen, 0: keine sichtbaren Schäden, +: vereinzelt Kratzer, ++: flächig auftretende Kratzer, +++: Schicht zerstört

Am einfachsten ist die Bewertung der Beschichtung GH H. Hier treten bereits nach wenigen tausend Hüben zahlreiche Kratzer und Schlieren auf. Ab etwa 20.000 Hüben kommt es im Reibbereich zu einer deutlich sichtbaren Verfärbung, hervorgerufen durch den zunehmenden Abtrag der Beschichtung. Die übrigen Beschichtungen zeigen ein ähnliches Verhalten. Ab etwa 15.000 Hüben treten erste einzelne Kratzer auf. Nach 30.000 Hüben zeigen alle drei Beschichtungen eine mäßig zerkratzte Oberfläche. Die einzelnen Kratzer sind recht zahlreich (~20-50 über die Abriebreite) doch so klein, dass sie bei normaler Raumbeleuchtung nicht wahrgenommen werden. Die gesputterte Probe Lay 380 hat hierbei zahlenmäßig die wenigsten Kratzer, weist jedoch zwei etwas breitere Schlieren auf. Die Proben GH G und IOF zeigen keine Schlieren. Bei der Beschichtung GH G ist die Sichtbarkeit der Kratzer aufgrund der Krümmung des Substrates zudem etwas niedriger, da nur ein Teil der Kratzer die passende Orientierung hat um einfallendes Licht zu reflektieren. Abbildung 22 zeigt Mikroskopbilder der Beschichtungen nach dem Abriebtest. Für Probe GH H wurde ein Foto der Abriebstelle verwendet.

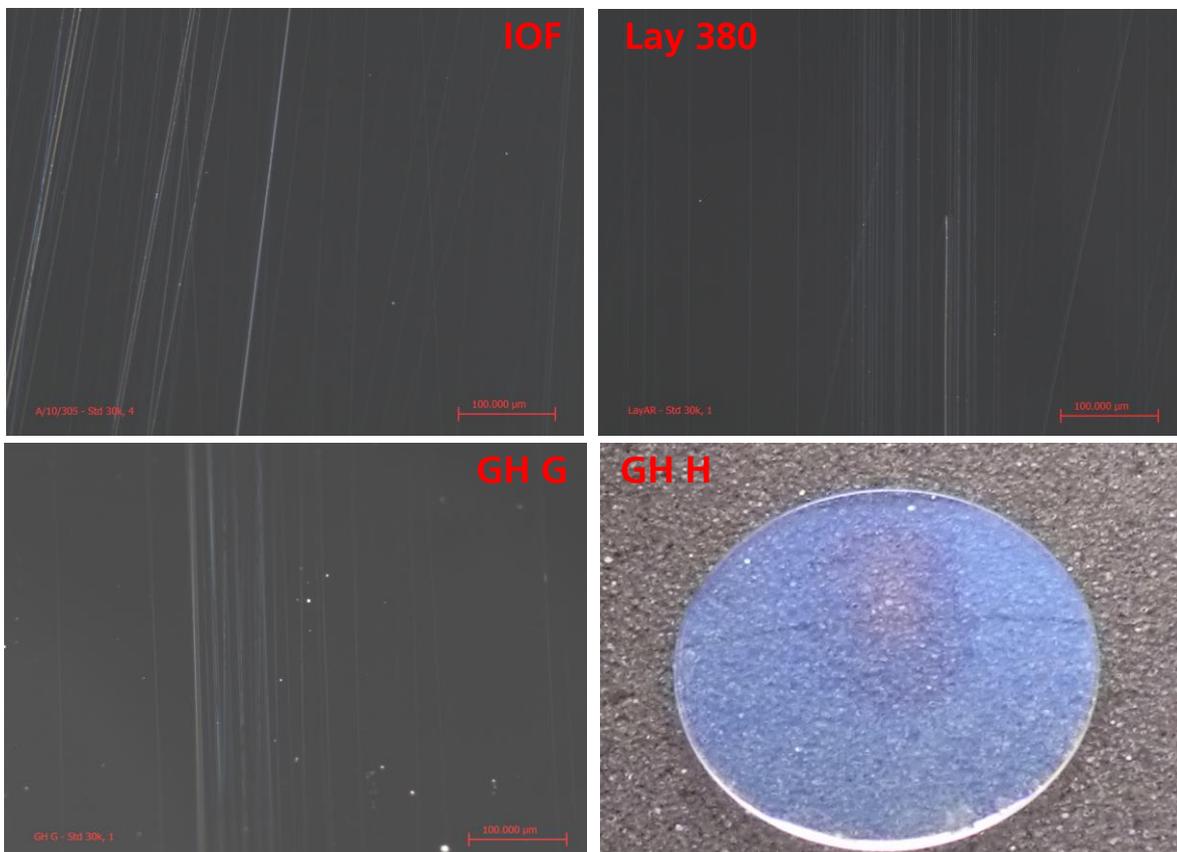


Abb. 20: Referenzbeschichtungen nach Abriebtest

### 3.4 Beschichtung von Demonstratoren

Basierend auf den Projektergebnissen wurde die 452 nm dicke Beschichtung aus Abschnitt 3.2.2 zur Beschichtung von Demonstratoren ausgewählt. Als Substrate wurden vom Projektpartner Glashütte Uhrgläser aus Saphir zur Verfügung gestellt. Insgesamt wurden acht Demonstratoren beschichtet und an Glashütte übergeben.

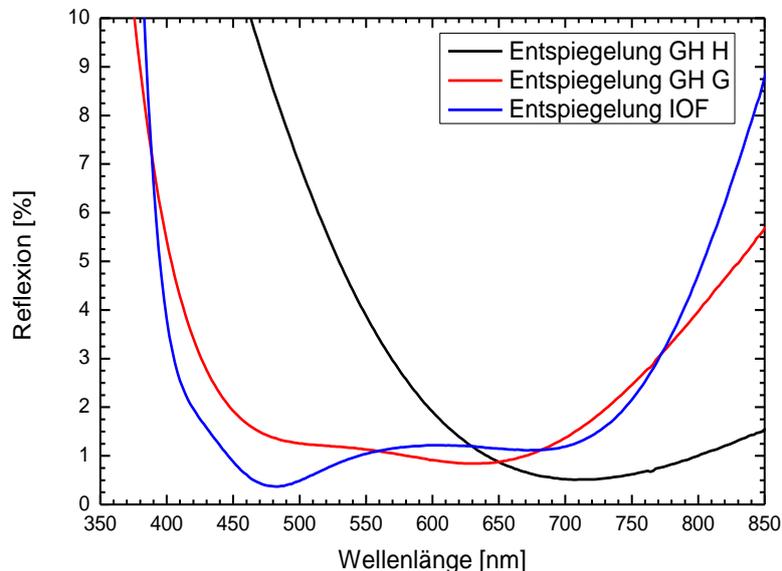


Abb. 22: Vergleich der Entspiegelungswirkung von Demonstrator und Referenzbeschichtung

In mehreren Vorversuchen wurden die optischen Eigenschaften der Entspiegelung optimiert. In Abbildung 22 sind die am Demonstrator sowie die an den Vergleichsbeschichtungen GH G und GH H gemessenen Reflexionen dargestellt. Man erkennt, dass die Entspiegelungswirkung des Demonstrators im Spektralbereich von 400 nm bis 750 nm vergleichbar zu Probe GH G ist. Bei Probe GH H ist die Entspiegelung hingegen deutlich in den langwelligen Spektralbereich verschoben.

## 4. Zusammenfassung

Das Ziel des Projektes bestand darin, den Zusammenhang zwischen den mechanischen Eigenschaften dünner Schichten und ihrer Anordnung in Schichtsystemen sowie die daraus resultierende Kratz- und Abriebfestigkeit auf einem sehr harten Substrat grundlagenwissenschaftlich zu untersuchen. Hierzu wurden verschiedene Einzelschichten und Mehrschichtsysteme mittels plasmation gestützter Vakuumbedampfung (PIAD) abgeschieden und bezüglich ihrer optischen und mechanischen Eigenschaften charakterisiert. Wichtiges Projektziel war die Entwicklung kratzfester Antireflexschichten.

### Die wichtigsten Ergebnisse:

#### Einzelschichten

- Die Abscheideparameter beeinflussen die Kratz- und Abriebfestigkeit von Einzelschichten. Hochverdichtete Einzelschichten weisen in der Regel eine höhere mechanische Beständigkeit auf.

- Die materialspezifischen Kennwerte verschiedener Materialien unterscheiden sich nur geringfügig. Für alle hochbrechenden Materialien wurden E-Moduln von 150 GPa bis 170 GPa gemessen. Der E-Modul von  $\text{SiO}_2$  ist deutlich niedriger. Die Härte der untersuchten Einzelschichten liegt bei etwa 6 GPa.
- Hochgestütztes  $\text{HfO}_2$  weist im Mikroscratchtest mit 20,8 GPa die mit Abstand größte Fließgrenze auf. Eine Verringerung der Stützspannung führte zu einer Verringerung der Fließgrenze auf das Niveau der anderen Schichtmaterialien.

### **Antireflexbeschichtungen**

- Die Auswahl des hochbrechenden Materials hat eine große Auswirkung auf die erreichbare Kratzfestigkeit. Die höchsten Werte wurden für die Materialkombination  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  erzielt. Neben den mechanischen Eigenschaften der einzelnen Materialien ist die Wechselwirkung zwischen den Materialien entscheidend für belastbare Beschichtungen.
- Die Gesamtschichtdicke hat einen großen Einfluss auf Kratz- und Abriebfestigkeit des Schichtsystems. Für aufgedampfte Beschichtungen wurde ein Optimum im Bereich um 500 nm gefunden.
- Die Auswirkung der Schichtanordnung auf die mechanische Stabilität eines Mehrschichtsystems ist komplex. Schlecht aneinander haftende Materialpaarungen können ein frühzeitiges Schichtversagen begünstigen. Der Verzicht auf eher elastische Materialien wie  $\text{SiO}_2$  steigert nicht zwangsläufig die Kratzfestigkeit des Systems.
- Eine Hydrophobisierung der Oberfläche trug nicht zu einer Steigerung der Kratzfestigkeit bei.
- Durch eine thermische Nachbehandlung konnte bei  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  Schichtsystemen eine geringe Steigerung der Kratzfestigkeit erzielt werden.

### **Demonstratorbeschichtungen**

- Es wurden Demonstratorbeschichtungen die eine Antireflexwirkung auf Saphir haben entwickelt. Entspiegelungswirkung und Abriebfestigkeit der Demonstratoren war vergleichbar gut wie die der besten von den Projektpartnern bereitgestellten Vergleichsbeschichtungen. Die Kratzfestigkeit des Demonstrators war um etwa 25 % höher als die der Referenzbeschichtungen.

## 5. Ausblick

Mehrschichtsysteme die auf Basis der Materialien  $\text{SiO}_2$  und  $\text{HfO}_2$  abgeschieden wurden erreichten die höchste Kratz- und Abriebfestigkeit der untersuchten Materialkombinationen. Eine hohe Ionenenergie von 130 V bias erzielt die für  $\text{HfO}_2$  günstigsten Abscheidebedingungen. Eine Beschichtungsdicke von ~ 500 nm hat sich als optimal für eine widerstandsfähige Beschichtung erwiesen. Zusätzlich kann die mechanische Stabilität dieser Systeme durch eine thermische Nachbehandlung bei 400°C weiter verbessert werden. Insgesamt ließ sich die Kratzbeständigkeit durch diese Maßnahmen um 25 % erhöhen.

Ausgehen von den im Projekt erzielten Ergebnissen ergeben sich neue Perspektiven für eine weitere Untersuchung der Kratz- Und Abriebfestigkeit von Beschichtungen. Lässt sich durch andere Beschichtungsverfahren wie etwa Ion Beam Sputtering (IBS) oder Atomic Layer Deposition (ALD) eine weitere Steigerung der mechnischen Belastbarkeit erzielen? Gibt es weitere Materialien

wie etwa diamond-like carbon (DLC) die ähnlich günstige mechanische Parameter wie HfO<sub>2</sub> aufweisen? Ermöglicht der gezielte Einbau elastischer Schichten, etwa aus organischen Materialien, in das System eine weitere Steigerung der Belastbarkeit? Ebenfalls interessant wäre die Untersuchung, ob die hier entwickelten Beschichtungen neben der mechanischen Stabilität inert gegen chemische Beanspruchungen sind. Insbesondere in der Medizintechnik ist die Autoklavierfähigkeit von Bauteilen bisher ein Ausschlußkriterium für optische Beschichtungen.

## 6. Literatur

- [1] D. C. Harris, "A peek into the history of sapphire crystal growth", *Proc. SPIE* **5078**, pp. 1-11, 2003.
- [2] A. Zöller, R. Götzelmann, K. Matl, W. Klug, H. Hagedorn, "Plasma ion assisted deposition: a powerful technology for the production of optical coatings", *Proc. SPIE* **3133**, pp. 196-204, 1992.
- [3] R. Thielsch, A. Gatto, N. Kaiser, "Mechanical stress and thermal-elastic properties of oxide coatings for use in the deep-ultraviolet spectral region", *Appl. Optics*, **41, No. 16**, pp. 3211-3217, 2002.
- [4] V. Linss, T. Chudoba, M. Karniychuk, F. Richter, "Combination of normal and lateral force-displacement measurements as a new technique for the mechanical characterization of surfaces and coatings", *Thin Solid Films*, **494**, pp. 179-183, 2006.
- [5] ISO 14577, "Metallic Materials-Instrumented Indentation Test for Hardness and Materials Parameters", International Organization for Standardization, 2002.
- [6] R. Saha, W. D. Nix, "Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation", *Acta Materialia*, **50**, pp. 23-38, 2002.
- [7] U. Schulz, U. B. Schallenberg, N. Kaiser, "Symmetrical periods in antireflective coatings for plastics optics", *Appl. Optics*, **42, No. 7**, pp. 1346-1351, 2003
- [8] A. Thelen, "The pioneering contributions of W. Geffcken", *Thin Films on Glass*, pp. 227-239, Springer-Verlag, Berlin, 1997

---

Unterschrift des Projektleiters

---

Ort, Datum

---

Unterschrift des Projektbearbeiters