

Ionenstrahlzerstäubte Materialmischungen zur Herstellung von spannungsfreien, optischen Schichtsystemen auf flexiblen (PMMA-) Substraten.



Von der Fakultät für Mathematik und Physik
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktorin der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation von
Dipl. Phys. Melanie Gauch

2018

Referent: Prof.Dr. Detlev Ristau

Koreferent: PD Dr. Maik Rahlves

Tag der Promotion: 06.November 2018

Kurzzusammenfassung

Durch den aktuellen Trend zu Polymeren und damit einhergehend zu flexiblen Materialien steht die optische Dünnschichttechnik vor neuen Herausforderungen. Mithilfe der physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD), wie zum Beispiel der Ionenstrahlzerstäubung, können heutzutage qualitativ hochwertige optische Beschichtungen hergestellt werden. Diese Beschichtungen bestehen in der Regel aus Oxiden, die sich durch eine große Transparenz und eine hohe chemische Stabilität auszeichnen. Zum Beschichten von Polymeren sind Oxide jedoch nur bedingt geeignet, da oxidische Schichten meistens eine hohe Eigenspannung haben. Diese Spannung, in Kombination mit einer mäßigen Haftung zwischen Schicht und Polymersubstrat, führt zu Defekten wie z.B. Ablösung und Rissbildung in der Schicht. Auf flexiblen Substraten sind die Eigenspannungen noch problematischer, da bereits geringfügige Spannungen im Bereich von 100 MPa zu einer Verformung des Substrats führen.

Ziel dieser Arbeit war daher die Entwicklung von Beschichtungsmaterialien, mit denen flexible Substrate defektfrei beschichtet werden können, sowohl mit Einzelschichten als auch mit Mehrschichtsystemen. Dazu werden mindestens zwei Materialien mit unterschiedlichen Brechungsindizes benötigt, die entweder spannungsfrei oder mit konträrer Spannung hergestellt werden können. Da reine Oxide aufgrund der hohen Eigenspannungen ungeeignet sind, wurden Beschichtungen aus Polymer und Polymer-Oxid Mischungen untersucht. Als Beschichtungsverfahren kam hierbei die Ionenstrahlzerstäubung zum Einsatz, da diese aufgrund der geringen Temperaturbelastung der Substrate ideal geeignet ist, um Polymere wie zum Beispiel Polymethylmethacrylat (PMMA)-Folie zu beschichten.

Einzelschichten mit guten optischen Eigenschaften wurden mithilfe eines Polytetrafluorethylen (PTFE)-Targets realisiert. Ionenstrahlzerstäubtes PTFE wurde bisher noch nicht für optische Anwendungen verwendet, obwohl sich die PTFE-Schichten als hoch transparent darstellten. Im Gegensatz zu oxidischen Schichten sind sie zudem nahezu spannungsfrei sowie sehr flexibel.

Auf dieser Basis konnten anschließend Einzelschichten aus den Materialmischungen PTFE und Tantalpentoxid (Ta_2O_5) bzw. PTFE und Aluminiumoxid (Al_2O_3) realisiert und charakterisiert werden. Mit Extinktionskoeffizienten im 10^{-5} Bereich sind diese Materialmischungen ebenfalls für optische Anwendungen gut geeignet. Bei beiden Materialien kann die Spannung der Schicht durch Anpassen des Mischverhältnisses in einem weiten Bereich eingestellt werden. Dadurch konnten flexible Einzelschichten auf PMMA-Folie hergestellt werden, die eine Biegung mit einem 10 mm Radius defektfrei überstehen. Ebenfalls wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals ein spannungsfreies Mehrschichtsystem mit definierten optischen Eigenschaften berechnet und realisiert.

Schlagwörter: *Ionenstrahlzerstäubung, Schichtspannung, PTFE, flexible Substrate*

Abstract

Because of the current trend towards polymers and flexible materials the optical thin film technology faces new challenges. By means of the physical vapour deposition (PVD) and particularly ion beam sputtering various inflexible substrates can be coated with stable and high-quality optical coatings. Usually, these coatings consist of oxides which are characterized by a high transparency and chemical stability. In order to coat polymer substrates oxides are suitable to only a limited extent because of the high stress of oxide coatings. This high stress is mostly negligible when using inflexible glass substrates with a good adhesion between coating and substrates. In contrast, the adhesion between coating and polymer substrates is strongly decreased which causes delamination and crack formation in order to lower the stress. In case of coatings on flexible substrates like Polymethyl methacrylate (PMMA) foil the coating stress is a dominant effect, since even a small coating stress of about 100 MPa leads to deformation of the substrate.

Therefore, the goal of this work was the development of coating materials with adapted coating stress in order to produce defect free single- and multilayer coatings with good optical quality. For this reason, two materials with different refractive indices are needed at least. Additionally, the materials have to be stress free or with balanced tensile and compressive stress. Pure oxides are not suitable because of the high stress. Therefore, coatings consisting of polymers and polymer-oxide mixtures were investigated. The coatings were produced with ion beam sputtering (IBS) because it is well suited for the production of coatings on polymer substrates due to the low temperature of the substrates during the process.

Single layers with good optical quality were produced from a Polytetrafluoroethylene (PTFE) target. Until now, ion beam sputtered PTFE coatings were not used for optical applications although it turned out that the PTFE coatings have a high transparency. Contrary to oxides sputtered PTFE is nearly stress free and highly flexible.

On this basis mixtures of PTFE and tantalum pentoxide (Ta_2O_5) or aluminium oxide (Al_2O_3) could be realised and characterized subsequently. With an extinction coefficient in the 10^{-5} region both material mixtures are well suitable for optical applications. The coating stress depends on the mixing ratio and can be tailored in a wide area. As a result flexible single layers could be coated on PMMA foil, which are defect free after bending with a radius of 10 mm. Furthermore, a stress free multilayer coating with predefined optical properties could be designed and produced within this work.

Keywords: *Ion beam sputtering, coating stress, PTFE, flexible substrates*

Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung	I
Abstract	III
Einleitung	7
1 Theorie	11
1.1 Optische Eigenschaften von Materialmischungen	11
1.1.1 Lorentz-Lorenz Gleichung	12
1.1.2 Effektive Medien Theorie (EMA).....	13
1.1.3 Wiener-Grenzen	14
1.1.4 Füllfaktor, Porosität und Packungsdichte	15
1.2 Entstehung von Schichtspannungen	16
1.2.1 Mikrostruktur.....	17
1.2.2 Intrinsische Schichtspannungen	19
1.2.3 Thermische Spannungen	20
1.2.4 Strategien zur Reduzierung von Spannungen	21
2 Herstellung und Qualifizierung der Materialmischungen	24
2.1 Prinzip der Ionenstrahlzerstäubung	24
2.2 Aufbau der Beschichtungsanlage und Prozessparameter	25
2.3 Charakterisierung	28
2.3.1 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX).....	28
2.3.2 FTIR-Spektroskopie.....	29
2.3.3 Spektralphotometer	30
2.3.4 Spektrum-Programm	30
2.3.5 Fast-TS zur Streulicht Messung	30
2.3.6 Bestimmung der Schichtspannung mittels Laserinterferometer	31
2.3.7 Umweltstabilität	32
3 PTFE	33
3.1 Sputterprozess und Targetmodifikation	34
3.2 Zusammensetzung und Struktur.....	39

3.3	Optische Eigenschaften	42
3.4	Schichtspannung	47
3.5	Umweltstabilität und LIDT	48
4	Mischungen aus Metalloxiden und PTFE	52
4.1	Tantalpentoxid und PTFE	52
4.1.1	Zusammensetzung und Struktur	53
4.1.2	Optische Eigenschaften.....	60
4.1.3	Schichtspannung	66
4.1.4	Umweltstabilität	68
4.2	Aluminiumoxid und PTFE	72
4.2.1	Zusammensetzung und Struktur	73
4.2.2	Optische Eigenschaften.....	76
4.2.3	Schichtspannung	84
4.2.4	Umweltstabilität	88
4.3	Zusammenfassung $TaO_xC_yF_z$ und $AlO_xC_yF_z$	91
5	Einzelsschichten auf Folien	95
5.1	Spannung und optische Funktionalität.....	95
5.2	Haftung und Flexibilität	101
5.3	Anwendungsbeispiel: Mach-Zehnder Interferometer	104
6	Erste Mehrschichtsysteme.....	107
6.1	Prozessstabilität und Targetalterung	108
6.2	Optische Eigenschaften.....	110
6.3	Spannung und Flexibilität	114
7	Zusammenfassung und Ausblick	118
	Abbildungsverzeichnis	123
	Tabellenverzeichnis	130
	Literaturverzeichnis	131
	Eigene Veröffentlichungen	140

Einleitung

Rissbildung, abblätternde Schichten und verformte Substrate, das sind typische Effekte die auftreten, wenn klassische Metalloxidschichten auf flexible Substrate treffen. Heutzutage sind Beschichtungen in der Industrie weit verbreitet und für nahezu alle optischen Anwendungen essentiell, von der entspiegelten Brille bis hin zu Schmalbandfilter für Telekommunikationsanwendungen. Als Beschichtungsmaterialien werden dabei aufgrund der hervorragenden optischen und mechanischen Eigenschaften überwiegend Metalloxide eingesetzt. Auf starren Glassubstraten können so mit der verfügbaren Materialpalette bereits sehr leistungsfähige und hoch komplexe Schichtsysteme für die verschiedensten Anwendungen realisiert werden.

Sobald anstelle starrer Glassubstrate jedoch Kunststoffsubstrate verwendet werden, können eine Vielzahl von Problemen auftreten [1], [2], da die für Glassubstrate entwickelten Prozesse und Materialien nicht eins zu eins auf Kunststoffsubstrate übertragbar sind. Die beiden Hauptschwierigkeiten sind eine geringe Haftung zwischen Schicht und Substrat [3] und die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten [4]. Bei flexiblen Substraten wie Polymerfolien oder Dünnglas kommen dann noch die Eigenspannungen der Schichtmaterialien dazu, die zu den eingangs erwähnten Effekten führen. So berichten zum Beispiel Fahlteich et. al. [5] von Rissbildung in Oxidschichten auf flexiblen PET- und PEN-Folien aufgrund der Eigenspannungen. Insbesondere die weit verbreiteten Metalloxid- und Fluoridschichten sind überwiegend unflexibel und weisen schon bei einer geringen Biegung Defekte auf [6]. Daher werden optische Beschichtungen auf flexiblen Substraten bisher kaum eingesetzt, obwohl in Hinblick auf die Entwicklung flexibler Displays und adaptiver Optiken [7] durchaus ein großer Bedarf besteht.

Um Schichtsysteme auf flexiblen Substraten realisieren zu können, werden somit mindestens zwei Materialien mit unterschiedlichen Brechungsindizes benötigt, die mit einer guten optischen Qualität spannungsfrei aufgebracht werden können. Vielversprechend sind dabei Materialien, die auf Polymeren basieren. So wurde mit TiO_2 und SiOCH Schichtsysteme mit einer Dicke von bis zu 600 nm auf PET-Folie mittels PE-CVD (plasma-enhanced chemical vapor deposition) hergestellt [8].

Bereits 1985 publizierten Banks et. al. [9] sehr vielversprechende Ergebnisse zu Polymer-Metalloxidmischungen bestehend aus SiO_2 und bis zu 4% PTFE, die auf Kaptonsubstraten aufgebracht wurden. Diese Mischungen waren dabei deutlich flexibler als reine Metalloxidschichten. Eine ähnliche Zunahme an Flexibilität wurde von derselben Gruppe auch bei Mischungen aus Al_2O_3 mit 8% PTFE beobachtet [10]. Der Schwerpunkt der damaligen Untersuchungen war jedoch die Widerstandsfähigkeit gegen atomaren Sauerstoff im Weltall, daher wurde der Einfluss des PTFE-Anteils und die optischen Eigenschaften nicht weiter betrachtet.

Neuere Arbeiten zu PTFE-Metalloxid-Mischungen, die mit Magnetron Co-Sputtern hergestellt wurden, konzentrieren sich auf die tribologischen Eigenschaften und den Wasserkontaktwinkel [11], sowie die Eignung als Barrierschichten gegen Wasserdampf [12]. Die kurz angerissenen optischen Eigenschaften wie Transparenz und Flexibilität sind dabei ebenfalls vielversprechend, wurden jedoch nicht weiter untersucht.

Ziel dieser Arbeit war daher die Entwicklung von spannungsoptimierten, optischen Schichtsystemen für flexible Polymersubstrate mithilfe von PTFE und PTFE-Metalloxid-Mischungen. Voraussetzung dafür ist die Wahl eines Herstellungsprozesses, der keine hohen Temperaturen erfordert und mit dem beliebige Mischungsverhältnisse realisiert werden können. Die Ionenstrahlzerstäubung (**Ion Beam Sputtering: IBS**), mit der in der Optik hochqualitative Interferenzschichtsysteme hergestellt werden, erfüllt in Kombination mit einem Zonentarget alle gestellten Anforderungen und wurde daher in dieser Arbeit eingesetzt.

Um spannungsoptimierte Schichtsysteme herstellen zu können, müssen die optischen und mechanischen Eigenschaften der verwendeten Materialien bekannt sein. Die Eigenschaften von Metalloxidschichten sind vergleichsweise gut untersucht [13] und wurden daher in dieser Arbeit nicht näher betrachtet. Gesputterte PTFE-Schichten wurden bereits ebenfalls charakterisiert [14], [15], jedoch überwiegend mit Schwerpunkt auf die tribologischen Eigenschaften und der Struktur der hergestellten Schichten. PTFE-Metalloxid-Mischungen sind dagegen kaum untersucht wurden. Daher liegt der Schwerpunkt dieser Arbeit auf der Charakterisierung dieser Materialien insbesondere in Hinblick auf die optischen Eigenschaften und inneren Spannungen. Mit den anhand von Einzelschichten gewonnenen Erkenntnissen konnten dann erste spannungsoptimierte Schichtsysteme hergestellt werden.

Anhand dieses Vorgehens ergibt sich folgender Aufbau für diese Arbeit: Zu Beginn wird in **Kapitel 1** die Berechnung des Brechungsindex von Materialmischungen mithilfe der effektiven Medien Theorie, sowie die verschiedenen Ursachen von Spannungen in Schichten und die Möglichkeiten zur Reduzierung diskutiert. In **Kapitel 2** wird die im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute und für die Verwendung von Polymertargets optimierte IBS-Beschichtungsanlage vorgestellt. Da die Entwicklung neuer Beschichtungsmaterialien umfassende Methoden zur Charakterisierung der Schichten benötigt, werden die am häufigsten verwendeten Methoden im zweiten Teil beschrieben.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit ist die systematische Untersuchung von optischen Beschichtungen aus gesputtertem PTFE und PTFE-Metalloxid-Mischungen. Die Eigenschaften der gesputterten PTFE-Schichten sind in **Kapitel 3** aufgezeigt. Da der Sputterprozess von einem PTFE-Target sich von dem Sputterprozess klassischer Metalle und Oxide unterscheidet, werden die Unterschiede am Beginn des Kapitels untersucht. Nachfolgend werden die Ergebnisse zur Charakterisierung der molekularen Struktur, der optischen Eigenschaften und

der inneren Spannungen vorgestellt. Die für Anwendungen wichtigen Aspekte bezüglich Umweltstabilität und Laserzerstörfestigkeit bilden den Abschluss des Kapitels.

Besonders gute Eigenschaften wiesen die Kombinationen aus PTFE und Aluminiumoxid bzw. Tantalpentoxid auf wie in **Kapitel 4** gezeigt wird. Dabei werden die Ergebnisse der Charakterisierung der Struktur, der optischen Eigenschaften, der inneren Spannungen und der Umweltstabilität für Mischungen aus Tantalpentoxid mit PTFE in **Kapitel 4.1** und aus Aluminiumoxid mit PTFE in **Kapitel 4.2** diskutiert.

Da die Methoden zur Charakterisierung in der Regel für Glassubstrate optimiert sind, wurden für die Untersuchungen der optischen Eigenschaften und der Spannungen überwiegend Glassubstrate eingesetzt. Daher muss im Anschluss untersucht werden, ob die Eigenschaften der Einzelschichten auch auf PMMA-Foliensubstraten erhalten bleiben.

In **Kapitel 5** sind die Ergebnisse der Untersuchungen der optischen Eigenschaften sowie der Spannung für Einzelschichten gezeigt. Auf Foliensubstraten sind insbesondere die Haftung und die Flexibilität der Einzelschichten von großem Interesse und werden im Anschluss untersucht.

Mit den gewonnenen Erkenntnissen können nun Mehrschichtsysteme aus PTFE-Metalloxid-Mischungen auf PMMA-Folie realisiert werden. Die Ergebnisse werden in **Kapitel 6** diskutiert. Der Schwerpunkt lag hierbei auf den optischen Eigenschaften und der Kompensation der inneren Spannungen.

1 Theorie

1.1 Optische Eigenschaften von Materialmischungen

In der Dünnschichtoptik steht nur eine begrenzte Anzahl an Materialien mit guten optischen Eigenschaften zur Verfügung, daher ist die Auswahl an Brechungsindizes, Bandkanten und mechanischen Eigenschaften auf die Spezifikationen dieser Materialien beschränkt. Die Möglichkeit, Materialmischungen herstellen zu können, führt zu einem deutlich größeren Parameterraum und ermöglicht die Erzeugung von Materialien mit quasi „maßgeschneiderten“ Eigenschaften. Ausschließlich aus kontinuierlichen Materialübergängen und damit kontinuierlichen Brechungsindexverläufen bestehen zum Beispiel Rugate-Filter, die eine deutlich höhere laserinduzierte Zerstörschwelle aufweisen als klassische Mehrschichtsysteme [16]. Um solch komplexe Filter herstellen zu können, werden Methoden benötigt, mit denen der Brechungsindex einer Materialmischung berechnet werden kann.

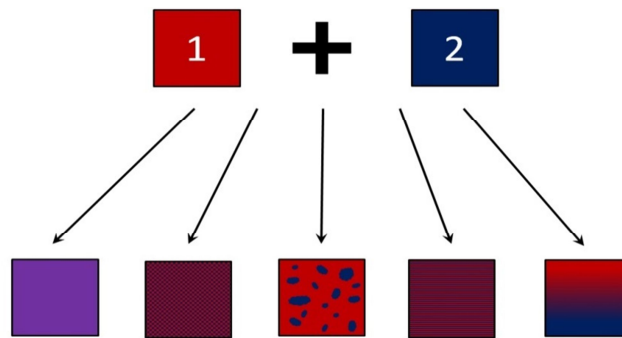


Abbildung 1–1: Verschiedene Varianten, zwei Materialien zu mischen. Von links nach rechts: chemisch neues Material, homogene Mischung, Nanokomposit, Nanolaminat und gradueller Übergang.

Neben den Rugate-Filtern mit graduellen Übergängen existieren noch viele weitere Varianten von Materialmischungen. Je nachdem, wie die Mischung zusammengesetzt ist, können die optischen Eigenschaften aus den Ursprungsmaterialien mithilfe geeigneter Theorien berechnet werden. Folgende Arten von Materialmischungen sind dabei relativ häufig zu finden (Abbildung 1–1 von links nach rechts):

- ein chemisch neues Material entsteht in der Regel, wenn zwei Materialien auf atomarer Ebene gemischt werden
- eine homogene Mischung, bestehend aus gleichmäßig verteilten, kleinsten Partikeln der Ursprungsmaterialien
- Nanokomposit, das heißt eine Matrix bestehend aus einem der Ursprungsmaterialien in die Partikel des anderen Materials eingebettet ist.
- Nanolamine mit Schichtdicken im Bereich weniger Atomlagen

- sowie als Sonderfall graduelle Übergänge.

Die optischen Eigenschaften dieser Materialmischungen mit Ausnahme des chemisch neuen Materials können in der Regel durch die „effektive Medien Theorie“ beschrieben werden, die im Folgenden vorgestellt wird.

1.1.1 Lorentz-Lorenz Gleichung

Aufgrund der Komplexität amorpher Materialmischungen ist es nicht trivial, die dielektrischen und somit optischen Eigenschaften exakt zu berechnen. Jedoch existieren für verschiedene Typen von Mischungen, wie z.B. Partikeleinschlüsse in einer Matrix, Nanolaminare und sogar Porosität sowie raue Oberflächen gute Näherungen zum Berechnen der effektiven dielektrischen Funktionen [17].

Die Grundannahme dieser Näherungen basiert auf der klassischen Beschreibung von Licht-Materie Wechselwirkungen in der ein Material als Ansammlung von elektrischen Dipolen behandelt wird. Durch ein äußeres elektrisches Feld, welches auf das Material wirkt, wird die Polarisation erzeugt, die definiert ist als

$$P = (\varepsilon - 1)\varepsilon_0 E \quad (1.1)$$

mit ε der relativen Permittivität, E die elektrische Feldstärke und ε_0 die elektrische Feldkonstante. Die (induzierte) Polarisation kann ebenfalls als Mittelung der einzelnen Dipole beschrieben werden

$$P = N\alpha E_{loc} \quad (1.2)$$

wobei N die (durchschnittliche) Teilchendichte, E_{loc} die elektrische Feldstärke am Molekül und α die Polarisierbarkeit ist. Das lokale elektrische Feld E_{loc} am Molekül ist dabei die Überlagerung des externen Feldes mit einem elektrischen Feld in einem angenommenen Hohlraum um das Molekül, das heißt

$$E_{loc} = E + a\varepsilon_0^{-1}P. \quad (1.3)$$

a ist hierbei ein Geometriefaktor, der durch die Form des Hohlraums bestimmt wird, dabei gilt für einen kugelförmigen Hohlraum $a=1/3$, für eine Scheibenfläche senkrecht zu E $a=1$ und für eine Scheibenfläche parallel zu E $a=0$. Für einen kugelförmigen Hohlraum ergibt sich dann durch Einsetzen von (1.3) in (1.2) und Gleichsetzen von (1.2) und (1.1) die Clausius-Mossotti Gleichung

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{1}{3\varepsilon_0} N\alpha. \quad (1.1)$$

Mit der Maxwell Relation $\varepsilon = n^2$ für optische Frequenzen zwischen Permittivität und Brechungsindex folgt die Lorentz-Lorenz Gleichung [18]

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{1}{3\varepsilon_0} N\alpha. \quad (1.2)$$

Für zwei Materialien mit unterschiedlicher Polarisierbarkeit und Teilchendichte gilt nun $N\alpha = N_1\alpha_1 + N_2\alpha_2$ [19]. Damit lässt sich Gleichung (1.2) umschreiben zu

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = f_1 \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} + f_2 \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \quad (1.3)$$

mit $f_i = N_i / \sum_j N_j$ und $\sum_i f_i = 1$, wobei der Füllfaktor f_i den Volumenanteil der einzelnen Materialien angibt. Die Berechnung des Füllfaktors für reale Materialmischungen wird in Kapitel 1.1.4 vorgestellt.

1.1.2 Effektive Medien Theorie (EMA)

Unter der Annahme, dass Materialmischungen aus kleinen, separierten Bereichen des einen Materials in einem anderen Material bestehen, müssen die dielektrischen Eigenschaften der Materialien getrennt betrachtet werden. Klein bedeutet in diesem Fall, dass die Bereiche klein gegenüber der eingestrahlten Lichtwellenlänge sind, so dass die Streuung vernachlässigbar ist.

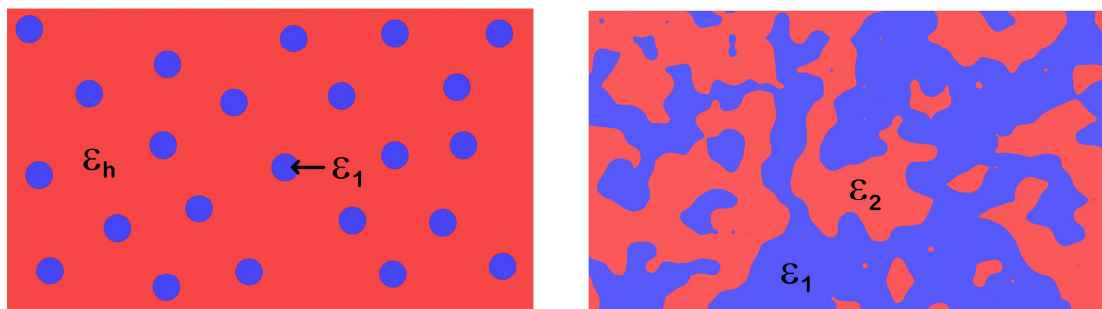


Abbildung 1–2: Struktur einer Mischung nach Maxwell Garnett (links) und Bruggeman (rechts).

Im einfachsten Fall sind kugelförmige Partikel mit der Permittivität ε_1 eingebettet in einem Material mit der Permittivität ε_h . Dann folgt für die Polarisierbarkeit α

$$\alpha = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_h}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_h} r_1^3 \quad (1.4)$$

wobei r_1 der Radius der Partikel ist [20]. Einsetzen in Gleichung (1.1) liefert die Maxwell-Garnett Näherung

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_h}{\varepsilon + 2\varepsilon_h} = f \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_h}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_h} \quad (1.5)$$

oder allgemeiner für zwei Materialien eingebettet in einem Trägermaterial und $\varepsilon = n^2$

$$\frac{n^2 - n_h^2}{n^2 + 2n_h^2} = f_1 \frac{n_1^2 - n_h^2}{n_1^2 + 2n_h^2} + f_2 \frac{n_2^2 - n_h^2}{n_2^2 + n_h^2} \quad (1.6)$$

Mit der Annahme, dass beide Materialien gleichwertig sind und direkt das neue Material bilden folgt daraus mit $n_h^2 = n^2$

$$0 = f_1 \frac{n_1^2 - n^2}{n_1^2 + 2n^2} + (1 - f_1) \frac{n_2^2 - n^2}{n_2^2 + n^2} \quad (1.7)$$

die Effektive Medien Theorie nach Bruggeman [21].

1.1.3 Wiener-Grenzen

Die geometrische Form der Materialeinschlüsse wurde im vorangegangenen Kapitel als kugelförmig angenommen, somit sind die Grenzflächen zwischen den Materialien im Mittel genauso häufig parallel wie senkrecht zu dem einfallenden elektrischen Feld ausgerichtet.

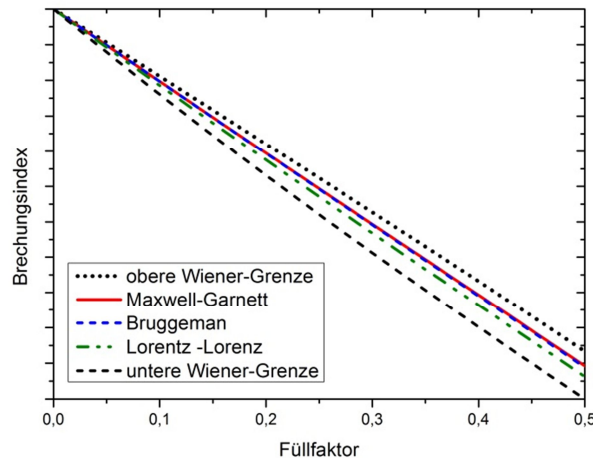


Abbildung 1–3: Vergleich der verschiedenen Methoden zur Berechnung des Brechungsindex einer Mischung bestehend aus zwei Materialien.

Sollten die Materialeinschlüsse eine Vorzugsrichtung haben, werden entweder die Grenzflächen parallel oder senkrecht zum einfallenden elektrischen Feld überwiegen. Der Extremfall tritt ein sobald alle Grenzflächen entweder parallel oder senkrecht ausgerichtet sind, wie das

zum Beispiel bei Nanolaminaten der Fall ist. Diese Grenzfälle können leicht berechnet werden. Sind alle Grenzflächen parallel zum einfallenden elektrischen Feld ausgerichtet, wird das Feld minimal abgeschirmt. Die Permittivität ist dann

$$\varepsilon_{\parallel} = f_1 \varepsilon_1 + (1 - f_1) \varepsilon_2 \quad (1.8)$$

und mit $\varepsilon = n^2$ folgt

$$n_{\parallel}^2 = f_1 n_1^2 + (1 - f_1) n_2^2. \quad (1.9)$$

Diese Gleichung ist die Drude-Gleichung bzw. die obere Wiener-Grenze. Im Falle einer maximalen Abschirmung sind alle Grenzflächen senkrecht zu dem einfallenden elektrischen Feld ausgerichtet. Dann ergibt sich für den Brechungsindex

$$n_{\perp}^{-2} = f_1 n_1^{-2} + (1 - f_1) n_2^{-2}. \quad (1.10)$$

Diese Gleichung entspricht der unteren Wiener-Grenze. Unabhängig von der genauen Form der Mikrostruktur muss der Brechungsindex innerhalb der Wiener-Grenzen liegen, wie in Abbildung 1–3 gezeigt ist [22], [23].

1.1.4 Füllfaktor, Porosität und Packungsdichte

Für alle hier vorgestellten Modelle zur Berechnung der Brechungsindizes von Materialmischungen ist der Füllfaktor f_i eine wichtige Größe. Er beschreibt den Anteil des Volumens, welches von einem Material ausgefüllt wird. Die Summe der Füllfaktoren der verschiedenen Komponenten ist somit immer gleich eins, d.h. $\sum_i f_i = 1$. In der Regel lässt sich der Füllfaktor jedoch nicht direkt experimentell bestimmen. Der Füllfaktor eines Materials a in einer Materialmischung ist definiert als

$$f_a = V_a / V_{\text{Gesamt}} \quad (1.11)$$

wobei V_a das Volumen des Materials a und $V_{\text{Gesamt}} = V_a + V_b + \dots$ das Gesamtvolumen ist [24]. Das Volumen, welches ein Material einnimmt, hängt maßgeblich von der Dichte ρ_a und der Masse m_a ab. Somit gilt dann folgender Zusammenhang $V_a = m_a / \rho_a$. Ist das Material aus zwei oder mehr Atomsorten zusammengesetzt, wie zum Beispiel im Falle von SiO_2 welches aus Silizium und Sauerstoff besteht, werden die Massen der einzelnen Atomsorten m_a mit ihrer Häufigkeit gewichtet und addiert. Am Beispiel von SiO_2 ergibt sich dann

$$V_{SiO_2} = n_{Si}m_{Si} + n_Om_O/\rho_{SiO_2} \quad (1.12)$$

mit n_a der Stoffmengenanteil [11].

Bei porösen Schichten werden die Poren als eigenständiges Material definiert. Je nachdem, ob die Poren offen oder geschlossen sind, können sie mit Luft oder Wasser gefüllt sein. Die Porosität Φ ist das Verhältnis von Hohlraumanteil zum gesamten Volumen und ergibt sich dann unter anderem aus der Lorentz-Lorenz Gleichung (1.3) [25]:

$$\Phi = 1 - \frac{(n^2 - 1)(n_d^2 + 2)}{(n_d^2 - 1)(n^2 + 2)} \quad (1.13)$$

wobei n der Brechungsindex der porösen Schicht und n_d der Brechungsindex des porenfreien Materials ist.

Die Porosität lässt sich nicht nur aus den Brechungsindizes, sondern auch mithilfe der Dichte berechnen. Dazu wird die „ideale“ Dichte ρ_i der porenfreien Mischung benötigt, die mithilfe des Füllfaktors f und der Dichte $\rho_{a,b}$ der beiden Ursprungsmaterialien berechnet werden kann:

$$\rho_i = f\rho_a + (1-f)\rho_b \quad (1.14)$$

Aus dem Verhältnis der idealen Dichte zur gemessenen Dichte der Materialmischung lässt sich dann die Porosität mit

$$\Phi = 1 - (\rho/\rho_i) \quad (1.15)$$

bestimmen [26]. Zwischen der Porosität und der Packungsdichte P (in Prozent) besteht folgender Zusammenhang $P = (1 - \Phi) \cdot 100$. Die Packungsdichte einer Schicht ist somit definiert als Verhältnis vom Volumen des Festkörperanteils zum gesamten Volumen.

1.2 Entstehung von Schichtspannungen

Dünne mittels PVD (Physical Vapour Deposition) Verfahren aufgebrauchte Schichten weisen in den allermeisten Fällen eine Eigenspannung (im Dünnschichtbereich auch Stress genannt) auf. Da eine Optimierung der Spannung zum Beschichten von flexiblen Substraten notwendig ist, werden im Folgenden die Ursachen und Strategien zur Reduzierung der Spannung vorgestellt.

Grundsätzlich können zwei unterschiedliche Arten von Eigenspannungen auftreten, nämlich Zug- oder Druckspannungen (siehe Abbildung 1–4). Je nach Art der Spannung ist eine unterschiedliche Verformung der Substrate zu beobachten, die mit mechanischen oder interferometrischen Messmethoden bestimmt werden kann. Eine große Spannung kann dabei

abhängig von Haftung und Art der Spannung zu Schichtablösung, Rissbildung oder sogar zu einer kompletten Zerstörung der Substrate führen. Insbesondere bei dünnen, flexiblen und leicht verformbaren Substraten wie Folien oder einer schwachen Haftung zwischen Schicht und Substrat führen schon geringste Spannungen in Schichten zu Problemen. Ob Zug- oder Druckspannungen auftreten, hängt dabei von verschiedenen Faktoren ab, die in Kapitel 1.2.2 näher vorgestellt werden.

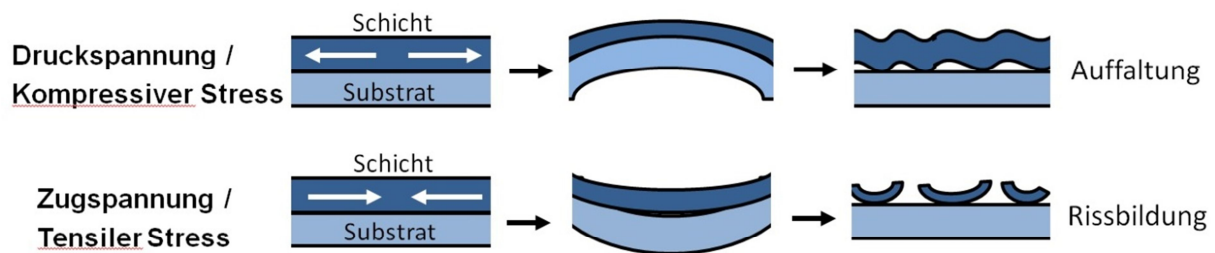


Abbildung 1–4: Definition von Druck- bzw. Zugspannung bei dünnen Schichten und die dadurch hervorgerufene Verformung (Mitte) des gesamten Systems. Je nach Güte der Schichthaftung kommt es zu typischen Fehlerbildern (rechts) oder sogar zur Zerstörung der Substrate.

Allgemein ist die Spannung ein Tensor. Bei dünnen Schichten sind jedoch nur die Spannungskomponenten parallel zur Oberfläche maßgeblich für die Verformung. Da bei amorphen Schichten keine Vorzugsrichtung existiert, ist die Spannung parallel zur Oberfläche in alle Richtungen gleich, und die Spannung kann als skalare Größe betrachtet werden. Grundsätzlich setzt sich die Spannung σ aus drei Komponenten zusammen [27]

$$\sigma = \sigma_{ext} + \sigma_{int} + \sigma_{therm} \quad (1.16)$$

wobei σ_{ext} den extrinsischen, σ_{int} den intrinsischen und σ_{therm} den thermischen Anteil beschreibt. Extrinsische Spannungen werden von externen Kräften hervorgerufen wie z.B. durch Halterungen und sind somit keine Materialeigenschaft und im Rahmen dieser Arbeit nicht relevant. Die Mechanismen zur Entstehung von intrinsischen und thermischen Spannungen werden in Kapitel 1.2.2 und 1.2.3 näher erläutert.

1.2.1 Mikrostruktur

Intrinsische Spannungen hängen direkt von der Mikrostruktur der Schicht ab. Die Auswahl des Beschichtungsverfahrens und die damit verbundenen Prozessparameter wie zum Beispiel Druck und Substrattemperatur, aber auch Substratmaterial und Oberflächenrauheit haben dabei einen entscheidenden Einfluss auf die Ausbildung der Mikrostruktur. Dabei sind Schichten in der Regel umso dichter, je höher energetisch das Beschichtungsverfahren ist. Nach Movchan und Demchishin [28], die aufgedampfte metallische Schichten untersuchten, ist die Mikrostruktur im Wesentlichen abhängig vom Verhältnis der Substrattemperatur zur

Schmelztemperatur des Beschichtungsmaterials und kann in drei Zonen eingeteilt werden. Die Übergangszone T wurde später von Thornton hinzugefügt, um den Einfluss des Argondrucks beim Sputtern von Metallschichten zu berücksichtigen (siehe Abbildung 1–5).

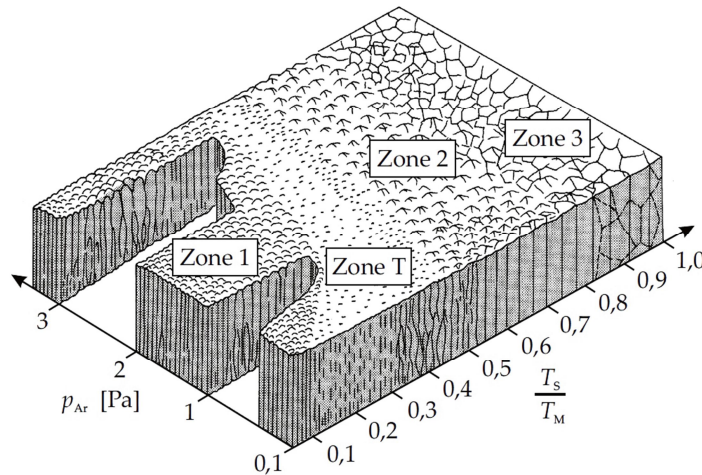


Abbildung 1–5: Strukturzonenmodell nach Thornton [28], [29]. Die Mikrostruktur der Schicht ist abhängig vom Prozessdruck p_{Ar} , sowie dem Verhältnis von Substrattemperatur T_s zur Schmelztemperatur des Beschichtungsmaterials T_m .

- In der Tieftemperaturzone (**Zone 1**) entsteht eine poröse Säulenstruktur aufgrund der geringen Beweglichkeit der Adatome. Die Säulen haben dabei einen Abstand von etwa 10 nm. Aufgrund der vielen Hohlräumen kann Wasser eindringen, und die Schicht weist hohe innere (Zug-)Spannungen auf.
- Die Übergangszone (**Zone T**) weist eine deutlich höhere Dichte auf als die vorangegangene Zone und lässt sich vorwiegend bei niedrigen Drücken beobachten. Charakteristisch ist eine faserförmige Struktur und die glatte Oberfläche, die sich durch den Einfluss des Sputterns ausbildet.
- In der zweiten Zone (**Zone 2**) dominiert die Oberflächendiffusion den Wachstumsprozess. Dadurch entsteht eine kolumnare Struktur deren Porosität mit steigender Substrattemperatur abnimmt.
- Die letzte Zone (**Zone 3**) beschreibt eine rekristallisierte dichte Struktur, die zum Beispiel für epitaktisches Wachstum von Halbleitern von Bedeutung ist.

Ionenstrahlzerstäubte Schichten werden bei Prozessdrücken von kleiner als $1 \cdot 10^{-3}$ mbar (0,1 Pa) hergestellt. Durch die räumliche Trennung der Ionenerzeugung vom Abtragprozess am Target und von den Substraten ist die Temperaturbelastung der Substrate sehr gering. Üblicherweise sind die Substrattemperaturen während des Beschichtungsvorganges daher kleiner als 80 °C. Die Strukturzonen nach dem Thornton-Modell für die verschiedenen verwendeten Materialien sind in Tabelle 1-1 aufgelistet. Wie erwartet, finden sich die Oxide in

der Übergangszone T wieder. PTFE sollte laut der Theorie aufgrund der deutlich geringeren Schmelztemperatur mit einer Mikrostruktur der Zone 2 aufwachsen und somit weniger verdichtet als die Oxide sein.

Tabelle 1-1: Strukturzonen nach Thornton für die verschiedenen in dieser Arbeit verwendeten Materialien.

Material	T_m [K]	T_s/T_m ($T_s = 353$ K)	Zone ($\rho_{Ar} = 0,1$ Pa)
Ta ₂ O ₅	2145	0,16	Zone T
Al ₂ O ₃	2323	0,15	Zone T
PTFE	600	0,59	Zone 2

Da Thornton das Modell auf Basis von Metallschichten entwickelt hat, ist es für Oxide nur bedingt gültig. Untersuchungen an reaktiv mit Magnetron gesputterten Oxidschichten haben gezeigt, dass die Mikrostruktur nicht nur von der Schmelztemperatur sondern auch vom Beschuss der wachsenden Schicht mit hochenergetischen Teilchen abhängt [30].

1.2.2 Intrinsische Schichtspannungen

Die intrinsische Eigenspannung resultiert aus den unterschiedlichen Mikrostrukturen der aufgebrachten Schichten und ist in der Regel der dominierende Anteil. Wie bei allen Spannungsarten, muss auch hier zwischen Zug- und Druckspannung unterschieden werden. Ionenstrahlzerstäubte Beschichtungen weisen dabei üblicherweise Druckspannungen auf.

Es gibt unzählige Modelle zur Entstehung der intrinsischen Spannungen, daher werden nur die gängigsten im Folgenden vorgestellt. Im Falle von **Druckspannungen** sind zwei Modelle am weitesten verbreitet, die auf einer Verdichtung des Materials aufgrund des „atomic peening“ Effekts und auf dem Einbau von Verunreinigungen basieren. Beim Sputterprozess wird ein Teil der Argon-Atome am Target reflektiert. Da ein Streuereignis der Argon-Atome mit den Restgasen zwischen Target und Substrat aufgrund des niedrigen Drucks sehr unwahrscheinlich ist, treffen die Atome mit relativ hoher Energie auf die wachsende Schicht und verfestigen diese. Die Druckspannung ist somit unter anderem abhängig von der Ionenenergie [31]. Die Dichtezunahme basiert auf der Kombination von einer niedrigen Substrattemperatur und einer hohen Schmelztemperatur des Schichtmaterials (Zone T), die zu einer geringen Beweglichkeit der Adatome führt. Werden nun die Adatome durch Stöße auf Zwischengitterpositionen gebracht bzw. bei amorphen Schichten lokal der Abstand zu den Nachbaratomen verringert, verbleiben sie auf den energetisch ungünstigeren Positionen. Diese Verdichtung der Schichten führt zusätzlich zur Bildung von Druckspannungen auch zu einem höheren Brechungsindex.

Ein weiteres Modell basiert auf der Annahme, dass die in den gesputterten Schichten vorhandenen Verunreinigungen aus Argon-Atomen ($< 3 \text{ at\%}$) sowie Reaktiv- und Restgasen die Ursachen für die Druckspannungen sind. Untersuchungen von Thornton und Hoffmann [32] zeigen jedoch, dass dieser Mechanismus gegenüber dem „atomic peening“ nur eine untergeordnete Rolle spielt. Bei reaktiv gesputterten Oxiden ist dieser Effekt jedoch nicht zu vernachlässigen, da ein deutlicher Zusammenhang zwischen Sauerstoff und intrinsischer Spannung beobachtet wurde [33].

Zugspannungen sind in der Regel bei Schichten zu finden, die mit niederenergetischen Verfahren wie z.B. thermisches Verdampfen hergestellt wurden. Auch ein hoher Druck in der Beschichtungsanlage kann zu Zugspannungen führen. Die Mikrostruktur weist in diesem Fall eine große Anzahl von Poren oder eine Säulenstruktur auf. Durch anziehende Kräfte zwischen den einzelnen Säulen bzw. der Porenwände entsteht die Zugspannung in der Schicht [34]. Das heißt, dass Schichten unter Zugspannung im Vergleich zur energetisch idealen Struktur eine niedrigere Dichte aufweisen. Die niedrige Dichte führt normalerweise zu einem niedrigeren Brechungsindex, und durch die poröse Struktur kann in diese Schichten Wasser eindringen.

1.2.3 Thermische Spannungen

Im Gegensatz zu den intrinsischen Spannungen, die im Wesentlichen aus dem Schichtwachstum resultieren, werden thermische Spannungen von unterschiedlichen linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Schicht erzeugt. Dabei gilt

$$\alpha_c > \alpha_s \quad \rightarrow \quad \text{Zugspannung} \quad (1.17)$$

$$\alpha_c < \alpha_s \quad \rightarrow \quad \text{Druckspannung} \quad (1.18)$$

wobei α_s der thermische Ausdehnungskoeffizient des Substrats und α_c der thermische Ausdehnungskoeffizient der Schicht ist. Da thermische Spannungen nur von Materialeigenschaften und der Temperaturdifferenz abhängen, können sie wie folgt berechnet werden

$$\sigma_{therm} = E_c(1-\nu_c)^{-1}(\alpha_s - \alpha_c)(T - T_R) \quad (1.19)$$

wobei E_c das Elastizitätsmodul der Schicht, ν_c die Poissonzahl, $E_c(1 - \nu_c)^{-1}$ das biaxiale Elastizitätsmodul, T die Temperatur während des Beschichtungsprozesses und T_R die Raumtemperatur (bzw. Messtemperatur) ist [35]. Da beim Ionenstrahlzerstäuben die Substrattemperatur in der Regel $80 \text{ }^\circ\text{C}$ nicht überschreitet, werden thermische Spannungen häufig vernachlässigt. Eine Abschätzung der thermischen Spannung für Al_2O_3 und gesputterten PTFE-Schichten auf Glas und PMMA-Substraten ist in Tabelle 1-2 gegeben. Da sich die mechanischen Eigenschaften der gesputterten Schichten teilweise deutlich von den Werten für Bulk-Materialien unterscheiden, wurde auf Literaturwerte für dünne Schichten zurückge-

griffen. Jedoch führen auch hier unterschiedliche Prozesse und Prozessbedingungen zu deutlichen Abweichungen, so hängt zum Beispiel das Elastizitätsmodul von gesputterten Al_2O_3 von Wasserstoffverunreinigungen ab [36]. Daher sind sowohl große als auch kleine in der Literatur zu findenden Werte angegeben. Die mechanischen Eigenschaften von PTFE sind dabei aus [37], [38] für magnetrongesputtertes PTFE entnommen und die Eigenschaften von ionenstrahlzerstäubtes Al_2O_3 aus [35], [39], [40].

Tabelle 1-2: Abschätzung der thermischen Spannung von PTFE und Al_2O_3 auf Glassubstraten (Suprasil) bzw. PMMA 99524 GT für eine Temperaturdifferenz zwischen Beschichtungs- und Messtemperatur von 60 °C. Druckspannung ist positiv und Zugspannung negativ.

Beschichtungsmaterial	Substrat	$E_c(1-\nu_c)^{-1}$ [GPa]	α_c [1/K]	α_s [1/K]	Spannung [MPa]
Al_2O_3	Glas	94-265	$2,04-8,2 \cdot 10^{-6}$	$0,59 \cdot 10^{-6}$	-8 bis -121
Al_2O_3	PMMA	94-265	$2,04-8,2 \cdot 10^{-6}$	$74 \cdot 10^{-6}$	406 bis 1043
PTFE	Glas	1,1-3.75	$14 \cdot 10^{-6}$	$0,59 \cdot 10^{-6}$	-1 bis -3
PTFE	PMMA	1,1-3.75	$14 \cdot 10^{-6}$	$74 \cdot 10^{-6}$	4 bis 14

Die typischen Werte für intrinsische Spannungen von ionenstrahlzerstäubten Oxidschichten liegen ungefähr zwischen 400 MPa und 1 GPa. Dabei treten in der Regel Druckspannungen auf [41]. Beim Vergleich mit der abgeschätzten, thermischen Spannung ist offensichtlich, dass insbesondere für Oxidschichten auf Polymer substraten die thermische Spannung genauso groß wie die intrinsische Spannung sein kann und daher nicht zu vernachlässigen ist. Die angenommene Temperaturdifferenz von 60 °C zwischen Beschichtungs- und Messtemperatur ist dabei ein Wert, der insbesondere im IBS-Prozess durchaus realistisch ist. Wobei sogar bei einer deutlich kleineren Temperaturdifferenz von nur 20 °C, hat Al_2O_3 auf PMMA-Substraten noch eine thermische Spannung von 135 MPa bis 348 MPa. Dahingegen zeigt PTFE aufgrund des deutlich kleineren Elastizitätsmoduls nur eine geringe thermische Spannung (< 14 MPa), die zudem relativ unabhängig vom Substrat ist.

Bereits anhand der thermischen Spannung wird deutlich, dass die auftretenden Spannungen bei der Herstellung von defektfreien Oxidschichten auf Polymer substraten eine entscheidende Rolle spielen und eine Spannungsreduzierung notwendig ist.

1.2.4 Strategien zur Reduzierung von Spannungen

Da Schichteigenspannungen insbesondere auf dünnen Substraten zu einer Vielzahl von Problemen führen, mussten Strategien entwickelt werden, mit denen die spannungsinduzierte Verformung der Substrate verringert bzw. verhindert wird. Grundsätzlich basieren die verschiedenen Strategien auf zwei unterschiedlichen Ansätzen. Beim ersten Ansatz wird die spannungsinduzierte Verformung lediglich kompensiert, während beim zweiten Ansatz die

Reduktion der intrinsischen Spannungen in den Schichten, entweder während des Beschichtungsprozesses oder ex situ durch Nachbehandlung, im Fokus steht. Im Folgenden werden die häufigsten Varianten aus beiden Bereichen vorgestellt.

Zusätzlich wird die intrinsische Spannung auch durch die Wahl des Beschichtungsprozesses und der Parameter beeinflusst. So berichten zum Beispiel Lee et. al. von einer nichtlinearen Abhängigkeit zwischen Eigenspannung und der Spannung des Ionenstrahls bei ionenstrahlzerstäubten Nb_2O_5 -Schichten [42]. Da es für jeden Prozess, jedes Beschichtungs- und Substratmaterial und jede Beschichtungsanlage unterschiedliche Abhängigkeiten der Eigenspannung von den Prozessparametern geben kann, werden im Folgenden nur die von den Prozessparametern unabhängigen Strategien vorgestellt.

Von den Methoden, welche die Substratverformung kompensieren, ist eine Beschichtung der Rückseite der Substrate sehr weit verbreitet [43], [44]. Zusätzlich zu einem Schichtsystem auf der einen Seite der Substrate wird auf der anderen Seite eine Einzelschicht oder Schichtsystem aufgebracht, welches die spannungsinduzierte Verformung durch eine Gegenspannung ausgleicht. Dieses Verfahren ist jedoch relativ unwirtschaftlich, da ein weiterer Beschichtungsvorgang zur Herstellung der Rückseitenbeschichtung benötigt wird. Nachteilig ist ebenfalls, dass flexible Substrate durch die verspannten Beschichtungen versteift werden. Außerdem kann es bereits während des Beschichtungsvorgangs zu abplatzenden Schichten, Rissbildung und weiteren Defekten sowie irreversiblen Verformungen kommen, bevor überhaupt die Rückseitenbeschichtung aufgebracht werden kann.

In Mehrschichtsystemen kann die Verwendung von spannungskompensierenden Schichten die Eigenspannung des gesamten Schichtsystems verringern. So verwenden Oliver et. al. Aluminiumoxidschichten mit Druckspannung um die Zugspannung in elektronenstrahlverdampften Siliziumoxid/Hafniumoxid Mehrschichtsystemen zu reduzieren [45]. Die Schwierigkeit hierbei ist jedoch, dass sowohl Schichten mit Zug- als auch Druckspannung abgeschlossen werden müssen, obwohl bei den meisten Beschichtungsverfahren nur eine Spannungsart auftritt. So weisen ionenstrahlzerstäubte Schichten in der Regel immer eine Druckspannung auf. Kompensierende Schichten innerhalb von Schichtsystemen sind somit nur mithilfe eines weiteren Beschichtungsverfahrens realisierbar.

Das mit am häufigsten verwendete Verfahren, welches die Spannung reduziert anstatt zu kompensieren, ist das Tempern der beschichteten Substrate. Dabei werden die beschichteten Substrate mehrere Stunden lang bei weit über 100 °C [41] im Ofen erhitzt. Durch die erhöhte Temperatur können Defekte und Gitterverzerrungen ausheilen und es kommt zu Relaxationseffekten in der Schicht. Allerdings ist diese Methode nur bei temperaturbeständigen Substraten wie z.B. Glas anwendbar, unter der Voraussetzung, dass nicht bereits während des Beschichtungsvorgangs irreversible spannungsinduzierte Defekte aufgetreten sind. Ist dies nicht der Fall müssen dann noch die Temperatur und Temperzeit genau auf das Material

und die Herstellungsmethode abgestimmt werden, da sonst die Spannung sogar größer werden kann.

Des Weiteren können auch auf geheizten Substraten Schichten abgeschieden werden. Dadurch werden die Schichtwachstumsbedingungen und damit die Mikrostruktur geändert, und die entstehende intrinsische Spannung kann verringert sein. Außerdem kann die durch Abkühlung entstehende thermische Spannung die intrinsische Spannung kompensieren. Bei der Verwendung von Polymersubstraten müssen jedoch andere Methoden zur Spannungsreduktion eingesetzt werden, da die meisten Polymere bei den benötigten Temperaturen schmelzen.

Generell hängt die Eigenspannung sehr stark vom Material ab. So ist insbesondere SiO_2 bekannt für hohe Druckspannungen. Wie verschiedene Untersuchungen gezeigt haben, weisen Mischungen aus zwei unterschiedlichen Materialien häufig eine niedrigere Spannung auf als die der reinen Oxide. Der Zusammenhang zwischen Spannung und Zusammensetzung ist dabei jedoch keineswegs linear, wie unter anderem Sankur et. al [46] gezeigt haben. In Einzelfällen kann die Spannung der Mischung sogar die Spannung der reinen Materialien übersteigen. Jedoch wird der umgekehrte Fall deutlich häufiger beobachtet, so berichten zum Beispiel Pond et. al., dass die Eigenspannung von Siliziumoxid gemischt mit Zirkoniumoxid ungefähr 400 MPa geringer ist, als die Eigenspannung der Ursprungsmaterialien (1,5 GPa bzw. 700 MPa) [47].

Bei den Materialmischungen sind insbesondere Mischungen mit organischen Anteilen vielversprechende Kandidaten für Schichten mit besonders niedriger Eigenspannung. Bereits Anfang der 90 Jahre veröffentlichten Banks und Rutledge erste Ergebnisse zu Oxid-PTFE-Mischungen, die mittels Ionenstrahlzerstäubung hergestellt wurden. Dabei konnten Sie eine deutliche Spannungsreduktion von Al_2O_3 -Schichten durch Hinzufügen von 8 % PTFE erreichen [10]. Außerdem beobachteten Sie eine Abhängigkeit der Spannungsart von der Zusammensetzung und der Schichtdicke bei PTFE- SiO_2 Mischungen [48]. Trotz der vielversprechenden Ergebnisse wurde dieser Ansatz bisher jedoch nicht weiterverfolgt.

Zusammenfassend gibt es eine Vielzahl von Strategien zur Reduzierung von Spannungen in Schichten. Die meisten sind jedoch im Fall von flexiblen Polymersubstrate nicht anwendbar, oder die Spannungsreduktion ist noch nicht ausreichend.

2 Herstellung und Qualifizierung der Materialmischungen

Die Herstellung der PTFE und PTFE-Oxid-Mischungen erfolgte mittels Ionenstrahlzerstäubung, deswegen wird dieses Verfahren im ersten Abschnitt dieses Kapitels kurz erläutert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine für die Verwendung von Polymertargets optimierte Beschichtungsanlage aufgebaut. Die Anlage und die Besonderheiten in Bezug auf die Ionenstrahlzerstäubung von Polymeren werden daher im Anschluss in Kapitel 2.2 vorgestellt. Für die Charakterisierung der hergestellten Schichten konnte auf bereits vorhandene Aufbauten zurückgegriffen werden. Alle eingesetzten Methoden sind am Ende dieses Kapitels kurz beschrieben.

2.1 Prinzip der Ionenstrahlzerstäubung

Die Ionenstrahlzerstäubung zählt zu den PVD (physikalische Gasphasenabscheidung) Beschichtungsverfahren und wird in der Regel in der Optik zur Herstellung von qualitativ hochwertigen Schichtsystemen verwendet. Das Verfahren basiert darauf, dass mithilfe von Edelgas-Ionen (z.B. Argon) in die Gasphase überführtes Material auf Substraten kondensiert. Notwendig hierfür ist eine Vakuumanlage mit einem Prozessdruck kleiner als $1 \cdot 10^{-3}$ mbar. Zum Sputtern wird Argon in einer Ionenquelle ionisiert und anschließend mittels eines Gittersystems als Strahl extrahiert und auf ein Target beschleunigt (siehe Abbildung 2-1). Um eine Aufladung von dielektrischen Targets zu vermeiden, muss zusätzlich zur Ionenquelle noch eine Elektronenquelle (Neutralizer) in die Kammer integriert werden. Die Argon-Ionen bzw. Argon-Atome lösen nun durch Stoßprozesse Adatome und Moleküle oder größere Partikel aus dem Target heraus. Üblicherweise werden als Targets dielektrische oder metallische Materialien verwendet, die auf eine wassergekühlte Kupferplatte gebondet sind. Im Falle von Materialmischungen wird dabei die Zusammensetzung der Schicht durch die Position des Ionenstrahls in Relation zu den beiden Targets bestimmt. Die Substrate befinden sich auf einem drehenden Substrathalter, um eine möglichst homogene Beschichtung zu erhalten.

Wichtig für das Verständnis des Zerstäubungsprozesses und der Entstehung der Schichteigenspannung sind insbesondere die Vorgänge am Target, sowie daraus resultierend die Art des Wachstums der neugebildeten Schichten. Die auf das Target treffenden Teilchen haben in der Regel eine Energie zwischen einigen eV und keV und lösen am Target eine Stoßkaskade aus. Die komplette kinetische Energie wird dabei durch Stöße an die Targetatome abgegeben, die dadurch genügend Energie besitzen, um das Oberflächenpotential zu überwinden. Durch diesen Prozess und durch die Implantation der Argon-Ionen wird die Struktur und die Zusammensetzung an der Targetoberfläche verändert. Bei Mehrkomponententargets, die aus mehr als einer atomaren Spezies bestehen, kann es somit aufgrund unterschiedlicher Bindungsenergien zum präferentiellen Sputtern d.h. bevorzugten Abstäuben einer Atomsorte kommen.

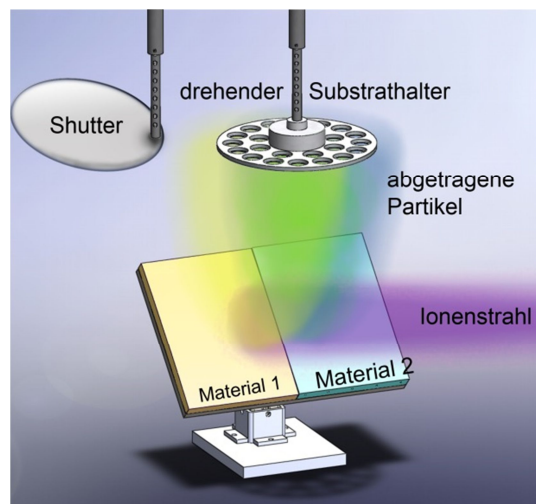


Abbildung 2–1: Prinzip der Ionenstrahlzerstäubung mit Zonentarget.

Beim reaktiven Prozess wird zusätzlich zum Edelgas noch ein Reaktivgas (z.B. Sauerstoff) eingelassen, um beispielsweise Oxide oder Fluoride zu bilden. Dies ist nicht nur bei der Verwendung von metallischen Targets nötig, sondern teilweise sogar bei Targets, die bereits aus dem gewünschten Material bestehen. Bei Oxidtargets kommt es zu einer unterstöchiometrischen Schichtzusammensetzung, wenn durch Reaktion des Sauerstoffs aus dem Target mit den Restgasen in der Vakuumkammer ein Teil des Sauerstoffs der wachsenden Schicht nicht mehr zur Verfügung steht. Da Unterstöchiometrie in der Regel zu einer erhöhten Absorption in den Schichten führt, wird zusätzlicher Sauerstoff dem Prozess hinzugefügt. Dasselbe gilt analog für Fluorid- oder Nitridschichten.

2.2 Aufbau der Beschichtungsanlage und Prozessparameter

Das Sputtern von Polymeren stellt im Vergleich zum Sputtern von Oxiden relativ hohe Ansprüche an die Ausstattung der Beschichtungsanlage. Insbesondere die Vakuumpumpen müssen kompatibel zu den entstehenden Gasen, sowie eventueller Repolymerisation und organischen Ablagerungen sein. Zusätzlich tritt bei der Verwendung von PTFE als Targetmaterial Fluor auf. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit eine IBS-Anlage aufgebaut, die auf das Sputtern von Polymeren ausgelegt ist (vgl. Abbildung 2–2).

Als Vorpumpe wurde eine ölgedichtete Drehschieberpumpe (Edwards E2M40) eingesetzt, da dieser Pumpentyp sehr robust ist und eine eventuell auftretende Kontamination der Kammer mit Kohlenwasserstoffen aus dem Pumpenöl beim Beschichten mit Polymeren keine Probleme verursacht. Um zu verhindern, dass Fluor in die Pumpe gelangt, wurde zwischen Vorpumpe und Turbopumpe ein Aktivkohlefilter (Pfeiffer FAK 063 bzw. Vacom Posi-Trap) eingesetzt. Die Turbopumpe von Edwards (STPA1603CV TMS) ist mit einer Temperaturkontrolle ausgestattet und hat standardmäßig eine Temperatur von 60 °C, welche eine Kondensation organischer Bestandteile in der Pumpe verhindert. Der erreichbare Basisdruck beträgt mit dieser Pumpenkombination $1 \cdot 10^{-6}$ mbar.

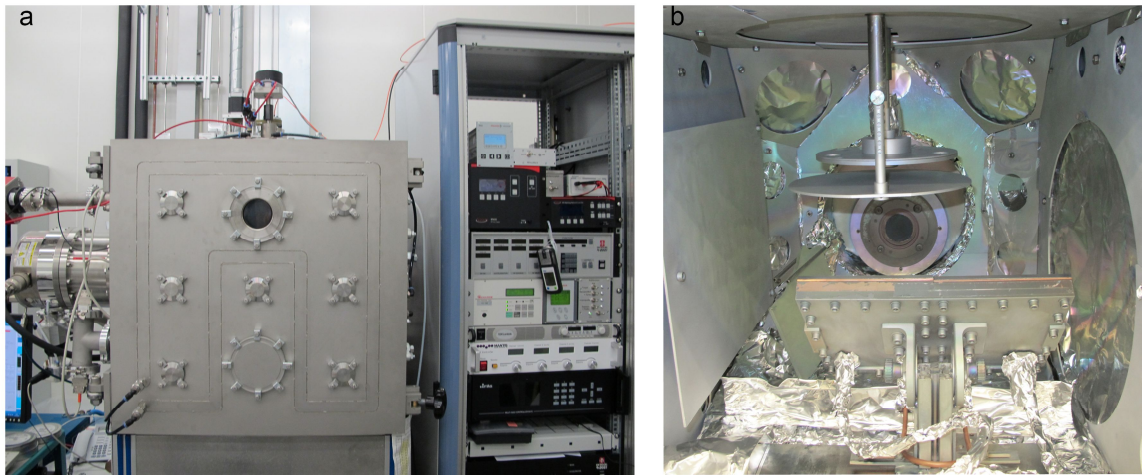


Abbildung 2–2: Die Beschichtungsanlage zum Sputtern von Polymeren a) Außenansicht und b) Innenansicht.

Die verwendete Ionenquelle (Veeco) hat ein Gittersystem zur Extraktion der Ionen, welches aus drei Molybdängittern mit einem Durchmesser von 6 cm besteht. Aufgrund der hohen Reaktivität von Sauerstoff und Fluor weist dieser Gittertyp einen hohen Verschleiß beim gleichzeitigen Auftreten beider Gase auf. Daher mussten die Gitter regelmäßig gewechselt werden. Das aus den Gittern ausgelöste Molybdän ließ sich für Schichten mit bestimmten Zusammensetzungen (siehe Kapitel 4.1.1) auch teilweise in den Schichten nachweisen.

Die Ionenstrahlparameter mussten verhältnismäßig niedrig gewählt werden, um die Polymertargets nicht zu zerstören. Eine Beanspannung von 800 V und ein Ionenstrom von 100 mA erwiesen sich, insbesondere im Hinblick auf das PTFE-Target, als geeignet. Bei höheren Werten kam es am PTFE-Target zu Degradationseffekten wie Rußbildung und starke thermische Verformung.

In Abbildung 2–3 sind typische Degradationseffekte verschiedener, im IBS-Prozess eingesetzter Polymertargets gezeigt. Eine Beanspannung von 800V wurde dabei in keinem Fall überschritten. Je nach Material zeigen sich unter anderem Rußbildung und Blasenbildung auf der Oberfläche, Verformung bis hin zum kompletten Schmelzen der Targets, sowie Gelbfärbung. Im Falle von PTFE-Targets lassen sich dagegen bei geeigneten Werten der Ionenquelle bis auf eine leichte thermische Verformung keine Degradationserscheinungen beobachten. Mit zunehmender Nutzungsdauer wird das PTFE in der Mitte des Ionenstrahls jedoch dünner und die Oberfläche wird rauer und rissiger.

In der Regel werden als Sputtertargets Metalle oder Oxide verwendet, die auf wassergekühlte Kupferplatten gebondet sind. Da das Bonden von Polymeren und insbesondere PTFE nicht möglich ist, wurde als Targethalterung eine wassergekühlte Kupferplatte verwendet, die an der Unterseite und an den beiden äußeren Seiten mit schmalen Einfassungen versehen ist. Somit können die Targets in der richtigen Position auf die Kupferplatte aufge-

legt werden. Mit diesem Befestigungskonzept kann jeder beliebige Feststoff als Target verwendet werden, wodurch eine große Flexibilität erreicht wird.

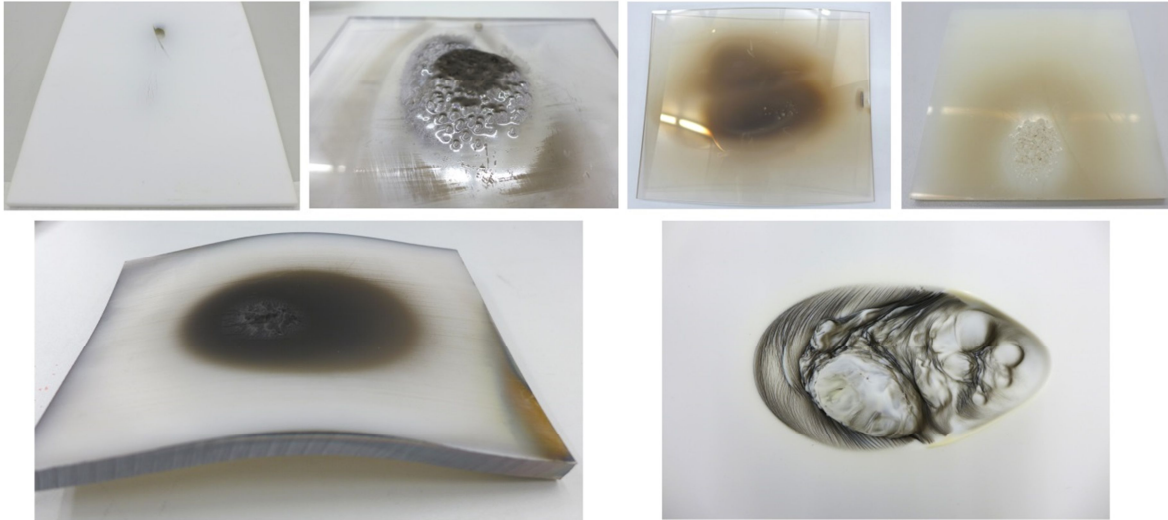


Abbildung 2-3: Degradation von Polymertargets durch den Ionenstrahl jeweils von links, obere Reihe: PTFE, PMMA, PC und PA 6, untere Reihe: PE und PET.

Durch die Verwendung eines Zonentargets ist es möglich, Mehrschichtsysteme, Gradientenschichten und Materialmischungen herzustellen. Die Zusammensetzung der Schichten wird hierbei durch die Position der Targets zum Ionenstrahl bestimmt. Normalerweise werden hierfür zwei gleichgroße Targets verwendet, jedoch musste bei der Kombination von PTFE mit Oxiden das PTFE-Target deutlich kleiner sein, da sonst Mischungen mit einem C+F-Gehalt kleiner als 50 at% nicht herstellbar waren. Dieser Effekt wird in Kapitel 4.1.1 näher erläutert. Somit wurde für die Herstellung von Materialmischungen in der Regel zwei identische metallische oder oxidische Targets verwendet, auf denen PTFE-Streifen am Rand befestigt wurden.

Für den Sputterprozess wurden 10 sccm Argon durch die Ionenquelle in die Kammer eingelassen. Zusammen mit den 5 sccm Argon, welches durch den Neutralizer eingelassen wurde, ergab sich während des Beschichtungsvorgangs ein relativ hoher Prozessdruck von ca. $1 \cdot 10^{-3}$ mbar. Der Neutralizer emittiert Elektronen, die mit den Argon-Ionen rekombinieren können und somit ein Aufladen der nichtleitenden Targetmaterialien verhindern. Zur Herstellung von Oxiden und Mischungen wurde zusätzlich Sauerstoff durch einen Massendurchflussregler an der Seite der Beschichtungskammer eingelassen. Die verwendeten Sauerstoffflüsse für die verschiedenen Materialien sind in Tabelle 2-1 zusammengefasst.

Tabelle 2-1: Verwendeter Sauerstofffluss zur Herstellung der verschiedenen Materialien.

Schichtmaterial	Targetmaterial	Sauerstofffluss [sccm]
PTFE	PTFE	0
$\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$	Al_2O_3 und PTFE	3
$\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$	Ta und PTFE	20

Für eine möglichst gute Homogenität befanden sich die Substrate auf einer rotierenden Kalotte. Zusätzlich ist die Kalotte manuell höhenverstellbar, um verschiedene Substratgrößen homogen beschichten zu können. Mit diesem Aufbau konnten Substratgrößen bis zum DIN A5 Format beschichtet werden.

Um die Schichtdicke während des Beschichtungsvorgangs In situ messen zu können, wurde ein optischer Breitbandmonitor (BBM) installiert. Ausgewertet wurde dabei das Transmissionsspektrum im Bereich von 500 nm bis 900 nm. Schwierigkeiten bei der Schichtdickenberechnung können durch absorptive Schichten und Beschichtungen auf der Rückseite der Monitorsubstrate verursacht werden. Um Rückseitenbeschichtungen zu verhindern wurde ein ca. 5 cm langes Rohrstück auf der Rückseite der Kalotte befestigt. Bei oxidischen Beschichtungen lagert sich somit kein unerwünschtes Material auf der Rückseite ab. Bei Polymertargets sind jedoch trotzdem teilweise Rückseitenbeschichtungen vorhanden.

Um genauere Aussagen über den Sputterprozess treffen zu können, ist die Anlage mit einem Massenspektrometer (Pfeiffer Prisma QMA 200) ausgerüstet, welches am Ende eines ca. 40 cm langen Rohres montiert wurde. Dieser Abstand zur Ionenquelle ist notwendig, um die Störung der Messung durch die elektromagnetischen Felder des Ionenstrahls möglichst klein zu halten. Für die Aufnahme eines Massenspektrums wurde das Filament über Nacht ausgegast, zwecks Entfernung von eventuell vorhandenen Ablagerungen. Um die Veränderung der Atmosphäre beim Sputtervorgang zu detektieren, wurde zuerst ein Spektrum mit kompletter Gaszufuhr und bei eingeschalteter Ionenquelle, jedoch ohne einen Ionenstrahl zu extrahieren, aufgenommen. Anschließend folgte die Messung eines Spektrums bei extrahiertem Ionenstrahl und dadurch vorhandener Ionenstrahlzerstäubung. Aus der Differenz lässt sich die Änderung der Gasatmosphäre durch den Zerstäubungsprozess bestimmen.

2.3 Charakterisierung

Die für die Charakterisierung der hergestellten Beschichtungen hauptsächlich verwendeten Verfahren werden in diesem Kapitel im Folgenden kurz vorgestellt.

2.3.1 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) ist eine Methode, mit der die quantitative elementare Zusammensetzung eines Materials bestimmt wird. Informationen über die Bindungszustände im Material liefert diese Methode jedoch nicht. Bei der EDX-Analyse wird das

zu untersuchende Material mit Elektronen beschossen, die einige Mikrometer tief in die Probe eindringen können. Dabei werden die Atome in der Schicht angeregt, welche wiederum eine charakteristische elementspezifische Röntgenstrahlung aussenden.

Bei der Analyse von dünnen Schichten ($< 1 \mu\text{m}$) wird somit zusätzlich ein Signal vom Substrat aufgenommen. Daher sollte das Substrat keine Elemente enthalten, die auch in der Schicht vorkommen. Für eine möglichst exakte Bestimmung des Sauerstoffanteils sollte das Substrat zusätzlich aus einem schwer oxidierbarem Material bestehen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher Kupferfolie als Substrat für EDX-Messungen verwendet.

Da die Proben mit Elektronen beschossen werden, kommt es bei nichtleitenden Materialien zu Aufladungseffekten, die das Messergebnis verfälschen. Abhilfe schafft eine dünne, leitfähige Schicht, mit der die Probe vor der Analyse beschichtet wird. Deswegen wurden Schichten auf Glassubstrate mit Gold beschichtet. Bei den Schichten auf Kupferfolie, die standardmäßig zur Bestimmung der Zusammensetzung verwendet wurden, war dies dagegen nicht nötig.

Die Genauigkeit von EDX-Messungen hängt stark von der Materialzusammensetzung ab. Grundsätzlich ist dabei die Analyse leichter Elemente, wie zum Beispiel Kohlenstoff, deutlich fehleranfälliger als die Analyse schwerer Elemente. Insbesondere bei der Analyse einer Probe mit leichten und schweren Elementen liegt die Schwierigkeit darin, dass leichte Elemente nur wenig Röntgenstrahlung emittieren, die zum Teil von den schweren Elementen absorbiert wird. Umgekehrt kann es zu einer Überbestimmung dieser Elemente kommen, wenn sie vorwiegend an der Oberfläche vorhanden sind (z.B. durch Kontamination, Oxidation oder Diffusion) [49].

2.3.2 FTIR-Spektroskopie

Um Informationen über Bindungen innerhalb eines Materials zu erhalten wurde FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) Spektroskopie verwendet. Das Prinzip beruht darauf, dass bestimmte Molekülschwingungen bindungsspezifische Frequenzen absorbieren. Da nur Moleküle mit veränderbaren oder induzierbaren Dipolmoment IR-Strahlung absorbieren, lassen sich nicht alle Moleküle nachweisen. Symmetrische Moleküle sind deswegen in IR-Spektren nicht sichtbar.

In dieser Arbeit wurde ein FTIR Spektrometer von Perkin Elmer (Spectrum 100) verwendet. Damit konnten Transmissionsspektren von 400 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} (entspricht einer Wellenlänge von $25 \mu\text{m}$ bis $2,5 \mu\text{m}$) aufgenommen werden. Da Glassubstrate in diesem Bereich nicht transparent sind, kam Kaliumbromid (KBr) als Substrat zum Einsatz. KBr zeichnet sich durch eine bandenfreie, hohe Transmission von über 90 % im betrachteten Infrarotbereich aus.

IR-Absorptionsbanden von Ionenstrahlzerstäubten Schichten weisen aufgrund der amorphen Struktur häufig verbreiterte Absorptionspeaks auf. Daher wurden die Absorptionsbanden manuell mithilfe von Literaturreferenzen identifiziert. Zusätzlich zur Strukturklärung liefert insbesondere der Wellenlängenbereich von 2500 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} Informationen über den Wassergehalt und damit über die Porosität der Schichten.

2.3.3 Spektralphotometer

Die Transmissions- und Reflexionsspektren der verschiedenen Schichten wurden Ex situ in einem Wellenlängenbereich von 200 nm bis 2000 nm mit einem Spektralphotometer von Perkin Elmer (überwiegend Modell Lambda 1050) aufgenommen. Dabei ist in vielen Spektren bei einer Wellenlänge von 1380 nm ein Absorptionspeak zu beobachten, der durch Wasser im Substrat oder in der Schicht verursacht wird. Das Spektralphotometer kann mit einer Ulbricht-Kugel ausgerüstet werden, um stark streuende Proben sowie Folien zu vermessen. Die Messgenauigkeit liegt dabei für Transmissionsmessungen ungefähr bei 0,1 %, abhängig von dem absoluten Wert der Transmission. Jedoch können mit verschiedenen Spektrometern gemessene Transmissionsspektren deutlich stärker variieren. Reflexionsmessungen haben generell aufgrund der Verwendung einer Referenzprobe eine deutlich höhere Messgenauigkeit. In der Regel wurden daher die Transmissionsspektren zur Bestimmung der Brechungsindizes und Schichtdicken verwendet. Ausnahmen hiervon bildeten stark absorbierende Beschichtungen. Für Einzelschichten lässt sich der Extinktionskoeffizient nur aus den Transmissions- oder aus Transmissions- und Reflexionsspektren berechnen. Zuverlässig funktioniert die Berechnung jedoch nur für Extinktionskoeffizienten größer als $1 \cdot 10^{-3}$.

2.3.4 Spektrum-Programm

Das Spektrum-Programm [50] ist eine am LZH entwickelte Software zur Designentwicklung sowie zur Berechnung der Dispersionsdaten und Schichtdicken aus gemessenen Transmissions- und Reflexionsspektren. Die Dispersion wird in dieser Arbeit mit der Sellmeier-Gleichung ermittelt, unter der Voraussetzung, dass die Schichten keine hohen Verluste aufweisen. Die Genauigkeit der Bestimmung der Dispersionsdaten hängt dabei maßgeblich von der Genauigkeit der gemessenen Spektren ab.

2.3.5 Fast-TS zur Streulicht Messung

Das Fast-TS (TS= total scattering) ist ein am LZH entwickelter Aufbau mit dem das Streulicht von Proben sowohl in Vorwärts-, als auch in Rückwärtsrichtung gemessen werden kann. Die kleinste erfassbare Strukturgröße liegt hierbei bei $1\text{ }\mu\text{m}^2$ und die laterale Auflösung bei ungefähr $50\text{ }\mu\text{m}$. Nähere Informationen zum Aufbau sind in [51] zu finden. Die Streuung der Proben wurde dabei bei einer Wellenlänge von 532 nm in Rückwärtsrichtung bestimmt. Als Substrate wurde Suprasil von Heraeus verwendet, welches eine gemessene Streuung von

40 ppm bis 80 ppm aufweist. Da das Streulicht proportional zur Reflexion der Proben ist, können Schichten mit unterschiedlicher Reflexion nicht direkt verglichen werden. Daher wurde der TIS-Wert (Total Integrated Scattering) betrachtet, der als Quotient aus diffuser Streuung und Reflexion bei gleicher Wellenlänge definiert ist.

2.3.6 Bestimmung der Schichtspannung mittels Laserinterferometer

Um Spannungen in Schichten nachzuweisen, können mechanische, spektroskopische und optische Verfahren verwendet werden. Das einfachste Prinzip ist die Messung der mechanischen Verformung eines Teststreifens. Deutlich genauer ist dagegen die Bestimmung der Oberflächenkrümmung mittels Laserinterferometer. In dieser Arbeit wurde ein Laserinterferometer der Firma Zygo (Verifire xpz) mit einer Wellenlänge von 633 nm verwendet. Wichtig hierbei ist die absolut spannungsfreie Halterung der Substrate, um keinen extrinsischen Anteil zu erhalten. Aus dem Interferenzbild von Substratoberfläche und Referenzoptik wird dann anschließend die Oberflächenkrümmung automatisch ermittelt.

Aus dem Peak-to-Valley Wert, also dem maximalen Höhenunterschied, lässt sich im Falle einer dünnen, homogenen Schicht [52] mithilfe der Stoney-Formel die Schichteigenspannung σ , bestehend aus intrinsischem und thermischem Anteil, berechnen [53]:

$$\sigma = -\frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \cdot \frac{t_s^2}{t_c} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r_s} \right) \quad (2.1)$$

wobei E_s das Elastizitätsmodul und ν_s die Poissonzahl des Substrats ist, t_s und t_c die Dicke des Substrats bzw. der Schicht und r_c der Krümmungsradius des beschichteten Substrats und r_s der Krümmungsradius des unbeschichteten Substrats. Je nach Spannungsart (Zug- oder Druckspannung) wird das Vorzeichen des Radius als positiv oder negativ angenommen. Da es bisher in der Literatur keine einheitliche Regelung gibt, wurde in dieser Arbeit Druckspannung immer als positiv und Zugspannung als negativ definiert.

In Mehrschichtsystemen wird der Anteil der einzelnen Schichten an der gesamten Spannung mit der Dicke t_i der einzelnen Schichten gewichtet, das heißt

$$\sigma_{gesamt} = \frac{\sigma_1 t_1 + \sigma_2 t_2 + \dots + \sigma_i t_i}{t_{gesamt}} \quad (2.2)$$

wobei $t_{gesamt} = \sum_i t_i$ die Dicke des gesamten Schichtsystems ist [45].

2.3.7 Umweltstabilität

Ein wichtiger Aspekt für die kommerzielle Anwendung ist die Umweltstabilität der entwickelten Beschichtungsmaterialien. Hier sind insbesondere die Stabilität bei Temperatur- und Luftfeuchtigkeitsschwankungen, aber auch Kratzfestigkeit und Verträglichkeit mit Lösungsmitteln von großer Bedeutung. Für die Untersuchung der Temperaturstabilität der Proben konnten die Proben in trockener Atmosphäre hohen Temperaturen im Ofen und in feuchter Atmosphäre Temperaturen bis 80 °C im Klimaschrank ausgesetzt werden.

Die Kratzfestigkeit wurde nach ISO 9211-4-02-02 bestimmt. Dazu wird ein Baumwolltuch gefaltet und 50 Mal über die Probe gerieben. Die Stabilität der Materialien in Bezug auf Lösungsmittel wurde für Wasser und Azeton untersucht. Im Falle von Azeton wurden die Schichten gründlich mit Azeton und einem Linsenputztuch gereinigt und danach im Spektrometer und Mikroskop vermessen. Im Gegensatz dazu wurde die Wasserverträglichkeit durch Einweichen der Schichten für mindestens 16 Stunden in Leitungswasser untersucht. Direkt im Anschluss wurden Transmissionsspektren aufgenommen, um ein Quellen oder eine Brechungsindexänderung aufgrund poröser Schichtstruktur detektieren zu können.

Die Haftung der Schichten am Substrat wurde mit Tests in Anlehnung an DIN-ISO 9211-4-02-02 untersucht. Dabei wird ein Klebeband auf die Schicht geklebt und senkrecht nach oben abgezogen.

Für optische Anwendungen wurde zusätzlich die Leistungsverträglichkeit der Schichten untersucht, indem die laserinduzierte Zerstörschwelle (LIDT) für Nanosekunden- und Femtosekundenpulse gemessen wurde.

3 PTFE

Polytetrafluoroethylen (PTFE) ist ein Polymer aus der Gruppe der Thermoplaste. In der Öffentlichkeit am bekanntesten ist der Einsatz von PTFE im Konsumgüterbereich als Antihafbeschichtung in Pfannen (Handelsname Teflon) und als Membran in wasserabweisenden Textilien (Handelsname Gore-Tex). Die technischen Anwendungen sind jedoch deutlich vielfältiger und reichen vom Einsatz von PTFE als Dichtungsmaterial und Trockenschmierstoff bis hin zu medizinischen Anwendungen. PTFE zeichnet sich durch eine hohe chemische Resistenz und einen sehr niedrigen Reibungskoeffizienten aus, wodurch es als Schutzschicht selbst in korrosiven Umgebungen eingesetzt werden kann. Durch die niedrige Oberflächenenergie lassen sich mithilfe von PTFE-Beschichtungen superhydrophobe Oberflächen erzeugen [54].

In der Optik wird es überwiegend als Auskleidung in Ulbrichkugeln eingesetzt, da PTFE das Licht zu nahezu 100 % diffus streut. Dieses hohe Streuvermögen resultiert dabei aus dem molekularen Aufbau. PTFE in Bulk-Form ist ein lineares, unverzweigtes Polymer, das aus langen Kohlenstoffketten besteht, bei denen an jedes Kohlenstoffatom zwei Fluor- atome gebunden sind (siehe Abbildung 3–1).

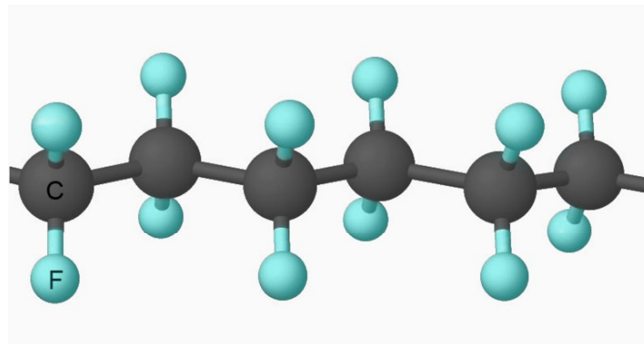


Abbildung 3–1: Die Struktur von Bulk-PTFE. Jeweils zwei Fluoratomen (blau) sind an ein Kohlenstoffatom (schwarz) gebunden.

Diese Kohlenstoffketten sind sowohl partiell ungeordnet als auch in manchen Bereichen parallel angeordnet, somit ist PTFE teilkristallin. Je höher die Kristallinität, desto geringer ist in der Regel die optische Transparenz, da die Korngrenzen das Licht streuen [55]. Deswegen zeichnet sich amorphes PTFE durch eine geringe Streuung und damit hohe Transmission aus [56]. Fluorpolymere haben im allgemeinen einen sehr niedrigen Brechungsindex, der im Fall von PTFE etwa 1,38 im sichtbaren Spektralbereich beträgt. Trotz dessen wird PTFE als niedrigbrechendes Material in der Optik sehr selten eingesetzt. Dadurch sind die optischen Eigenschaften von PTFE-Schichten, im Vergleich zu anderen niedrigbrechenden Materialien wie zum Beispiel Siliziumdioxid, bisher noch nicht umfassend untersucht worden.

Die hohe Transmission in Kombination mit der bei Polymeren generell höheren Flexibilität im Vergleich zu oxidischen Materialien machen aus PTFE ein vielversprechendes Material, um flexible Substrate beschichten zu können. Dazu müssen jedoch erstmal die optischen Eigenschaften von Ionenstrahlzerstäubten PTFE-Schichten bekannt sein.

Bevor jedoch die Ergebnisse der optischen Charakterisierung der PTFE-Einzelschichten vorgestellt werden, folgen zunächst die Ergebnisse der Untersuchungen des Sputterprozesses von einem PTFE-Target, sowie die strukturellen Eigenschaften des gesputterten Materials. Insbesondere der molekulare Aufbau und die Dichte der Schichten sind maßgeblich für die optischen Eigenschaften, die im Anschluss vorgestellt werden, gefolgt von den Ergebnissen der Spannungsmessung. Den Abschluss der Charakterisierung der PTFE-Einzelschichten bilden die Untersuchungen zur chemischen Beständigkeit und zur Laserverträglichkeit.

3.1 Sputterprozess und Targetmodifikation

Ein Polymer ist definiert als Material, welches aus wiederholt aneinandergereihten Atomen oder Molekülen besteht. Die meisten Polymere, darunter auch PTFE, bestehen somit im Kern aus langen Kohlenstoffketten. Bereits beim Sputtern von einfachen Mehrkomponententargets tritt eine Vielzahl von Effekten wie zum Beispiel das präferentielle, d.h. bevorzugte Sputtern einer Atomsorte auf. Die molekulardynamische Simulation des Sputterprozesses von Polymer-Targets am Beispiel von Polystyrene zeigt, dass neben der klassischen Stoßkaskade, bei der Atome und kleinere Moleküle aus dem Target ausgelöst werden [57], bei Polymeren zusätzlich eine Speicherung der kinetischen Energie der Argon-Ionen in den Molekülschwingungen auftreten kann. Dadurch wird ein Auslösen größerer Fragmente aus dem Target theoretisch möglich [58].

Die Größe und Art der ausgelösten Fragmente aus einem Target bestimmen maßgeblich die Struktur und Stöchiometrie der entstehenden Schicht. Dabei müssen die Fragmente keinesfalls Bruchstücke des ursprünglichen Polymers sein, da bereits eine deutliche Änderung der Zusammensetzung und des molekularen Aufbaus an der Targetoberfläche möglich sind. Bei Beaufschlagung von PTFE mit einem Argon-Ionenstrahl wird Fluor bevorzugt aus der Oberfläche ausgelöst. Dadurch werden freie Radikale gebildet, die zu einer Aufspaltung der Ketten und somit zu einer Umstrukturierung führen. So entstehen an der Oberfläche von PTFE unter anderem CF- und CF₃-Gruppen sowie Doppelbindungen [59].

PTFE ist ein relativ temperaturbeständiges Polymer mit einem vergleichsweise hohen Schmelzpunkt von ca. 327 °C. Im Vergleich zu Metalltargets mit Schmelztemperaturen ab 600 °C schmilzt es jedoch deutlich früher. Des Weiteren hat PTFE eine um Größenordnungen geringere Wärmeleitfähigkeit (0,24 W/(m·K)) als Metalle (z.B. 235 W/(m·K) für Aluminium). Insofern muss untersucht werden, ob an der PTFE-Targetoberfläche trotz

schlechter Kühlung ausschließlich ein klassischer Sputterprozess stattfindet oder ob das Material eher thermisch verdampft wird.

Insbesondere die Verteilung, aber auch die Art der ausgelösten Fragmente geben Aufschluss über den ablaufenden Prozess. Um Informationen über die Art, der aus dem PTFE-Target ausgelösten Fragmente zu erhalten, wurde während des Beschichtungsprozesses ein Massenspektrum aufgenommen. Bei der Interpretation des Spektrums muss jedoch eine mögliche Fragmentierung durch die Ionisation der abgetragenen Partikel im Massenspektrometer berücksichtigt werden. Das heißt, dass die im Spektrum zu sehenden PTFE-Fragmente kleiner sein können, als die real vom Target abgetragenen. Umgekehrt folgt daraus aber auch, dass eine komplett atomare Zerlegung des Targets bei Anwesenheit größerer Fragmente im Massenspektrum ausgeschlossen werden kann.

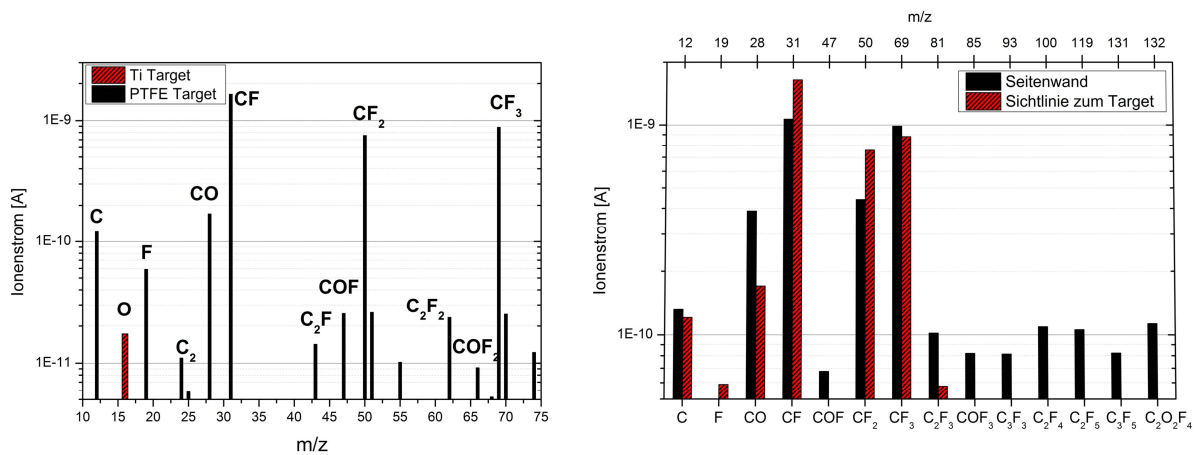


Abbildung 3–2: Massenspektren von gesputtertem PTFE ohne Hintergrundgase. Auf der linken Seite ist das Spektrum von PTFE und zum Vergleich das Spektrum beim reaktiven Sputtern von Titan gemessen oberhalb des Targets gezeigt. Auf der rechten Seite ist der Vergleich zwischen zwei an verschiedenen Positionen aufgenommenen Massenspektren von PTFE zu sehen.

Im Massenspektrometer werden auch das in der Kammer vorhandene Hintergrundgas und die für den Prozess eingelassenen Gase detektiert. Um die vom Target abgetragenen Fragmente von diesem Hintergrund unterscheiden zu können, wurde das Plasma in der Ionenquelle gezündet und dann jeweils ein Spektrum ohne extrahiertem Ionenstrahl und ein weiteres mit extrahiertem Ionenstrahl während des Beschichtungsprozesses aufgenommen. Die Differenz beider Spektren ist in Abbildung 3–2 gezeigt. Der linke Graph zeigt dabei das Spektrum von gesputtertem PTFE gemessen oberhalb der Kalotte mit direkter Sichtlinie zum Target. Die dominierenden Fragmente sind die kleinen Moleküle CF, CF₂ und CF₃. Der Anteil an atomaren Kohlenstoff und Fluor ist dabei verhältnismäßig gering. Kohlenstoffmonoxid ist ebenfalls stark vertreten und wird durch die Reaktion des Kohlenstoffes aus dem PTFE-Target mit dem Restsauerstoff und dem aus der Spaltung des Wassers resultierenden Sauerstoffs gebildet. Die Aufspaltung des in der Kammer befindlichen Wassers lässt sich an-

hand des für Wasser charakteristischen Peaks im Massenspektrum sehen, der mit Beginn des Sputterprozesses deutlich verringert wird. Ebenso kann das Kohlenmonoxid aus dem PTFE-Target stammen, da durch den Ionenbeschuss und anschließenden Belüftungsprozess Sauerstoff aus der Atmosphäre an der Targetoberfläche gebunden werden kann.

In Spuren vorhanden sind ebenfalls größere Fragmente bestehend aus Kohlenstoff, Fluor und teilweise Sauerstoff. Da diese Fragmente im Massenspektrometer in $\text{CF}_{1,2,3}$ zerlegt werden können, lässt sich jedoch keine Aussage über die maximale Größe der vom Target abgetragenen Fragmente treffen. Jedoch müssen aus dem PTFE Moleküle und nicht einzelne Atome ausgelöst werden, da die Atome erst bei Auftreffen auf eine Oberfläche miteinander reagieren würden.

Wie eingangs erwähnt, treten beim Sputtern von Polymertargets zusätzliche Effekte auf, verglichen mit dem Sputterprozess von Metall- oder Oxidtargets. Auf der linken Seite in Abbildung 3–2 ist daher als Vergleich ebenfalls das Massenspektrum von reaktiv gesputtertem Titan gezeigt. Das Titan-Target befand sich dabei an der gleichen Stelle wie das PTFE-Target. Trotz identischer Anordnung aller Komponenten konnte im Massenspektrum jedoch lediglich der durch ein Ventil zusätzlich hinzugefügte Sauerstoff detektiert werden. Titanhaltige Fragmente wie zum Beispiel Ti bei $m/z = 48$ oder TiO bei $m/z = 64$ konnten nicht detektiert werden. Eine zu hohe Massenzahl des Titans kann jedoch nicht die Ursache für das Fehlen der Peaks sein, da die CF_x Moleküle eine ähnliche Massenzahl aufweisen. Weitere nicht organische Elemente wie Silizium, Aluminium und Tantal konnten ebenfalls nicht nachgewiesen werden.

Aufgrund der endlichen Länge und Größe der Eintrittsöffnung des Massenspektrometers werden Teilchen, die mit zu hohen Energien oder im ungünstigen Winkel in das Massenspektrometer eintreffen, nicht detektiert [60]. Daraus folgt, dass entweder die Energie der gesputterten PTFE Fragmente niedriger ist als die Energie der Metall- bzw. Metalloxidfragmente oder dass die Winkelverteilung der ausgelösten Fragmente verschieden ist.

Die klassische Ionenstrahlzerstäubung beschreibt das Auslösen von Partikeln aufgrund von Stoßprozessen der einfallenden, nicht reaktiven Ionen (z.B. Argon) mit dem Targetmaterial. Charakteristisch für diese Art des Sputterns ist eine stark gerichtete Sputterkeule, und damit einhergehend ist nur eine geringe Beschichtung der Kammerwände ohne direkte Sichtlinie zum Target zu beobachten. Ein weiterer Prozess, der insbesondere beim Sputtern von Targets mit niedriger Schmelztemperatur auftreten kann, ist das thermische Verdampfen. Charakteristisch dafür ist die Existenz kleinerer Moleküle in der Gasphase, da Polymerketten bei hohen Temperaturen in kürzere Fragmente zersetzt werden, die dann anschließend das Material verlassen können [61].

Um Informationen zur räumlichen Verteilung der ausgelösten Fragmente und damit zum dominierenden Zersetzungsmechanismus am Target zu erhalten, wurden Massenspektren

an verschiedenen Positionen in der Kammer während des Sputterns von PTFE aufgenommen, wie in Abbildung 3-2 auf der rechten Seite zu sehen ist. Die Prozessparameter sind in beiden Fällen gleich, lediglich die Position des Massenspektrometers ist unterschiedlich. Zusätzlich zu dem oberhalb der Kalotte mit Sichtlinie zum Target gemessenen Massenspektrum ist noch ein an der Seitenwand gemessenes Spektrum gezeigt. Dabei befand sich das Massenspektrometer am Ende eines ca. 40 cm langen Rohres ohne direkter Sichtlinie zum Target. Beim reinen Sputterprozess sollte an dieser Position lediglich Hintergrundgase gemessen werden können. Im Falle des gesputterten PTFEs lässt sich jedoch eine Vielzahl von aus dem Target stammenden Fragmenten nachweisen.

Insbesondere größere Fragmente sind sogar ausschließlich an der Seitenwand nachzuweisen. Damit ausgelöste Fragmente an diese Position gelangen können, muss es Stoßprozesse geben. Der Druck in der Vakuumkammer außerhalb der Sputterkeule während des Sputterprozesses liegt zwischen $5 \cdot 10^{-4}$ mbar und $1 \cdot 10^{-3}$ mbar, dies entspricht einer freien Weglänge in der Größenordnung 10 cm bis 50 cm. Da der Druck oberhalb des Targets durchaus höher sein kann, wäre die freie Weglänge in diesem Fall kleiner als 10 cm, wodurch ein Stoßprozess zwischen zwei abgetragenen Fragmenten möglich wäre.

Dass die an der Seitenwand gemessenen Fragmente größer sind als die direkt in der Sputterkeule befindlichen, kann verschiedenen Ursachen haben. So könnten aus dem Target große Fragmente ausgelöst werden, die durch Stöße zu kleineren Fragmenten zerlegt werden. Außerhalb der Sputterkeule kommt es zu weniger Stößen als innerhalb und die Fragmente würden an der Seitenwand somit weniger stark fragmentiert werden. Diese Theorie würde auch die Existenz von Fragmenten aus dem Target an der Seitenwand erklären, da ohne Stöße diese Fragmente nicht an diese Position gelangen können. Ebenfalls besteht jedoch auch die Möglichkeit, dass die an beiden Positionen ankommenden Fragmente ähnliche Größen haben und dann aufgrund unterschiedlicher Einfallswinkel bzw. Geschwindigkeiten an beiden Positionen unterschiedlich stark im Massenspektrometer zerlegt werden.

Durch die Existenz von abgetragenen Fragmenten auch an der Seitenwand ergibt sich eine weitere Besonderheit beim Sputtern von PTFE. Nach dem Sputterprozess sind die Oberflächen in der Kammer an beinahe jeder Position beschichtet. Außerdem bildet sich ohne Abdeckung eine Schicht auf der Rückseite der Substrate, die eine Dicke von bis zu 50 % der Schichtdicke der Vorderseite erreichen kann.

Eine ähnliche Wandbeschichtung wird auch häufig beim thermischen Verdampfen beobachtet. Anhand der Wandbeschichtung und den Massenspektren kann daher nicht unterschieden werden, ob PTFE gesputtert oder thermisch verdampft wird. Zur weiteren Klärung wurden deswegen REM-Bilder von der Oberfläche eines zum Sputtern verwendeten PTFE-Targets aufgenommen. In Abbildung 3-3 ist auf der linken Seite ein REM-Bild aus der Mitte des Targets mit zusätzlicher Detailansicht gezeigt. Deutlich zu sehen sind die typischen

säulenförmigen Ätzstrukturen, die durch den Argon-Ionenstrahl erzeugt werden [62], [63]. Zum Vergleich befindet sich auf der rechten Seite ein REM-Bild der Rückseite des Targets.

Dass die Säulen in Richtung des einfallenden Ionenstrahls orientiert sind und nicht durch vorhandene Strukturierung im PTFE-Target erzeugt werden, ist in der Seitenansicht in Abbildung 3–4 zu sehen. Mit zunehmender Nutzungsdauer werden die im PTFE Target vorhandenen Gräben immer tiefer bis hin zur Bildung eines durchgehenden Loches. Die Wand eines solchen Grabens ist in der Abbildung 3–4 gezeigt. In dieser Ansicht ist gut zu erkennen, dass die Säulen eine Höhe von ungefähr 100 μm haben. Eindeutige thermische Aufschmelzungen lassen sich weder auf der Vorder- noch auf der Rückseite beobachten. Jedoch könnte nach einer Theorie von Kitamura et al. [64] die Säulen auch durch ein Aufschmelzen der obersten Schicht entstehen. Dabei werden Mikroporen an der Oberfläche durch die einfallenden Ionen vergrößert, und das geschmolzene PTFE wird zwischen den Poren säulenförmig von der Oberfläche weggedrückt.

Der dominierende Prozess könnte somit sowohl das thermische Verdampfen, als auch die klassische Ionenstrahlzerstäubung sein. Am wahrscheinlichsten ist jedoch, dass beide Prozesse involviert sind. Trotz dessen wird im Folgenden die PTFE-Schichten nur als gesputtert bezeichnet, um den Einfluss des Ionenstrahls zu verdeutlichen und die Schichten von rein thermisch verdampften PTFE-Schichten abzugrenzen.

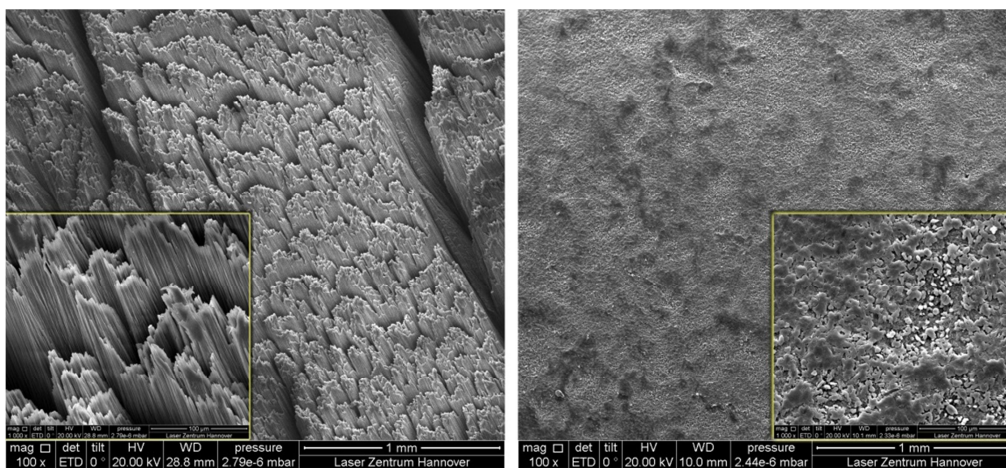


Abbildung 3–3: REM Aufnahmen von einem verwendeten ca. 5 mm dicken PTFE-Target. Auf der linken Seite ist die Vorderseite im Bereich des Ionenstrahls gezeigt und auf der rechten Seite die Rückseite derselben Stelle.

Da an der Oberfläche des PTFE-Targets viele verschiedene Prozesse ablaufen, kann sich auch die Zusammensetzung, zum Beispiel durch präferentielles Sputtern, ändern. Bulk-PTFE besteht im Idealfall aus 67 at% Fluor und 33 at% Kohlenstoff. Die Zusammensetzung des PTFE Materials vor der Benutzung wurde mittels EDX bestimmt und betrug 40 at% Kohlenstoff, 59 at% Fluor und 1 at% Sauerstoff. Die Abweichung von der idealen Zusammensetzung kann durch eine Überbestimmung des Kohlenstoffs im EDX verursacht werden. Nach

der Verwendung als Target wurde ein Kohlenstoffanteil von 38 at% und ein Fluoranteil von 60 at% gemessen. Die entspricht einem C/F Verhältnis von 0,63. Die Restlichen 2 at% entfallen auf Sauerstoff. Im Rahmen der Messgenauigkeit entspricht die Zusammensetzung des beaufschlagten PTFE folglich der Zusammensetzung des unbenutzten Materials. Ein präferentielles Sputtern von Fluor und damit einhergehend eine Kohlenstoffanreicherung an der Oberfläche konnte somit nicht nachgewiesen werden.

Die Rückseite des Targets hat dafür mit 29 at% Kohlenstoff und 61 at% Fluor ein Kohlenstoffdefizit. Der Sauerstoffgehalt ist mit 10 at% jedoch deutlich höher als der Sauerstoffgehalt der Vorderseite. Die wahrscheinlichste Ursache für diesen Unterschied ist, dass der aktivierte Restsauerstoff in der Kammer mit dem PTFE reagiert, jedoch auf der Vorderseite direkt wieder abgetragen wird und in Form von Kohlenmonoxid im Massenspektrum nachgewiesen werden kann.

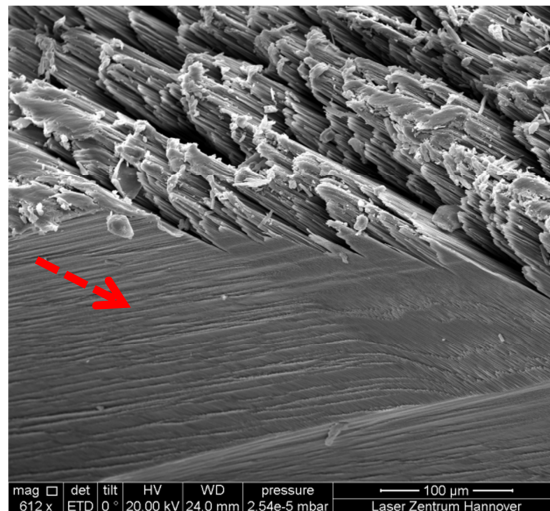


Abbildung 3–4: Seitenansicht der Kante eines Risses in der Mitte des PTFE-Targets. Die Säulen zeigen in die Richtung des einfallenden Ionenstrahls (roter Pfeil).

3.2 Zusammensetzung und Struktur

Wie im vorherigen Kapitel erläutert wurde, werden beim Sputtern größtenteils $\text{CF}_{1,2,3}$ und CO Fragmente aus dem PTFE-Target ausgelöst und mit deutlich geringerem Anteil größere Moleküle, sowie atomarer Fluor und Kohlenstoff. Aufgrund dessen ist es nicht sehr wahrscheinlich, dass die entstehende PTFE-Schicht eine zum Bulk-PTFE identischen molekularen Aufbau mit langen Kohlenstoffketten hat. Um eine möglichst hohe optische Transparenz zu erreichen, wäre jedoch eine vollständig amorphe Struktur anstelle des teilkristallinen Aufbaus von Bulk-PTFE optimal.

Neben der molekularen Struktur der Schicht ist auch die Elementzusammensetzung von Interesse. Da im Massenspektrum ein deutlicher CO Peak zu beobachten war, könnte der

Sauerstoff auch in die wachsende Schicht eingebaut werden. Daher wurde die Zusammensetzung der gesputterten PTFE-Schichten mittels EDX bestimmt. Um möglichst exakt den Sauerstoffgehalt bestimmen zu können, wurde mit Azeton gereinigte Kupferfolie als Substrat verwendet. Der Sauerstoffanteil der reinen Kupferfolie ist kleiner als 1 at%, jedoch weisen die Folien einen Kohlenstoffanteil von ca. 7 at% auf.

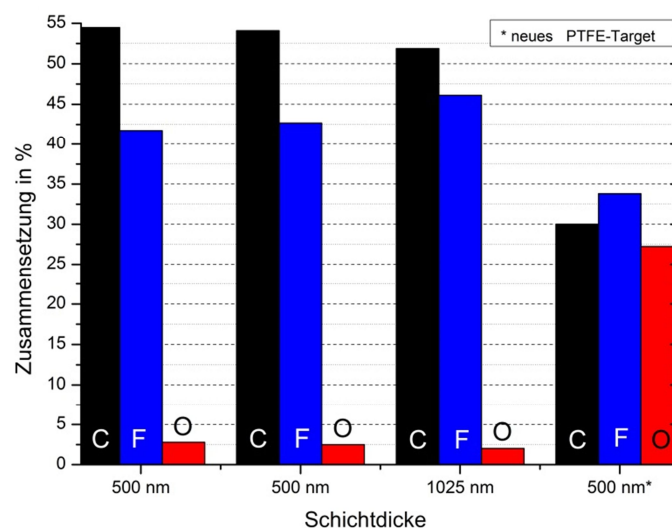


Abbildung 3–5: Beispiele für die Zusammensetzung von gesputtertem PTFE auf Kupfersubstraten gemessen mit EDX. Die Beschichtung ganz rechts (*) wurde mit einem neuen PTFE-Target hergestellt.

Das ursprüngliche PTFE hat ein C/F Verhältnis von 0,67, dagegen weisen die gesputterten Schichten ein Verhältnis von 1,2 (+/- 0,1) auf. In Abbildung 3–5 sind ein paar Beispiele für die Zusammensetzung von gesputterten Schichten mit unterschiedlichen Schichtdicken gezeigt. In Übereinstimmung mit den Massenspektren sind die Hauptbestandteile Kohlenstoff und Fluor. Das Kohlenmonoxid wird jedoch nur in Spuren in die PTFE-Schichten eingebaut, da der Sauerstoffanteil in der Regel unter 3 at% liegt. Im Vergleich zu dem C/F Verhältnis des Targetmaterials weisen alle Schichten einen deutlichen Fluormangel auf. Eine Besonderheit ist die Zusammensetzung der Beschichtung, die in Abbildung 3–5 ganz rechts zu sehen ist (mit Sternchen). In diesem Fall wurde ein neues, unbenutztes PTFE-Target verwendet. Trotz einer Vorsputterzeit von 10 Minuten ist der Sauerstoffgehalt in der Schicht deutlich höher, als in den darauffolgenden Beschichtungen. Ebenfalls ist der Grad der Verunreinigung erhöht, so befindet sich 6 at% Aluminium vermutlich vom anderen Teil des Zonentargets in der Beschichtung. Bei den Schichten, die mit bereits in vorherigen Beschichtungsruns verwendeten PTFE-Targets hergestellt wurden, lässt sich lediglich ein Aluminiumanteil von maximal 0,5 at% bei gleichen Prozessbedingungen nachweisen.

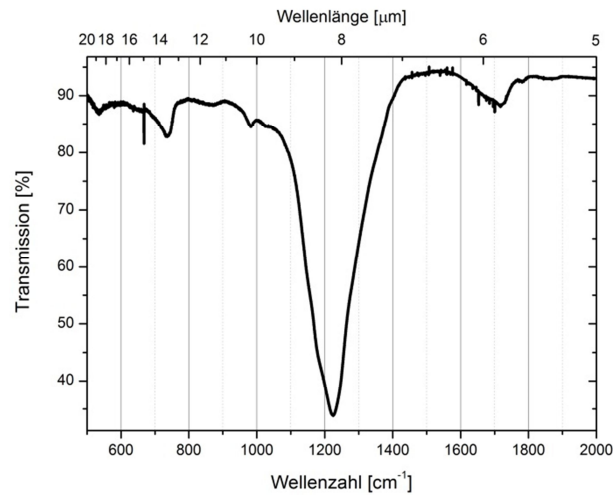


Abbildung 3–6: FTIR-Transmissionsspektrum einer gesputterten PTFE-Einzelschicht auf KBr Substrat.

Aus dem Fluordefizit der gesputterten Schichten folgt bereits, dass die PTFE-Schichten nicht den gleichen Aufbau haben können wie Bulk-PTFE. Mithilfe von FTIR-Absorptionsspektren kann der molekulare Aufbau der gesputterten PTFE-Schichten untersucht werden. Ein typisches FTIR-Transmissionsspektrum einer gesputterten PTFE-Einzelschicht ist in Abbildung 3–6 gezeigt. Die entsprechenden Zuordnungen der Absorptionsbanden zu den Molekülschwingungen sind in Tabelle 3-1 gelistet.

Tabelle 3-1: Zuordnung der im FTIR-Spektrum von gesputtertem PTFE vorhandenen Absorptionsbanden.

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Zuordnung	Referenz
538	CF ₂	[65], [66]
656	CF ₂ rock	[65], [67]
735	amorph / CC	[66]
873	amorph	[65]
980	CF ₃	[68], [69]
1150	CF ₂ sym. Streck.	[14]
1223	CF ₂ asym. Streck.	[14]
1718	CF=CF or C=O	[69]
1780	CF=CF ₂	[70]
1881	COF	[68]

Das Hauptmerkmal von PTFE ist die ausgeprägte Absorptionsbande zwischen 1100 cm⁻¹ und 1400 cm⁻¹, welche charakteristisch für die C-F Schwingungen der CF₂ Gruppen ist. Üblicherweise sind in diesem Bereich zwei Absorptionsbanden bei 1150 cm⁻¹ und bei 1223 cm⁻¹ zu beobachten, die von den symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen des CF₂ Moleküls herrühren. Bei den Absorptionsspektren von gesputtertem PTFE ist jedoch eine Verbreiterung der Absorptionsbanden aufgrund der ungeordneten, amorphen

Struktur vorhanden. Die Unterscheidung von amorphem und quasi-kristallinem PTFE erfolgt dabei anhand bestimmter Absorptionsbanden im Bereich von 700 cm^{-1} bis 800 cm^{-1} [71]. Diese für amorphes PTFE typischen Absorptionsbanden bei 735 cm^{-1} und 873 cm^{-1} sind bei den gesputterten Schichten vorhanden.

Wie in Abbildung 3–1 gezeigt, sind in Bulk-PTFE nur Einfachbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen vorhanden. Gesputtertes PTFE dagegen enthält auch Kohlenstoffdoppelbindungen, die bei 1718 cm^{-1} und bei 1780 cm^{-1} absorbieren, wobei der Absorptionspeak bei 1718 cm^{-1} auch teilweise von CO-Doppelbindungen herrühren könnte. Aufgrund des geringen Sauerstoffanteils in gesputtertem PTFE ist es jedoch unwahrscheinlich, dass der gesamte Peak durch die Absorption von CO-Doppelbindungen verursacht wird. Zwei weitere Unterschiede zwischen gesputtertem PTFE und Bulk-PTFE sind die Absorptionspeaks bei 1881 cm^{-1} aufgrund von COF Molekülgruppen, sowie bei 980 cm^{-1} wegen der CF_3 Gruppen. Zusätzlich wurde ein relativ schwach ausgeprägter Absorptionspeak bei 3455 cm^{-1} beobachtet, der durch OH-Bindungen von in die Schicht eingedrungenem Wasser hervorgerufen wird.

Diese amorphe Struktur ohne lange Kohlenstoffketten und stattdessen mit Doppelbindungen, eingebautem Sauerstoff und CF_3 Gruppen hat eine vom Bulk-PTFE verschiedene Dichte. Die Dichte von Bulk-PTFE liegt normalerweise zwischen $2,1\text{ g/cm}^3$ und $2,2\text{ g/cm}^3$. Für Magnetron-gesputterte PTFE-Schichten ist in der Literatur eine gravimetrisch bestimmte Dichte von $2,1\text{ g/cm}^3$ zu finden [72]. Die Dichte der ionenstrahlzerstäubten PTFE-Schichten wurde mittels Röntgenreflektometrie (XRR) an etwa 500 nm dicken Einzelschichten bestimmt. Mit einem Wert von $2,02\text{ g/cm}^3$ ($\pm 0,02$) liegt sie etwas unterhalb der Dichte von Bulk-PTFE und der Dichte der Magnetron-gesputterten Schichten.

Zusammenfassend sind gesputterte PTFE-Schichten vollständig amorphe Netzwerke aus verschiedenen Kohlenstofffluorgruppen. Das bedeutet, dass die langen Polymerketten des Ursprungsmaterials beim Sputterprozess aufgespalten werden und sich anschließend ungeordnet verbinden. Inwiefern solche Schichten noch als PTFE bezeichnet werden können ist fraglich. Da die Bezeichnung PTFE-Schicht in der Literatur jedoch weit verbreitet ist, werden die ionenstrahlzerstäubten Schichten in dieser Arbeit ebenfalls als PTFE-Schicht bezeichnet, trotz der vom Bulk-PTFE abweichenden Struktur. Inwiefern die Struktur der gesputterten PTFE-Schichten die optischen Eigenschaften beeinflusst, wird im folgenden Kapitel untersucht.

3.3 Optische Eigenschaften

Durch die teilkristalline Struktur streut Bulk-PTFE zu nahezu 100 %. Da die gesputterten PTFE-Schichten im Gegensatz zum Bulk-Material amorph sind, sollte die Streuung deutlich reduziert und die Schichten somit transparent sein. Ein typisches Transmissionsspektrum einer gesputterten PTFE-Schicht ist in Abbildung 3–7 gezeigt. Da die Transmission des be-

schichteten Substrats höher ist als die Transmission des unbeschichteten, muss der Brechungsindex der Schicht deutlich niedriger sein als der Brechungsindex vom Quarzglassubstrat (Suprasil). Die Absorptionsbande bei einer Wellenlänge von 1380 nm wird nicht durch die Schicht, sondern durch OH-Gruppen im Substrat verursacht. Optische Verluste, die innerhalb des Detektionslimits des Spektrometers liegen, sind im Transmissionspektrum nicht zu beobachten. Daher kann die Brechungsindexdispersion aus der Transmission berechnet werden.

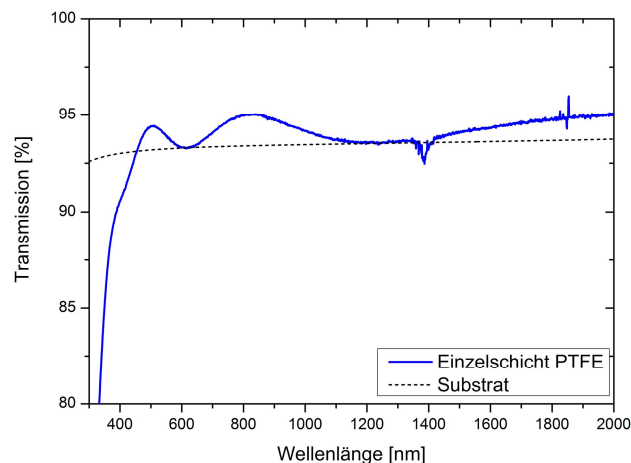


Abbildung 3–7: Transmissionspektrum einer 435 nm dicken gesputterten PTFE-Einzelschicht auf einem Suprasil-Substrat.

Beispiele für die Brechungsindexdispersion gesputterter PTFE-Schichten, die mit dem SPEKTRUM-Programm aus den Transmissionspektren berechnet wurden, sind in Abbildung 3–8 gezeigt. Der Fehler wurde aus der Genauigkeit der Transmissionsmessungen und der Fitgenauigkeit bestimmt, wobei die Fitgenauigkeit vernachlässigbar klein ist im Vergleich zu der Messgenauigkeit der Transmissionspektren.

Die vier Schichten wurden mit identischen Beschichtungsparametern vom selben PTFE-Target in der angegebenen Reihenfolge hergestellt. Bei einer Wellenlänge von 532 nm liegt der Brechungsindex zwischen 1,38 und 1,42 und entspricht damit ungefähr dem für Bulk-PTFE in der Literatur zu findenden Brechungsindex von 1,38. Im sichtbaren Spektralbereich nimmt der Brechungsindex dabei mit zunehmender Nutzungsdauer des PTFE-Targets ab. Von allen hergestellten Schichten lag der niedrigste erreichte Brechungsindex bei einer Wellenlänge von 532 nm bei ungefähr 1,36.

Als Ursache für die Variation des Brechungsindexes mit der Nutzungsdauer kommen verschiedene Effekte in Betracht. Naheliegender wäre eine Änderung der Zusammensetzung des Targets z.B. durch präferentielles Sputtern und damit einhergehend eine Änderung der Zusammensetzung der Schicht. Allerdings wurde keine geänderte Zusammensetzung der Targetoberfläche nach längerer Nutzungsdauer beobachtet, (vgl. Kapitel 3.1) und die mittels

EDX bestimmte Zusammensetzung der PTFE-Schichten lieferte keinen offensichtlichen Zusammenhang zwischen C/F Verhältnis und Brechungsindex.

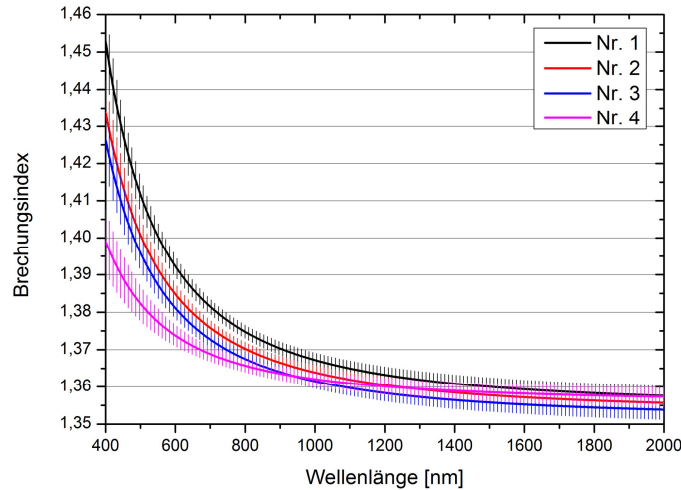


Abbildung 3–8: Die Brechungsindexdispersion mit Fehlerbalken von gesputterten PTFE-Einzelschichten mit Schichtdicken zwischen 430 nm und 560 nm, hergestellt mit identischen Beschichtungsparametern.

Im Vergleich mit Metalltargets ist die Degradation des PTFE-Targets allerdings deutlich ausgeprägter. So findet im Falle von PTFE auch eine wärmebedingte nicht reversible, leichte Verformung der Targets statt, welche zu einer veränderten Sputterkeule führen kann. Des Weiteren kann die aufgrund der Säulen- und Grabenbildung zunehmende Rauheit der PTFE-Targetoberfläche ebenfalls die Abtragcharakteristik beeinflussen. Dadurch kommen die abgetragenen Fragmente in einem anderen Einfallswinkel oder mit einer anderen Energie an, wodurch neue Wachstumsbedingungen am Substrat vorherrschen.

Zusätzlich zu der Nutzungsdauer-bedingten Variation des Brechungsindexes ist auch eine größere Variation bei der über die gesamte Beschichtungsdauer gemittelten Beschichtungsrate festzustellen, die zwischen 3,06 nm/min (0,051nm/s) und 2,76 nm/min (0,046 nm/s) liegt. Jedoch besteht kein offensichtlicher Zusammenhang zwischen Beschichtungsrate, Brechungsindex und Nutzungsdauer des Targets. Grundsätzlich ist die Reproduzierbarkeit der Dispersionsdaten der gesputterten PTFE-Schichten im Vergleich mit klassischen Oxid-Schichten deutlich schlechter. Höchstwahrscheinlich wird es nicht nur eine Ursache für diese Variation geben. Neben der Degradation des Targets, könnten auch zum Beispiel die Wandbelegung der Kammer, die Zusammensetzung der Restgasatmosphäre und die Mikrostruktur der Substratoberfläche einen Einfluss haben.

Bei anderen Herstellungsmethoden für PTFE-Schichten ist ebenfalls eine verringerte Reproduzierbarkeit beobachtet worden. So berichten Biedermann et. al. von einer ähnlichen

Brechungsindexvariation unklaren Ursprungs bei R.F. gesputterten und Plasmapolymerisierten PTFE-Schichten [73].

Auch wenn Beschichtungsrate und Brechungsindexdispersion variieren, gilt dies nicht für alle optischen Parameter. So ist der Extinktionskoeffizient im Bereich der Absorptionskante sehr reproduzierbar, wie in Abbildung 3–9 gezeigt ist. Der Extinktionskoeffizient wurde dabei aus den Transmissionsspektren berechnet. Die Standardabweichung ist im gesamten gezeigten Wellenlängenbereich kleiner als $3 \cdot 10^{-4}$ und für Wellenlängen oberhalb 500 nm sogar im 10^{-5} Bereich. Da nur Extinktionskoeffizienten größer als $1 \cdot 10^{-3}$ zuverlässig mit dem Spektrometer bestimmt werden können, kann die Standardabweichung auch nur durch die Messungenauigkeit des Spektrometers verursacht werden. Für größere Wellenlängen ist der Extinktionskoeffizient somit unterhalb des Detektionslimits des Spektrometers, daher wurde die Absorption bei einer Wellenlänge von 1064 nm mittels Laserkalorimetrie bestimmt. Die mit diesem Verfahren ermittelten Extinktionskoeffizienten lagen in der Regel im 10^{-6} Bereich. Damit sind gesputterte PTFE-Schichten durchaus vergleichbar zu niedrigbrechenden Oxiden wie z.B. Siliziumdioxid, welches einen Extinktionskoeffizienten von $< 1 \cdot 10^{-6}$ (bei 1064 nm) hat [74].

Im Gegensatz zum Bulk-PTFE ist gesputtertes PTFE im UV nicht transparent. Die Absorptionskante befindet sich ungefähr bei 470 nm und hat eine im Vergleich zu Oxiden geringere Steigung.

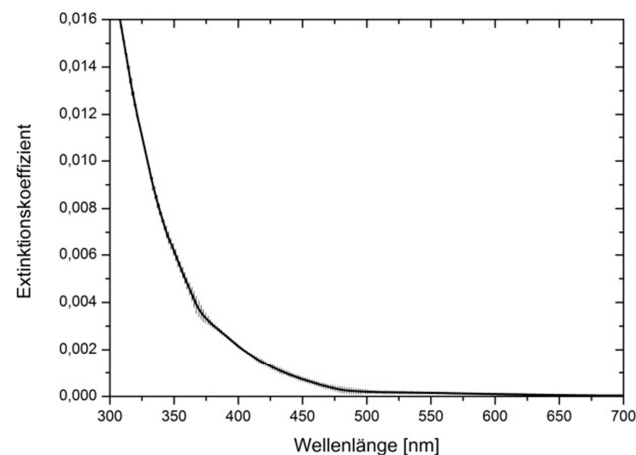


Abbildung 3–9: Der Extinktionskoeffizient von gesputterten PTFE-Schichten mit Fehlerbalken.

Neben der Absorption trägt die Streuung maßgeblich zu den optischen Verlusten bei. Für eine möglichst genaue Bestimmung der Streuung der gesputterten PTFE-Schichten wurde die Rückstreuung mittels Fast-TS gemessen. Die mit diesem Verfahren gemessene Streuung lag zwischen 40 ppm und 80 ppm, woraus sich ein entsprechender TIS-Wert (Total Integrated Scattering, vgl. Kapitel 2.3.5) von 0,0007 bis 0,0012 ergibt. Zum Vergleich: der gemessene TIS-Wert für unbeschichtete Suprasil-Substrate liegt bei 0,0006 bis 0,0009. Folg-

lich ist die Streuung der gesputterten PTFE-Schichten gleich oder geringfügig größer als die Streuung der unbeschichteten Substrate.

Dieses Ergebnis deckt sich mit der mittels XRR gemessenen Rauheit (RMS) der Oberfläche. Die unbeschichteten Suprasil-Substrate weisen eine Rauheit von 0,7 nm bis 0,8 nm auf, wohingegen die Rauheit der gesputterten PTFE-Schichten geringfügig größer im Bereich 1 nm bis 1,1 nm ist.

Ein weiterer wichtiger Aspekt von optischen Komponenten ist die Stabilität der optischen Eigenschaften mit zunehmendem Alter. Generell sollten Optiken möglichst lange gleichbleibende optische Eigenschaften aufweisen. Während Oxide in der Regel keine Alterungseffekte aufweisen, zeigen Fluoride und Polymere häufig Alterungserscheinungen teilweise bereits nach einem Jahr [75].

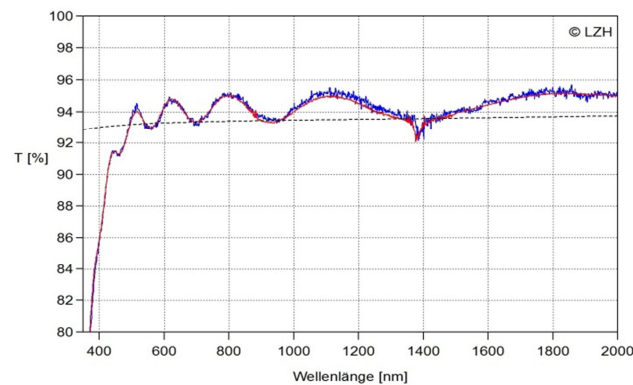


Abbildung 3–10: Alterung von gesputterten PTFE-Einzelschichten. Die Transmission direkt nach dem Beschichten ist in blau dargestellt und die Transmission ca. 2 Jahre später nach Lagerung bei Raumtemperatur in rot.

In Abbildung 3–10 ist das Transmissionsspektrum einer gesputterten PTFE-Einzelschicht gezeigt, welches direkt nach dem Beschichtungsvorgang gemessen wurde (blau) sowie ca. zwei Jahre später nach Lagerung bei Raumtemperatur (rot). Insbesondere an der Absorptionskante und im sichtbaren Spektralbereich lässt sich deutlich erkennen, dass keine Dispersion- oder Dickenänderung sowie Degradation aufgetreten sind. Die leichte Verschiebung im Infrarotbereich liegt an der Mess- und Kalibrierengenauigkeit des Spektrometers.

Zusammenfassend ist die optische Qualität ionenstrahlzerstäubter PTFE-Schichten durchaus mit der Qualität gängiger oxidischer Beschichtungen vergleichbar. Der Brechungsindex von den gesputterten PTFE-Schichten ist sogar niedriger als der Brechungsindex von SiO_2 . Lediglich MgF_2 und AlF_3 haben einen ähnlich niedrigen Brechungsindex, jedoch sind die optischen Verluste im sichtbaren und infraroten Bereich meist höher als bei PTFE [76]. Mit einem Extinktionskoeffizienten im 10^{-6} Bereich sind die optischen Verluste der gesputterten PTFE-Schichten im Sichtbaren und Infraroten hinreichend klein für die meisten Anwendungen. Ein weiterer Vorteil von ionenstrahlzerstäubten PTFE-Schichten ist die

Langzeitstabilität. Für die Anwendung in komplexen Designs kann jedoch die ungenügende Reproduzierbarkeit der Dispersion problematisch sein. Der größte Vorteil von PTFE als Beschichtungsmaterial gegenüber Oxiden und Fluoriden ist jedoch die Schichtspannung, wie im folgenden Kapitel gezeigt wird.

3.4 Schichtspannung

In der Regel weisen ionenstrahlzerstäubte Schichten eine hohe Druckspannung aufgrund der hohen Packungsdichte auf. Je nach Material werden einige Hundert Megapascal erreicht [41]. Insbesondere das niedrigbrechende Siliziumdioxid ist stark spannungsbehaftet, und die daraus resultierende Verspannung des Substrats kann so groß sein, dass das Substrat zerstört wird.

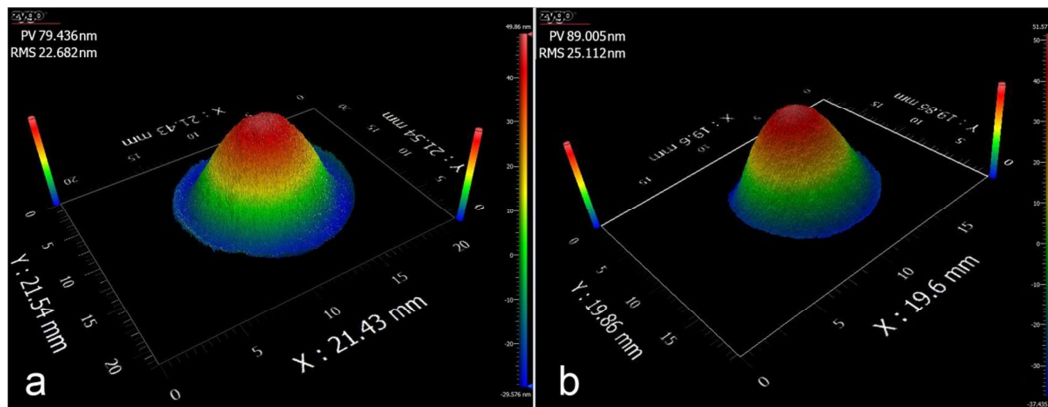


Abbildung 3–11: Krümmung der Substratoberfläche vor dem Beschichtungsprozess (a) und nach dem Beschichten mit 500 nm gesputtertem PTFE (b). PV ist die Abkürzung für Peak-to-valley und ist der Höhenunterschied zwischen höchstem und tiefstem Punkt auf der Oberfläche.

Um die Spannung der Schichten eindeutig bestimmen zu können, muss das Substrat sowohl vor als auch nach dem Beschichtungsprozess charakterisiert werden. Die mit dem Interferometer gemessene Oberflächenkrümmung eines unbeschichteten Suprasil Substrats ist in Abbildung 3–11a gezeigt. Nach dem Beschichten mit 500 nm PTFE hat sich die Krümmung nur geringfügig verändert (siehe Abbildung 3–11b). Da die thermisch induzierte Spannung für PTFE-Schichten aufgrund des niedrigen E-Moduls vernachlässigbar ist (vgl. Tabelle 1-2) folgt daraus, dass die intrinsische Spannung von PTFE-Schichten ebenfalls sehr niedrig sein muss. Mit der Stoney-Formel ergibt sich aus der Änderung des Krümmungsradius eine Druckspannung von 0 bis maximal 30 MPa für ionenstrahlzerstäubtes PTFE mit Schichtdicken zwischen 400 nm bis 7700 nm.

Auch auf anderen Substraten wie PMMA-Folien oder einer nur 25 μm dicken CPP-Folie konnte kein Einfluss der Beschichtung auf die Flexibilität oder Form der Folien beobachtet werden, ebenfalls unabhängig von der Dicke der Beschichtung. Somit ist ionenstrahlgesputtertes PTFE tatsächlich ein annähernd spannungsfreies Material und ist daher gut geeignet, um flexible Substrate zu beschichten. Verglichen mit ähnlich niedrigbre-

chenden Materialien ist die Schichtspannung der gesputterten PTFE-Schichten mindestens eine Größenordnung kleiner. So haben Ionenstrahlzerstäubte MgF_2 -Schichten eine rund 30-mal größere Druckspannung von rund 910 MPa [77]. Die geringe Spannung geht jedoch einher mit einer verringerten mechanischen Stabilität, wie im nachfolgenden Kapitel gezeigt wird.

3.5 Umweltstabilität und LIDT

Ionenstrahlzerstäubtes PTFE zeichnet sich durch eine gute optische Qualität und niedriger Schichtspannung aus, die jedoch mit einer geringen, mechanischen Stabilität einhergeht. Bulk-PTFE ist resistent gegen fast alle Stoffe außer elementarem Fluor und geschmolzenen Alkalimetallen [55]. Diese hohe chemische Resistenz ist in der Struktur begründet, da die Fluoratome die Kohlenstoffketten nahezu komplett abschirmen. Im Fall der gesputterten Schichten fehlen die langen geordneten Ketten und die Kohlenstoffbindungen können daher leichter angegriffen werden.

Um die chemische Resistenz der gesputterten Schichten gegen gängige Reinigungsmittel für Optiken zu untersuchen, wurden die beschichteten Substrate für mindestens vier Stunden in deionisiertem Wasser und Azeton gelagert und anschließend mittels Druckluft getrocknet. Eventuelle Dickenänderungen der Schichten durch Auflösen oder durch Quellen der Schichten wurden mithilfe von direkt nach dem Trocknen aufgenommenen Transmissionspektren detektiert. Hierbei konnte keine Änderung für die in Azeton gelagerten Proben beobachtet werden. Auch unter dem Mikroskop zeigten sich keine Strukturen, die auf eine Reaktion zwischen Azeton und gesputterter PTFE-Schicht hindeuten. Jedoch ist ein Entfernen der Schichten durch Putzen mit Azeton und Linsenreinigungstüchern möglich. Da das Azeton die Schichten nicht angreift und ein Entfernen der Schicht mit trockenen Linsenreinigungstüchern ebenfalls möglich ist, erfolgt das Entfernen der Schichten rein mechanisch.

Tabelle 3-2: Vergleich von zwei Modellen für die Änderung von Schichtdicke, Brechungsindex und Extinktionskoeffizient nach vierstündiger Lagerung im Wasser.

	Schichtdicke [nm]	Brechungsindex @532nm	Extinktionskoeffizient @532nm
ursprünglich	461	1,40	$3,9 \cdot 10^{-4}$
Einzel- schicht PTFE	490	1,39	$9,7 \cdot 10^{-4}$
PTFE mit Was- serschicht	461+18	1,4+1,33	$3,9 \cdot 10^{-4} + 9 \cdot 10^{-3}$

Der Einfluss von Wasser ist dagegen deutlich größer. Die wichtigsten, aus den Transmissionspektren ermittelten Größen vor und nach der Lagerung im Wasser sind in Tabelle 3-2 zusammengefasst. Die Änderung des Transmissionspektrums lässt sich auf zwei verschie-

dene Weisen deuten: zum einen kann es zu einem Aufquellen der PTFE-Schicht mit einer Zunahme der Schichtdicke um rund 30 nm und einem Anstieg des Extinktionskoeffizienten kommen. Der Brechungsindex bleibt dabei unter Berücksichtigung der Messgenauigkeit unverändert. Andererseits würde die Bildung einer 18 nm dicken Wasserschicht auf dem PTFE ebenfalls zu einer scheinbaren Zunahme der Schichtdicke führen.

Unter dem Mikroskop lässt sich eine Vielzahl von winzigen Defekten beobachten, die aufgrund der erhöhten Streuung, den Anstieg des Extinktionskoeffizienten verursachen können. Ob die Defekte in der Schicht sind oder Rückstände vom Wasser sind, lässt sich jedoch nicht unterscheiden. Bulk-PTFE ist hydrophob und quillt nicht in Wasser. Die gesputterten PTFE-Schichten sind ebenfalls hydrophob, aufgrund dessen eine durchgehend dünne Wasserschicht auf der Probe eher unwahrscheinlich ist. Damit die Schicht quillt und eine Dickenzunahme von 30 nm zeigt, müsste die Struktur porös sein. Bei einer porösen Schicht mit offenen Poren kann jedoch bereits bei Lagerung an Luft Wasser aus der Atmosphäre eindringen. Im FTIR-Absorptionsspektrum der gesputterten PTFE-Schichten war jedoch nur ein sehr schwach ausgeprägter Wasserpeak zu sehen, woraus folgt, dass die Schichten kaum offene Poren haben.

Allerdings wurde im Wasser ein Ablösen der Schicht vom Substrat unter dem mechanischen Einwirken der Pinzette beobachtet. Da die Haftung zwischen Substrat und Schicht rein mechanisch und nicht chemisch ist, könnte das Wasser zwischen Substrat und Schicht eingedrungen sein und die Änderung des Transmissionsspektrums hervorgerufen haben.

Um die Haftung der Schicht am Substrat zu untersuchen, sind Haftungstests nach DIN-ISO 9211-4-02-02, bei denen die Beschichtung bei nicht ausreichender Haftung mithilfe von Klebebändern vom Substrat entfernt werden, im Allgemeinen geeignet. Bei PTFE ist dies jedoch aufgrund der schlechten Haftung zwischen Klebeband und PTFE-Schicht problematisch. Somit ist die Aussagekraft des Ergebnisses, dass ein Entfernen der PTFE-Schichten vom Substrat mittels Klebeband in Anlehnung an den Test nicht möglich war, aufgrund der unbekanntenen Haftung zwischen Klebeband und Schicht, gering.

Generell lässt sich jedoch, trotz der eventuell sehr geringen Haftung, auf keinem Substratmaterial ein Ablösen der PTFE-Schichten beobachten. Damit Schichten sich ohne äußere Einflüsse vom Substrat ablösen, müssen Spannungen in der Schicht vorhanden sein. Da gesputterte PTFE-Schichten nahezu spannungsfrei sind, reicht eine schwache Haftung aufgrund einer mechanischen Verzahnung auf molekularer Basis bereits aus, damit sich die Schichten nicht ablösen.

Bulk-PTFE zählt zu den Hochtemperatur-Polymeren und kann bis zu einer Dauergebrauchstemperatur von 260 °C eingesetzt werden. Die Temperaturstabilität der Schichten wurde bis zu einer Temperatur von 120 °C untersucht. Dabei zeigten die PTFE-Schichten

eine vollständig reversible Dickenzunahme von 1,8 %, bezogen auf eine Temperaturdifferenz von 80 °C, jedoch keine Degradation.

Um Aussagen über die Anwendbarkeit von PTFE in Lasersystemen treffen zu können, wurde die laserinduzierte Zerstörschwelle (LIDT) für Nanosekunden- und Femtosekundenpulse bestimmt. Anhand der Zerstörmorphologien lassen sich Informationen über die dominierenden Zerstörmechanismen gewinnen. In der Regel ist die Bandlücke ausschlaggebend für die laserinduzierte Zerstörschwelle durch Femtosekundenpulse [78], [79], wohingegen die Absorption und Defekte im Material die Hauptursachen für die Zerstörung durch Nanosekundenpulse sind [80]. In Abbildung 3–12 sind Mikroskopbilder von Zerstörmorphologien durch Nanosekundenpulse mit einer Wellenlänge von 1064 nm in einer PTFE-Schicht gezeigt. Da bei Nanosekundenzerstörung die eingestrahlte Energie durch Absorption vorwiegend in Wärme umgewandelt wird, sind schwarze Defekte und aufgeschmolzene Stellen in der Schicht erkennbar.

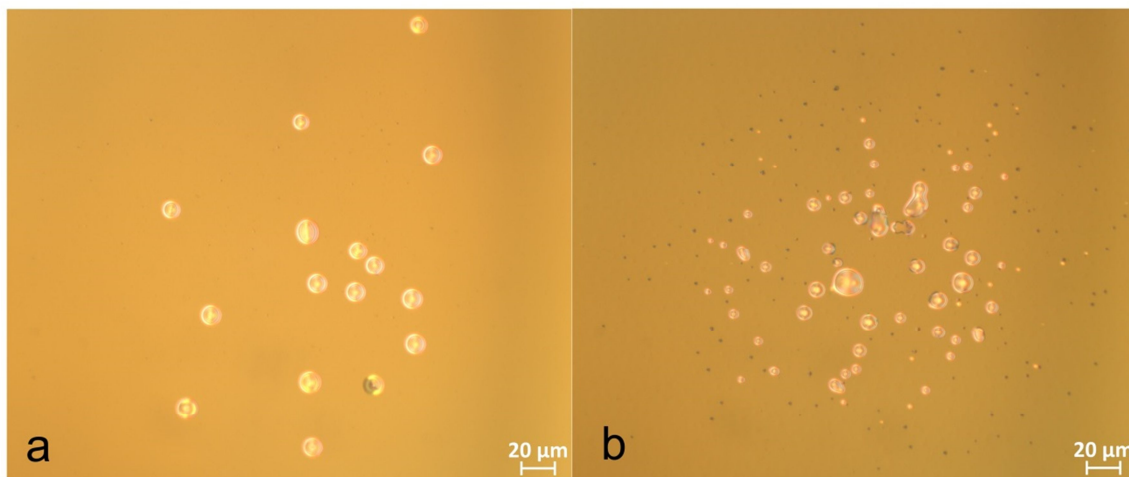


Abbildung 3–12: Mikroskopbilder der durch ns-Pulsen hervorgerufenen Zerstörung der gesputterten PTFE-Schicht. Die Wellenlänge betrug 1064 nm, die Pulsdauer 10 ns und der Strahldurchmesser war 200 µm. In (a) ist die Zerstörung mit einer Fluenz von 21,9 J/cm² und in (b) mit einer Fluenz von 68,9 J/cm² gezeigt.

Im Falle der Femtosekunden LIDT wird die Zerstörung durch elektronische Effekte (z.B. eine Coloumb-Explosion) ausgelöst, bei denen die Schicht im Fokus kurzzeitig in einen Plasmazustand übergeht. Die Morphologie der durch Femtosekundenpulse ausgelösten Zerstörung (siehe Abbildung 3–13) unterscheidet sich daher deutlich von der Morphologie der durch Nanosekundenpulse verursachten Zerstörung. Je nach Fluenz wurde die Schicht vollständig (Bild rechts) oder teilweise ablatiert, mit Kraterbildung und Materialanlagerung am Rand (Bild links). In diesem Fall lassen sich in der äußersten Randzone wieder teilweise geschmolzene PTFE-Partikel erkennen.

Der 0%-LIDT Wert, also der Wert bei der noch keine Zerstörung auftritt, im Falle von fs-Pulsen ist $0,4 \text{ J/cm}^2$ bis $0,58 \text{ J/cm}^2$ nach 10^5 Laserpulsen. Da die Absorptionskante von PTFE ungefähr bei 400 nm liegt, ist der Wert zu erwarten gewesen. Für Titandioxid-schichten, welche eine ähnliche Absorptionskante aufweisen, wurden 0%-LIDT Werte von ca. $0,3 \text{ J/cm}^2$ nach 10^5 Laserpulsen mit einer Pulsdauer von 130 fs berichtet [81].

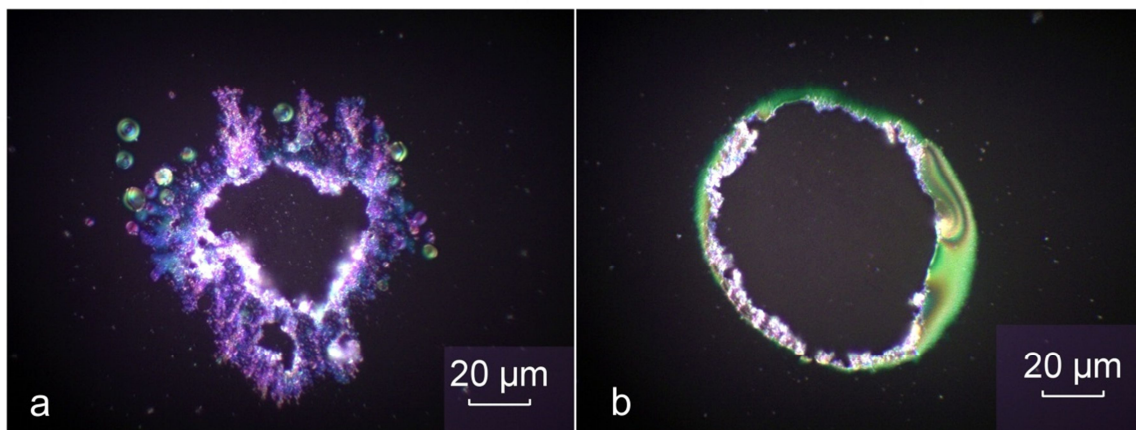


Abbildung 3–13: Mikroskopbilder der durch fs-Pulse hervorgerufenen Zerstörung einer gesputterten PTFE-Schicht. Die Wellenlänge betrug 780 nm , die Pulsdauer 180 fs und der Strahldurchmesser war $126 \mu\text{m}$. In (a) ist die Zerstörung mit einer Fluenz von $0,64 \text{ J/cm}^2$ und in (b) mit einer Fluenz von $1,13 \text{ J/cm}^2$ gezeigt.

Im Falle der Nanosekundenpulszerstörung wurden 0%-LIDT Werte zwischen 2 J/cm^2 und 14 J/cm^2 nach 10^4 Laserpulsen an den PTFE-Einzelschichten gemessen. Diese große Variation kann durch eine unterschiedliche Anzahl an Defekten in der Schicht hervorgerufen werden.

Damit können die gesputterten PTFE-Schichten nicht mit der Laserzerstörfestigkeit von hochqualitativen oxidischen Schichten mithalten. Für Anwendungen außerhalb von Laseraufbauten weisen die Schichten jedoch eine ausreichende Umweltstabilität auf. Ausnahme hiervon sind Anwendungen mit mechanischer Belastung, wie zum Beispiel Brillenbeschichtungen, da hier die Kratzempfindlichkeit des PTFE problematisch ist. Insofern sind gesputterte PTFE-Schichten nicht für jeden Einsatzzweck geeignet. Durch die niedrige Schichtspannung können PTFE-Schichten jedoch neue Anwendungsbereiche erschließen, wie zum Beispiel Antireflexbeschichtungen auf flüssigkeitsgefüllte, adaptive Linsen.

4 Mischungen aus Metalloxiden und PTFE

Wie im vorherigen Kapitel gezeigt wurde, sind gesputterte PTFE-Schichten transparent, haben einen niedrigen Brechungsindex sowie eine niedrige Spannung und sind zudem sehr flexibel. Diese Flexibilität geht jedoch einher mit einer verringerten mechanischen Stabilität. Dagegen weisen Oxide meistens eine ausgezeichnete mechanische Stabilität auf, insbesondere, wenn sie mit IBS hergestellt wurden. Gleichzeitig sind diese Materialien aber auch wenig flexibel und haben hohe innere Spannungen.

Optimal zum Beschichten flexibler Substrate wäre ein Material mit einer guten optischen Qualität, welches flexibel und stabil ist, also eine Mischung aus den Eigenschaften von PTFE- und Oxid-Schichten.

Generell können beim Mischen von zwei Materialien verschiedene Strukturen entstehen (vgl. Kapitel 1.1). Alle Varianten der effektiven Medien Theorie basieren auf der Annahme, dass beide Ursprungsmaterialien mit ihren Eigenschaften erhalten bleiben und sich kleinste Zonen der Ursprungsmaterialien zu einem neuen Material zusammenfügen. In diesem Fall lassen sich die optischen Eigenschaften des neuen Materials berechnen. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, dass das entstehende Material eine eigene Struktur hat mit neuen, von den Ursprungsmaterialien vollständig verschiedenen Eigenschaften.

Systematische Untersuchungen zur Ionenstrahlzerstäubung mit der Kombination PTFE und Oxid sind in der Literatur nicht zu finden. Jedoch ist der Einsatz von gasförmigen CF_4 in Kombination mit einem Oxid zur Herstellung von Fluoridschichten verbreitet [82]. Hierbei reagiert der Sauerstoff mit dem Kohlenstoff zu CO oder CO_2 und wird anschließend abgepumpt. Je nach verbleibendem Sauerstoff im Prozess entstehen so nahezu reine Fluorid- oder Oxifluoridschichten.

Ob beim Sputtern von einem Zonentarget aus PTFE und einem Oxid ein Material entsteht, welches die Vorteile beider Materialien vereint und mit der effektiven Medien Theorie beschreibbar ist, wird an zwei verschiedenen Materialmischungen im Folgenden untersucht. Alternativ zum Zonentarget könnte auch ein bereits aus der Materialmischung bestehendes Target zum Einsatz kommen. Dieser Ansatz ist jedoch deutlich unflexibler bei der Wahl der Zusammensetzung und erwies sich bei ersten Tests als nicht erfolgsversprechend.

4.1 Tantalpentoxid und PTFE

Für spannungsoptimierte Mehrschichtsysteme wird ein flexibles, hochbrechendes Material benötigt, welches optimalerweise den hohen Brechungsindex von Oxiden und die geringe Spannung und große Flexibilität von gesputtertem PTFE besitzt. Tantalpentoxid wird in der Optik häufig als hochbrechendes Material in optischen Komponenten eingesetzt und bietet

sich daher als oxidische Komponente an. Beim Mischen mit PTFE sollte entsprechend der effektiven Medien Theorie der Brechungsindex des Tantalpentoxids mit steigendem PTFE-Gehalt abnehmen. Gleichzeitig könnte im Idealfall die Spannung mit steigendem PTFE-Gehalt ebenfalls abnehmen. Optimal wäre nun, wenn die Spannung schon mit geringem PTFE-Gehalt nahezu Null wird, damit noch ein möglichst hoher Brechungsindex vorhanden ist.

Die Kombination aus Tantalpentoxid und PTFE ist bisher nahezu unbekannt, in der Literatur ist lediglich ein Bericht über das Co-Sputtern von PTFE mit Tantal in einer Argon/Sauerstoff Atmosphäre mittels RF-Magnetron zu finden [12]. Die von Liang et al. vorgestellten Ergebnisse sind jedoch sehr vielversprechend in Bezug auf Flexibilität und Transparenz. Verwendet wurde eine PEN-Folie als Substrat und die darauf abgeschiedenen Schichten überstehen eine Biegung mit einem Radius von 3 mm und haben eine durchschnittliche Transmission von über 70 %. Es wurden jedoch lediglich fünf verschiedene Mischungsverhältnisse untersucht und dies insbesondere im Hinblick auf die Wasserdampfpermeabilität. Detaillierte Informationen zu den optischen Eigenschaften und der Spannung sind in der Literatur nicht zu finden. Im Gegensatz zu den von Liang et al. hergestellten Schichten wurden die im folgenden vorgestellten Einzelschichten mit Ionenstrahlzerstäubung hergestellt, da dieser Prozess aufgrund der Trennung der Plasmaerzeugung von den Targets besser kontrolliert werden kann.

Die grundlegende Frage ist, welche molekulare Struktur entsteht und ob die ursprünglichen Materialien noch in der Mischung vorhanden sind. Daher werden am Anfang dieses Kapitels die Zusammensetzung und die Struktur der Materialmischungen, sowie der Sputterprozess anhand von Massenspektren vorgestellt. Anschließend werden die optischen Eigenschaften in Abhängigkeit des PTFE-Gehalts diskutiert. Die Ergebnisse der Untersuchungen der Schichteigenspannung der verschiedenen Mischungen auf Glassubstraten werden in Kapitel 4.1.3 erläutert. Am Schluss des Kapitels wird die Umweltstabilität bezüglich Laserzerstörfestigkeit, Kratzfestigkeit, Temperatur und Lösungsmittel betrachtet.

Für die Untersuchungen wurden Glassubstrate, sowie Kaliumbromid und Kupfersubstrate verwendet. Die Eigenschaften der Materialmischungen auf PMMA-Folien sind in Kapitel 5 zu finden.

4.1.1 Zusammensetzung und Struktur

Das Mischungsverhältnis zweier Materialien wird im betrachteten IBS-Prozess über die Position des Zonentargets in Relation zum Ionenstrahl eingestellt. Befindet sich der Ionenstrahl mittig auf einem Target und ist nicht größer als dieses, so wird nur das reine Material abgetragen. Für Materialmischungen ist die exakte Positionierung zum Erreichen eines bestimmten Mischverhältnisses abhängig von den individuellen Sputterraten und der Sput-

terausbeute der Targets sowie der Winkelverteilung der ausgelösten Fragmente. Zusätzlich kann eine Kontamination der Targets durch das nebenliegende Targetmaterial auftreten, welche das Mischverhältnis ebenfalls beeinflussen kann. Bei ähnlichen Eigenschaften sollte für ein Mischungsverhältnis von 50 % der Ionenstrahl ungefähr mittig zwischen beiden Targetmaterialien positioniert sein. Dies gilt normalerweise sowohl für metallische als auch für oxidische Targets.

Diese Regel gilt jedoch nicht, wenn PTFE ein Teil des Zonentargets ist. Zur Herstellung der Mischungen wurde ein jeweils 15 cm breites PTFE- und Tantal-Target, sowie einen konstanten Sauerstofffluss von 20 sccm bei allen Targetpositionen für die Herstellung des Oxids verwendet (siehe Kapitel 2.2). Position 0 bezeichnet die Position, an der nur das Tantal-Target vom Ionenstrahl getroffen wird. Nach Verfahren des Targets um 11 cm (daher mit Position 11 bezeichnet), wird das Tantal-Target nicht mehr von den Ionen getroffen. Drei Beispiele für die Position des Ionenstrahls auf dem Zonentarget sind in Abbildung 4–1 gezeigt. Der Kerndurchmesser des Ionenstrahls beträgt ca. 6 cm, jedoch treffen auch außerhalb dieses Bereiches noch ein paar Ionen das Target. Die Zusammensetzung der Materialmischung bestehend aus Tantalpentoxid und PTFE in Abhängigkeit von der Targetposition ist in Abbildung 4–2 gezeigt.

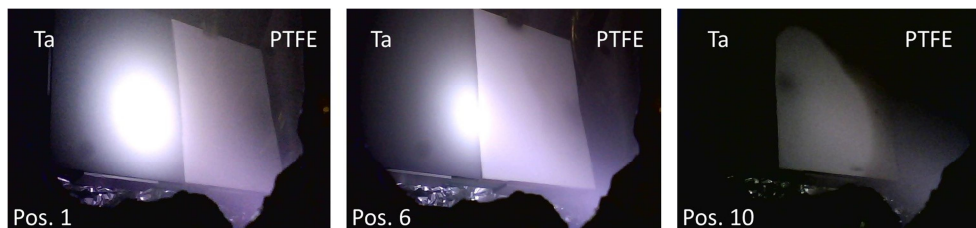


Abbildung 4–1: Position des Ionenstrahls auf dem Zonentarget für drei verschiedene Targetpositionen, auf der linken Seite ist jeweils das Tantal- und auf der rechten Seite das PTFE-Target zu sehen.

Einzig der Tantalanteil in den Schichten verhält sich erwartungsgemäß und nimmt kontinuierlich ab, je weniger das Tantal-Target vom Ionenstrahl getroffen wird. Mit durchschnittlich 40 at% bis 60 at% Stoffmengenanteil ist Sauerstoff der Hauptbestandteil des resultierenden Materials. Dabei ist der Sauerstoffanteil in der Schicht am höchsten, wenn der Ionenstrahl mittig zwischen Tantal- und PTFE-Target positioniert ist. Ursache für die Zunahme des Sauerstoffanteils ist eine poröse Schichtstruktur und demzufolge Wassereinlagerungen in den Schichten. Der Nachweis von Wasser erfolgt unter anderem anhand von FTIR-Absorptionsspektren, die später in diesem Kapitel vorgestellt werden. Fluor verhält sich gegensätzlich zum Sauerstoff und ist mengenmäßig am häufigsten in den Schichten vorhanden, bei denen das PTFE-Target nur am Rand beaufschlagt wird.

An Position 0 sollte nur Tantal und Sauerstoff in der Schicht zu messen sein. Bei einem Zonentarget welches nur aus Metall- oder Oxid-Targets besteht, lässt sich an dieser Position auch nur das Material in den Schichten nachweisen, welches vom Ionenstrahl getro-

fen wird. Ein Ersetzen des nicht vom Ionenstrahl beaufschlagten Targets mit einem PTFE-Target führt jedoch bereits zu einem Kohlenstoff und Fluoranteil von rund 30 at% in der Beschichtung, wobei der Großteil aus Fluor besteht.

Im Fall einer sehr hohen Sputterrate bzw. -ausbeute vom PTFE-Target könnten bereits einige Ionen, die außerhalb des Fokus auf das Target treffen, ausreichen, um genügend Fluor aus dem Target auszulösen. Allerdings sind die Sputterraten von Tantal und PTFE mit Werten von bis zu 4 nm/min ähnlich groß. Die Sputterausbeute von PTFE ist bisher nicht bekannt. Die schnelle Degradation des Targets könnte tatsächlich auf eine hohe Sputterausbeute hindeuten, jedoch sind C-C und C-F Bindungen vergleichsweise stark was wiederum dagegensprechen würde.

Weitere mögliche Ursachen für das Freisetzen von Fluor aus dem PTFE sind chemisches Ätzen durch den Sauerstoff oder die Zersetzung des PTFEs aufgrund der von der Quelle emittierten UV-Strahlung. Beim Blockieren der UV-Strahlung und der Ionen mittels Alufolie zwischen PTFE-Target und Ionenquelle wurde der Fluoranteil jedoch lediglich halbiert. Somit wird der Sauerstoff zumindest teilweise am Freisetzen des Fluors beteiligt sein.

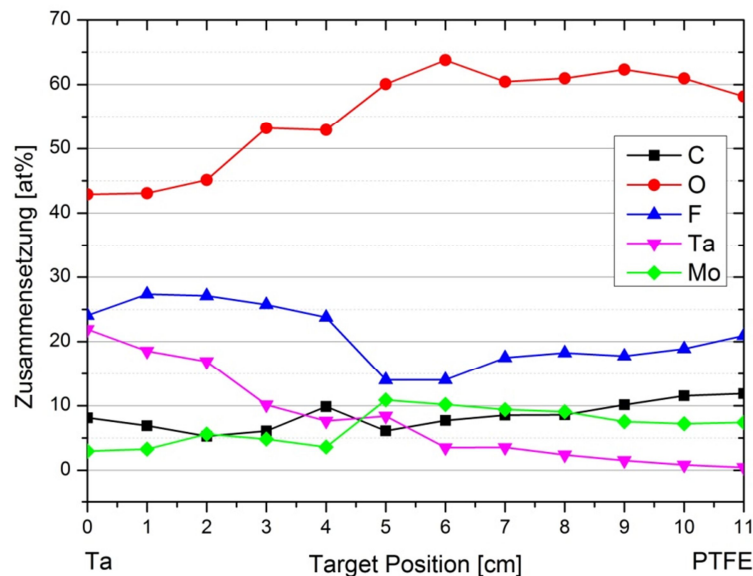


Abbildung 4–2: Zusammensetzung von $TaO_xC_yF_z$ gemessen mit EDX in Abhängigkeit von der Targetposition.

Die Sauerstoff-Fluor Atmosphäre ist sehr reaktiv, daher ist ab Position 5 ein deutlicher Molybdänanteil in den Schichten vorhanden. Das Molybdän wird aus dem Ionenquellengitter ausgelöst, wodurch die Gitter bei diesem Prozess deutlich schneller verschleifen als bei rein oxidischen oder rein fluoridischen Prozessen.

Insgesamt übersteigt der C+F-Anteil (also die Summe aus Kohlenstoff und Fluor in at%) an keiner Position 35 at%. Die Ursache für dieses Verhalten liegt in den zugeführten

20 sccm Sauerstoff. Ein Vergleich der Zusammensetzung zweier Schichten hergestellt an Position 11 mit und ohne Sauerstoff ist in Tabelle 4-1 gezeigt. Die Schicht, die ohne Sauerstoff hergestellt wurde, ist dabei eine typische gesputterte PTFE-Schicht mit einem geringfügig höheren Sauerstoffanteil. Daraus folgt, dass der zugeführte Sauerstoff den Kohlenstoffanteil in den Schichten begrenzt. Im Massenspektrometer sollte folglich ein hoher Anteil von CO oder CO₂ insbesondere für große Targetpositionen zu beobachten sein.

Tabelle 4-1: Vergleich der Zusammensetzung zweier Schichten hergestellt mit und ohne Sauerstoff bei Position 11.

Werte in at%	C	O	F	Ta	Mo	Al
ohne Sauerstoff	50	4	46	0	0	0
20 sccm Sauerstoff	12	58	21	0,5	7,5	1

Die Massenspektren liefern jedoch noch weitere Informationen zum Sputterprozess. In Abbildung 4–3 ist die Veränderung der Atmosphärenzusammensetzung in Abhängigkeit von der Targetposition gezeigt. Das Massenspektrometer hatte keine direkte Sichtlinie zum Target, sondern befand sich an der Seitenwand. Tantal konnte weder atomar noch in einer Verbindung mit dem Massenspektrometer nachgewiesen werden. Die möglichen Gründe dafür wurden bereits in Kapitel 3.1 diskutiert.

Wie erwartet, ist beim Co-Sputtern von Tantal und PTFE das am häufigsten vorkommende Molekül Kohlenstoffmonoxid (CO). Dieses entsteht durch Reaktion des eingelassenen Sauerstoffs mit dem Kohlenstoff des PTFE-Targets. Die Bildung von CO ist somit der Grund, weswegen eine Herstellung von Schichten mit einem C+F-Gehalt größer als 35 at% nicht möglich war. Hierzu müsste die Menge des zugeführten Sauerstoffs begrenzt werden. Da mit zunehmender Beaufschlagung des PTFE-Targets mehr Kohlenstoff ausgelöst wird, nimmt der CO-Gehalt ebenfalls zu.

Das zweithäufigste Molekül ist CF₃, vorausgesetzt der Ionenstrahl trifft bereits das PTFE-Target. Wie bereits beim Sputtern vom PTFE-Target beobachtet (vgl. Kapitel 3.1), ist der Anteil an CF₃ Molekülen größer als der Anteil von CF₂, welches bei der Mischung nur in Spuren auftritt. CF, welches beim Sputtern von reinem PTFE ohne Sauerstoff das dominierende Molekül ist, tritt ebenfalls geringer auf.

Bei der Targetposition 8 wurde während des Sputtervorgangs weniger CF nachgewiesen als vor dem Prozess. Die Ursache hierfür könnte eine vorherige Kontamination bzw. eine unvollständige Reinigung des Massenspektrometers sein (vgl. Kapitel 2.2).

Der Anteil von elementarem Sauerstoff und Kohlenstoff steigt, genau wie der CO-Anteil, mit zunehmender Beaufschlagung des PTFE-Targets an. Dieses Verhalten ist durch ein Aufspalten des CO im Massenspektrometer begründet. Elementares Fluor ist nur in Spu-

ren vorhanden, woraus folgt, dass die CF_x Moleküle sehr stabil sind und im Massenspektrometer nicht aufgespalten werden.

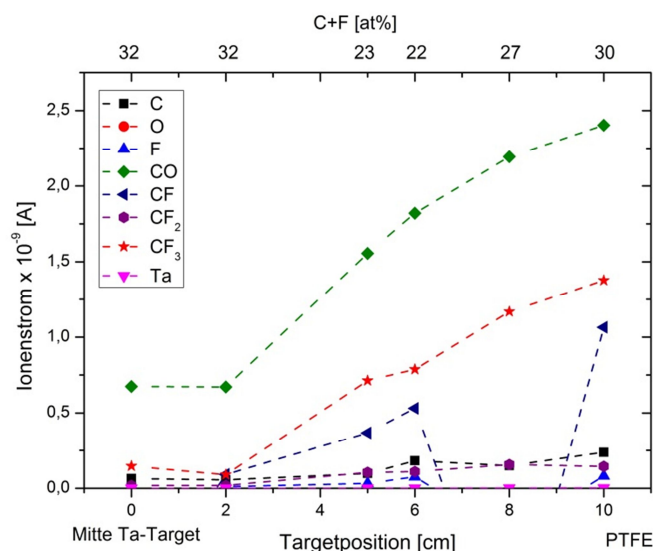


Abbildung 4-3: Anteil verschiedener Elemente ohne Hintergrundgas im Massenspektrometer in Abhängigkeit von der Targetposition.

Da im Massenspektrum Sauerstoff und CF_x Moleküle zu sehen sind, könnte die resultierende Schichtstruktur aus Ta_2O_5 - und PTFE-Bereichen bestehen. Um zu ermitteln inwiefern die detektierten Fragmente in der Schicht wiederzufinden sind, wurden FTIR-Absorptionsspektren aufgenommen, die in Abbildung 4-4 gezeigt sind. FTIR-Absorptionsspektren liefern Informationen zu den molekularen Bindungen innerhalb eines Materials. Dies ist ein wichtiges Instrument, um feststellen zu können, ob Tantal und PTFE noch in ursprünglicher Form in den Materialmischungen vorhanden sind. Die den Absorptionsbanden zugeordneten molekularen Bindungen sind in Tabelle 4-2 zusammengefasst.

Bis zur Position 2 entspricht das gemessene Spektrum größtenteils dem Spektrum von reinen Ta_2O_5 -Schichten. Typisch hierfür ist die breite überlagerte Absorptionsbande von 550 cm^{-1} bis 1000 cm^{-1} , die durch verschiedene Tantal-Sauerstoff Bindungen hervorgerufen wird und die bei den Materialmischungen ebenfalls vorhanden ist. Das Fluor scheint an das Tantal gebunden zu sein, weil CF Bindungen nicht nachweisbar sind. Die TaF Absorptionsbanden sind im Spektrum jedoch teilweise nicht zu sehen, da sie durch die verbreiterten Absorptionsbanden der TaO Bindungen überlagert werden.

Mit zunehmender Beaufschlagung des PTFE-Targets wird die breite Absorptionsbande schmaler und es treten zusätzlich TaF, sowie ab Position 5 MoF Bindungen auf. Die für PTFE charakteristischen CF Bindungen, die im Wellenzahlbereich 1100 cm^{-1} bis 1250 cm^{-1} absorbieren, sind für keine Targetposition nachweisbar. Der schwach ausgeprägte Absorpti-

onspeak bei 980 cm^{-1} könnte durch CF_3 -Gruppen verursacht werden. Dies wäre in Übereinstimmung mit den Massenspektren, da ab Position 2 CF_3 Moleküle detektiert wurden.

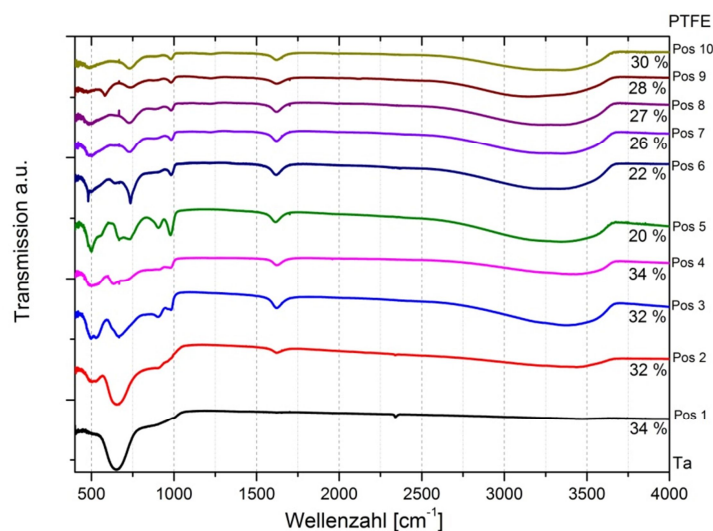


Abbildung 4-4: FTIR-Spektren von $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$. Der C+F-Gehalt ist in at% angegeben. Die Schichtdicke variiert zwischen 300 und 600 nm.

Die Struktur der Materialmischungen entspricht an keiner Targetposition der effektiven Medien Theorie, da sonst der charakteristische Absorptionspeak der CF_2 Gruppe des PTFEs vorhanden sein müsste. Somit entsteht ein neues Material mit einer je nach Targetposition sehr unterschiedlichen molekularen Struktur.

Tabelle 4-2: Zuordnung der IR-Absorptionsbanden von $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Zuordnung	Referenz
490	Ta-F	
518	Ta-F / Ta-O	[83], [84]
640	O-3Ta (amorph)	[85], [86]
800 - 1000	Ta-O-Ta Suboxide	[85], [86]
500 - 600	Ta-O / Ta-F	[83]
740	Mo-F	[87]
906	typisch für TaOF mit Wasser / Ta=O	[83]
980	CF_3	
1620	OH	[88]
3000 - 4000	OH (Wasser)	[89]

Die Schicht, die an Targetposition 1 hergestellt wurde, ist komplett wasserfrei, da keine Absorption im Wellenzahlbereich von 3000 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} messbar ist. Dies lässt auf eine dichte, porenfreie Struktur schließen, da sonst Wasser aus der Atmosphäre in die Schicht eindringen kann. Mit zunehmender Beaufschlagung des PTFE-Targets nimmt der Wassergehalt der Schichten zu.

Die Schichten, die mit einer Targetposition zwischen 2 und 4 hergestellt wurden, absorbieren im Bereich von 500 nm bis 1400 nm stark. Ab einer Targetposition von 5 weisen die Schichten dann im gesamten Wellenlängenspektrum eine große Absorption und Streuung auf. Des Weiteren sind die Schichten mit einem kleineren Tantalanteil nicht stabil und verändern sowohl ihre optischen Eigenschaften, als auch ihren molekularen Aufbau innerhalb weniger Minuten bis einigen Wochen an Luft deutlich, wie in Abbildung 4–5 für drei verschiedene Materialmischungen gezeigt ist.

Auf der linken Seite ist die Transmission bei einer Wellenlänge von 435 nm in Abhängigkeit von der Dauer, bei der die Beschichtungsanlage geöffnet war, gezeigt. Auf der rechten Seite sind beispielhaft nach drei unterschiedlichen Dauern aufgenommene Transmissionsspektren für Position 5 gezeigt. Da die Schichten eine poröse Struktur haben, könnte die Änderung der Transmission durch eindringendes oder mit der Schicht reagierendes Wasser aus der Luft verursacht werden. Weil diese Materialmischungen aufgrund der großen Absorption für optische Anwendungen nicht geeignet sind, wurden die nachfolgenden Untersuchungen auf Schichten mit einem Tantalanteil von über 20 at% beschränkt.

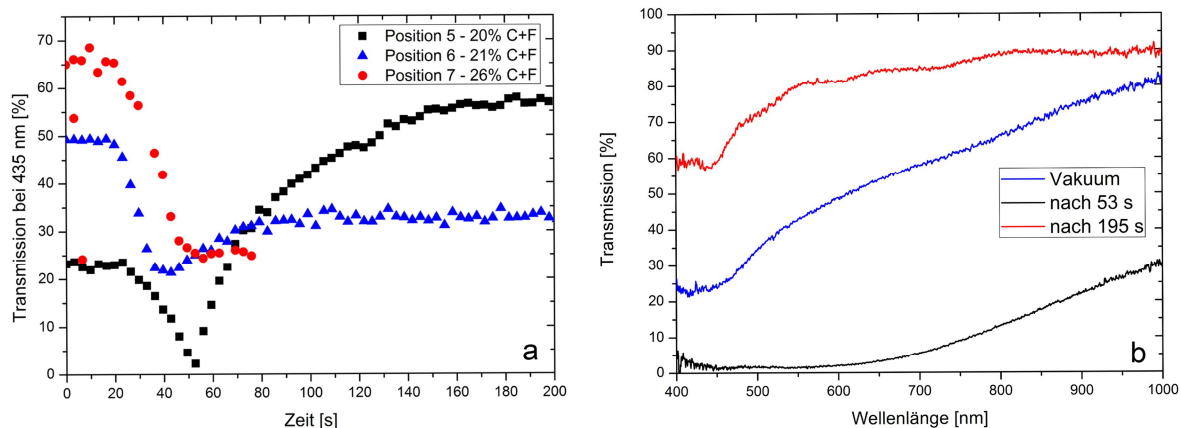


Abbildung 4–5: a) Veränderung der Transmission bei einer Wellenlänge von 435 nm von verschiedenen $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ -Einzelschichten mit einem Ta-Anteil kleiner 20 at% ab Öffnung der Beschichtungsanlage. b) Transmissionsspektren bei Position 5 nach drei verschiedenen Zeiten.

Um Mischungen mit einem Tantalanteil größer als 20 at% herstellen zu können, wurde anstelle des PTFE-Targets nur ein schmaler PTFE-Streifen verwendet. Durch unterschiedliche Positionen des PTFE-Streifens zum Ionenstrahl lassen sich verschiedene Zusammensetzungen realisieren. In Abbildung 4–6 ist der Anteil von Sauerstoff, Fluor und Kohlenstoff in Abhängigkeit vom Tantal gezeigt, da aufgrund der Herstellungsmethode keine Targetposition festgelegt werden kann. Der Kohlenstoffanteil ist relativ unabhängig von den anderen Anteilen und die Schwankungen können auf Kohlenstoffablagerungen des Substrats zurückzuführen sein, da EDX-Messungen der unbeschichteten Kupfersubstrate einen Kohlenstoffanteil von bis zu 7 at% gezeigt haben.

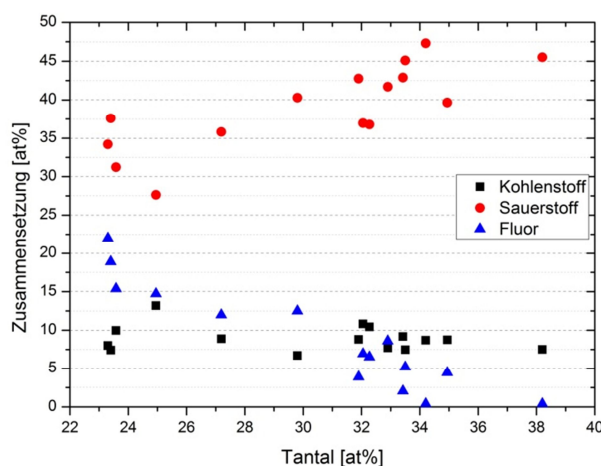


Abbildung 4–6: Kohlenstoff, Sauerstoff und Fluor in Abhängigkeit von der Tantalkonzentration. Die Schichtdicke beträgt jeweils ca. 500 nm.

Ein deutlicher Zusammenhang lässt sich dagegen zwischen Sauerstoff und Fluor feststellen. Bei einem hohen Tantalanteil besteht fast die Hälfte des Materials aus Sauerstoff, während Fluor nur in Spuren in den Schichten vorhanden ist. Dieses Material entspricht dem klassischen Tantalpentoxid. Je weiter der PTFE-Streifen dem Ionenstrahl ausgesetzt wird, desto mehr nimmt der Tantalanteil ab und der Sauerstoff wird zunehmend durch Fluor ersetzt. Die molekulare Struktur entspricht somit größtenteils einem Tantaloxifluorid mit geringem Kohlenstoffanteil. Ob die optischen Eigenschaften ebenfalls einem Tantaloxifluorid entsprechen, kann nicht verglichen werden, da in der Literatur die optischen Eigenschaften von Tantaloxifluorid nicht dokumentiert sind.

Zusammenfassend können Mischungen aus Tantalpentoxid und PTFE mit IBS realisiert werden. Obwohl das hergestellte Material keine CF Bindungen aufweist, ist der C+F-Gehalt, also die Summe aus dem Kohlenstoff und dem Fluoranteil, geeignet, um die Mischungen zu klassifizieren, wie in den anschließenden Kapiteln gezeigt ist. Im Folgenden werden nur noch Schichten mit einem Tantalanteil größer als 20 at% betrachtet, da diese nicht porös sind und gute optische Eigenschaften aufweisen. Die molekulare Struktur dieser Schichten entspricht einem Tantaloxifluorid mit Kohlenstoff. Der C+F-Gehalt in diesem Bereich variiert zwischen 7 at% und 30 at%, jedoch wird diese Variation nur durch eine Änderung des Fluorgehalts und nicht durch eine Änderung des Kohlenstoffanteils verursacht. Da der Kohlenstoffanteil nicht eindeutig bestimmbar ist, werden die Materialmischungen im Folgenden mit $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ benannt.

4.1.2 Optische Eigenschaften

Tantalpentoxid wird aufgrund des relativ hohen Brechungsindex und der im Vergleich zu Titandioxid größeren Bandlücke und somit höherer Transparenz im UV häufig als hochbrechendes Material in Schichtsystemen verwendet. Materialmischungen aus Tantalpentoxid

und PTFE sind bis zu einem C+F-Anteil von 30 at% bzw. einem Tantalanteil größer 20 at% genügend transparent für optische Anwendungen. Für die Untersuchung der optischen Eigenschaften wurde für alle Mischungen eine physikalische Schichtdicke von 500 nm gewählt.

Die Brechungsindexdispersion von Einzelschichten mit verschiedenen Mischungsverhältnissen ist für den Wellenlängenbereich von 400 nm bis 1500 nm in Abbildung 4–7 gezeigt. Nahezu reines Tantalpentoxid entspricht der Kurve mit einem C+F-Anteil von 8 at%, der aus Kohlenstoffverunreinigungen der Substrate, der Targets oder der Kammerwände resultieren kann. Zusätzlich ist die Messungenauigkeit von Kohlenstoff mittels EDX höher als für schwerere Materialien. Der reale Kohlenstoffanteil in den Schichten ist somit wahrscheinlich deutlich geringer.

Wie für Mischungen mit einem niedrigbrechenden Material zu erwarten ist, sinkt der Brechungsindex mit zunehmendem C+F-Anteil. Die wellenlängenabhängige Dispersion bleibt jedoch für alle Mischungen erhalten, ein Verhalten, welches durch die Bestimmung der Abbe-Zahl verifizierbar ist. Die Abbe-Zahl V_D beschreibt die Dispersion im sichtbaren Bereich und ist wie folgt definiert

$$V_D = (n_D - 1)(n_F - n_C)^{-1} \quad (4.1)$$

wobei n_D, n_F und n_C die Brechungsindizes bei den Fraunhofer-Spektrallinien (D= 589,3 nm, F= 486,1 nm und C=656,3 nm) sind. Die mittlere Abbe-Zahl der verschiedenen Mischungen beträgt 20,9 mit einer Standardabweichung von $\pm 1,3$. Daraus folgt, dass die Dispersion für alle betrachteten Mischungen im Sichtbaren ähnlich ist.

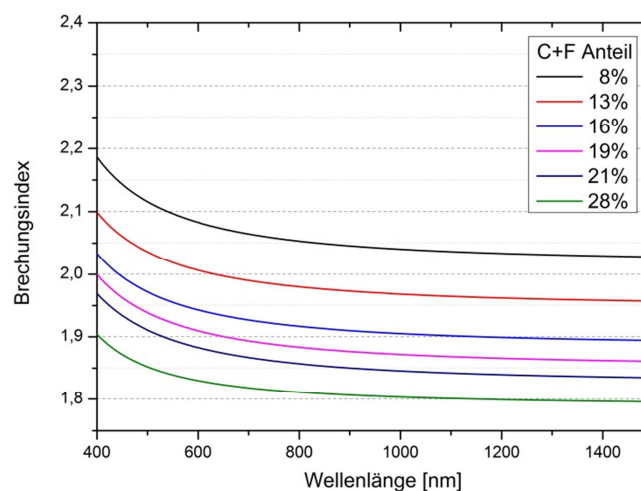


Abbildung 4–7: Dispersion von $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ für verschiedene C+F-Anteile.

Die Absorptionskante von Tantalpentoxid liegt ungefähr bei 300 nm (vgl. Abbildung 4–8a). Zum Vergleich ist die Absorptionskante von ionenstrahlzerstäubten PTFE-Schichten eben-

falls eingezeichnet und weist einen deutlich flacheren Verlauf auf. Mit zunehmendem C+F-Anteil verschiebt sich die Absorptionskante der Materialmischungen zu größeren Wellenlängen, wodurch der Bereich der Absorptionskante, in dem der Extinktionskoeffizient mit kleiner werdender Wellenlänge nur langsam ansteigt, kleiner wird.

Da der Extinktionskoeffizient für Wellenlängen größer als 430 nm nicht mehr mit dem Spektralphotometer messbar ist, wurde die Absorption bei einer Wellenlänge von 1064 nm mittels Laserkalorimetrie bestimmt. Der daraus berechnete Extinktionskoeffizient ist in Abbildung 4–8b gezeigt. Reine Tantalpentoxidschichten aus dieser Beschichtungsanlage haben einen Extinktionskoeffizienten von ungefähr $3 \cdot 10^{-5}$, der mit zunehmendem C+F-Anteil auf $7 \cdot 10^{-5}$ ansteigt.

Im Gegensatz zur Absorption ist die Streuung unabhängig vom C+F-Anteil. Der Mittelwert der TIS-Werte (total integrated scattering vgl. Kapitel 2.3.5) für alle Mischungen liegt bei einer Wellenlänge von 532 nm bei $1,07 \cdot 10^{-3}$ mit einer Standardabweichung von $2,3 \cdot 10^{-4}$. Diese Abweichung ist somit genauso groß, wie die Abweichung zwischen zwei Schichten, die in einem Beschichtungsrun beschichtet wurden. So wurde für die Ta₂O₅-Schicht auf einem Substrat ein Wert von $1,04 \cdot 10^{-3}$ gemessen und auf einem weiteren ein Wert von $1,22 \cdot 10^{-3}$. Der gemessene TIS-Wert der unbeschichteten Suprasil-Substrate wurde mit $0,6 - 0,9 \cdot 10^{-3}$ bestimmt. Somit ist die Streuung der Schichten geringfügig erhöht.

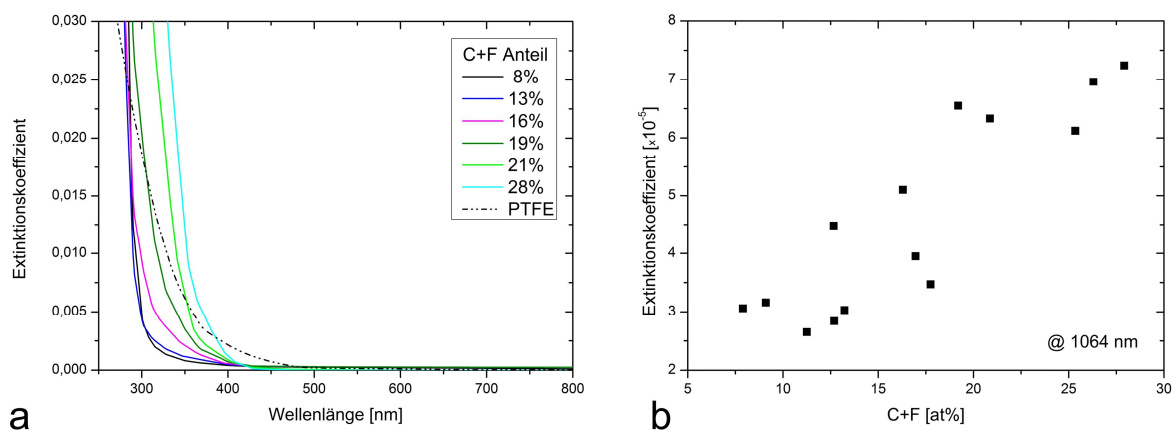


Abbildung 4–8: a) Extinktionskoeffizient für verschiedene C+F-Gehalte ermittelt aus Transmissionsmessungen und b) Extinktionskoeffizient bei 1064 nm gemessen mittels Laserkalorimetrie.

Die mittlere Rauheit der Schichten, die mittels XRR gemessen wurde, ist dagegen vergleichbar mit den unbeschichteten Substraten, für die Werte zwischen 0,7 nm bis 0,8 nm bestimmt wurden. Die gemessene Rauheit der Ta₂O₅-Schicht beträgt sogar nur 0,64 nm. PTFE-Schichten haben eine höhere mittlere Rauheit von rund 1 nm bis 1,1 nm. Entsprechend nimmt mit zunehmendem C+F-Anteil die Rauheit geringfügig zu und beträgt bei einem C+F-Anteil von 25 at% 0,94 nm. Jedoch ist dieser Wert durchaus noch gut, da in der

Literatur von einer mittleren Rauheit für reine Ta_2O_5 -Schichten von 0,8 nm und größer berichtet wurde [90].

Zusammenfassend nimmt mit steigendem C+F-Anteil der Brechungsindex ab und die Streuung, sowie Absorption geringfügig zu. Jedoch sind sogar die optischen Verluste von $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ mit 30 at% C+F-Anteil für die meisten Anwendungen im sichtbaren und infraroten Wellenlängenbereich ausreichend gut.

Der abnehmende Brechungsindex wird von den Modellen zur Berechnung der Brechungsindizes von Mischungen vorhergesagt, da PTFE im Gegensatz zum Ta_2O_5 ein niedrigbrechendes Material ist. Jedoch basieren die verschiedenen Modelle auf der Annahme, dass die Materialmischungen aus kleinen Bereichen zusammengesetzt sind, die wiederum aus den Ursprungsmaterialien bestehen. Solch eine Struktur ist anhand der EDX- und FTIR-Messungen allerdings nicht erkennbar, da keine C-F Bindungen vorhanden sind. Diese müssten aber vorhanden sein, wenn kleine Bereiche aus PTFE in der Mischung existieren.

Nichtsdestotrotz ist auch bei Mischungen, welche nur aus Oxiden oder Fluoriden bestehenden, häufig eine Übereinstimmung zwischen den gemessenen Brechungsindizes und den mittels der effektiven Medien Theorie berechneten vorhanden [91], selbst wenn die molekulare Struktur nicht den Voraussetzungen entspricht. So ist zum Beispiel der Brechungsindex einer Mischung aus MgF_2 und ZrO_2 mithilfe der Lorentz-Lorenz-Formel abschätzbar [92], obwohl verschiedene MgO_xF_y und ZrO_yF_y Strukturen ebenfalls involviert sein können. Daher wird im Folgenden überprüft, ob der Brechungsindex der Tantalpentoxid-PTFE Mischungen ebenfalls mit der effektiven Medien Theorie berechenbar ist und welche Variante in diesem Fall die genaueste Beschreibung liefert.

Der Brechungsindex der Materialmischungen ist bei einer Wellenlänge von 532 nm zunächst nur in Abhängigkeit des C+F-Gehalts in Abbildung 4-9a gezeigt. Als Hilfslinie ist ein linearer Fit der Daten zusätzlich eingezeichnet (gestrichelte Linie). Der Brechungsindex nimmt annähernd linear mit steigendem C+F-Gehalt ab, wobei jedoch eine gewisse Variation der Messwerte erkennbar ist. PTFE-Schichten zeigen ebenfalls eine Brechungsindexvariation, jedoch ist bei den Materialmischungen die Variation unabhängig vom C+F Anteil und damit ebenfalls bei den reinen Ta_2O_5 -Schichten vorhanden. Eine Ursache für die Variation bei den Mischungen ist der Messfehler bei der Bestimmung von Kohlenstoff und den anderen leichten Elementen mittels EDX, der durchaus mehrere Prozent betragen kann. Mehrfachmessungen gleicher Proben zeigen eine relative Abweichung kleiner als 3 at%. Aber auch der Zustand der Beschichtungsanlage (z.B. Restgasatmosphäre und Wandbelegung) kann für eine unterschiedliche Schichtstruktur und damit unterschiedliche Brechungsindizes ursächlich sein.

Aufgrund dieser Variation ist nicht feststellbar, bei welcher Variante der effektiven Medien Theorie die Übereinstimmung mit den Messwerten am größten ist. Daher wird lediglich betrachtet, ob die Brechungsindizes innerhalb der Wiener-Grenzen liegen.

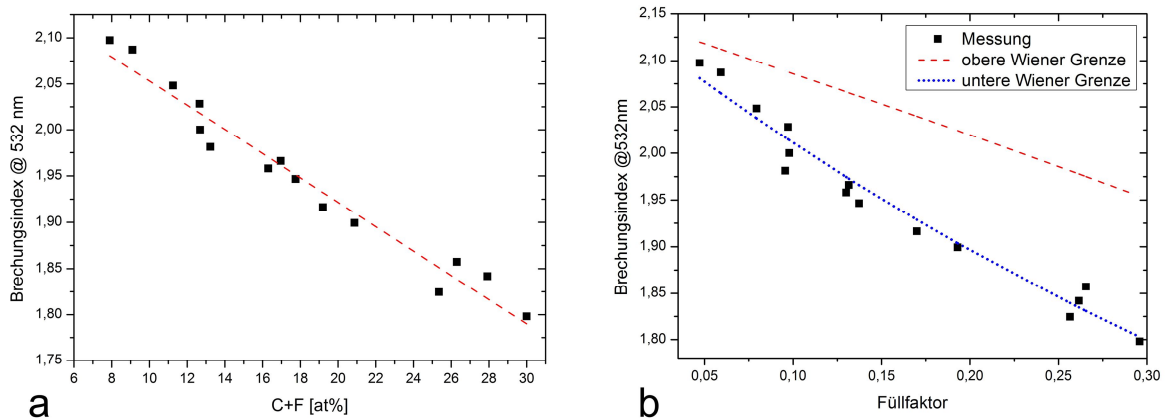


Abbildung 4-9: (a) Brechungsindex bei einer Wellenlänge von 532 nm in Abhängigkeit des C+F-Gehalts mit einem linearen Fit und (b) in Abhängigkeit des Füllfaktors in Kombination mit den Wiener-Grenzen.

In Abbildung 4-9b sind die Wiener-Grenzen und die gemessenen Brechungsindizes in Abhängigkeit vom Füllfaktor gezeigt. Der Füllfaktor beschreibt dabei den Volumenanteil des Kohlenstoffs und des Fluors am Gesamtvolumen und wurde aus den EDX-Messungen nach Formel (1.11) und (1.12) berechnet. Da die Dichte gesputterter Schichten von der Dichte des Bulk-Materials abweichen kann, wurde für die Kalkulation die mittels XRR-Messung bestimmte Dichte der PTFE-Schichten ($2,02 \text{ g/cm}^3 (\pm 0,02)$) vgl. Kapitel 3.2) verwendet.

Bei allen Varianten der effektiven Medien Theorien sollten die Brechungsindizes in etwa dem Mittelwert der Wiener-Grenzen entsprechen, jedoch liegen die bestimmten Brechungsindizes nahe der unteren Wiener-Grenze. Insofern kann der Brechungsindex für beliebige Mischungsverhältnisse bis zu einem C+F-Anteil von 30 at% rein empirisch mithilfe dieser Grenze (Formel (1.10)) abgeschätzt werden, auch wenn dies aus der Herleitung der Formel nicht direkt folgt. Da die untere Wiener-Grenze Materialien beschreibt, deren Grenzflächen zwischen beiden Bereichen senkrecht zum einfallenden Strahl orientiert sind, müssten die Mischungen folglich eine Art Nanolaminat aus PTFE und Ta_2O_5 sein. Diese Annahme wird jedoch weder durch EDX- noch FTIR-Messungen unterstützt, da in diesem Fall C-F Bindungen vorhanden sein müssen.

Bisher wurde die Materialmischung als porenfrei betrachtet. Sollten im Material jedoch Poren vorhanden sein, würden diese den Brechungsindex verringern. Folglich würde dies den im Vergleich zur effektiven Medien Theorie zu niedrigen Brechungsindex erklären. Grundsätzlich müssen zwei Sorten von Poren unterschieden werden: offene und geschlossene. Offene Poren sind einfach nachweisbar, da in offene Poren Wasser aus der Atmosphäre eindringt, welches in FTIR-Absorptionsspektren sichtbar ist. Für die PTFE und Ta_2O_5 Mischungen ist unabhängig vom Mischungsverhältnis Wasser nicht nachweisbar, daher können offene Poren in den Schichten nicht vorhanden sein.

Laut Theorie können geschlossene Poren in der Regel bis zu einem Durchmesser von ungefähr 2 nm vorkommen [13]. Bei einer gleichmäßigen Verteilung der Poren sollten diese auch an der Oberfläche vorhanden sein. Da die mittlere Oberflächenrauheit der Materialmischungen unterhalb von 1 nm liegt, ist ein kleinerer Porendurchmesser als 2 nm realistisch.

Die Porosität bzw. die Packungsdichte von Schichten kann sowohl aus den Brechungsindizes als auch aus der Dichte berechnet werden. Für die Berechnung mittels der Dichte wird die Dichte des Materials mit Poren benötigt, die daher für fünf verschiedene Mischungen mittels XRR gemessen wurde, wie in Abbildung 4–10a zu sehen ist. Um daraus den Anteil der Poren berechnen zu können, muss ebenfalls die ideale Dichte der Mischungen, also die Dichte ohne Poren bekannt sein. Da die ideale Dichte nicht messbar ist, wurde sie aus der Dichte von PTFE und Ta_2O_5 nach Formel (1.14) berechnet. Aus dem Verhältnis der beiden Dichten kann nun die Packungsdichte berechnet werden, die in Abbildung 4–10b als rote Punkte gezeigt ist. Im Falle des blauen Punkts war der Fehler bei der Dichtebestimmung deutlich größer als bei den anderen Messwerten.

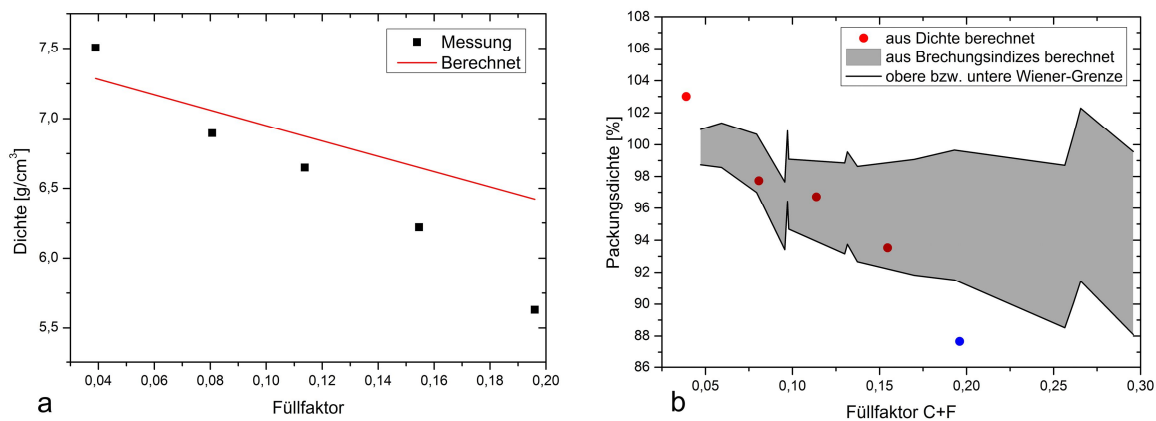


Abbildung 4–10: a) Mittels XRR gemessene Dichte (schwarze Quadrate) und aus der Dichte von Ta_2O_5 und PTFE berechnete ideale Dichte (rote Linie). b) Packungsdichte aus der Dichte (rote Punkte) und aus den Brechungsindizes (grauer Bereich) berechnet.

Zusätzlich zur Bestimmung auf Basis der Dichte kann die Packungsdichte aus dem gemessenen Brechungsindex des porösen Materials und des Brechungsindex des porenfreien Materials mit der Lorentz-Lorenz-Gleichung (1.13) berechnet werden. Die Schwierigkeit hierbei ist, dass der Brechungsindex des porenfreien Materials nicht direkt messbar ist. Nach der effektiven Medien Theorie sollte dieser Brechungsindex jedoch innerhalb der Wiener-Grenzen zu finden sein. Somit kann aus den Brechungsindizes, die aus der oberen und der unteren Wiener Grenze folgen, die maximal und die minimal mögliche Packungsdichte berechnet werden, die als schwarze Linien eingezeichnet sind. Der graue Bereich dazwischen beinhaltet somit alle theoretisch möglichen Packungsdichten, wenn der Brechungsindex des porenfreien Materials innerhalb der Wiener-Grenzen liegt.

Mit Ausnahme der Packungsdichte bei einem Füllfaktor von 0,2 stimmen alle Werte relativ gut überein und zeigen eindeutig eine Tendenz zu einer niedrigeren Packungsdichte und damit steigender Porosität. Dadurch, dass sowohl der Brechungsindex als auch die Dichte des nicht-porösen Materials experimentell nicht bestimmt werden kann und daher berechnet wurde, ist die Unsicherheit bei der Berechnung der Packungsdichte entsprechend hoch.

Folgende Schlüsse lassen sich aber dennoch aus den Daten gewinnen:

1. Entweder entsteht beim Mischen von PTFE und Ta_2O_5 ein komplett neues Material, welches nicht mit einer Variante der effektiven Medien Theorie beschreibbar ist
2. Oder es entsteht ein Material, dessen Brechungsindex mit der effektiven Medien Theorie berechenbar ist und welches porös ist.

Um eine Aussage treffen zu können, müssen neben dem Brechungsindex und der Dichte somit noch weitere Parameter wie z.B. die Schichteigenspannung berücksichtigt werden. So haben poröse Schichten eine verringerte Schichteigenspannung [93]. Wobei bei einer Porosität von etwa 1,1 % die Schichten spannungsfrei sein sollten und bei ungefähr 2,4 % dann maximale Zugspannung vorherrscht [94]. Das heißt, dass ab einem Füllfaktor größer als 0.15, die Schichten eine Zugspannung aufweisen müssten. Das Verhalten der Schichteigenspannung in Abhängigkeit vom C+F-Gehalt wird im nächsten Kapitel diskutiert.

4.1.3 Schichtspannung

Ionenstrahlzerstäubte oxidische Materialien haben in der Regel eine hohe Druckspannung von 250 MPa bis hin zu Spannungen größer als 1 GPa [95], [96]. Da die Schichteigenspannung von der Art des Schichtwachstums und der daraus resultierenden Struktur der Schicht abhängt, variiert die Spannung mit der Schichtdicke. Deswegen wurden immer etwa 500 nm dicke Schichten untersucht um vergleichbare Werte zu erhalten. Für die Bestimmung der Schichteigenspannung wurde die Oberflächenkrümmung der Suprasil-Substrate sowohl vor als auch nach dem Beschichtungsprozess mittels Laserinterferometer gemessen. Die Spannung wurde dann aus der Änderung der Oberflächenkrümmung mit der Stoney-Formel (2.1) berechnet. Die so bestimmte Spannung enthält neben dem intrinsischen Anteil auch einen Anteil thermischer Spannung, da die Beschichtungstemperatur höher als die Raumtemperatur, bei der die Messung durchgeführt wurde, war.

Um flexible Substrate beschichten zu können sollte die Spannung möglichst gering sein. Wenn beim Mischen von PTFE mit Ta_2O_5 ein komplett neues Material entsteht, kann die Spannung der Materialmischung sowohl niedriger als auch höher sein als die Spannung der Ursprungsmaterialien. Bei einer Zunahme der Porosität jedoch, müsste die anfängliche

Druckspannung der dichten Schichten erst niedriger werden, um dann mit den ersten offenen Poren zur Zugspannung zu werden.

Die reinen Tantalpentoxidschichten haben eine experimentell bestimmte Druckspannung von etwa 250 MPa bis 300 MPa (siehe Abbildung 4–11). Das Mischen von Tantalpentoxid mit dem nahezu spannungsfreiem PTFE führt bis zu einem C+F-Anteil von etwa 15 at% zu keiner Änderung der Spannung. Mit weiter steigendem C+F-Anteil wird die Schichtspannung jedoch deutlich reduziert. So ist bei einem C+F-Anteil von 25 at% bis 30 at% die Spannung um das 6-fache verringert und beträgt nur noch ca. 50 MPa. Ob diese Spannungsreduktion ausreicht, um flexible Substrate zu beschichten wird in Kapitel 5 untersucht.

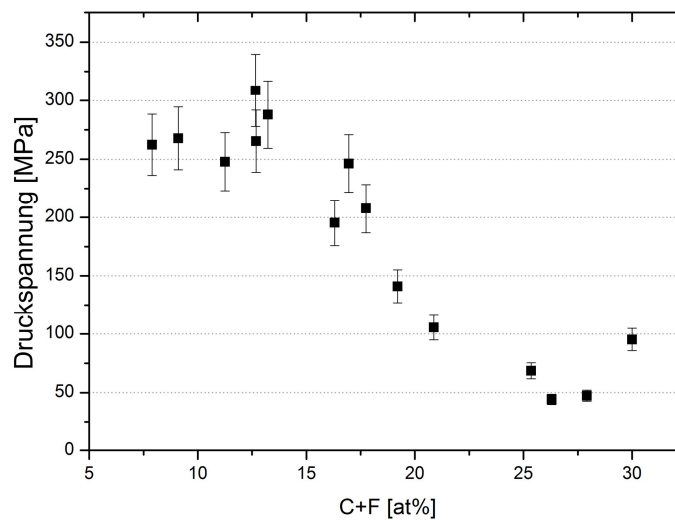


Abbildung 4–11: Abnahme der Druckspannung in Abhängigkeit vom C+F-Gehalt.

Die Ursachen für diese deutliche Reduzierung der Schichtspannung könnte neben der Zunahme der Porosität, unter anderem auch ein gestiegener thermischer Anteil an der Spannung sein. Ein hoher thermischer Ausdehnungskoeffizient des Schichtmaterials führt zu einer Zugspannung bei der Abkühlung nach dem Beschichtungsprozess, wenn der thermische Ausdehnungskoeffizient des Substrats deutlich kleiner als der thermische Ausdehnungskoeffizient der Schicht ist (siehe auch Tabelle 1-2). Dies ist jedoch nur der Fall bei Glassubstraten. Auf PMMA-Substraten ist der Effekt dahingegen deutlich kleiner, oder es entstehen sogar Druckspannungen, da der thermische Ausdehnungskoeffizient von PMMA in der Regel um Größenordnungen größer ist.

In Abbildung 4–12 sind Mikroskopbilder von drei verschiedenen Mischungen auf 1 mm dicken PMMA-Substraten gezeigt. Aufgrund der schlechten Haftung treten spannungsinduzierte Defekte bereits bei vergleichsweise geringen Spannungen (> 100 MPa) auf. Die Druckspannung führt dabei zu einer Ablösung der Schicht und anschließender Faltenbildung. Diese „Worm-tracks“ können sogar in regelmäßigen Strukturen auftreten. Die gebildeten Fal-

ten der reinen Tantalpentoxidschicht sind in Abbildung 4–12a deutlich zu erkennen. Mit zunehmendem C+F-Gehalt und damit abnehmender Spannung werden die Falten kleiner (Abbildung 4–12b). Für Mischungen mit einem C+F-Gehalt von ungefähr 26 at% (Abbildung 4–12c) ist dann keine Faltenbildung mehr zu beobachten. Somit tritt die deutliche Spannungsreduzierung mit zunehmendem C+F-Anteil unabhängig vom Substratmaterial auf, woraus folgt, dass die Ursache dieser Reduzierung kein thermischer Effekt sein kann.

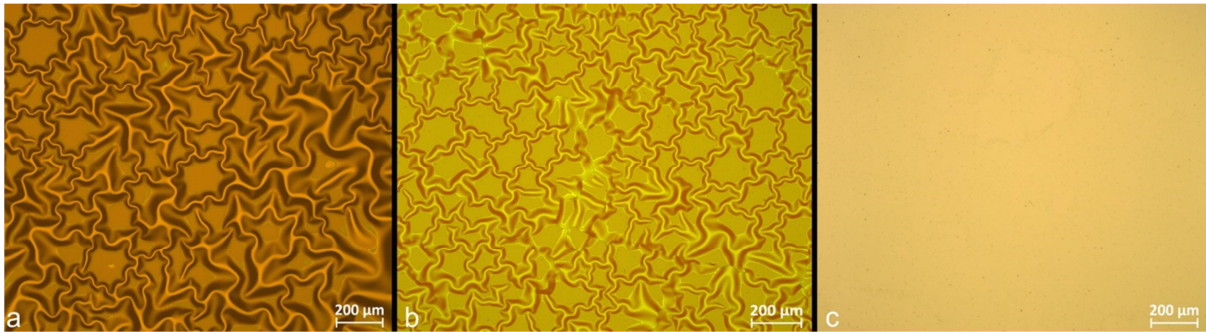


Abbildung 4–12: Mikroskopbilder von $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ mit (a) 7 at% C+F, (b) 19 at% C+F und (c) 26 at% C+F-Gehalt auf PMMA-Substraten. Die Schichtspannung auf Suprasil beträgt (a) 262 MPa, (b) 141 MPa und (c) 44 MPa. Aufgrund der schlechten Haftung der Schichten auf PMMA in Kombination mit der Druckspannung bilden sich Falten, die mit abnehmender Spannung verschwinden (c).

Ebenfalls würde eine Zunahme der Porosität eine Spannungsreduktion verursachen, jedoch nur bis zu einer Porosität von ungefähr 1,1 %, was einer Packungsdichte von 98,9 % entspricht. Bei einem C+F-Anteil von etwa 25 at% (entspricht einem Füllfaktor von 0,196) ist die Spannung minimal. Für diese Zusammensetzung beträgt die aus der Dichte und aus den Brechungsindizes im vorherigen Kapitel berechnete Packungsdichte etwa 88 % bis 96 %. Laut Theorie sollten diese Schichten jedoch bereits eine Zugspannung aufweisen [94]. Insofern wird beim Mischen von Ta_2O_5 und PTFE ein neues Material entstehen, welches nicht mit der effektiven Medien Theorie beschreibbar ist.

Trotz dessen könnte die Spannungsreduktion auch bei einem neuen Material durch Poren verursacht werden. Eine weitere Methode die Anzahl, Art und Größe der Poren abzuschätzen ist die Messung des thermischen Shifts, da bei offenen Poren eine Änderung des Brechungsindex und ggf. der Schichtdicke bei erhöhten Temperaturen aufgrund des Verdampfens bzw. der Desorption von Wasser zu beobachten ist [93]. Die Temperaturstabilität wird unter anderem im nächsten Kapitel vorgestellt.

4.1.4 Umweltstabilität

Oxide sind bekannt für eine gute mechanische Stabilität ebenso wie für eine hohe Leistungsverträglichkeit in Laseranwendungen. Wie das Hinzufügen von Kohlenstoff und Fluor diese Eigenschaften beeinflusst, wird im Folgenden vorgestellt. Untersucht wurde dafür die thermi-

sche Stabilität, die Löslichkeit in Wasser und Azeton, die Kratzfestigkeit und die Leistungsverträglichkeit im Falle von ns-Pulsen bei einer Wellenlänge von 1064 nm.

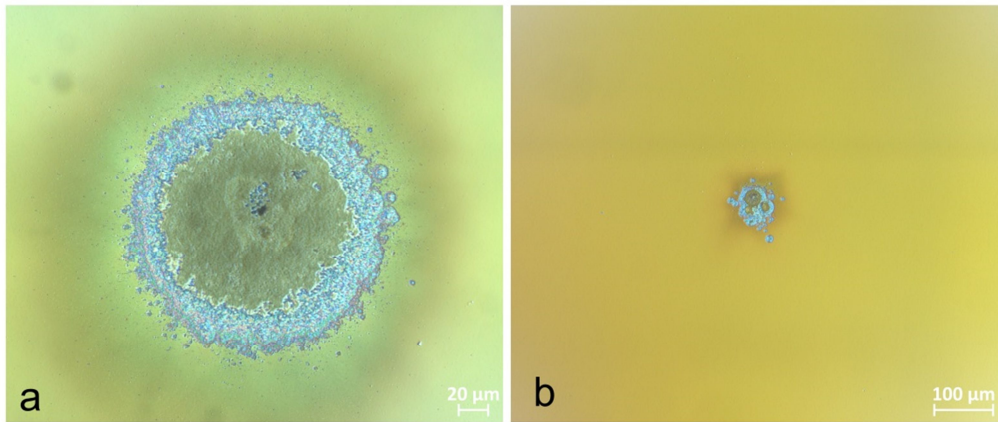


Abbildung 4-13: Zerstörmorphologien von reinem Ta_2O_5 . Die Wellenlänge betrug 1064 nm, die Pulsdauer 10 ns und der Strahldurchmesser war 200 nm. In (a) ist die Zerstörung mit einer Fluenz von $6,8 \text{ J/cm}^2$ und in (b) mit einer Fluenz von $6,4 \text{ J/cm}^2$ gezeigt.

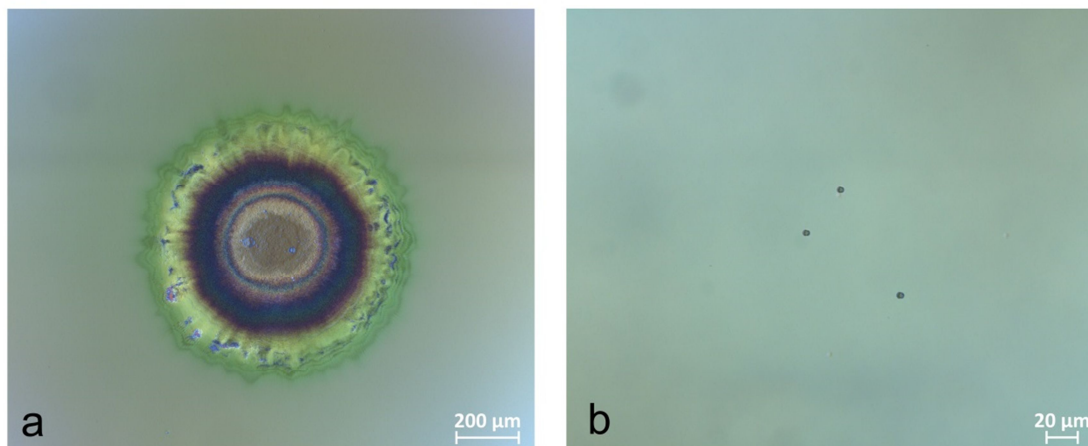


Abbildung 4-14: Zerstörmorphologien von $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ mit 26 at% C+F. Die Wellenlänge betrug 1064 nm, die Pulsdauer 10 ns und der Strahldurchmesser war 200 nm. In (a) ist die Zerstörung mit einer Fluenz von $63,8 \text{ J/cm}^2$ und in (b) mit einer Fluenz von $8,7 \text{ J/cm}^2$ gezeigt.

Wie in Kapitel 3.5 beschrieben, weisen gesputterte PTFE-Schichten 0%-LIDT Werte zwischen 2 J/cm^2 und 14 J/cm^2 nach 10^4 Laserpulsen auf, wohingegen für Ta_2O_5 -Schichten aus der gleichen Beschichtungskammer ein 0 %-ns-LIDT Wert von 6 J/cm^2 nach 10^4 Laserpulsen gemessen wurde. Vergleichende Werte für S-on-1 ns-LIDT von Ta_2O_5 -Einzelschichten sind in der Literatur nicht zu finden, jedoch weisen ähnliche Messungen des Laser Zentrum Hannover e.V. an Schichten aus anderen Beschichtungsanlagen Werte von 3 J/cm^2 bis 7 J/cm^2 nach 10^3 Laserpulsen auf.

Im Falle des Mischmaterials $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ mit ca. 26 at% C+F wurde ein höherer 0 %-ns-LIDT Wert von $9,5 \text{ J/cm}^2$ nach 10^4 Laserpulsen gemessen. Auch die Schadensmorphologie unterscheidet sich von den reinen Oxidschichten, wie in Abbildung 4-13 und Abbildung 4-14

gezeigt ist. Insbesondere die schwarzen Punkte, die bei der Zerstörung von gesputterten PTFE-Schichten auftreten, lassen sich ebenfalls bei der Mischung beobachten. Aus den Ergebnissen geht somit eindeutig hervor, dass sich eine Beimischung von Kohlenstoff und Fluor, trotz der höheren Absorption bei 1064 nm (vgl. Abbildung 4–9) nicht negativ auf die Zerstörungsschwelle auswirken muss.

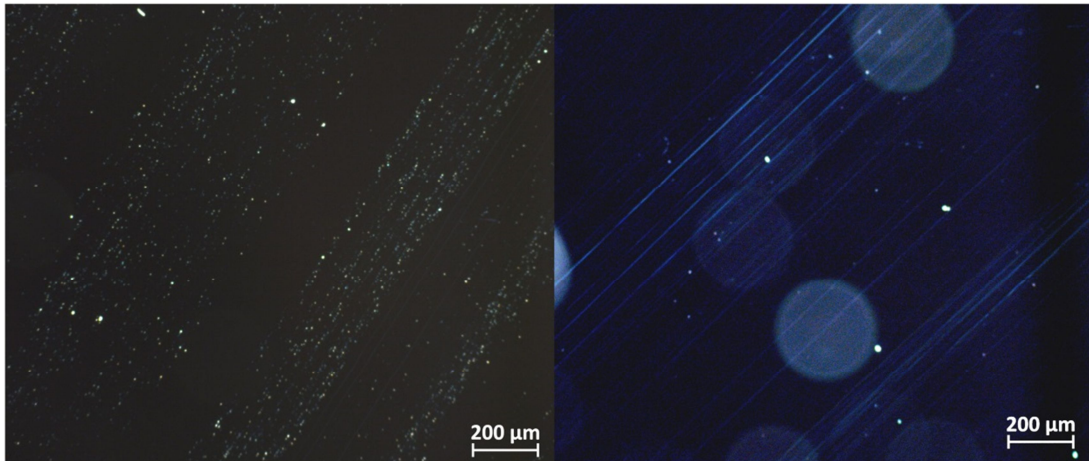


Abbildung 4–15: Mikroskopbilder nach dem Abriebtest gemäß DIN-ISO 9211-4-01-01 (50 Hübe mit dem Baumwolltuch) von Ta_2O_5 (linke Seite) und $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z + 26 \text{ at\% C+F}$ (rechte Seite).

Die mechanische Stabilität wurde nach DIN-ISO 9211-4-01-01, das heißt 50 Hübe mit einem Baumwolltuch, bestimmt. In der Regel bestehen reine Ta_2O_5 -Schichten diesen Test, wohingegen gesputterte PTFE-Schichten mechanisch nicht belastbar sind. Für die Auswertung des Tests wurde die Schicht vor und nach den Hüben unter dem Mikroskop betrachtet. In Abbildung 4–15 sind die Mikroskopbilder einer Ta_2O_5 -Schicht (linke Seite) und einer $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ mit 26 at% C+F-Schicht (rechte Seite) nach dem Abriebtest gezeigt. Die hellen Punkte sind in diesem Fall der Abrieb von dem Tuch und Staub. Jedoch lassen sich in beiden Fällen auch Kratzer identifizieren. Die Anzahl und Breite der Kratzer sind jedoch deutlich größer im Fall des Mischmaterials.

Wie im vorherigen Kapitel erläutert, lässt das Erhitzen der Schichten Rückschlüsse auf die Porosität und die chemische Stabilität zu. Insbesondere in porösen Schichten kann Wasser aus der Atmosphäre eindringen. Durch Heizen der Probe auf über 100 °C verflüchtigt sich das Wasser. Diese Änderung lässt sich in Transmissionsspektren aufgrund des geänderten effektiven Brechungsindex detektieren.

Mischungen aus $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ mit bis zu 30 at% C+F-Anteil zeigen nach 16 Stunden Tempern der Proben bei 120 °C in der direkt daran anschließenden Messung des Transmissionsspektrums keine Änderungen in der Transmission, wie in Abbildung 4–16 zu sehen ist. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den fehlenden Absorptionsbanden von Wasser im FTIR-Spektrum.

Die gute chemische Stabilität der Mischungen zeigt sich auch bei Untersuchungen zur Löslichkeit in Wasser und Azeton. Keine Veränderungen in der Transmission ließen sich dabei nach 16 Stunden Lagerung der Proben in Leitungswasser feststellen. Ebenso konnten die Schichten problemlos mit Azeton und einem Linsenputztuch gereinigt werden, ohne dass Veränderungen in der Transmission oder unter dem Mikroskop zu sehen waren. Insofern ist die beobachtete Zunahme der Kratzempfindlichkeit mit steigendem C+F-Anteil nur für optische Anwendungen mit starker mechanischen Belastung problematisch.

Die optischen Eigenschaften der Schichten bleiben dabei für mindestens 3 Jahre erhalten. So zeigten Transmissionsspektren, die nach 3 ½ Jahren Lagerung der Proben an Luft aufgenommen wurden, keine Änderungen der spektralen Eigenschaften. Ebenfalls blieb die Spannung der Schichten unverändert.

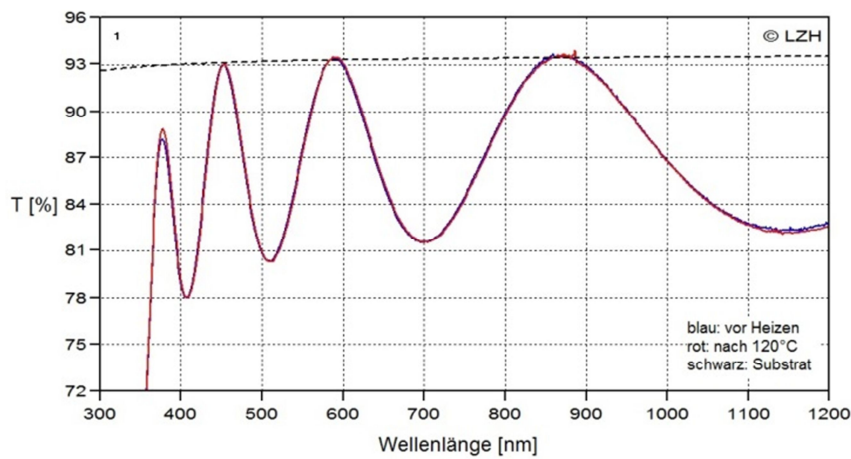


Abbildung 4–16: Transmissionsspektrum von TaO_xC_yF_z mit 26 at% C+F vor und nach 16 Stunden tempern bei 120 °C.

4.2 Aluminiumoxid und PTFE

Um spannungsoptimierte Mehrschichtsysteme auf flexiblen Substraten herzustellen, sollte die Kombination aus PTFE als niedrigbrechendes Material und $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ mit ca. 26 at% C+F als hochbrechendes Material genügen. Jedoch absorbiert das $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ deutlich im Wellenlängenbereich von 500 nm bis 1400 nm, wenn es direkt im Anschluss an die PTFE-Schicht gesputtert wird. Mithilfe von Belüften der Anlage oder einem Abstand von mindestens einer Stunde zwischen beiden Sputterprozessen tritt dieser Effekt nicht auf, ist jedoch für die Herstellung von Mehrschichtsysteme unwirtschaftlich.

Daher wurde als Alternative zur gesputterten PTFE-Schicht als niedrigbrechendes Material die Mischung aus PTFE mit Al_2O_3 untersucht. Die Kombination von PTFE mit SiO_2 wurde ebenfalls untersucht, jedoch entstehen bei diesem Prozess nur flüchtige Fragmente, und eine Schicht wird nicht gebildet. Aluminiumoxid hat einen Brechungsindex von ungefähr 1,63 im sichtbaren Spektrum und ist ein weit verbreitetes Beschichtungsmaterial. Es zeichnet sich insbesondere durch eine hohe mechanische Beständigkeit aus. Das Mischen von PTFE und Al_2O_3 ist vielversprechend, da sowohl Aluminiumoxifluorid als auch Aluminiumfluorid transparent sind und daher keine großen optischen Verluste durch die entstehenden Aluminium-Fluor Verbindungen zu erwarten sind.

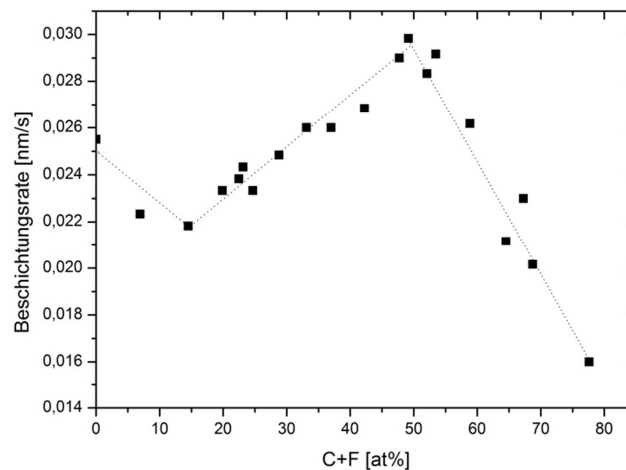


Abbildung 4-17: Beschichtungsrate von $\text{AlO}_x\text{F}_y\text{C}_z$ in Abhängigkeit vom C+F-Anteil mit Trendlinie.

Die Beschichtungsrate wurde nach dem Beschichtungsprozess aus Schichtdicke und Prozesszeit bestimmt und ist in Abhängigkeit vom C+F-Anteil in Abbildung 4-17 gezeigt. Die In-Situ-Schichtdickenbestimmung mit dem BBM zeigt dabei, dass die Rate über den gesamten Beschichtungszeitraum annähernd konstant ist. Da PTFE eine Beschichtungsrate von ungefähr 0,035 nm/s bei einem Sauerstofffluss von 3 sccm aufweist, ist anzunehmen, dass die

Rate mit zunehmendem C+F-Anteil zunimmt. Bei einem C+F-Anteil unter 15 at% scheint die Rate jedoch zuerst leicht abzufallen um dann mit zunehmendem C+F-Anteil wieder anzusteigen. Die höchste Rate wird dabei bei einem C+F-Anteil von etwa 50 at% erreicht. Anschließend fällt die Beschichtungsrate deutlich ab.

Bei der Kombination aus Ta₂O₅ und PTFE entstand ein neues Material, welches nicht mit der effektiven Medien Theorie beschreibbar war. Ob dies auch bei den Mischungen aus Al₂O₃ und PTFE der Fall ist, wird im Folgenden zuerst anhand der Zusammensetzung und des molekularen Aufbaus der Mischungen untersucht. Anschließend werden die Ergebnisse der Untersuchungen der optischen Eigenschaften in Kapitel 4.2.2 und der Schichteigenspannung in Kapitel 4.2.3 vorgestellt, die jeweils an Einzelschichten auf Glassubstraten bestimmt wurden. Den Abschluss bildet die Umweltverträglichkeit der verschiedenen Materialmischungen, d.h. die Bestimmung der Kratzfestigkeit, Temperaturstabilität und Lösungsmittelverträglichkeit sowie die Laserzerstörfestigkeit. Die Kompatibilität der Materialien mit flexiblen Substraten wird anhand Einzelschichten auf PMMA-Foliensubstrate in Kapitel 5 untersucht.

4.2.1 Zusammensetzung und Struktur

Wie in Kapitel 3.1 gezeigt wurde, kann beim Sputtern von PTFE neben dem Zerstäubungsprozess auch thermisches Verdampfen involviert sein. Des Weiteren kann chemisches Ätzen des PTFE-Targets durch den Sauerstoff auftreten. Dadurch kommt es beim Sputtern von einem Zonentarget aus PTFE und einem Metall mit zusätzlich eingelassenem Sauerstoff zu einem Beitrag des PTFE, selbst wenn der Ionenstrahl nicht direkt auf das PTFE gerichtet ist (vgl. Kapitel 4.1.1). Dieses Verhalten ist ebenfalls bei der Kombination aus PTFE mit einem Aluminiumoxid Target zu beobachten. Der Anteil an Kohlenstoff und Fluor in den aufgebrachtten Schichten hängt dabei maßgeblich von der Größe und Position des PTFE-Targets ab. Bei der Verwendung von zwei gleichgroßen Targets, eines aus Al₂O₃ und eines aus PTFE, entstehen unabhängig von der Targetposition immer Mischungen mit einem C+F-Gehalt von mindestens 50 at% (siehe Abbildung 4–18).

Dabei nimmt, wie erwartet, mit zunehmendem Ionenbeschuss des PTFE-Targets der Kohlenstoffgehalt in den Schichten zu und der Aluminiumgehalt ab. Der Fluor und Sauerstoffgehalt verhält sich jedoch nicht wie erwartet, da der maximale Fluorgehalt in den Schichten bei einer Ionenstrahlposition, bei der ca. 75 % des Strahls das Al₂O₃ Target trifft, erreicht wird. Gleichzeitig tritt bei dieser Position ein minimaler Sauerstoffgehalt in den Schichten auf. Der Anstieg des Sauerstoffgehalts ab Position 6, der trotz einer zunehmenden Ionenbeaufschlagung des PTFE-Targets zu beobachten ist, lässt sich durch die Anwesenheit von Wasser in den Schichten erklären, wie anhand der FTIR-Absorptionsspektren am Ende dieses Kapitels gezeigt wird.

Um Materialmischungen mit einem C+F-Anteil von kleiner als 50 at% herstellen zu können, muss mit einem kleineren PTFE-Target gearbeitet werden. In diesem Bereich ist nur ein geringer Anteil (kleiner als 5 at%) Kohlenstoff in den Schichten vorhanden. Das heißt, dieses Material ist im Wesentlichen ein Aluminiumoxifluorid mit variierenden Fluor- und Sauerstoffanteilen.

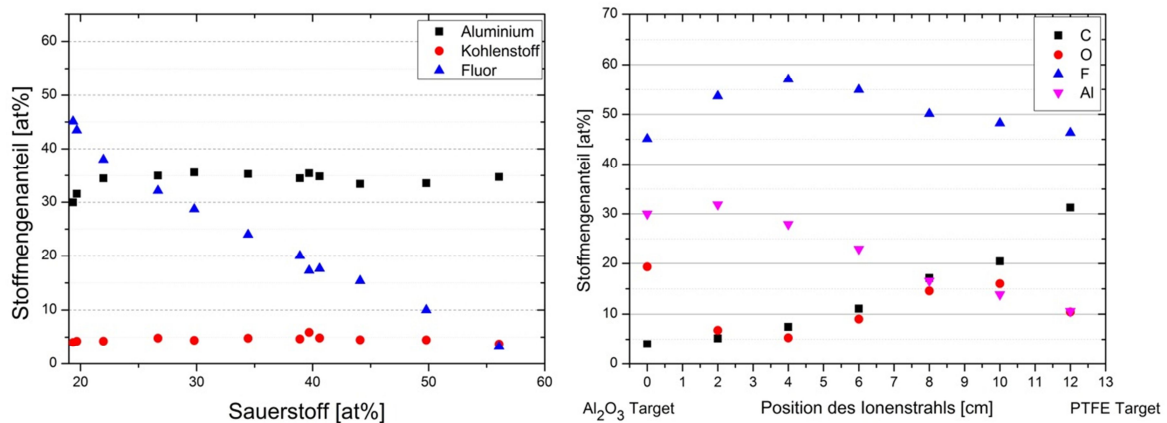


Abbildung 4-18: Zusammensetzung der Al_2O_3 und PTFE-Mischungen. Der linke Graph zeigt den Anteil an Aluminium, Kohlenstoff und Fluor in Abhängigkeit vom Sauerstoff für Mischungen mit einem C+F-Anteil kleiner 50 at%. Der rechte Graph zeigt die Zusammensetzung für einen C+F-Anteil größer als 50 at% in Abhängigkeit von der Position des Ionenstrahls.

Die Ursache für den geringen Kohlenstoffanteil in den Schichten kann mithilfe von Massenspektren nachgewiesen werden. In Abbildung 4-19 sind die mit dem Massenspektrometer detektierten Fragmente in Abhängigkeit vom C+F-Gehalt in den Schichten gezeigt. Deutlich zu sehen ist, dass der Kohlenstoff aus dem PTFE mit Sauerstoff zu Kohlenmonoxid (grüne Kurve) reagiert, welches abgepumpt wird. Erst ab einem C+F-Gehalt von über 65 at% entsteht weniger Kohlenmonoxid, vermutlich da in diesem Fall weniger Sauerstoff aus dem Al_2O_3 -Target ausgelöst wird.

In diesem Bereich ist auch ein größerer Anteil an CF und CF_3 Fragmenten zu beobachten, welche bei dem Schichtbildungsprozess von reinen gesputterten PTFE-Schichten ebenfalls dominant sind (vgl. Abbildung 3-2 auf Seite 35). Elementares Fluor und elementarer Sauerstoff sind nicht vorhanden, was auf einen molekularen anstatt atomaren Sputterprozess schließen lässt.

Auffallend ist, dass das Massenspektrometer kein Aluminium oder Aluminiumoxid bzw. -fluorid detektiert. Mit einer Atommasse von 27 sollte Aluminium vom Massenspektrometer problemlos nachgewiesen werden können. Jedoch können metallhaltige Fragmente, im Gegensatz zu den kohlenstoffhaltigen Fragmenten aus Polymertargets, an keiner Messposition in der Beschichtungskammer detektiert werden. Die Ursache wird eine unterschiedliche Energie- und/oder Winkelverteilung der ausgelösten Fragmente sein. Eine ausführliche Diskussion ist in Kapitel 3.1 zu finden.

Zusammenfassend folgt aus den Massenspektren und der Zusammensetzung der Schichten, dass bis zu einem C+F-Gehalt von ca. 60 at% das entstehende Material einem Aluminiumoxifluorid entspricht, welches nur einen geringen Kohlenstoffgehalt aufweist. Ab einem C+F-Gehalt von 60 at% nimmt der Kohlenstoffanteil in den Schichten zu, und es sollten CF Bindungen auftreten.

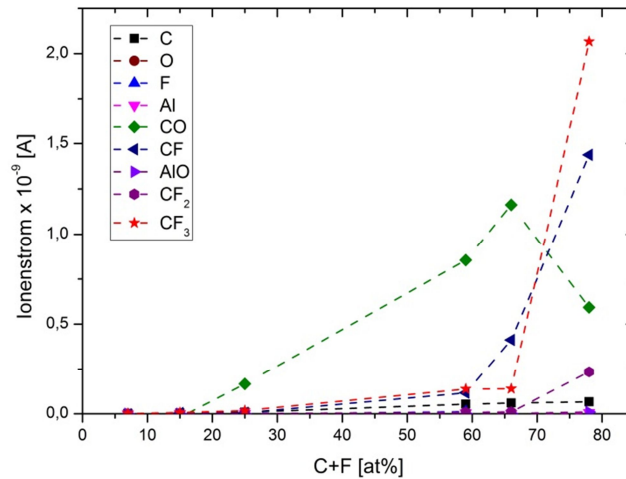


Abbildung 4–19: Abhängigkeit der mit dem Massenspektrometer detektierten Fragmente von dem C+F-Gehalt der entsprechenden Schicht. Der Anteil des Hintergrundgases wird nicht berücksichtigt.

Die Verifizierung der Schichtstruktur erfolgt durch die Auswertung der Absorptionspeaks im Infraroten, die Informationen zu den molekularen Bindungen enthalten. Reines, amorphes Aluminiumoxid hat einen breiten Hauptabsorptionspeak zwischen 500 cm^{-1} und 800 cm^{-1} [97], [98]. Die Absorptionsbanden von amorphem Aluminiumfluorid (AlF_3) sind im selben Bereich zu finden, nämlich zwischen 600 cm^{-1} und 750 cm^{-1} [99]. Mit zunehmendem Fluorgehalt in den Schichten verschiebt sich daher die dominierende Absorptionsbande der Al_2O_3 -Schichten von 665 cm^{-1} zu einer kleineren Wellenzahl (vgl. Abbildung 4–20). Ab einem C+F-Gehalt von etwa 50 at% ist jedoch eine erneute Verschiebung der maximalen Absorption zu einer größeren Wellenzahl zu beobachten.

Bei den Schichten mit einem C+F-Gehalt größer als ca. 66 at% tritt eine deutliche Veränderung der Struktur auf. Wasser aus der Atmosphäre dringt in die Schichten ein und verursacht den breiten Absorptionspeak zwischen 3000 cm^{-1} und 3700 cm^{-1} sowie den Peak bei 1600 cm^{-1} [88]. Die Erklärung für das Auftreten dieser ausgeprägten Wasserabsorptionsbanden ist eine defektreiche Oberflächenstruktur, wie in Kapitel 4.2.2 gezeigt wird.

Schwach ausgeprägte Absorptionsbanden von nicht gebundenem Wasser sind auch bei reinem Aluminiumoxid zu finden. Mischungen mit einem C+F-Gehalt zwischen 30 at% und 65 at% weisen jedoch keinerlei Anzeichen für Wasser auf. Das deutet auf eine defektfreie Struktur oder auf eine stark hydrophobe Oberfläche hin.

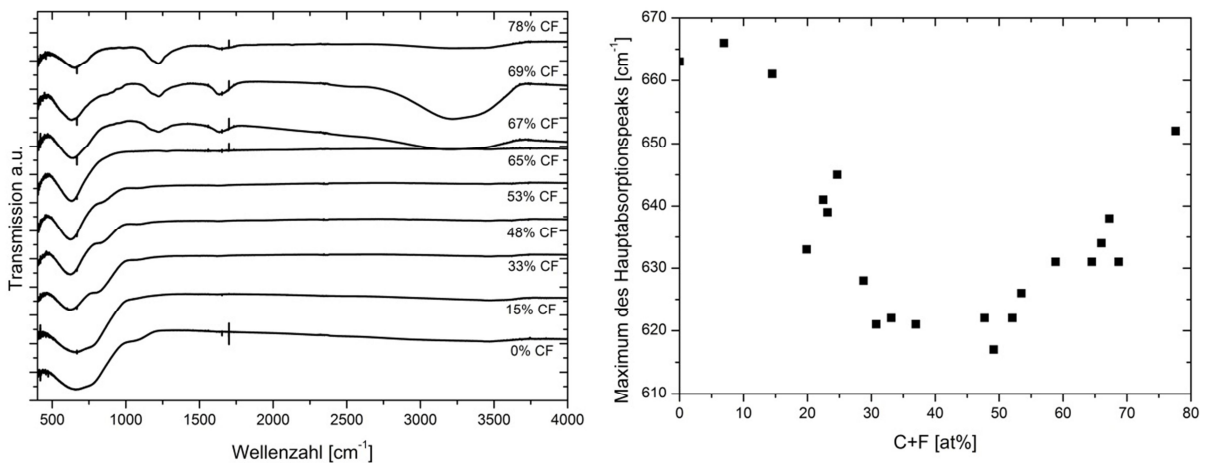


Abbildung 4–20: IR-Absorptionsspektren verschiedener Materialien mit unterschiedlichen C+F-Gehalten (links), sowie die Verschiebung des Maximums des Hauptabsorptionspeaks (rechts).

In guter Übereinstimmung mit dem aufgestellten Modell sind CF Bindungen erst ab einem C+F-Gehalt größer als 67 at% bei einer Wellenzahl von ca. 1250 cm^{-1} zu finden, da vorher kaum Kohlenstoff in die Schichten eingebaut wurde. Dieses Material könnte eine mit der effektiven Medien Theorie übereinstimmende, molekulare Struktur haben, das heißt aus kleinsten Bereichen Al_2O_3 und PTFE bestehen. Jedoch sind Schichten mit dieser Zusammensetzung nicht langzeitstabil und degradieren innerhalb weniger Wochen deutlich. Des Weiteren sind die optischen Verluste sehr hoch, wie im nächsten Kapitel erläutert wird.

4.2.2 Optische Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften sind korreliert mit dem molekularen Aufbau der Schichten. Im Falle von Tantalpentoxid mit PTFE sind die Schichten mit einer Tantalpentoxid ähnlichen Struktur (d.h. bis zu 30 at% C+F-Gehalt) optisch transparent und wiesen eine gute Stabilität auf. Bei Mischungen aus Al_2O_3 und PTFE lässt sich eine analoge Strukturänderung jedoch erst ab einem C+F-Anteil von über 65 at% beobachten. Ebenso wie die Ta_2O_5 und PTFE-Mischungen, sind diese Mischungen optisch transparent, und der Brechungsindex nimmt mit steigendem C+F-Anteil ab. Die Änderung der Dispersion und Brechungsindizes von Al_2O_3 mit steigendem C+F-Gehalt sind in Abbildung 4–21 dargestellt.

Wie in Kapitel 4.1.2 erläutert, ist die Abbe-Zahl ein Maß für die Dispersion im sichtbaren Spektralbereich. Die Änderung der Dispersion ist dabei umso größer je niedriger die Abbe-Zahl ist. Für $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ können drei Bereiche identifiziert werden. Bis zu einem C+F-Gehalt von 20 at% beträgt die Abbe-Zahl durchschnittlich 65, mit einer Standardabweichung von $\pm 1,3$. Bei 20 at% gibt es einen Sprung und die Abbe-Zahl beträgt 85 mit einer Standardabweichung von $\pm 8,3$ bis zu einem C+F-Gehalt von 60 at%. Bei einem größeren C+F-Gehalt variiert die Abbe-Zahl zwischen 25 und 46.

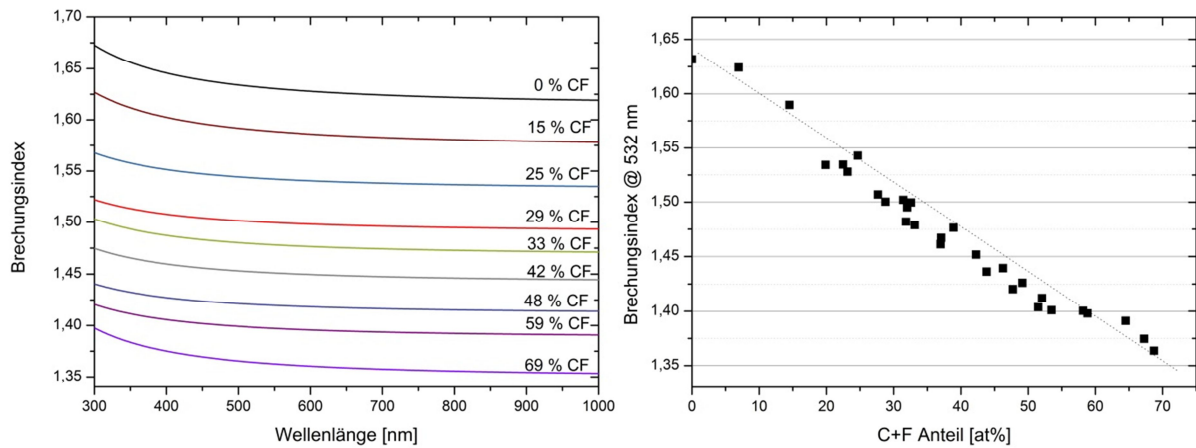


Abbildung 4–21: Dispersion von $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ mit verschiedenen C+F-Anteilen (links) sowie Brechungsindex bei einer Wellenlänge von 532 nm in Abhängigkeit vom C+F-Anteil (rechts) mit Trendlinie.

Der Brechungsindex von reinem Al_2O_3 bei einer Wellenlänge von 532 nm liegt ungefähr bei 1,63. Mit zunehmenden C+F-Gehalt nimmt er näherungsweise linear ab. Wie im vorherigen Kapitel erläutert, variiert bis zu einem C+F-Gehalt von ca. 60 at% der Sauerstoff- und Fluoranteil bei einem nahezu konstanten, geringen Kohlenstoffanteil. Da Aluminiumfluorid einen Brechungsindex von 1,40 [100] hat, sollte sich der Brechungsindex für einen C+F-Gehalt von 0 at% bis 60 at% zwischen 1,63 und 1,4 bewegen. In Abbildung 4–21 (rechte Seite) ist deutlich zu sehen, dass dies der Fall ist.

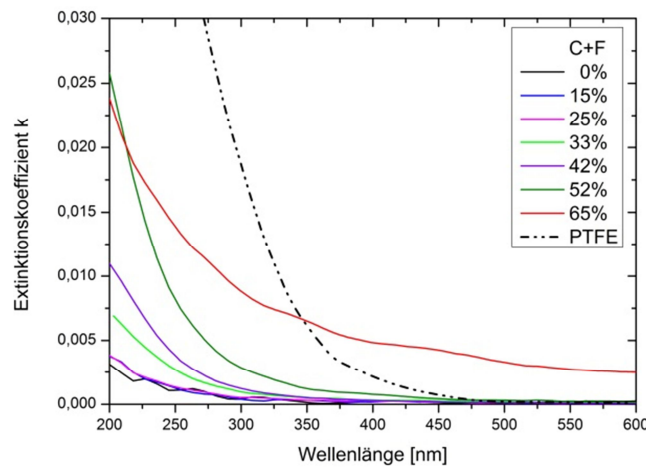


Abbildung 4–22: Extinktionskoeffizient im Bereich der Absorptionskante von $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ mit verschiedenen Zusammensetzungen in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

Für einen höheren C+F-Gehalt ist ein niedrigerer Brechungsindex zu beobachten, der teilweise sogar unterhalb des Brechungsindex von PTFE liegt. Die Ursache für den niedrigen Brechungsindex ist eine stark poröse Schichtstruktur (siehe Abbildung 4–24), die den effektiven Brechungsindex verringert.

Normalerweise zeichnet sich ionenstrahlzerstäubtes Aluminiumfluorid durch eine sehr hohe Bandlücke aus und weist daher eine geringe Absorption im UV auf [100]. Da das Material mit einem C+F-Gehalt von ca. 60 at% ein beinahe reines Aluminiumfluorid ist, sollte sich die Absorptionskante des Aluminiumoxids mit zunehmendem Fluoranteil ins UV verschieben. Jedoch ist bei den Mischungen aus Al_2O_3 und PTFE der gegenteilige Fall zu beobachten, wie in Abbildung 4-22 zu sehen ist. Das heißt, dass sich die Absorptionskante mit zunehmenden C+F-Gehalt zu größeren Wellenlängen verschiebt.

Da Kohlenstoff im UV stark absorbierend ist, kann der Kohlenstoffanteil in den Schichten die höhere Absorption im UV Bereich im Vergleich zu reinen Fluoriden verursachen. Die Verschiebung der Absorptionskante mit zunehmenden C+F-Gehalt zu größeren Wellenlängen ist jedoch nicht direkt auf eine Änderung des Kohlenstoffanteils zurückzuführen, da dieser bis zu einem C+F-Gehalt von 50 at% konstant ist. Einzig das Verhältnis von Fluor zu Sauerstoff variiert in diesem Bereich.

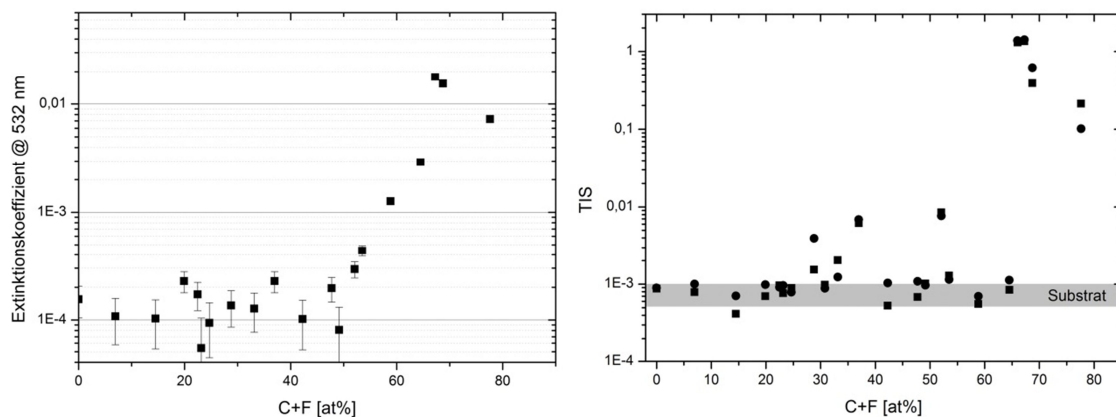


Abbildung 4-23: Extinktionskoeffizient (links) und TIS (Total integrated scattering, rechts) in Abhängigkeit vom C+F-Gehalt. Der Extinktionskoeffizient wurde aus Transmissions- und Reflexionsmessungen ermittelt.

Für optische Anwendungen sollten die eingesetzten Materialien möglichst geringe optische Verluste haben. Daher wurde aus den aufgenommenen Transmissions- und Reflexionsspektren die optischen Verluste für verschiedene Zusammensetzungen berechnet. Bei dieser Methode sind jedoch Verluste aufgrund von Absorption nicht von Streuverlusten zu trennen. Die gesamten Verluste sind auf der linken Seite in Abbildung 4-23 für eine Wellenlänge von 532 nm gezeigt. Der durchschnittliche Extinktionskoeffizient von $1 \cdot 10^{-4}$ liegt dabei am unteren Detektionslimit des Spektrometers. Erst ab einem C+F-Gehalt von 50 at% nimmt der Extinktionskoeffizient zu. Um zu unterscheiden, ob diese Zunahme durch Absorption oder Streuung hervorgerufen wird, wurde die Streuung bei der gleichen Wellenlänge mittels Fast-TS gemessen.

In Abbildung 4-23 ist der TIS-Wert (vgl. Kapitel 2.3.5) in Abhängigkeit vom C+F-Gehalt gezeigt. Bis auf einzelne Ausnahmen ist der TIS-Wert der Schichten nicht höher als der gemessene TIS-Wert der Suprasil-Substrate. Das heißt, dass die gemessene Streuung zwischen 30 ppm und 100 ppm lag. Erst ab einem C+F-Gehalt von 65 at% nimmt die Streuung deutlich zu. Somit wird der langsame Anstieg des Extinktionskoeffizienten zwischen 50 at% und 65 at% C+F-Anteil von einer Zunahme der Absorption verursacht. Um dieses Ergebnis zu verifizieren, wurde die Absorption mittels Laserkalorimetrie bestimmt. Reine Al_2O_3 -Schichten haben einen Absorptionskoeffizienten von $3,49 \cdot 10^{-5}$ bei einer Wellenlänge von 532 nm und $1,4 \cdot 10^{-5}$ bei 1064 nm. Mit einem C+F-Anteil von 49 at% ist der Absorptionskoeffizient bei 532 nm im Vergleich zu den reinen Al_2O_3 -Schichten beinahe eine Größenordnung größer und beträgt $1,04 \cdot 10^{-4}$. Im IR Bereich ist jedoch nur eine geringe Zunahme zu beobachten, und der Absorptionskoeffizient bei 1064 nm ist $2,6 \cdot 10^{-5}$.

Mit weiter steigendem C+F-Anteil nimmt die Absorption sowohl im sichtbaren als auch im IR Bereich zu und erreicht Werte von $1,15 \cdot 10^{-3}$ bei 532 nm und $2 \cdot 10^{-4}$ bei 1064 nm bei einem C+F-Gehalt von 59 at%. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem aus den Transmissions- und Reflexionsspektren bestimmten Extinktionskoeffizienten. Daraus folgt, dass die Zunahme der Extinktion bis zu einem C+F-Anteil von 65 at% tatsächlich durch eine Zunahme der Absorption verursacht wird.

Die geringe Streuung der Schichten mit einem C+F-Gehalt kleiner als 60 at% zeigt sich ebenfalls in der Oberflächenrauheit. So beträgt die mit XRR gemessene mittlere Rauheit 1,1 nm ($\pm 0,24$ nm). Bei einer Probe stimmte die gemessene Rauheit sogar mit der Oberflächenrauheit der unbeschichteten Substrate überein und betrug 0,7 nm.

Die deutliche Zunahme der Streuung bei einem C+F-Gehalt von 65 at% wird dagegen durch eine sehr raue Oberfläche verursacht. In Abbildung 4-24 sind zwei Mikroskopbilder mit unterschiedlicher Vergrößerung von einer Schicht mit einem C+F-Gehalt von 67 at% gezeigt. Die unregelmäßige Oberflächenstruktur ist deutlich erkennbar und wird durch Risse und spannungsinduzierte „Worm-Tracks“ verursacht. Worm-Tracks werden durch abgelöste Bereiche der Schicht gebildet und entstehen aufgrund von Druckspannungen in Kombination mit einer nicht ausreichenden Haftung.

Zusammenfassend nimmt mit steigendem C+F-Anteil der Brechungsindex ab, während der Extinktionskoeffizient bis zu einem C+F-Anteil von 50 at% kleiner als $3 \cdot 10^{-4}$ bei einer Wellenlänge von 532 nm ist. $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ mit 50 at% bis 65 at% C+F-Anteil weist größere optische Verluste auf, kann in Mid-End-Anwendungen aber ebenfalls noch eingesetzt werden.

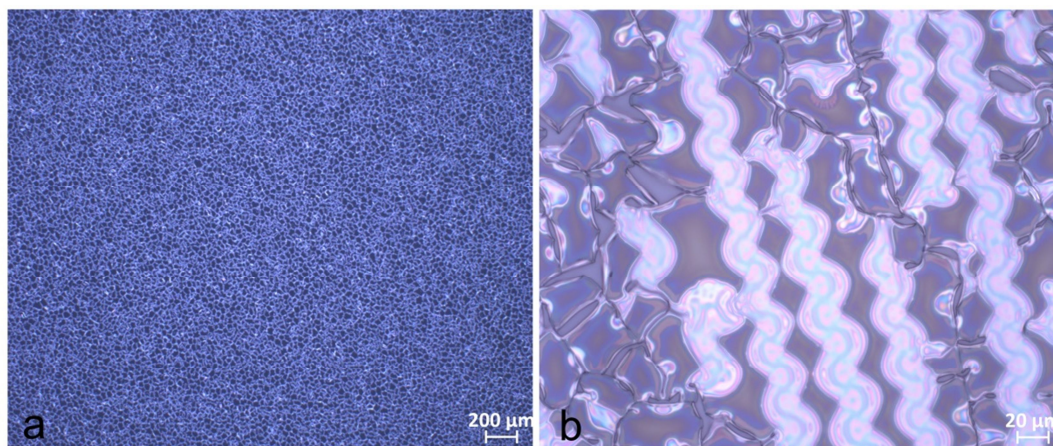


Abbildung 4–24: Mikroskopbilder von $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ mit 67 at% C+F-Anteil auf Quarzsubstraten. In der Vergrößerung (b) lassen sich typische spannungsinduzierte „worm-tracks“ sehen, die auf eine hohe Druckspannung schließen lassen. Aufgrund der hohen Defektdichte liegt der TIS-Wert bei 1,35.

Bereits bei den gesputterten PTFE-Schichten konnte eine Abhängigkeit zwischen Nutzungsdauer des Targets und der Dispersionsdaten festgestellt werden (siehe Kapitel 3.3). Ein wichtiger Aspekt für die Realisierung komplexer Schichtsysteme ist jedoch die Reproduzierbarkeit der Dispersionsdaten. Zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit wurde für zwei verschiedene Targetpositionen, an jeweils vier aufeinanderfolgenden Tagen mit denselben Parametern jeweils 500 nm dicke Schichten hergestellt. Als PTFE-Target kam ein 4x15 cm großer und 1 mm dicker PTFE-Streifen zum Einsatz, der auf die obere, äußere Ecke des Al_2O_3 -Targets montiert wurde. Diese Konfiguration kommt auch bei den Mehrschichtsystemen zum Einsatz, da in diesem Fall die zweite Zone für ein Target mit dem hochbrechenden Material benötigt wird. Der PTFE-Streifen wurde während der Messreihe nicht erneuert, um die Alterungseffekte beobachten zu können.

In Abbildung 4-25 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen gezeigt. Offensichtlich nimmt der Brechungsindex mit zunehmender Nutzungsdauer des PTFE-Targets zu, während der C+F-Gehalt abnimmt. Dabei ist die Änderung umso größer, je stärker das PTFE-Target vom Ionenstrahl beaufschlagt wird. Eine Zunahme des Brechungsindex um 0,01 entspricht somit einer Abnahme des C+F-Gehalts von ca. 3 at%. Werden anstatt des gesamten C+F-Gehalts die einzelnen Komponenten, also Kohlenstoff, Fluor, Sauerstoff und Aluminium betrachtet fällt auf, dass sowohl der Kohlenstoff als auch der Aluminiumanteil konstant sind. Dabei beträgt der Kohlenstoffgehalt 3-4 at% und der Aluminiumanteil 31-33 at% unabhängig von der Targetposition.

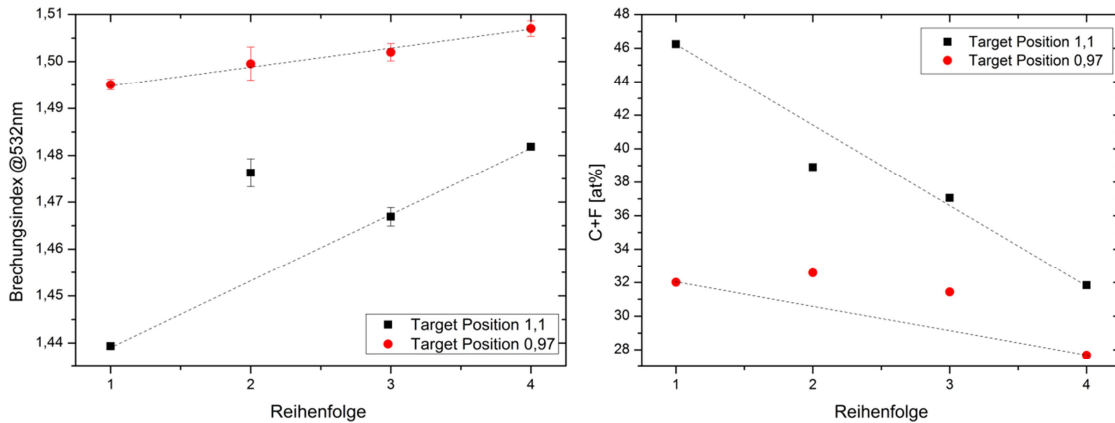


Abbildung 4–25: Reproduzierbarkeit der Dispersionsdaten (linke Seite) und des zugehörigen C+F-Gehalts (rechte Seite). Die Beschichtungen wurden in der angegebenen Reihenfolge mit identischen Parametern hergestellt.

Eine Variation findet somit ausschließlich im Fluor und Sauerstoffgehalt statt. Mit zunehmendem Brechungsindex nimmt der Fluorgehalt ab, während der Sauerstoffanteil in gleichem Maße zunimmt. Die Ursache hierfür ist eine Querkontamination des PTFE-Targets mit dem Aluminiumoxid. Des Weiteren wird in Bereichen in denen der Ionenstrahl das PTFE-Target nicht direkt trifft Fluor bevorzugt aus dem PTFE-Target ausgelöst, wie in Kapitel 6.1 detaillierter gezeigt wird.

Eine Möglichkeit, die Alterung zu umgehen, besteht darin, für jeden Beschichtungsrun ein neues PTFE-Target zu verwenden. Aufgrund des niedrigen Preises für PTFE ist dies durchaus wirtschaftlich, jedoch nicht ressourcenschonend. Insbesondere bei dicken Schichten bzw. Schichtsystemen kann die Alterung auch zu einer Variation der Brechungsindizes während des Beschichtungsprozesses führen. Bei den Einzelschichten konnte dieser Effekt nicht nachgewiesen werden, allerdings sind komplexe Mehrschichtsysteme häufig empfindlicher auf Schwankungen der Dispersionsdaten als Einzelschichten. Für die Designfindung von komplexen und insbesondere dicken Schichtsystemen sollte daher die Alterung des Targets und die damit verbundene Zunahme des Brechungsindex berücksichtigt werden, weil ein Erneuern des PTFE-Targets während der Herstellung eines Schichtsystems nicht sinnvoll ist.

Dafür ist es wichtig, den Zusammenhang zwischen Brechungsindex und C+F-Gehalt möglichst genau zu kennen. Bei den Ta_2O_5 -PTFE Mischungen konnte der Brechungsindex bis zu einem C+F-Gehalt von 30 at% näherungsweise mit der unteren Wiener-Grenze beschrieben werden, obwohl auf molekularer Ebene ein neues Material entstanden ist und die Voraussetzungen für die Anwendbarkeit der effektiven Medien Theorie somit nicht gegeben waren. Auch die Al_2O_3 -PTFE Mischungen bilden ein neues Material. Ob dieses ebenfalls mit der unteren Wiener-Grenze beschreibbar ist oder ein anderes Modell anwendbar ist, wird im Folgenden untersucht.

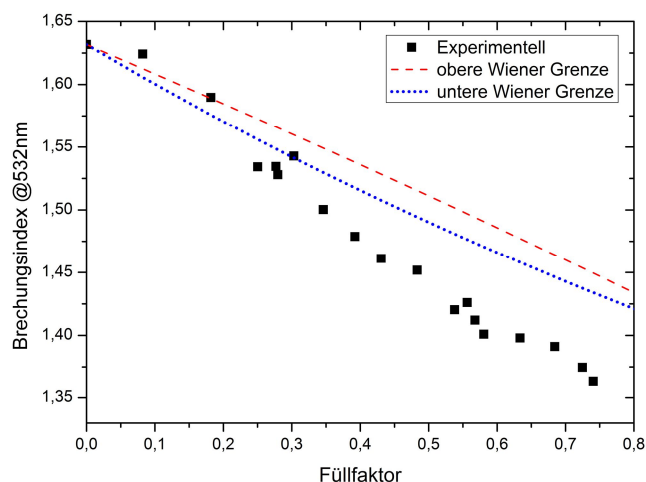


Abbildung 4–26: Brechungsindex von $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ in Abhängigkeit vom Füllfaktor und die berechneten Wiener-Grenzen.

Der Zusammenhang zwischen Brechungsindex und den Wiener-Grenzen in Abhängigkeit vom C+F Füllfaktor ist in Abbildung 4–26 gezeigt. Da die Differenz der Brechungsindizes von Al_2O_3 und PTFE lediglich 0,25 beträgt, sind die Wiener-Grenzen relativ nah beieinander. Der gemessene Brechungsindex bis zu einem Füllfaktor von ungefähr 0,2 liegt bei der oberen Wiener-Grenze. Ab einem Füllfaktor von 0,3 sind die gemessenen Brechungsindizes jedoch eindeutig unterhalb der Wiener-Grenze. Die effektive Medien Theorie ist zur Berechnung der Brechungsindizes somit nicht anwendbar, wenn die Schicht als porenfrei angenommen wird.

Um die Packungsdichte berechnen zu können, muss die Dichte der verschiedenen Mischungen bekannt sein. Wenn das Material, wie bei den effektiven Medien-Theorien gefordert, aus kleinsten Bereichen der ursprünglichen Materialien besteht, lässt sich die Dichte mithilfe der Gleichung (1.14) aus der Dichte von PTFE und Al_2O_3 bestimmen. In Abbildung 4–27a ist der Vergleich zwischen der berechneten und der gemessenen Dichte gezeigt. Die gemessene Dichte ist dabei deutlich höher als die berechnete, woraus eine Packungsdichte größer als 100 % folgt, wie in Abbildung 4–27b gezeigt ist. Die aus den Brechungsindizes berechnete Packungsdichte nimmt jedoch mit zunehmendem C+F-Anteil ab und zeigt ein gegenteiliges Verhalten. Eine eindeutige Zu- oder Abnahme der Packungsdichte lässt sich für das Modell mit Zonen aus PTFE in einer Al_2O_3 Matrix daher nicht ableiten.

$\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ hat bis zu einem C+F-Gehalt von 60 at% nur einen geringfügigen Kohlenstoffgehalt von maximal 5 at%, der auch aus dem Substrat stammen könnte. Daher könnte eine Beschreibung des Material als Mischung aus Aluminiumfluorid und Aluminiumoxid geeigneter sein. Zur Überprüfung dieser Hypothese wurde sowohl die Dichte als auch die Wiener-Grenzen für AlF_3 -Bereiche in AlO_x berechnet und mit den experimentell bestimmten Werten verglichen, wie in Abbildung 4–28 zu sehen ist.

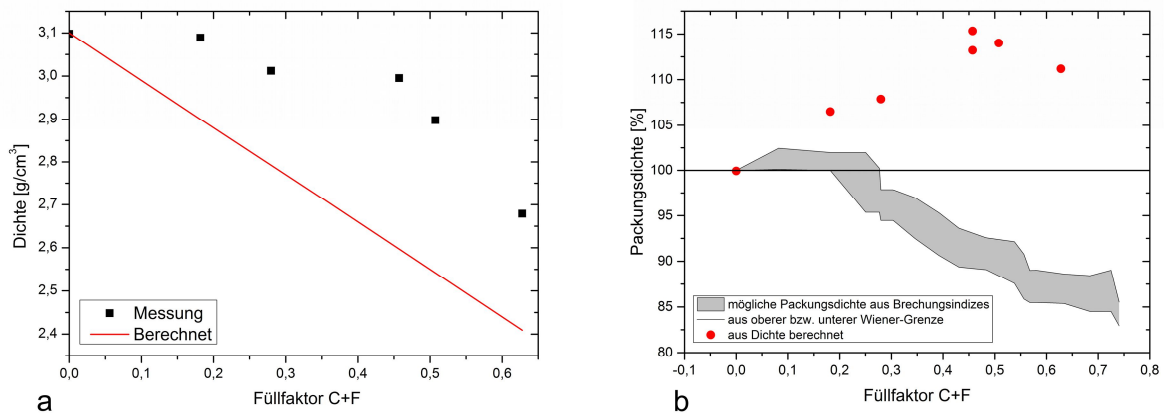


Abbildung 4–27: a) gemessene sowie berechnete Dichte von $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ und b) Vergleich der Packungsdichte kalkuliert aus dem Brechungsindex und aus der Dichte jeweils in Abhängigkeit vom Füllfaktor.

Die gemessene und die berechnete Dichte stimmen bei diesem Modell deutlich besser überein, und der Mittelwert der daraus berechneten Packungsdichte beträgt 99 % mit einer Standardabweichung von $\pm 1,2\%$. Zur Berechnung des Brechungsindex ist dieses Modell jedoch nur eingeschränkt geeignet, da die experimentell bestimmten Brechungsindizes auch in diesem Fall deutlich unterhalb der unteren Wiener-Grenze liegen. Dies würde für eine poröse Struktur sprechen, mit einer minimalen Packungsdichte von 88 %.

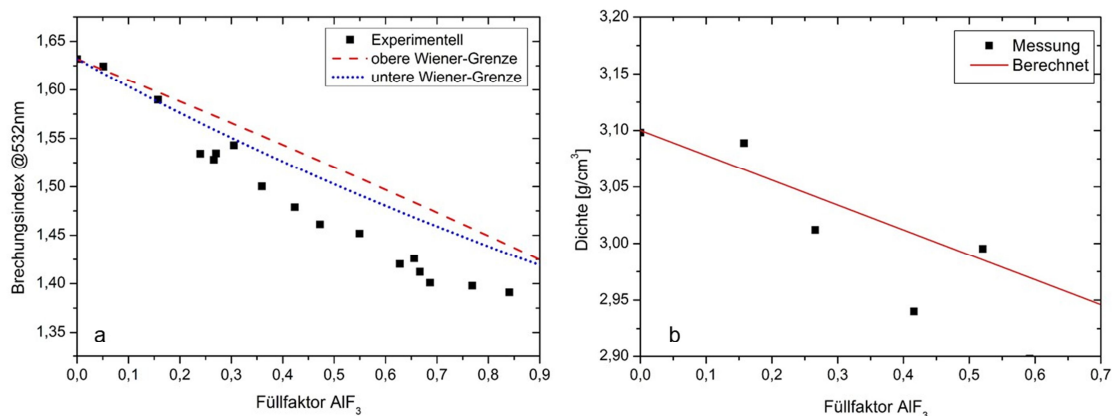


Abbildung 4–28: a) Brechungsindex und die berechneten Wiener-Grenzen von $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ sowie b) gemessene sowie berechnete Dichte von $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ jeweils in Abhängigkeit vom AlF_3 Füllfaktor in AlO_x .

Um die Packungsdichte besser abschätzen zu können, wurde die Eigenspannung der Schichten bestimmt. Die Ergebnisse werden im folgenden Kapitel vorgestellt.

4.2.3 Schichtspannung

Ionenstrahlzerstäubtes Aluminiumoxid weist in der Regel eine Druckspannung auf. Dagegen sind für die Spannung von Ionenstrahlzerstäubtem Aluminiumfluorid in der Literatur kaum Werte zu finden, da Aluminiumfluorid meistens durch andere PVD-Verfahren, wie z.B. Elektronenstrahlverdampfen, hergestellt wird. Lediglich Ode [101] berichtet von einer Zugspannung von 101 MPa für eine Einzelschicht AlF_3 , die mittels IBS hergestellt wurde.

Schichteigenspannungen von Materialmischungen können je nach Mischungsverhältnis sowohl höher, als auch niedriger als die Spannung der Ursprungsmaterialien sein. Deswegen lässt sich sowohl aus dem Modell der PTFE- als auch der AlF_3 -Zonen in AlO_x keine Vorhersage für die Spannung ableiten. Bei $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ ist die gesamte Bandbreite von Druckspannung bis Zugspannung zu messen. Abbildung 4–29 zeigt die Spannung in Abhängigkeit vom C+F-Gehalt für 500 nm dicke Einzelschichten. Durch die Wahl der Zusammensetzung ist somit nicht nur der Absolutwert der Spannung, sondern auch die Art der Spannung in einem großen Bereich einstellbar. Im Falle kleiner C+F-Anteile zeigen die Schichten die für Ionenstrahlzerstäubte Schichten typische Druckspannung, die bei einem C+F-Gehalt von etwa 30 at% nahezu verschwindet. Anschließend wechselt die Art der Spannung und zwischen einem C+F-Gehalt von 30 at% bis 55 at% wächst die Zugspannung bis auf ungefähr -250 MPa an. Hierbei kennzeichnet das Minus lediglich die Art der Spannung und steht in dieser Arbeit für eine Zugspannung.

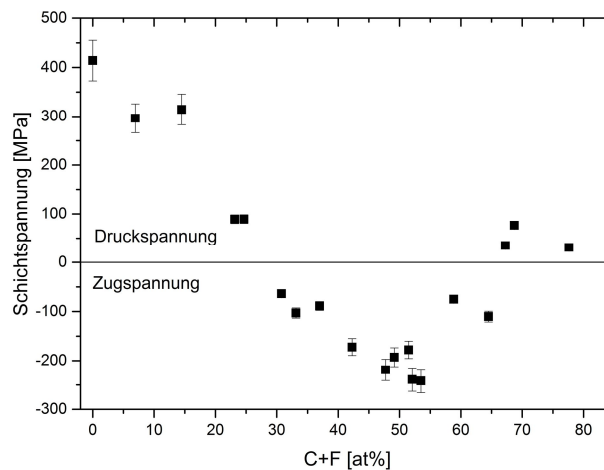


Abbildung 4–29: Schichtspannung für $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ -Schichten in Abhängigkeit vom C+F-Gehalt. Druckspannung ist positiv und Zugspannung negativ dargestellt. Die jeweilige Dicke der Einzelschichten ist 500 nm.

Zugspannungen werden in der Regel nur bei Schichten, die mit niederenergetischen Verfahren hergestellt wurden, beobachtet. Die Ursache hierfür ist eine poröse Schichtstruktur. Typisch sind säulenartige Strukturen und offene oder geschlossene Poren (vgl. Kapitel 1.2). Die Abhängigkeit der Spannung von der Packungsdichte wurde von Stenzel et

al. berechnet [94]. Nach dieser Theorie haben Schichten mit einer Packungsdichte von 100 % immer Druckspannungen. Mit geringerer Packungsdichte bzw. zunehmender Porosität im Material wird die Spannung reduziert um bei einer Packungsdichte von ca. 98,9 % zu verschwinden. Mit weiter sinkender Packungsdichte entsteht Zugspannung, die bei ungefähr 97,6 % maximal wird. Erste offene Poren sollten bereits bei einer Packungsdichte von 99,5 % gebildet werden. Wenn diese Theorie auf $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ angewandt wird folgt daraus, dass bei einem C+F-Gehalt von ca. 30 at% bereits offene Poren vorhanden sein sollten. Des Weiteren ist eine Packungsdichte von 97,6 % bei einem C+F-Gehalt von 55 at% zu erwarten.

Wie im vorherigen Kapitel gezeigt wurde, nimmt die aus dem Brechungsindex berechnete Packungsdichte für PTFE- als auch AlF_3 -Zonen in AlO_x mit zunehmendem C+F-Gehalt ab, jedoch deutlich stärker als von der Theorie vorhergesagt. Dieses Verhalten wurde sowohl mit dem Modell der PTFE- als auch AlF_3 -Zonen in AlO_x berechnet. Die aus der Dichte kalkulierte Packungsdichte nimmt jedoch im Fall von PTFE-Zonen zu. Für AlF_3 -Zonen wurde eine nahezu porenfreie Struktur mit einer Packungsdichte um 99 % berechnet. Somit stimmt die von Stenzel et al. entwickelte Theorie mit keiner berechneten Packungsdichte der $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ -Schichten überein.

Bereits die aufgenommenen FTIR-Absorptionsspektren der Mischungen wiesen für Schichten mit einem C+F-Anteil von 30 at% bis 55 at% keine Absorption aufgrund von Wasser in den Schichten auf (vgl. Abbildung 4-20). Eine Struktur mit offenen Poren oder säulenartigem Wachstum kann daher ausgeschlossen werden, und die Packungsdichte sollte größer als 99,5 % sein, wie bereits aus der Dichte für AlF_3 -Zonen berechnet wurde.

Somit kann eine geringe Packungsdichte mit einer homogenen Verteilung der Poren als Grund für die Zugspannung ausgeschlossen werden. Eine inhomogene Verteilung der Poren kann dagegen zu der beobachteten Zugspannung und den wasserfreien Schichten führen, wenn die Poren nur am Substrat und nicht an der Oberfläche der Schicht vorhanden sind.

Eine weitere mögliche Ursache für Zugspannungen sind thermische Effekte. Die mit dem Interferometer gemessene Krümmung der Oberfläche wird verursacht durch die gesamte Spannung, die sich aus einem intrinsischen und einem thermischen Anteil zusammensetzt. Auf Glassubstraten ist in der Regel¹ eine thermisch induzierte Zugspannung vorhanden, da die Schicht meistens einen größeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten hat. Mit IBS hergestellte Schichten haben dagegen üblicherweise intrinsische Druckspannungen. Da beide Anteile addiert werden, folgt daraus, dass die gesamte Spannung eine Zugspannung sein kann, wenn der thermische Anteil groß und der intrinsische Anteil klein ist.

¹ wenn die Prozesstemperatur größer als die Messtemperatur ist. Dies gilt jedoch für die meisten Beschichtungsverfahren.

Da PTFE einen deutlich größeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten hat als Al_2O_3 , könnte der thermische Ausdehnungskoeffizient der Mischungen mit zunehmendem C+F-Gehalt steigen. Bei gleichbleibendem Elastizitätsmodul und gleicher Substrattemperatur für alle Mischungen könnte somit die thermische Spannung mit zunehmendem C+F-Gehalt steigen (siehe auch Tabelle 1-2).

Der Nachweis ist jedoch schwierig, da die thermisch induzierte Spannung nicht direkt messbar ist. Eine Messung der Oberflächenkrümmung in Abhängigkeit der Temperatur ex situ nach dem Beschichtungsprozess führt aufgrund von spannungs-relaxierenden Mechanismen nicht zu präzisen Ergebnissen [41]. Das Beschichten bei unterschiedlichen Substrattemperaturen liefert ebenfalls keine exakten Ergebnisse, da die Substrattemperatur den Schichtwachstumsmechanismus und damit die Spannung beeinflusst. Des Weiteren zeigte ein Heizen der Substrate mit einer Halogenlampe während des Beschichtungsprozesses keinen großen Einfluss auf die Spannung der Schichten.

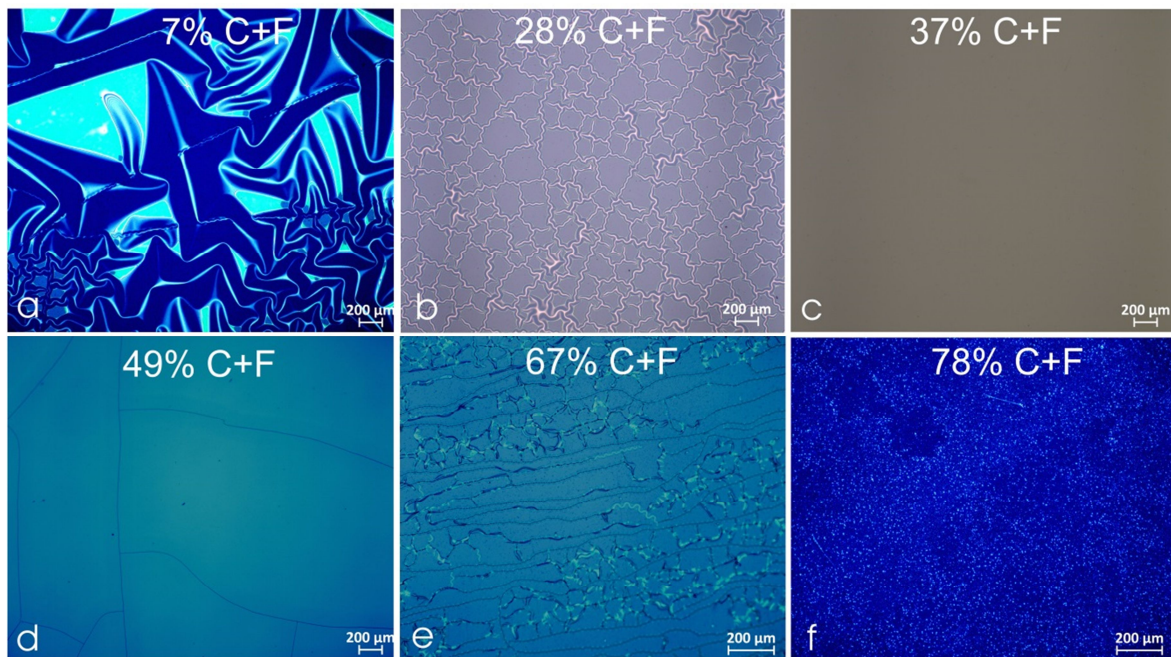


Abbildung 4–30: Mikroskopbilder von verschiedenen $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ Mischungen auf 1 mm dicken PMMA-Substraten. Die Schichten in a und b zeigen Faltenbildung aufgrund von Druckspannungen, c ist spannungsfrei und weist somit keine Defekte auf, während d Risse aufgrund von Zugspannung zeigt. Die Bilder e und f haben einen anderen Maßstab, um die verschiedene Struktur zu verdeutlichen.

Die thermische Spannung hängt direkt von der Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Schicht ab. Um den Anteil der thermischen Spannung abschätzen zu können, kann somit die Spannung auf verschiedenen Substraten mit unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten gemessen werden. Da das Material und die Oberflächenstruktur der verwendeten Substrate ebenfalls das Schichtwachstum und damit die

Spannung beeinflusst, sollte bei der Wahl der Substratmaterialien der thermische Ausdehnungskoeffizient möglichst verschieden sein, um den thermischen Einfluss zu maximieren.

PMMA hat einen um zwei Größenordnungen höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten als Glas und erfüllt somit die Voraussetzung. Aufgrund der schlechten Haftung der meisten Beschichtungsmaterialien auf PMMA ist die Spannung jedoch nicht mittels Interferometer bestimmbar, da in der Schicht Defekte entstehen und dadurch die Oberflächenkrümmung reduziert wird. Mikroskopbilder der Oberfläche mit den spannungsinduzierten Defekten geben aber Aufschluss über die Art und Stärke der Spannung.

In Abbildung 4-30 sind Mikroskopbilder verschiedener $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ Mischungen auf 1 mm dicken PMMA-Substraten zu sehen. Die Arten der spannungsinduzierten Defekte stehen im Einklang mit den Ergebnissen der interferometrischen Spannungsbestimmung auf Glassubstraten. Für einen kleinen C+F-Gehalt wird Faltenbildung aufgrund von Druckspannungen beobachtet (Abbildung 4-30a). Mit zunehmendem C+F-Gehalt wird die Druckspannung kleiner (Abbildung 4-30b). Die Schichten sind somit nahezu spannungsfrei bei einem C+F-Gehalt von 37 at% (Abbildung 4-30c), wobei im Vergleich zur Spannung, die auf Glassubstraten bestimmt wurde, der Wert ungefähr 10 % größer ist. Diese Abweichung kann durch die unterschiedliche thermische Spannung verursacht werden. Folglich ist der thermische Anteil an der gesamten Spannung jedoch zu klein, um den Wechsel von Druck- zu Zugspannung mit steigendem C+F-Gehalt zu verursachen.

Ebenso wie auf den Glassubstraten wechselt die Art der Spannung von Druck- zu Zugspannung für einen C+F-Gehalt größer als 40 at%. In diesem Fall (Abbildung 4-30d) treten Risse auf. Schichten mit einem höheren C+F-Gehalt haben eine andere molekulare Struktur und sind nur der Vollständigkeit halber gezeigt. Bei diesen Schichten sind bei einem C+F-Gehalt von 67 at% sowohl Risse als auch Auffaltungen zu beobachten (Abbildung 4-30e).

Die Mikroskopbilder in Abbildung 4-30f wurde mit Dunkelfeldbeleuchtung aufgenommen um die Struktur zu verdeutlichen. In diesem Fall sind keine spannungsinduzierten Defekte erkennbar, sondern Strukturen aufgrund von Degradation oder bereits bei der Schichtbildung ablaufenden Prozessen.

Zusammenfassend nimmt die Spannung mit zunehmendem C+F-Gehalt ab und wechselt in Abhängigkeit vom Substratmaterial bei unterschiedlichen C+F-Anteilen von Druck- zu Zugspannung. Dadurch kann die Spannung über die Zusammensetzung gezielt eingestellt werden. Der Brechungsindex ist für alle C+F-Gehalte kleiner als 1,63. Daher ist $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ sehr gut geeignet, um als niedrigbrechendes Material in Schichtsystemen auf flexiblen Substraten eingesetzt zu werden. Dabei ist sowohl ein Einsatz als spannungskompensierende, aber auch als spannungsfreie Schicht auf PMMA- und Glassubstraten möglich. Einzige Einschränk-

kung bei der Anwendung könnte die Umweltstabilität sein, die im folgenden Kapitel untersucht wird.

4.2.4 Umweltstabilität

Al_2O_3 wird aufgrund einer guten mechanischen Stabilität häufig als Schutzschicht eingesetzt, wohingegen PTFE sehr kratzempfindlich ist. Inwiefern die mechanische Stabilität, die Temperaturstabilität, sowie die Resistenz gegenüber Azeton und Wasser mit steigendem C+F-Gehalt der Mischmaterialien variiert, wird in diesem Kapitel untersucht. Ebenso werden die Ergebnisse von ersten LIDT-Messungen vorgestellt.

Im Gegensatz zu den PTFE- Ta_2O_5 Mischungen sind Schichten mit guter optischer Qualität aus $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ mit einem deutlich höheren C+F-Gehalt möglich. Im Falle von $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ nimmt die Kratzfestigkeit mit zunehmendem C+F-Gehalt ab, wobei jedoch bereits Ta_2O_5 ein weiches Material als Al_2O_3 ist. Daher überstehen die Al_2O_3 -Schichten 50 Hübe mit einem Baumwolltuch, ohne dass Beschädigungen auftreten, wie in Abbildung 4–31 gezeigt ist. Ebenso bestehen die $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ -Schichten mit einem C+F-Anteil von bis zu 50 at% den Test. Die kleinen Kratzer, die auf den Mikroskopbildern zu sehen sind, befinden sich auf dem Substrat und waren bereits vor dem Test vorhanden.

Mischungen aus PTFE und Al_2O_3 sind ebenfalls wie die Mischungen aus PTFE und Ta_2O_5 stabil bei Temperaturen bis zu 120 °C. Eine Abnahme der Schichtdicke um 0,6 % nach 16 Stunden Tempern wurde nur bei Schichten mit einem C+F-Anteil größer als 50 at% beobachtet. Diese Verringerung der Schichtdicke ist nicht durch einen Trocknungsprozess zu erklären, da erst in Schichten mit einem C+F-Anteil größer als 67 at% Wasser vorhanden ist. Eine Zunahme der Packungsdichte, das heißt Abnahme von Porenanzahl und -größe, aufgrund von Diffusion der Schichtatome kann ebenfalls ausgeschlossen werden, da eine Änderung des Brechungsindex in keinem Fall detektiert wurde. Allerdings kam es durch das Tempern zu einer geringfügigen Verringerung des Extinktionskoeffizienten bei 532 nm für Schichten mit einem C+F-Gehalt größer als 40 at%, vermutlich durch das Ausheilen von Gitterfehlern.

Alle Materialmischungen mit einer guten optischen Qualität können problemlos mit Azeton und einem Linsenputztuch gereinigt werden. Zur Untersuchung der Wasserlöslichkeit wurden die Schichten 16 Stunden lang bei Raumtemperatur in Leitungswasser eingeweicht und anschließend getrocknet sowie mit Azeton gereinigt. Al_2O_3 -Schichten sind normalerweise unlöslich in Wasser, dagegen werden AlF_3 -Schichten teilweise von Wasser angegriffen [102]. Für die $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ -Schichten wurde jedoch bis zu einem C+F-Gehalt von 50 at% keine Veränderungen in den Transmissionsspektren und unter dem Mikroskop beobachtet.

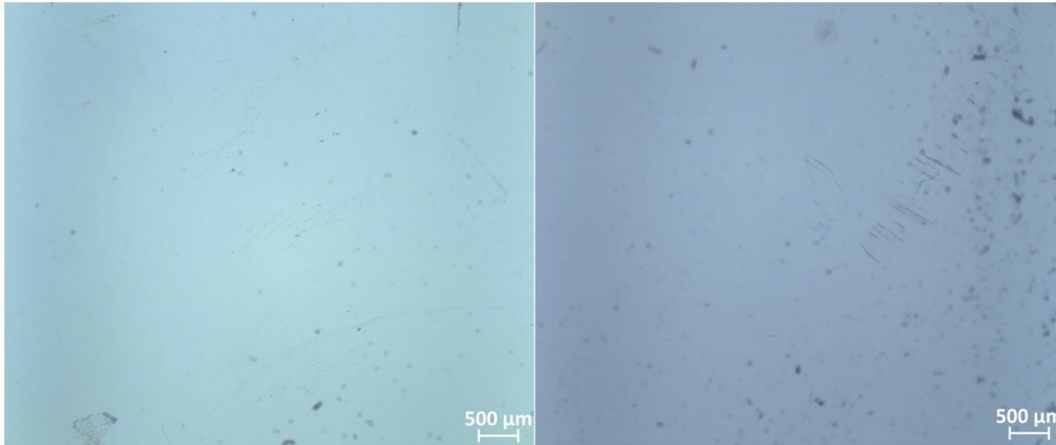


Abbildung 4–31: Untersuchungen zur Kratzfestigkeit nach DIN-ISO 9211-4-01-01 (50 Hübe mit dem Baumwolltuch) von Al_2O_3 (linke Seite) und $\text{AlO}_x\text{F}_y\text{C}_z + 48 \text{ at\% C+F}$ (rechte Seite). Die Hübe wurden auf den Bildern in senkrechter Richtung ausgeführt.

Die laserinduzierte Zerstörschwelle wurde für Pulse im Nanosekundenbereich gemessen. Im Falle von $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ hatten die Schichten mit einem höheren C+F-Gehalt eine höhere Zerstörschwelle. Für $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ sind die 0%-LIDT Werte für Schichten mit drei verschiedenen C+F-Anteilen in Tabelle 4-3 zusammengefasst.

Tabelle 4-3: 0%-ns-LIDT von verschiedenen $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ Mischungen nach 10^4 Laserpulsen bei einer Wellenlänge von 1064 nm.

Material: $\text{AlO}_x\text{F}_y\text{C}_z$ mit	7 at% C+F	33 at% C+F	53 at% C+F
LIDT [J/cm^2]	8	12,5	14

Die Tendenz zu einer höheren Zerstörschwelle mit höherem C+F-Gehalt ist auch in diesem Fall eindeutig zu erkennen. Generell ist die ns-LIDT abhängig von der Absorption, somit wäre eine Abnahme der Zerstörschwelle zu erwarten gewesen. Die Ursache für die Zunahme kann sowohl die geänderte Zusammensetzung als auch die Schichtspannung sein. Die Abnahme der Druck- bzw. die Zunahme der Zugspannung mit zunehmendem C+F-Gehalt kann dazu führen, dass die thermische Ausdehnung aufgrund des Laserpulses besser kompensiert wird. Allerdings muss diese Beobachtung noch durch eine größere Anzahl von Messungen verifiziert werden.

Die Mikroskopbilder der Zerstörmorphologien sind in Abbildung 4–32 gezeigt. Ebenso wie im Falle der $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ Mischungen nimmt der Radius der dunklen Verfärbung um die zerstörte Stelle mit zunehmendem C+F-Gehalt ab. Die Zerstörmorphologie der Schicht mit einem C+F-Gehalt von 53 at% (Abbildung 4–32e und f) sieht der Zerstörmorphologie von gesputterten PTFE-Schichten sehr ähnlich (vgl. Abbildung 3–12). Es lassen sich in beiden Fällen kleine schwarze Punkte, sowie aufgeschmolzene Strukturen erkennen.

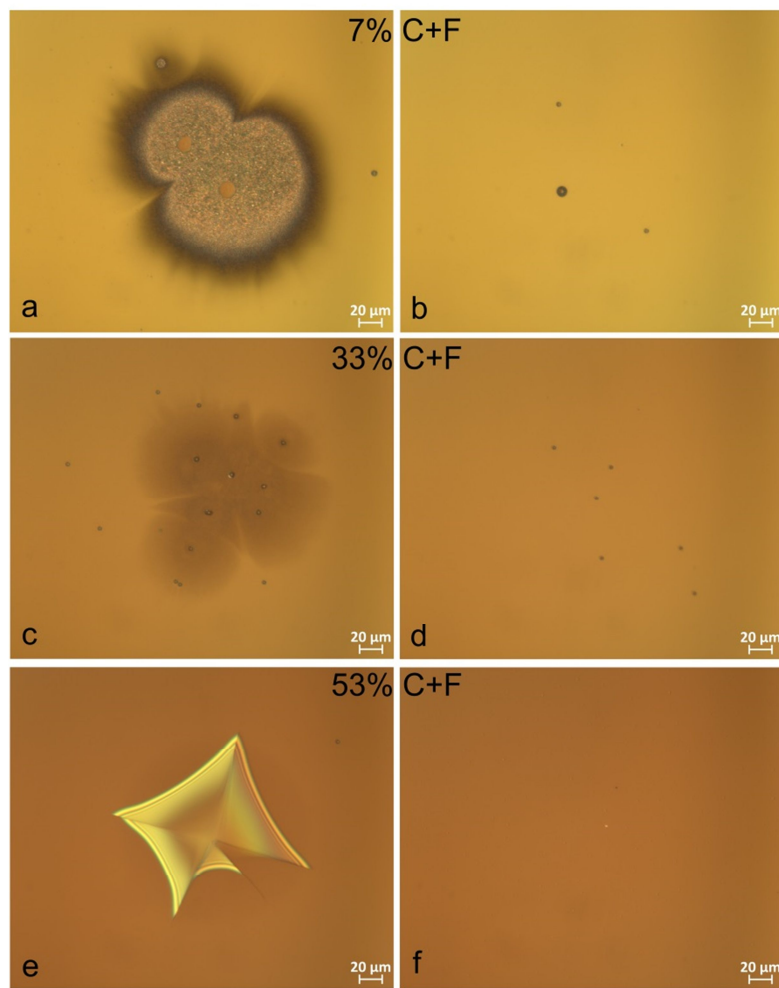


Abbildung 4-32: Zerstörmorphologien von Al_2O_3 (a,b) sowie $\text{AlO}_x\text{F}_y\text{C}_z$ mit 33 at% C+F (c,d) und $\text{AlO}_x\text{F}_y\text{C}_z$ mit 53 at% C+F (e,f). Die Wellenlänge betrug 1064 nm, die Pulsdauer 10 ns und der Strahldurchmesser war 200 μm . Die Zerstörungen entsprechen Fluenzen von 45,8 J/cm^2 (a), 21,4 J/cm^2 (b), 37,2 J/cm^2 (c), 14,4 J/cm^2 (d), 56,0 J/cm^2 (e) und 31,6 J/cm^2 (f).

Zusammenfassend sind die Schichten aus $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ für den Einsatz unter normalen Bedingungen geeignet. Die gute Stabilität wirkt sich ebenfalls auf die Lebensdauer der Materialien aus. So konnte nach einer 3 ½ jährigen Lagerung bei Raumtemperatur keine Änderung im Transmissionsspektrum und in der Schichtspannung beobachtet werden.

4.3 Zusammenfassung $TaO_xC_yF_z$ und $AlO_xC_yF_z$

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse von beiden Metalloxid-PTFE-Mischungen zusammengefasst. Insbesondere werden die Gemeinsamkeiten der beiden Materialien beim Sputtern und die Abhängigkeit der optischen und mechanischen Eigenschaften vom C+F-Gehalt diskutiert.

Bereits beim Sputtern von einem PTFE-Target zeigen sich Unterschiede in Energie- und Winkelverteilung der abgetragenen Fragmente im Vergleich zum Sputtern von Oxid- oder Metalltargets. Wenn eine Hälfte eines Zonentargets aus PTFE besteht, konnte daher unabhängig von der Targetposition Fluor in den Schichten nachgewiesen werden. An der Targetposition 0, bei der das PTFE-Target nicht direkt von den Ionen beaufschlagt wird, wurde für $AlO_xF_yC_z$ ein Fluoranteil von 50 at% und für $TaO_xF_yC_z$ ein Fluoranteil von 25 at% in den Schichten bestimmt. Der Kohlenstoffanteil betrug 5 at% bzw. 7 at% und könnte zumindest teilweise durch Kohlenstoffverunreinigung der Substrate herrühren. Die genaue Ursache für das Auslösen von Fluor aus dem PTFE-Target ist bisher noch nicht bekannt, jedoch konnte eine Beteiligung des Sauerstoffs nachgewiesen werden.

Der unterschiedliche Fluorgehalt in beiden Schichtmaterialien kann aus dem Herstellungsprozess resultieren. $TaO_xF_yC_z$ wurde reaktiv mit einem Tantal-Target gesputtert mit einer konstanten Sauerstoffzufuhr von 20 sccm. $AlO_xF_yC_z$ wurde dagegen mit einem Al_2O_3 -Target mit lediglich 3 sccm Sauerstoffzufuhr gesputtert. Werden nun aus dem PTFE-Target CF_x Moleküle ausgelöst, reagiert der Sauerstoff mit dem Kohlenstoff zu Kohlenmonoxid, welches abgepumpt werden kann.

Die größere und über alle Targetpositionen konstante Sauerstoffzufuhr im Fall von $TaO_xF_yC_z$ begrenzt den maximalen Kohlenstoffgehalt in den Schichten. Im Fall von $AlO_xF_yC_z$ nimmt die Menge an Sauerstoff, die dem Prozess zur Verfügung steht, ab je weniger das Al_2O_3 -Target von den Ionen beaufschlagt wird. Dadurch ist ein deutlich größerer Kohlenstoffanteil in den Schichten möglich. Ob ein reaktiver Prozess mit Metalltarget oder ein oxidisches Target besser geeignet ist, ist pauschal nicht zu beantworten, da beide Varianten sowohl Vor- als auch Nachteile haben.

Beim oxidischen Target nimmt der Sauerstoffanteil mit Verschiebung der Targetposition zum PTFE hin ab und der Kohlenstoffanteil gleichermaßen zu. Dadurch ist die Herstellung von Schichten mit großem Kohlenstoffanteil möglich, ohne dass die Sauerstoffzufuhr separat geregelt werden muss. Um dies beim Metalltarget zu erreichen, müsste die Sauerstoffzufuhr verringert werden. Eine aktive Regelung der Sauerstoffzufuhr würde eine deutlich gezieltere Beeinflussung der Schichtzusammensetzung ermöglichen. Diese Regelung ist jedoch sehr aufwändig, da die Auswirkungen der Sauerstoffzufuhr auf das Schichtwachstum vorher genau bekannt sein müssten.

Unabhängig vom Sputterprozess entspricht die molekulare Struktur der Schichten bei kleinem Kohlenstoffgehalt einem Metalloxyfluorid. Alle Materialmischungen mit entsprechender molekularen Struktur sind transparent und somit für optische Anwendungen geeignet. Die optischen Verluste betragen dabei unabhängig von der Zusammensetzung im sichtbaren und infraroten Bereich maximal $2 \cdot 10^{-4}$.

Im Allgemeinen kann der Brechungsindex von Materialmischungen mit der effektiven Medien Theorie berechnet werden, wenn die entstehende Mischung aus kleinsten Zonen der ursprünglichen Materialien zusammengesetzt ist. Die Wiener-Grenzen geben dabei die maximal und minimal möglichen Brechungsindizes an.

Aus der Annahme, dass die Materialmischungen aus Oxid- und PTFE-Zonen zusammengesetzt sind, ergab sich für TaO_xF_yC_z eine relativ gute Übereinstimmung der experimentell bestimmten Brechungsindizes mit der unteren Wiener-Grenze. Die Brechungsindizes von AlO_xF_yC_z waren dagegen deutlich kleiner als die untere Wiener-Grenze. Das Ersetzen des PTFEs mit AlF₃-Zonen in der Berechnung lieferte das gleiche Ergebnis. Im Fall von TaO_xF_yC_z war ein Ersetzen des PTFEs mit TaF_x nicht möglich, da Tantalfluoride nicht transparent sind. Die effektive Medien Theorie ist somit auf diese Mischungen nicht anwendbar.

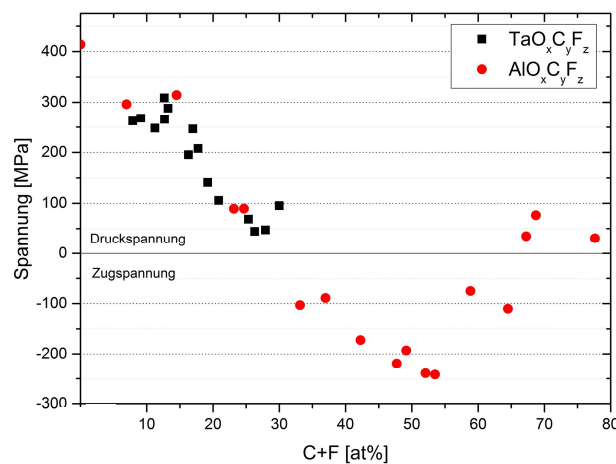


Abbildung 4–33: Spannung von AlO_xC_yF_z und TaO_xC_yF_z in Abhängigkeit vom C+F-Gehalt.

Der niedrige Brechungsindex der Mischungen kann durch eine poröse Schichtstruktur verursacht werden. Offene Poren in den Materialien konnten jedoch ausgeschlossen werden, da weder eine Änderung der Transmissionsspektren der Schichten mit zunehmender Temperatur, noch Wasser in den Schichten beobachtet wurde. Insofern könnte der niedrige Brechungsindex durch geschlossene Poren in der Schicht verursacht werden. Die Kalkulation der Packungsdichte sowohl aus den Brechungsindizes als auch aus der Dichte lieferte widersprüchliche Ergebnisse. Aus den Brechungsindizes folgte für beide Materialien, sowohl für PTFE- als auch AlF₃-Zonen im Oxid, eine stark abnehmende Packungsdichte mit geringerem

Oxidanteil. Im Fall von $\text{TaO}_x\text{F}_y\text{C}_z$ nahm die aus der Dichte berechnete Packungsdichte ebenfalls ab. Bei $\text{AlO}_x\text{F}_y\text{C}_z$ nahm die Packungsdichte für PTFE-Zonen tendenziell zu und für AlF_3 -Zonen blieb sie bei rund 100 %.

Die beiden reinen Oxide weisen die für IBS-Schichten typische Druckspannung auf, die mit steigendem C+F-Gehalt abnimmt, wie in Abbildung 4-33 in Abhängigkeit vom C+F-Gehalt gezeigt ist. Die minimale Spannung wird dabei für beide Schichtmaterialien bei ca. 30 at % erreicht. $\text{AlO}_x\text{F}_y\text{C}_z$ konnte mit einem deutlich größeren C+F-Gehalt hergestellt werden. Ab einem C+F-Gehalt von 33 at% tritt Zugspannung auf, die bei ca. 55 at% C+F maximal wird.

Die Abnahme der Druckspannung und das Auftreten von Zugspannung deutet auf eine Verringerung der Packungsdichte mit steigendem C+F-Gehalt hin. Offene Poren sind jedoch bei keiner Materialmischung in der Schicht vorhanden. Von der molekularen Struktur her gesehen ist das neue Material ein Metalloxyfluorid. Der Brechungsindex kann jedoch nicht mit der effektiven Medien Theorie berechnet werden, unabhängig davon, ob Fluorid- oder PTFE Zonen angenommen werden.

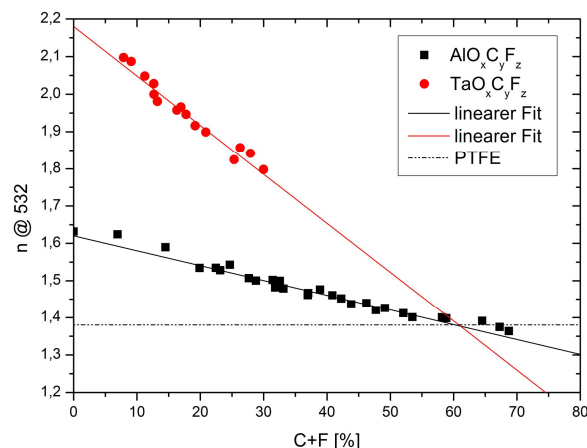


Abbildung 4-34: Brechungsindex von $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ und $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ in Abhängigkeit vom C+F-Gehalt, jeweils mit einem linearen Fit der Messwerte. Der ungefähre Brechungsindex von PTFE ist zum Vergleich eingezeichnet.

Der Vergleich der Brechungsindizes beider Materialien für verschiedene C+F Gehalte zeigt ebenfalls, dass die effektive Medien Theorie auf diese Materialien nicht anwendbar ist. In Abbildung 4-34 sind die Brechungsindizes beider Materialien bei einer Wellenlänge von 532 nm mit jeweiligem linearem Fit gezeigt. Die Fitgraden schneiden die y-Achse bei einem Brechungsindex von 1,62 für Al_2O_3 und von 2,18 für Ta_2O_5 . Diese Werte stimmen gut mit in der Literatur zu findende Werte überein [103], [104]. Der Schnittpunkt beider Graden entspricht dabei genau dem Brechungsindex von PTFE. Dies sollte der Fall sein, wenn die Materialmischungen aus PTFE- und Oxidzonen bestehen. Eine Beschreibung als Me-

taloxifluorid ist daher nicht passend. Jedoch liegt der Schnittpunkt bei 61 at% und nicht bei einem C+F-Anteil von 100 at%, wie zu erwarten gewesen wäre.

Die Ursache für den verschobenen Schnittpunkt könnte eine Abnahme der Packungsdichte mit zunehmendem C+F-Gehalt sein. Um bei einem C+F-Gehalt von rund 60 at% einen Brechungsindex von 1,38 zu erreichen, müsste die Packungsdichte für AlO_xF_yC_z und TaO_xF_yC_z etwa 81 % ± 3 % betragen. Bei dieser Packungsdichte müssten jedoch bereits offene Poren vorhanden sein. Diese konnten aber ausgeschlossen werden. Daher kann eine Abnahme der Packungsdichte nicht die einzige Ursache für den verschobenen Schnittpunkt sein.

Alle Berechnungen basieren auf der Kenntnis der Zusammensetzung der Materialien. Systematische Fehler bei den EDX-Messungen, wie z.B. eine Überbestimmung des Sauerstoffanteils, würde zu einem zu niedrigen C+F-Gehalt bzw. Füllfaktor führen. Daraus würde sich dann die Verschiebung des Schnittpunktes und der niedrige Brechungsindex ergeben. Eine Verifizierung der Zusammensetzung mit einem anderen Messverfahren ist daher auf jeden Fall nötig. Jedoch ist die exakte Bestimmung von Sauerstoff und Kohlenstoff auch mit anderen Messmethoden wie z.B. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) schwierig.

Um optische Beschichtungen auf flexiblen Substraten herstellen zu können, sind beide Materialien optimal geeignet. Für alle betrachteten Mischungsverhältnisse sind die optischen Verluste vergleichbar mit Oxiden und der Brechungsindexunterschied zwischen AlO_xF_yC_z und TaO_xF_yC_z ist groß genug für Mehrschichtsysteme. Daher kann die Zusammensetzung der Schichten auf die Schichtspannung optimiert werden, die in einem großen Bereich über die Zusammensetzung einstellbar ist. Beide Mischungen sind stabil bis Temperaturen von mindestens 120 °C und resistent gegen Azeton und Wasser. Die Belastungen, die beim üblichen Einsatz von Optiken auftreten, überstehen beide Materialien somit defektfrei.

Bevor ein flexibles Mehrschichtsystem hergestellt werden kann, müssen jedoch eventuell auftretende Unterschiede der optischen und mechanischen Eigenschaften der Schichtmaterialien auf flexiblen PMMA-Foliensubstraten gegenüber Glassubstraten bekannt sein. Die Ergebnisse der entsprechenden Untersuchungen werden im nächsten Kapitel vorgestellt.

5 Einzelschichten auf Folien

Aktuell werden Beschichtungen auf Folien überwiegend zur Erhöhung der mechanischen Stabilität, für dekorative Zwecke und in der Verpackungsindustrie eingesetzt, um die Gaspermeabilität zu verringern. Beschichtungen mit optischer Funktionalität sind auf Polymerfolien, im Gegensatz zu Beschichtungen auf festen Substraten, bisher noch nicht weit verbreitet.

Die Ursache dafür sind die deutlich höheren Ansprüche, die dünne, flexible Substrate an die Schichtmaterialien stellen. Vor allen Dingen ist die Eigenspannung der Schichten auf leicht verformbaren Substraten ein sehr kritischer Parameter und erzeugt eine Vielzahl von Defekten. Eine weitere Herausforderung insbesondere auf PMMA ist die Haftung. Um PMMA-Substrate defektfrei und haftend beschichten zu können, ist daher in der Regel eine aufwändige Vorbehandlung bzw. Aktivierung der Oberfläche z.B. durch Plasma nötig [105].

Die in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellten Materialmischungen aus Ta_2O_5 bzw. Al_2O_3 und PTFE haben gegenüber konventionellen Oxiden den großen Vorteil, dass über das Mischungsverhältnis die Spannung in einem weiten Bereich einstellbar ist. Dabei kann jedoch nicht vorausgesetzt werden, dass das optimale Mischungsverhältnis auf PMMA-Substraten das gleiche wie auf Glassubstraten ist. Somit wird zu Beginn des Kapitels zunächst die optimale Materialmischung, bei der die Einzelschichten spannungsfrei auf flexiblen PMMA-Substraten sind, bestimmt. Als Substrat wurden überwiegend Folien aus PMMA 99524 GT mit einer Dicke von 175 μm eingesetzt.

Ebenso wie die Spannung kann sich die optische Qualität der Beschichtungsmaterialien PTFE, $TaO_xC_yF_z$ und $AlO_xC_yF_z$ auf PMMA-Folie von der auf Glas unterscheiden. Auch ist PMMA-Folie im Vergleich zu Glas deutlich empfindlicher und kann während des Beschichtungsprozesses durch die UV-Strahlung der Ionenquelle oder durch Fluorradikale beschädigt werden. Für eine gute optische Qualität der Einzelschichten ist ebenfalls eine geringe Schichteigenspannung notwendig, da auftretende Defekte wie z.B. Risse in der Schicht die optischen Verluste erhöhen. Deswegen wird die optische Qualität der spannungsoptimierten Einzelschichten auf PMMA-Folie im zweiten Teil des folgenden Kapitels untersucht.

Beschichtungen auf flexiblen Substraten müssen die Bewegungen des Substrats mitmachen, ohne dass Defekte auftreten. Die Ergebnisse zur Haftung und insbesondere die Flexibilität der optimierten Mischungen werden daher in Kapitel 5.2 vorgestellt. Zum Abschluss des Kapitels wird der Einsatz einer $TaO_xC_yF_z$ -Einzelschicht in einem Mach-Zehnder Interferometer demonstriert.

5.1 Spannung und optische Funktionalität

Bei der Verwendung von Polymer substraten treten die gleichen spannungsbedingten Defekte wie auf Glassubstraten auf, jedoch meist schon bei deutlich geringeren Spannungen. Im Falle

von Druckspannungen ist daher Faltenbildung und bei Zugspannung Rissbildung, häufig verbunden mit einer Ablösung von einzelnen Bereichen der Schicht, zu beobachten. Dabei ist eine Spannung von rund 100 MPa bereits ausreichend, um auf PMMA-Substraten die genannten Defekte hervorzurufen. Bei massiven und somit relativ unflexiblen Polymer- und Glassubstraten wird durch eine Verbesserung der Haftung die Bildung von Defekten in der Schicht reduziert.

Foliensubstrate sind in dieser Hinsicht deutlich anspruchsvoller, da die Beschichtungen die Bewegungen der Folie defektfrei überstehen müssen und die Flexibilität der Folien erhalten bleiben muss. Eine reine Verbesserung der Haftung ohne eine Reduzierung der Schichtspannung ist bei Foliensubstraten daher nicht sinnvoll und führt zu einer deutlichen Verformung und Versteifung der beschichteten Folie. Ein typisches Beispiel einer spannungsbehafteten, oxidischen Einzelschicht auf PMMA-Folie ist in Abbildung 5–1 gezeigt. Die ursprünglich flache und flexible PMMA-Folie wurde durch das Aufbringen einer 500 nm dicken Al_2O_3 -Schicht deutlich verformt. Dabei ist die Haftung zwischen PMMA und Al_2O_3 sehr schlecht, da die Schicht leicht mit einem Klebeband entfernt werden kann. Deswegen wurden die auf die Folie wirkenden Kräfte aufgrund einer teilweisen Ablösung der Schicht bereits verringert. Daraus folgt, dass die hohe Druckspannung der Beschichtung (ca. 300 MPa bis 400 MPa) bei einer besseren Haftung zu einer noch stärkeren Verformung bis hin zu einem vollständigen Einrollen der Folie führt.

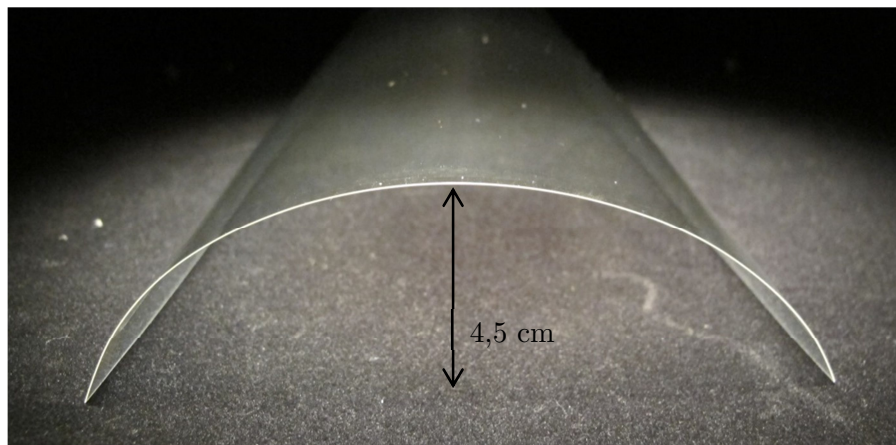


Abbildung 5–1: PMMA-Folie (DIN-A5-Format) beschichtet mit einer 500 nm dicken Al_2O_3 -Einzelschicht. Die Verformung wird durch die hohe Druckspannung der Schicht hervorgerufen.

Die Ablösung der Schicht ist unter dem Mikroskop sehr deutlich erkennbar. Um nun festzustellen, ob $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ und $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ mit 30 at% C+F auch auf den PMMA-Folien spannungsfreie Schichten bilden, wurden die Mikroskopbilder der verschiedenen Zusammensetzungen auf Defekte hin analysiert. Anhand der makroskopischen Verformung der beschichteten Folien und der Art und Ausprägung der Defekte in Abhängigkeit vom C+F-Gehalt, kann nun der optimale C+F-Gehalt und damit die optimale Spannung der Schichten auf PMMA-Folien bestimmt werden.

In Abbildung 5-2 sind Mikroskopbilder von Oxiden und den optimierten Mischungsverhältnissen auf PMMA-Folie zu sehen. Für eine gute Vergleichbarkeit weisen alle Schichten eine Dicke von 500 nm auf. Die reinen Oxide Ta_2O_5 (a) und Al_2O_3 (c) zeichnen sich durch eine Druckspannung im Bereich von 300 MPa bis 500 MPa auf Suprasil-Substraten und eine schlechte Haftung auf PMMA aus. Diese hohe Druckspannung ist ebenfalls auf PMMA vorhanden, wie anhand der Schichtablösung und der damit verbundenen Bildung von Falten unter dem Mikroskop eindeutig nachzuweisen ist.

$\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ mit ungefähr 25 - 30 at% C+F (b) und $\text{AlO}_x\text{F}_y\text{C}_z$ mit etwa 40 - 55 at% C+F-Anteil (d) verformen dagegen das Foliensubstrat makroskopisch nicht und weisen unter dem Mikroskop auch keine messbaren Defekte auf. Beim Vergleich des in Bezug auf die Spannung optimalen C+F-Gehalts auf PMMA-Folie mit dem optimalen C+F-Gehalt auf Glassubstraten ist auffallend, dass auf Glassubstraten $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ mit 28 at% C+F ebenfalls nahezu spannungsfrei ist. $\text{AlO}_x\text{F}_y\text{C}_z$ mit 40 - 55 at% C+F-Anteil weist dagegen auf Glas eine deutliche Zugspannung auf. Die $\text{AlO}_x\text{F}_y\text{C}_z$ Mischungen, die auf Glassubstraten spannungsfrei sind (mit rund 30 at% C+F), weisen dagegen auf PMMA-Folie eine geringfügige Druckspannung auf.

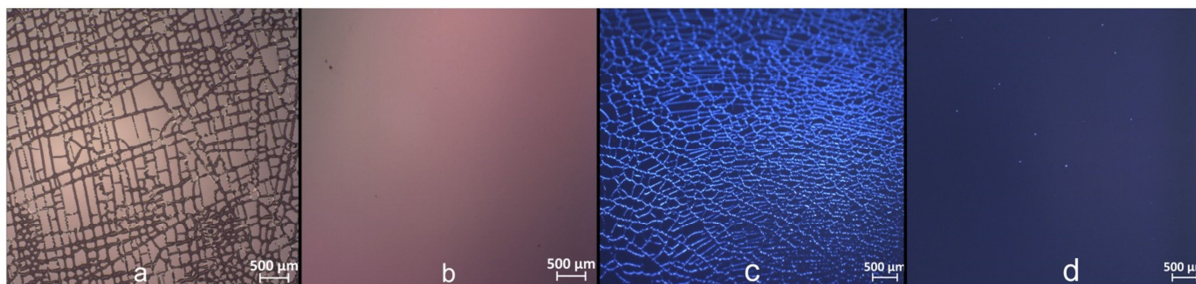


Abbildung 5-2: Mikroskopbilder von verschiedenen Beschichtungsmaterialien auf PMMA-Folie a) Ta_2O_5 , b) $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ + 28 at% C+F, c) Al_2O_3 und d) $\text{AlO}_x\text{F}_y\text{C}_z$ + 55 at% C+F .

Die Ursache dafür, dass die spannungs-optimierte Zusammensetzung bei $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ für beide untersuchten Substratmaterialien gleich, beim $\text{AlO}_x\text{F}_y\text{C}_z$ dagegen substratabhängig ist, kann einerseits die Struktur der Schicht andererseits auch die thermische Spannung sein, wie im Folgenden erläutert wird.

Ein wichtiger Unterschied zwischen Glas und PMMA-Folie als Substrat ist der thermische Ausdehnungskoeffizient, der bei beiden Materialien um Größenordnungen verschieden ist. Oxidschichten auf Polymeren haben im Falle einer höheren Beschichtungs- als Messtemperatur eine thermische Druckspannung, da der thermische Ausdehnungskoeffizient von Polymeren größer als der thermische Ausdehnungskoeffizient von Oxiden ist (vgl. Kapitel 1.2.3). Dadurch zieht sich das Polymersubstrat bei Abkühlung stärker als die Schicht zusammen. Für das Auftreten von Defekte bzw. von Verformungen ist die gesamte Spannung maßgeblich. Diese ist definiert als Summe aus thermischer und intrinsischer Spannung. Somit

können beide Anteile sich gegenseitig kompensieren, vorausgesetzt es entstehen nicht bereits während des Beschichtungsprozesses irreversible, spannungsinduzierte Defekte in der Schicht. Daraus folgt, dass die thermische Druckspannung der $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ Mischungen auf den PMMA-Substraten die intrinsische Zugspannung der Schicht ausgleichen kann.

Im Falle von $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ sind die Mischungen mit 25 at% bis 30 at% unabhängig vom Substrat spannungsfrei. Somit wird die thermische Spannung vernachlässigbar klein sein, da dann die Verformung der Substrate nur noch von der intrinsischen Spannung abhängt. Dies ist der Fall, wenn die Differenz der Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat minimal ist oder wenn das E-Modul der Schicht gegen Null geht. Aufgrund der deutlich verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten von PMMA und Glas gibt es jedoch kein Beschichtungsmaterial mit einem zu beiden Materialien identischen, thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Ein E-Modul in der Größenordnung reiner PTFE-Schichten (1,1-3,75 GPa) führt demgegenüber zu einer vernachlässigbaren thermischen Spannung mit maximal 14 MPa, die auf PMMA-Folie nicht mehr detektiert werden kann. Dann hängt die gesamte Spannung nur noch von der intrinsischen Spannung und damit von der Schichtzusammensetzung ab.

Bei den vorangegangenen Betrachtungen wurde davon ausgegangen, dass die intrinsische Spannung nur von der Zusammensetzung der Schicht und nicht vom Substrat abhängt. In der Regel ist dies jedoch nicht der Fall, da die Mikrostruktur der Schicht unter anderem vom Verhältnis der Substrattemperatur zur Schmelztemperatur des Beschichtungsmaterials bestimmt wird. Ebenfalls haben die Rauheit und die Oberflächenstruktur einen großen Einfluss auf das Schichtwachstum. Unterschiedliche Wachstumsmechanismen wirken sich direkt auf die Packungsdichte aus, die wiederum die intrinsische Spannung, aber auch den Brechungsindex bestimmt. Der Brechungsindex ist dabei umso niedriger, je mehr Poren in einer Schicht vorhanden sind bzw. je geringer die Packungsdichte ist.

Im Fall von $\text{AlO}_x\text{F}_y\text{C}_z$ mit 40 at% bis 55 at% C+F tritt Zugspannung auf Glassubstraten auf während auf PMMA-Folie die Spannung nahezu Null ist. Das heißt, dass die Packungsdichte und somit auch der Brechungsindex der Schicht auf der PMMA-Folie höher als auf Glas sein sollten. Bei $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ sollte dagegen die Packungsdichte auf beiden Oberflächen nahezu gleich sein, da die Spannung auf PMMA-Folie und auf Glas ähnlich ist.

Die Brechungsindizes der Schichten werden auf PMMA-Folie genauso wie auf anderen Substraten aus den Transmissionsspektren bestimmt. In Abbildung 5–3 sind die Transmissionsspektren von jeweils einer Einzelschicht $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ und $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ auf PMMA-Folie gezeigt. Im Vergleich zu Transmissionsspektren auf Glassubstraten sind geringfügig erhöhte Verluste insbesondere im sichtbaren Wellenlängenbereich zu beobachten.

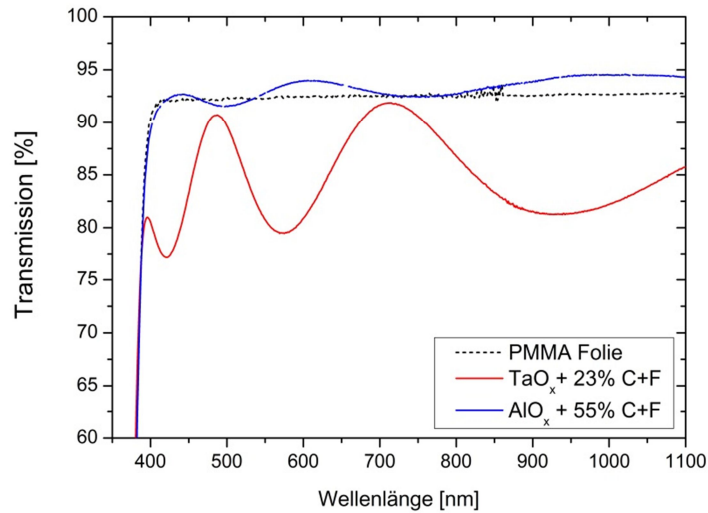


Abbildung 5–3: Transmissionsspektrum der unbeschichteten PMMA-Folie sowie beschichtet mit einer 380 nm dicken Einzelschicht $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ (rot) und einer 517 nm dicken Einzelschicht $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ (blau).

Die aus den Spektren bestimmten Brechungsindizes einer $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ -Einzelschicht sind in Abbildung 5–4 für zwei verschiedene Substratmaterialien in Abhängigkeit von der Wellenlänge gezeigt. Deutlich zu sehen ist, dass der Brechungsindex der Schicht zumindest im sichtbaren Bereich auf PMMA-Folie höher ist im Vergleich zu den Schichten auf Suprasil-Substraten. Beide Substrate wurden dabei nebeneinander im selben Beschichtungsrun beschichtet.

Im Falle der $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ Mischungen ist der Brechungsindex auf PMMA-Folie bei einer Wellenlänge von 532 nm größer als auf Suprasil (rund 0,005 bis 0,03), und die Schicht ist bis zu 4 % dicker. Bei den $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ Einzelschichten ist der Brechungsindex ebenfalls auf der PMMA-Folie größer, dafür ist die Schicht um bis zu 6 % dünner. Je nach betrachteter Wellenlänge unterscheiden sich die Ergebnisse bezüglich des Brechungsindex jedoch deutlich.

$\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ Mischungen Verhalten sich somit genau wie erwartet und scheinen auf PMMA eine größere Packungsdichte zu haben. $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ Einzelschichten sollten dagegen auf beiden Substraten eine ähnliche Packungsdichte aufweisen, was anhand der Brechungsindizes jedoch nicht nachgewiesen werden konnte.

Zusammenfassend ist die in Bezug auf die Spannung optimale Zusammensetzung der Einzelschichten auf PMMA-Folie $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ mit ca. 25 at% bis 30 at% C+F-Anteil und $\text{AlO}_x\text{F}_y\text{C}_z$ mit 40 at% bis 55 at% C+F-Anteil. Die Unterschiede bei den optimalen Zusammensetzungen der Schichten für Suprasil- und PMMA-Substrate sind durch das unterschiedliche Schichtwachstum und damit eine unterschiedliche Packungsdichte sowie dem Einfluss der thermischen Spannung begründet.

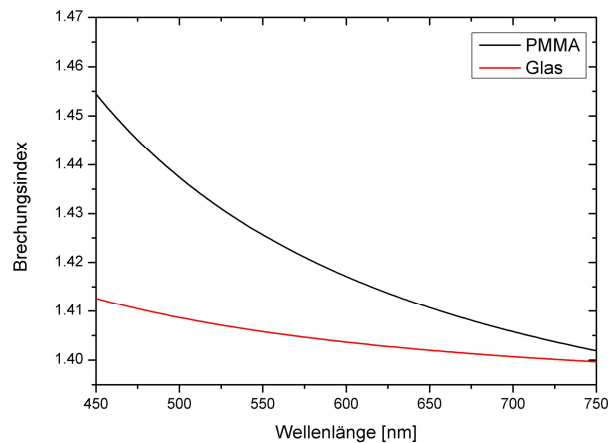


Abbildung 5–4: Vergleich der Brechungsindizes einer Einzelschicht $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ auf PMMA-Folie und Suprasil.

Mithilfe der optimalen Mischung kann PMMA-Folie mit einer Einzelschicht defektfrei beschichtet werden. In Abbildung 5–5 ist ein Foto von einer unbeschichteten PMMA-Folie (auf der rechten Hälfte) und einer mit $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ mit 55 at% C+F beschichteten PMMA-Folie (auf der linken Seite) zu sehen. Beide Folien liegen flach auf dem Untergrund auf. Da die Schicht einen niedrigeren Brechungsindex als die PMMA-Folie hat, ist eine Antireflexwirkung zu beobachten. Im Foto ist dies deutlich am Lichtreflex unten in der Mitte zu sehen, der lediglich auf der nicht beschichteten Folie auftritt. Eine Vergilbung der Folie oder eine verringerte Transmission aufgrund der Beschichtung sind nicht zu erkennen.



Abbildung 5–5: Foto einer mit $\text{AlO}_x + 55 \text{ at\% C+F}$ beschichteten (links) und einer unbeschichteten (rechts) PMMA-Folie.

5.2 Haftung und Flexibilität

Ein wichtiger Faktor bei der Beschichtung von Folien ist die Haftung der Schicht. Insbesondere auf PMMA ist die Haftung in der Regel schlecht. Wie gut die Haftung zwischen Schicht und Substrat ist, wird in der Regel mithilfe eines Tape-Test in Anlehnung an DIN-ISO 9211-4-02-02 bestimmt. Dazu wird ein Stück Klebeband auf die Schicht geklebt und schnell im rechten Winkel abgezogen. Das Hauptproblem dabei ist, dass das Klebeband für eine verlässliche Messung an der Schicht haften muss. Insbesondere bei gesputterten PTFE-Schichten war dies nicht gegeben, und das Klebeband konnte ohne Kraftaufwand von der Schicht entfernt werden.

Oxidische Schichten lassen sich dagegen immer problemlos mithilfe des Klebebandes von der PMMA-Folie abziehen. Mit zunehmendem C+F-Anteil sinkt jedoch die Wahrscheinlichkeit, dass die Schicht entfernt werden kann. Die Mischungen mit einer für die PMMA-Folie optimalen Spannung ($\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ mit ca. 25 at% bis 30 at% C+F-Anteil und $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ mit 40 at% bis 55 at% C+F-Anteil) sind normalerweise nicht mehr mittels Klebeband abziehbar. Dies kann einerseits an einer verbesserten Schichthaftung liegen, andererseits kann auch die Haftung des Klebebandes an der Schicht deutlich verringert sein.

Um vergleichbare Ergebnisse zwischen Oxiden und den Materialmischungen zu erhalten, muss die Oberfläche der Schichten aus dem gleichen Material bestehen. Dies ist der Fall bei Gradientenschichten, die auf dem PMMA-Substrat mit $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ oder $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ beginnen und dann kontinuierlich mit zunehmender Schichtdicke einen geringeren C+F-Anteil aufweisen bis hin zum reinen Oxid. Der Vorteil dieser Gradientenschichten gegenüber Schichtsystemen liegt darin, dass es keine Interfaces zwischen den Schichten gibt. Dadurch ist die Haftung innerhalb der Schicht sehr gut und ein Haftungsversagen ist zwischen Klebeband und Oberfläche oder Schicht und Substrat deutlich wahrscheinlicher als zwischen zwei Schichten.

Das Ergebnis eines Tape-Tests an einer Al_2O_3 -Einzelschicht und einer Gradientenschicht mit kontinuierlichem Übergang von $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ zu Al_2O_3 auf PMMA-Folie ist in Abbildung 5–6 gezeigt. Zu sehen sind Mikroskopbilder der Schichten nach Durchführung eines Tape-Tests. Nicht auf den Bildern zu sehen sind die Markierungen, mit denen die entsprechenden Stellen vorher gekennzeichnet wurden. Deutlich erkennbar ist die vollständige Ablösung der Al_2O_3 -Schicht oben auf dem linken Bild. Auch außerhalb des Kontaktbereichs zum Klebeband kam es an manchen Stellen zu einer vollständigen oder teilweisen Ablösung der Schicht. Dagegen wurde die Gradientenschicht in keiner Weise beschädigt. Da beide Oberflächen reines Al_2O_3 sind folgt daraus, dass die Haftung von $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ deutlich besser ist.

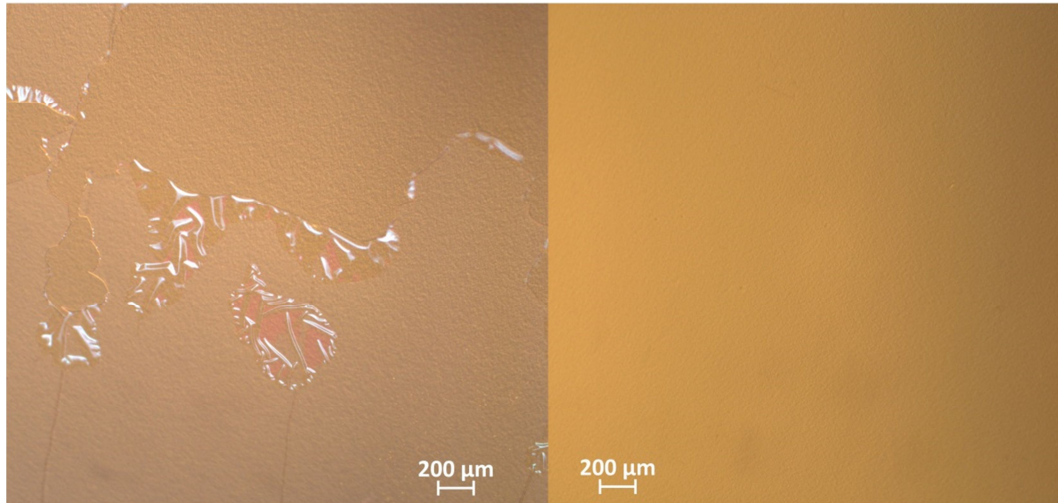


Abbildung 5–6: Mikroskopbilder von Al_2O_3 (links) und einer Gradientenschicht $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ (rechts) nach dem Tape-Test in Anlehnung an DIN-ISO 9211-4-02-02.

Eine Aktivierung der Folienoberfläche durch die von der Ionenquelle emittierte UV-Strahlung kann als Ursache für die unterschiedliche Haftung ausgeschlossen werden, da die Strahlung in beiden Fällen vorhanden ist. Aus dem gleichen Grund ist aktivierter Sauerstoff als Ursache ebenfalls sehr unwahrscheinlich.

Fluor und Fluorradikale sind dagegen nur beim Beschichten mit $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ vermehrt in der Beschichtungsanlage vorhanden und können am Beginn des Beschichtungsprozesses mit der Folienoberfläche reagieren und so eine Bindung zwischen Schicht und Substrat erzeugen.

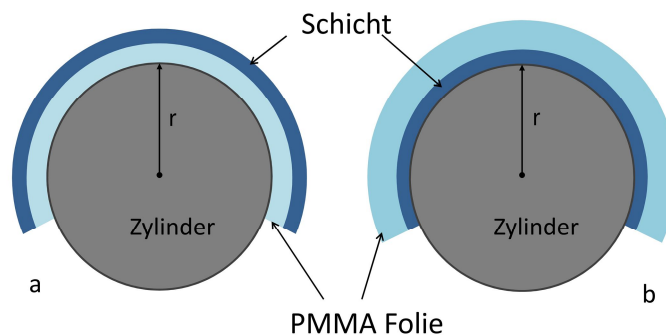


Abbildung 5–7: Bestimmung der Flexibilität der beschichteten Folien.

Neben der Haftung ist eine gute Flexibilität der Folien nach dem Beschichten unerlässlich. Daher wurde der minimale Radius bestimmt, mit dem das Substrat gebogen werden kann, ohne dass Beschädigungen an der Schicht auftreten. Das Messprinzip ist in Abbildung 5–7 dargestellt. Zwei Streifen der beschichteten Folie wurden dabei um Zylinder mit unterschiedlichen Radien gewickelt und anschließend unter dem Mikroskop auf Beschädigungen untersucht. Hierbei muss unterschieden werden zwischen Fall a), bei dem die Folie direkt auf dem Zylinder und die Schicht außen ist und dem Fall b), bei dem die Schicht auf dem Zylinder-

der und das Foliensubstrat außen ist. In beiden Fällen wirken unterschiedliche Kräfte auf die Schicht ein. Ist die Schicht außen wirken Zugspannungen auf die Schicht, und Risse können auftreten. Im Falle der innenliegenden Schicht wird die Schicht komprimiert, und bei zu großen Kräften löst sich die Schicht vom Substrat ab und bildet Falten.

Maßgebende Faktoren wie groß die Biegung ist, die eine Schicht defektfrei übersteht, sind sowohl die Schichtdicke, die Elastizität als auch die Spannung der Schichten. So sind Schichten mit Druckspannung, d.h. einer hohen Packungsdichte sehr weit biegsam, wenn die Schicht außen ist. Jedoch sind sie nur sehr geringfügig biegsam im Falle der innenliegenden Schicht. Die Differenz zwischen beiden möglichen Biegeradien ist somit ein Maß für die Spannung.

Tabelle 5-1: Flexibilität von Einzelschichten auf PMMA-Folie. Der Biegeradius ist der Radius, bei dem die ersten Schädigungen der Schicht auftraten. Kleiner als 5 mm bedeutet dabei, dass keine Schädigung detektiert wurde.

Material	Schichtdicke [nm]	Biegeradius Schicht innen [mm]	Biegeradius Schicht außen [mm]
PTFE	432	<5	<5
$\text{AlO}_x\text{F}_y\text{C}_z + 55 \text{ at\% C+F}$	518	5	10
$\text{AlO}_x\text{F}_y\text{C}_z + 40 \text{ at\% C+F}$	130	5	<5
$\text{AlO}_x\text{F}_y\text{C}_z + 32 \text{ at\% C+F}$	375	15	5
Al_2O_3	170	20	<5
$\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z + 25 \text{ at\% C+F}$	205	5	<5
$\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z + 30 \text{ at\% C+F}$	200	10	<5

In Tabelle 5-1 sind die Biegeradien, bei denen erste Schädigungen der Schicht auftraten, von unterschiedlichen Einzelschichten auf PMMA-Folie zusammengefasst. Ein Radius kleiner als 5 mm bedeutet dabei, dass sogar nach der Biegung mit einem Radius von 5 mm keine Schädigung der Schicht zu beobachten war.

Gesputtete PTFE-Schichten sind auf Glas- und Foliensubstraten nahezu spannungsfrei. Die Schichten sind dabei sehr flexibel, so dass selbst ein Biegeradius von 5 mm zu keiner Beschädigung führt. Nur geringfügig unflexibler sind $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ mit 40 at% C+F und $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ mit 25 at% C+F, die jeweils bei einem Biegeradius von 5 mm bei innenliegender Schicht Defekte aufweisen. Damit sind die Schichten am flexibelsten, die anhand der Defekte nach dem Beschichten als nahezu spannungsfrei identifiziert wurden. Aufgrund der unterschiedlichen Schichtdicken ist die Vergleichbarkeit jedoch eingeschränkt.

Für die meisten Anwendungen sollte ein Biegeradius von ca. 20 mm ausreichend sein, den alle Materialien ohne Beschädigungen überstehen. Von den untersuchten Schichten weist reines Al_2O_3 die geringste Flexibilität auf. Mit 170 nm Dicke war die Schicht vergleichsweise dünn, jedoch zeigen dickere Aluminiumoxidschichten bereits direkt nach dem Beschichtungsprozess spannungsbedingte Defekte.

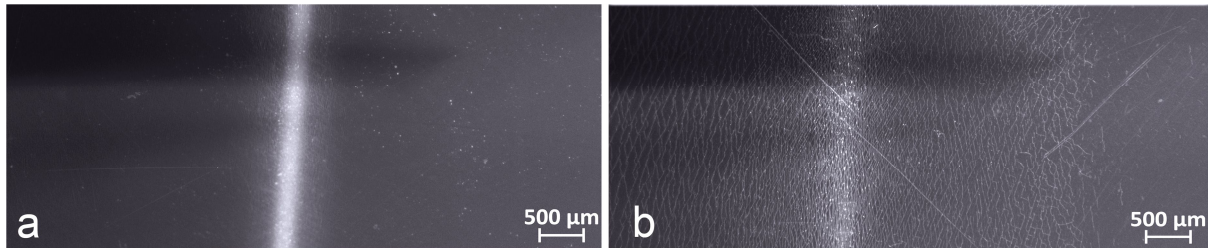


Abbildung 5–8: Mikroskopbilder einer Einzelschicht $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ (a) und Ta_2O_5 (b) auf einer geknickten PVC-Folie. Der Knick ist als heller Streifen zu sehen aufgrund lokaler Beschädigung der Folie.

Der Extremfall der Biegung ist ein geknicktes Foliensubstrat, welches in Abbildung 5–8 gezeigt ist. Der Knick ist auf dem Mikroskopbild als heller Streifen zu sehen, da die Folie im Knickbereich ihre Struktur verändert. Die Folie wurde jeweils vor dem Knickprozess mit $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ (a) beziehungsweise Ta_2O_5 (b) beschichtet. Insbesondere bei der reinen Oxidschicht ist deutlich erkennbar, dass die Schicht noch in einem mindestens zwei Millimeter großen Bereich um den Knick herum Defekte aufweist. Die Materialmischung weist dagegen deutlich weniger Defekte auf, welche auch nur direkt im Knickbereich zu beobachten sind.

Zusammenfassend wird mit zunehmendem C+F-Anteil sowohl die Haftung als auch die Flexibilität der Schichten auf PMMA-Folien deutlich verbessert. Dabei waren die Schichten, die im vorherigen Kapitel als optimal in Bezug auf die Spannung identifiziert wurden, am flexibelsten. Somit sollte zum Beschichten der PMMA-Folie eine Zusammensetzung von $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ mit ca. 25 at% bis 30 at% C+F-Anteil und $\text{AlO}_x\text{F}_y\text{C}_z$ mit 40 at% bis 55 at% C+F-Anteil gewählt werden. Wobei tendenziell die Schichten mit einem niedrigeren C+F Anteil (25 at% bzw. 40 at%) noch geringfügig flexibler sind.

5.3 Anwendungsbeispiel: Mach-Zehnder Interferometer

Durch die Kooperation mit dem Institut für Mikrosystemtechnik (IMTEK) der Universität Freiburg konnte gezeigt werden, dass die spannungsoptimierten Einzelschichten aus PTFE-Oxid Mischungen in realen Anwendungen erfolgreich eingesetzt werden können. Im Rahmen dieser Zusammenarbeit ist auch eine Veröffentlichung entstanden, in der die Ergebnisse detailliert nachzulesen sind.

Mach-Zehnder Interferometer werden zur Messung von Brechungsindizes eingesetzt und bestehen aus einem Wellenleiter, der sich in zwei Arme verzweigt, die anschließend wie-

der zu einem Wellenleiter zusammenlaufen. Polymerbasierte Mach-Zehnder Interferometer können kostengünstig im Rolle-zu-Rolle Prozess hergestellt werden und sind flexibel einsetzbar. Im Vergleich zu anderen polymerbasierten Detektoren haben Mach-Zehnder Interferometer jedoch eine geringere Empfindlichkeit. Mithilfe von hochbrechenden dünnen Schichten konnte die Empfindlichkeit deutlich gesteigert werden und ein um einen Faktor von 20 verringertes Detektionslimit erreicht werden. Simulation und Herstellung des Mach-Zehnder Interferometers, sowie die Messungen wurden dabei am IMTEK gemacht. Die Entwicklung des maßgeschneiderten Beschichtungsmaterials und die Charakterisierung der dünnen Schicht erfolgte im Rahmen dieser Arbeit.

Der Querschnitt durch einen Arm des Interferometers ist in Abbildung 5–9a gezeigt. Als Substrat wurde PMMA-Folie verwendet. Der Wellenleiter besteht aus einem eigens entwickelten Polymer mit einem Brechungsindex von 1,53 bei einer Wellenlänge von 853 nm und ist zwischen 2 μm und 3,5 μm breit, sowie 3 μm hoch. Auf die Wellenleiter wurde anschließend eine hochbrechende Einzelschicht aufgebracht. Mit diesem System konnte dann der Brechungsindex verschiedener Glukose-Lösungen gemessen werden.

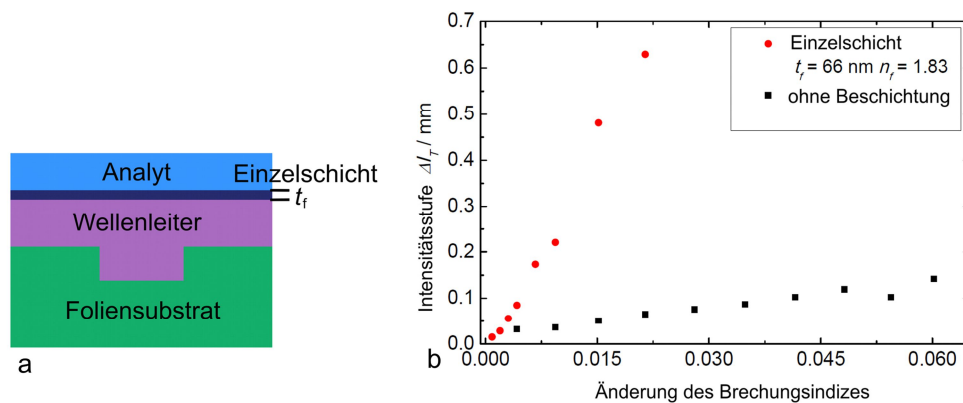


Abbildung 5–9: (a) Querschnitt durch das Mach-Zehnder Interferometer und (b) Messung der Intensitätszunahme bei Wechsel von reinem Wasser zur Glukose-Lösung.

Die Einzelschicht musste nun die folgenden Anforderungen erfüllen:

- geringe Spannung,
- ausreichende Haftung,
- möglichst hoher Brechungsindex,
- unempfindlich gegen zu messendes Analyt (Wasser und Glukose-Lösung).

Mithilfe von Simulationen der Empfindlichkeit in Abhängigkeit von Brechungsindex und Schichtdicke der Einzelschicht wurden die optimalen Werte für die dünne Schicht errechnet. Bei einem Brechungsindex von 1,8 beträgt die optimale Dicke ungefähr 80 nm.

Generell steigt die Empfindlichkeit mit höherem Brechungsindex an, wobei sich das Empfindlichkeitsmaximum zu niedrigeren Schichtdicken verschiebt.

Für Schichten aus $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ wurde ein optimaler C+F-Gehalt von 28 at% (± 4 at%) bestimmt, um PMMA-Folien gut beschichten zu können. Materialien mit einem niedrigeren C+F-Gehalt haben zwar einen größeren Brechungsindex und würden somit die Empfindlichkeit nochmal verbessern, haften aber nicht auf PMMA und weisen eine zu große Spannung auf. Als optimaler Kompromiss zwischen möglichst geringer Spannung und hohem Brechungsindex wurde eine dünne Schicht mit einem Brechungsindex von 1,83 bei einer Wellenlänge von 852 nm und einer Schichtdicke von 66 nm aus $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ hergestellt.

Zusätzlich zur Spannungs- und Brechungsindexoptimierung sind für die Beschichtung eines komplexen Systems mit mehreren Materialien auch die Bedingungen beim Beschichtungsprozess ausschlaggebend. So sollte die Substrattemperatur während des Beschichtungsprozesses möglichst niedrig sein, um Schäden durch unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten der verschiedenen Materialien zu vermeiden. IBS ist insofern ein geeignetes Beschichtungsverfahren, da keine Schäden durch den Beschichtungsprozess am Interferometer festzustellen waren.

Durch die hochbrechende Schicht konnte die Empfindlichkeit und Messgenauigkeit deutlich verbessert werden, wie in Abbildung 5–9b zu sehen ist. Beim Wechsel zwischen deionisiertem Wasser und Glukose-Lösung ändert sich der Brechungsindex des Analyts, und dadurch wird eine Intensitätssteigerung am Ausgang des Interferometers gemessen. Gezeigt ist die normierte Intensitätssteigerung in Abhängigkeit von der Änderung des Brechungsindex, gemessen an einem Interferometer mit und ohne zusätzlicher Schicht. Durch das stärkere evaneszente Feld im Analyt im Fall der hochbrechenden Schicht wird eine deutliche Signalsteigerung beobachtet. Außerdem können kleinere Brechungsindexänderungen detektiert werden.

Die aufgebrauchte $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ -Einzelschicht verhält sich dabei den Simulationen entsprechend und übersteht sowohl das Handling als auch den Messprozess mit Kontakt zum Analyt problemlos. Somit wurden alle gestellten Anforderungen erfüllt.

6 Erste Mehrschichtsysteme

Die in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellten Materialien bieten die Möglichkeit, in Schichtsystemen nicht nur die optischen Eigenschaften, sondern auch die Spannung maßzuschneidern. Dies ist eine notwendige Voraussetzung, um Mehrschichtsysteme auf flexiblen Substraten herstellen zu können. Mithilfe der Formel (2.2) kann nun theoretisch die Spannung des gesamten Systems berechnet und zusätzlich zu den optischen Eigenschaften im SPEKTRUM-Programm optimiert werden.

Die Schwierigkeit bei Schichtsystemen liegt unter anderem in eventuell auftretenden Interfaceeffekten zwischen den Schichten, wie zum Beispiel Absorption. Aber auch eine ungenügende Reproduzierbarkeit des Prozesses kann zu Problemen führen. Des Weiteren ist die Spannung abhängig von der Schichtdicke. So wurde zum Beispiel für Ta_2O_5 -Schichten mit einer Schichtdicke von 500 nm eine Druckspannung von etwa 250 MPa bestimmt. Bei einer Schichtdicke von rund 100 nm, einer Größenordnung, die häufig in Schichtsystemen eingesetzt wird, erhöht sich die Spannung auf 450 MPa.

Um die Machbarkeit von spannungsoptimierten Mehrschichtsystemen mit den Materialkombinationen $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ und Ta_2O_5 bzw. $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ auf flexiblen Substraten zu demonstrieren, wurde eine einfache Antireflexbeschichtung (AR) für eine Wellenlänge von 532 nm hergestellt. Dabei wurden die drei in Tabelle 6-1 gelisteten Designs hergestellt. Die Designs bestanden jeweils aus vier Schichten, und die Dicke des gesamten Systems sollte größer als 500 nm sein, um die Spannung möglichst genau bestimmen zu können. Design Nr. 1 und 2 sind dabei mit Ta_2O_5 und Design Nr. 3 ist mit $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ als hochbrechendes Material.

Tabelle 6-1: Die drei hergestellten, spannungsoptimierten Designs für eine AR bei 532 nm. Design Nr. 1 und 2 sind mit Ta_2O_5 und Design Nr. 3 ist mit $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$.

Material	Physikalische Schichtdicke [nm]			
	Ta_2O_5 / $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$	$\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$	Ta_2O_5 / $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$	$\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$
Design Nr. 1	144	270	26	318
Design Nr. 2	106	151	23	279
Design Nr. 3	34	32	118	274

Die Reproduzierbarkeit der Dispersionsdaten ist bei Schichtsystemen wichtig, um das Design erfolgreich herstellen zu können. Bei kleinen Abweichungen der Dispersionsdaten und geeigneten Designs reicht die Selbstkompensation aus, um Dispersionsfehler zu korrigieren. Insbesondere bei komplexen Designs ist eine genaue Kenntnis der Dispersionsdaten vor dem

Beschichten aber notwendig. Da Beschichtungsprozesse von einem PTFE-Target generell keine gute Reproduzierbarkeit haben, werden im Folgenden der Prozess und die Änderungen am PTFE-Target vorgestellt. Anschließend werden die optischen Eigenschaften und die Spannung sowie die Flexibilität des Schichtsystems charakterisiert.

6.1 Prozessstabilität und Targetalterung

Für die Herstellung von Schichtsystemen musste das Zonentarget erweitert werden, da sowohl ein hochbrechendes als auch ein niedrigbrechendes Material und zusätzliches PTFE benötigt wird. Daher wurde das PTFE wie in Abbildung 6-1 gezeigt, oben auf beiden Zonen des Targets befestigt. Die Zusammensetzung beider Materialmischungen hängt nun direkt von der Größe des PTFE-Stücks ab. Das PTFE-Stück auf dem Tantal Target ist dabei optional, da die Druckspannung von Ta_2O_5 auch durch dickere Schichten $AlO_xC_yF_z$ kompensiert werden kann. Die optimale Größe des PTFE-Stücks auf dem Al_2O_3 -Target betrug 15 cm x 5,5 cm, da damit eine Zusammensetzung mit einem C+F-Anteil von 40 - 45 at% realisiert werden konnte. Auf dem Ta-Target beträgt die optimale Größe 15 cm x 4 cm.

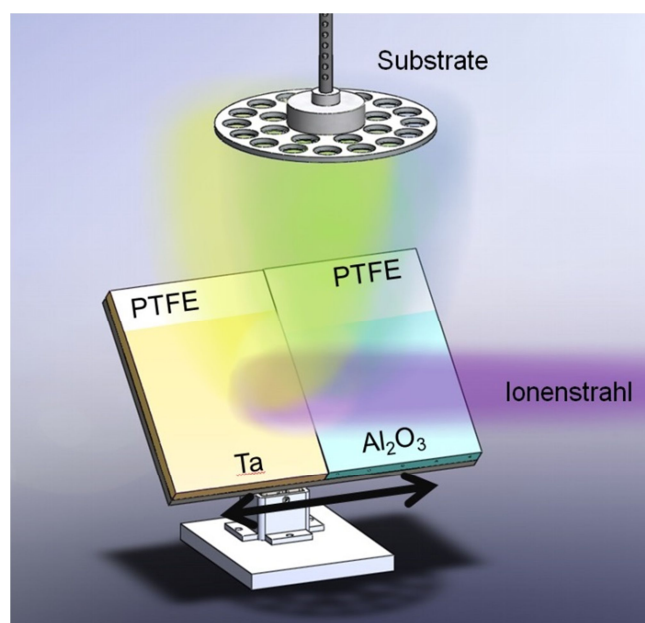


Abbildung 6-1: Position des PTFE bei der Herstellung von spannungsoptimierten Mehrschichtsystemen. Der PTFE-Streifen auf dem Tantal Target ist dabei optional.

Ein häufig auftretendes Phänomen bei der Verwendung mehrerer Targets ist die Querkontamination der Materialien. Da beim Co-Sputtern von PTFE- und Metall- bzw. Oxidtarget zusätzlich chemische bzw. thermische Prozesse auftreten, könnte dies zu sehr instabilen Prozessbedingungen und inhomogenen Schichten führen. Um Querkontamination nachzuweisen, wurde die Zusammensetzung eines auf dem Al_2O_3 -Target montierten PTFE-Stücks an zwei unterschiedlichen Stellen mittels EDX bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6-2 zusammengefasst.

Tabelle 6-2: Die Zusammensetzung eines auf dem Al_2O_3 -Target montierten Stücks PTFE an verschiedenen Stellen bestimmt.

	C [at%]	O [at%]	F [at%]	Al [at%]	Ta [at%]	C/F
Vor Verwendung	40	1	59	0	0	0,68
Rückseite nachher	30	4	63	2	1	0,48
Oberer Rand	13	12	46	23	6	0,28
Unterer Rand	16	10	56	17	2	0,29

Zum Vergleich sind die Werte eines unbenutzten PTFE-Stücks und die Zusammensetzung der Rückseite des Targets (nach Verwendung) bestimmt worden. Wie in Kapitel 3.1 erläutert wurde beträgt das bestimmte C/F Verhältnis eines PTFE-Targets im Bereich des Ionenstrahls ca. 0,63 und der Sauerstoffanteil ist mit 2 at% verschwindend gering. Damit entspricht die Zusammensetzung im Fokus des Ionenstrahls ungefähr der Zusammensetzung von nicht beaufschlagtem PTFE.

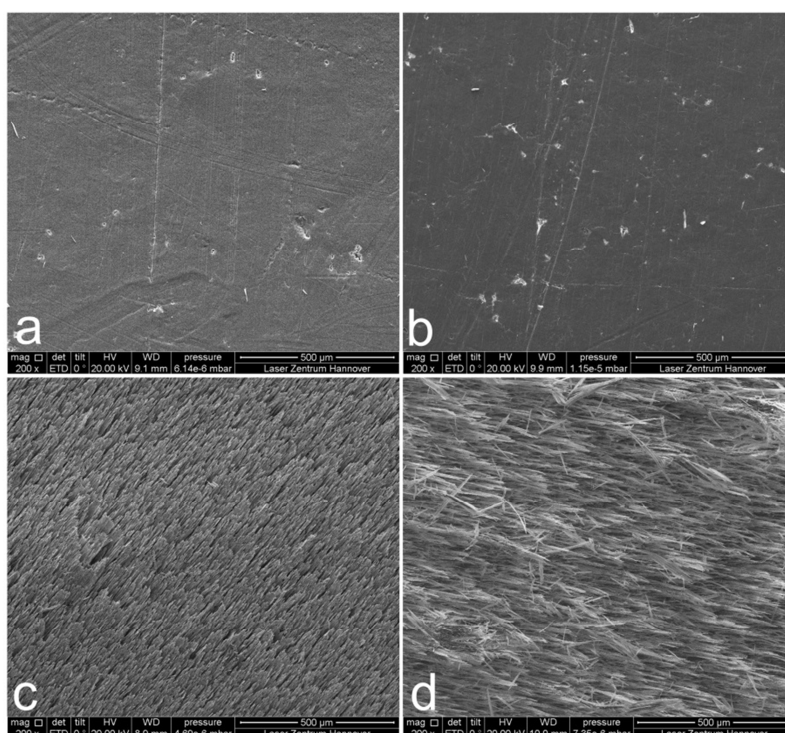


Abbildung 6-2: REM Aufnahmen vom a) unbenutzten PTFE-Target und b) der Rückseite, c) dem oberen Rand und d) dem unteren Rand eines verwendeten PTFE-Targets.

Das auf dem Al_2O_3 -Target befestigte PTFE-Stück befand sich außerhalb vom Fokus des Ionenstrahls und wurde daher, insbesondere am oberen Rand von deutlich weniger Argon-Ionen getroffen. In diesem Fall unterscheidet sich die atomare Zusammensetzung des PTFE-Stücks deutlich von der Zusammensetzung des unbenutzten PTFEs. So ist der Kohlenstoffanteil an der Oberfläche deutlich verringert, wodurch das C/F Verhältnis nur noch 0,28 bzw. 0,29 beträgt. Die Ursache hierfür ist die Reaktion des Kohlenstoffs von der PTFE-Oberfläche mit

dem Sauerstoff zu CO, welches mit dem Massenspektrometer während des Prozesses in der Anlage nachgewiesen werden kann. Entsprechend ist der Sauerstoffanteil des PTFE-Stücks auch mit rund 10 bis 12 at% erhöht. Diese Verringerung des Kohlenstoff- und Erhöhung des Sauerstoffanteils ist in geringerer Form auch auf der Rückseite des PTFE-Stücks nachzuweisen.

Des Weiteren ist eine deutliche Kontamination zu messen, die nicht nur von dem Al_2O_3 -Target sondern auch von dem daneben befindlichen Ta-Target stammt. Die Kontamination ist dabei am oberen Rand größer als die Kontamination am unteren Rand, obwohl dieser direkt an das Al_2O_3 -Target anschließt. Die Ursache hierfür ist die unterschiedliche Abtragsrate, da der untere Rand näher am Fokus des Ionenstrahls war und somit der kontaminierte Bereich schneller entfernt wurde. Dass beide Zonen unterschiedlich abgetragen werden, ist ebenfalls anhand der Oberflächenstruktur zu sehen. In Abbildung 6-2 sind REM-Bilder der verschiedenen PTFE-Stücke gezeigt. Beim Vergleich von Bild c mit Bild d ist die unterschiedliche Ausprägung der Ätzstruktur auffallend.

Generell ist eine Querkontamination dann problematisch, wenn die Reproduzierbarkeit der Dispersionsdaten und der Spannung dadurch eingeschränkt wird oder die optischen Verluste erhöht werden. Ob die vorhandene Querkontamination des PTFE-Targets Auswirkungen auf die optischen Eigenschaften hat, wird im nächsten Kapitel untersucht.

6.2 Optische Eigenschaften

Neben der Reproduzierbarkeit der Dispersionsdaten sind für die Herstellung von Schichtsystemen die Interfaces zwischen den verschiedenen Schichten ebenfalls von Bedeutung. So tritt zum Beispiel an der Grenzfläche von gesputtertem PTFE und Ta_2O_5 bzw. $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ eine hohe Absorption für Wellenlängen im Bereich von ca. 500 nm bis 1000 nm auf, wenn das Ta_2O_5 direkt im Anschluss an die PTFE-Schicht aufgebracht wird. Aber auch spannungsbedingte Defekte in der Schicht verursachen optische Verluste durch Streuung.

Um die optischen Verluste aufgrund von Defekten oder aufgrund der Interfaces zwischen den Schichten, aber auch zwischen Schicht und Substrat detektieren zu können, wurde eine Antireflexbeschichtung auf PMMA-Folie beschichtet. Bereits während des Beschichtungsprozesses wird in situ die Transmission gemessen, um frühzeitig Abweichungen bei den Dispersionsdaten oder erhöhte optische Verluste erkennen zu können.

Mit der Kombination von $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ und Ta_2O_5 tritt keine starke Absorption an den Grenzflächen auf, wie anhand des ex situ aufgenommenen Transmissionsspektrums des Designs Nr. 1 in Abbildung 6-3 deutlich zu sehen ist. Um die Verluste genauer bestimmen zu können, wurde die Absorption mittels Laserkalorimetrie bei einer Wellenlänge von 1064 nm gemessen. Bei dieser Wellenlänge betragen die Extinktionskoeffizienten der Ta_2O_5 - und $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ -Einzelschichten etwa $3 \cdot 10^{-5}$. Daraus folgt eine berechnete Absorption von 188 ppm

für das Schichtsystem. Die gemessene Absorption ist mit 231 ppm somit lediglich geringfügig größer als die berechnete.

Eine erhöhte Streuung aufgrund der Grenzflächen ist ebenfalls nicht zu beobachten. Für alle hergestellten Antireflexbeschichtungen liegt die mittels Fast-TS auf Suprasil gemessene Streuung bei 30 ppm (± 2). Dies entspricht einem TIS-Wert von $6,4 \cdot 10^{-4}$ bis $8 \cdot 10^{-4}$. Da die unbeschichteten Substrate bereits einen identischen TIS-Wert haben, erhöht die Beschichtung folglich nicht die Streuung. Auf PMMA-Folie ist die Streuung nicht direkt messbar, jedoch sind keine erhöhten optischen Verluste im Transmissionsspektrum zu beobachten und Defekte sind auf Mikroskopbildern ebenfalls nicht erkennbar.

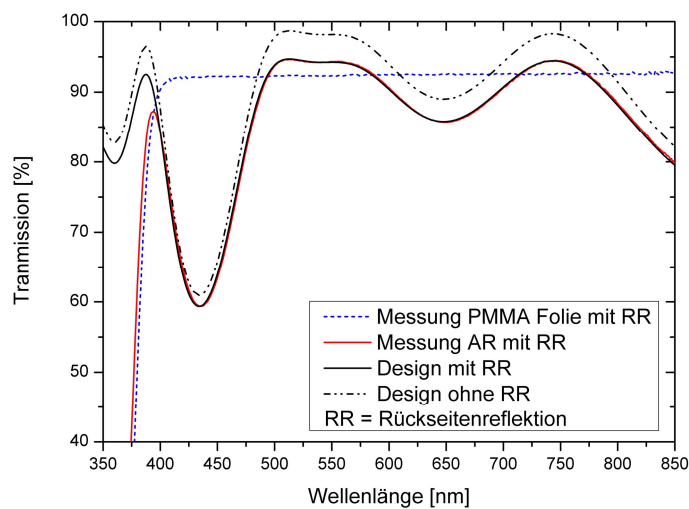


Abbildung 6–3: Antireflexbeschichtung mit Design Nr. 1 (schwarze Kurve) mit und ohne Rückseitenreflexion sowie das gemessene Transmissionsspektrum (rote Kurve) auf PMMA-Folie. Das Transmissionsspektrum der unbeschichteten PMMA-Folie (blau) ist zum Vergleich eingezeichnet.

Dass Schichtsysteme auf PMMA-Folie mit den Oxid-PTFE Mischungen realisierbar sind, konnte somit erfolgreich demonstriert werden. Das Schichtsystem ist auch weder besonders reaktiv noch porös, weswegen eine Änderung des Transmissionsspektrums während des Belüftungsvorgangs nach dem Beschichtungsprozess nicht beobachtet wurde. In Abbildung 6–4a sind die in situ und ex situ aufgenommenen Transmissionsspektren des Designs Nr. 2 auf Glassubstraten gezeigt. Die gute Stabilität wirkt sich auch auf die Alterung aus. So konnte keine Änderung der Transmissionsspektren nach zwei Jahre Lagerung gemessen werden.

Wie im vorherigen Kapitel gezeigt wurde, tritt beim Prozess eine Querkontamination und Alterung des PTFE-Targets auf. Ob dies zu einer mangelnden Reproduzierbarkeit der Dispersionsdaten führt, wird daher im Folgenden untersucht. Um die Reproduzierbarkeit der Dispersionsdaten abschätzen zu können, wurden erst die Zusammensetzung und der Brechungsindex der einzelnen Materialien bestimmt und anschließend die AR hergestellt. Für eine Wellenlänge von 532 nm betrug der auf Suprasil bestimmte Brechungsindex von

$\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ 1,47 und der von Ta_2O_5 2,05. Die direkt im Anschluss hergestellte AR wies die gleichen Extinktionskoeffizienten und die gleichen Brechungsindizes auf. Daher ist die Abweichung zwischen dem Design und den Transmissionsspektren klein, wie in Abbildung 6–4a zu sehen ist.

Die mit gleichem Design im anschließenden Beschichtungsrun hergestellte AR zeigte dagegen bereits Abweichungen im Transmissionsspektrum. In Abbildung 6–4b ist das Design (schwarze gestrichelte Kurve) sowie die Transmissionsspektren der beiden an zwei unterschiedlichen Tagen hergestellten Antireflexbeschichtungen gezeigt. Insbesondere bei einer Wellenlänge von 532 nm sind die Unterschiede zwischen beiden ARs jedoch gering.

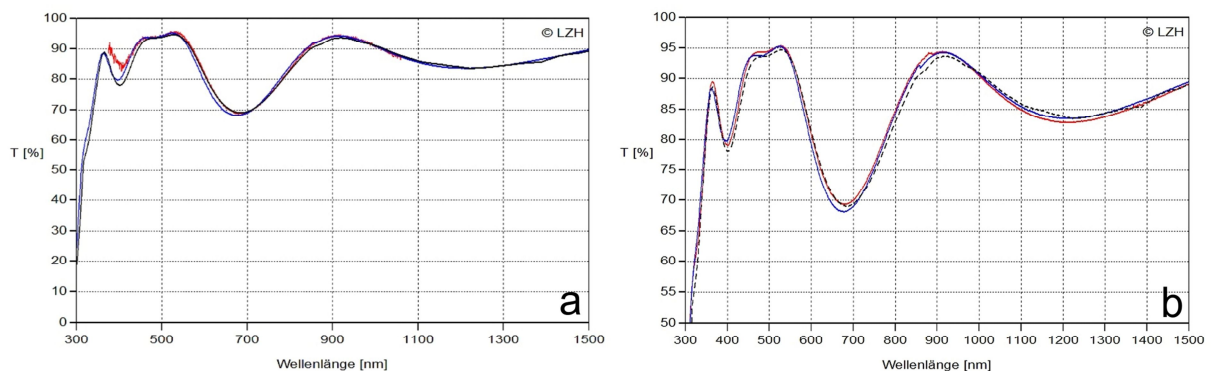


Abbildung 6–4: Vergleich von a) einer AR mit Design Nr. 2 auf Suprasil (schwarze Kurve), BBM Spektrum (rote Kurve) und ex situ bestimmtem Transmissionsspektrum (blaue Kurve) sowie b) Design (schwarz gestrichelt) und die Transmissionsspektren zweier an verschiedenen Tagen hergestellten ARs auf Suprasil-Substraten.

Bei den bisher vorgestellten Ergebnissen wurde Ta_2O_5 und $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ für die Herstellung der Schichtsysteme verwendet. Bei dieser Kombination ist theoretisch eine Kompensation der Druckspannung des Oxids durch die Zugspannung der Materialmischung möglich. Neben diesem System kann aber auch die Kombination aus $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ und $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ für Mehrschichtsysteme verwendet werden. In diesem Fall befindet sich zur Herstellung auf beiden Targets ein PTFE-Streifen. Der Vorteil bei dieser Materialkombination ist, dass beide Materialien nahezu spannungsfrei sind und es daher mehr Freiheiten beim Design gibt. Der Nachteil könnte jedoch eine verringerte Reproduzierbarkeit sein.

Daher wurde auch für diese Materialkombination erst die Brechungsindexdispersion anhand von Einzelschichten bestimmt, dann das Design Nr. 3 entsprechend optimiert und anschließend hergestellt. Der Unterschied zwischen dem Design Nr. 3 (schwarze Linie) und der gemessenen Transmission (grüne Linie) ist in Abbildung 6–5 zu sehen. Insbesondere im Bereich zwischen 400 nm bis 500 nm weichen beide Kurven voneinander ab. Diese Differenz wird jedoch überwiegend durch Abweichungen in der Schichtdicke hervorgerufen, wie anhand der verschiedenen Fits des Transmissionsspektrums zu sehen ist. Die blaue Linie beschreibt

dabei das Design mit angepassten Schichtdicken und den ursprünglich im Design vorhandenen Dispersionsdaten. Nur durch das Anpassen der Schichtdicken ist bereits eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Design und Messung zu erzielen.

Eine noch bessere Übereinstimmung wird erreicht, wenn die Sellmeier-Koeffizienten ebenfalls angepasst werden (rote Linie). Da die Bestimmung der Brechungsindizes der einzelnen Materialien aus dem Transmissionsspektrum des Schichtsystems sehr fehleranfällig ist, wurden die mittels BBM nach jeder aufgetragenen Schicht in situ gemessenen Transmissionsspektren ausgewertet, um Abweichungen in den Dispersionsdaten zu detektieren. Die beiden ersten Schichten wiesen dabei keine Abweichung von den vorher bestimmten Brechungsindizes ($n_{\text{Ta}}=1,87$ und $n_{\text{Al}}=1,46$ bei einer Wellenlänge von 532 nm) auf. Der Brechungsindex der dritten Schicht aus $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ scheint erhöht zu sein ($n_{\text{Ta}}=1,96$), was auf eine Abnahme des C+F Gehalts hinweist. Der Brechungsindex der letzten Schicht aus $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ ist dagegen niedriger (ca. 1,35). Eine Querkontamination mit Tantal oder ein geringerer C+F Gehalt kann diese Reduzierung des Brechungsindex nicht verursachen. Daraus folgt, dass entweder der C+F Gehalt zugenommen hat, oder dass die Schicht porös ist. Da in poröse Schichten Wasser aus der Atmosphäre eindringen kann, sollte in diesem Fall eine Wasserabsorptionsbande im FTIR-Spektrum zu sehen sein. Bei Mehrschichtsystemen mit Ta_2O_5 ist nur eine sehr schwach ausgeprägte Wasserabsorptionsbande vorhanden, wohingegen das Mehrschichtsystem mit $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ einen etwas größeren Wassergehalt hat. Daraus folgt, dass die letzte $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ Schicht porös sein kann.

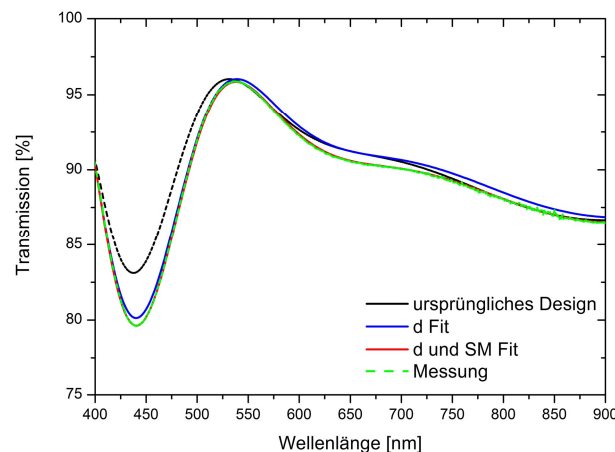


Abbildung 6–5: Vergleich von Design Nr. 3 (schwarz), Fit der Schichtdicken (blau), Fit der Schichtdicken und Sellmeier-Koeffizienten (rot) und gemessenes Transmissionsspektrum (grün) einer AR bestehend aus $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ und $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$.

Durch den höheren Extinktionskoeffizienten von $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ ($9 \cdot 10^{-5}$) im Vergleich zum reinen Ta_2O_5 sollten die optischen Verluste bei einer Wellenlänge von 1064 nm ebenfalls größer sein und 275 ppm betragen. Mittels Laserkalorimetrie wurde eine Absorption von rund 475 ppm bestimmt.

Obwohl die Absorption des Schichtsystems mit $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ rund 240 ppm größer ist als die Absorption des Systems mit Ta_2O_5 , ist die Laserzerstörfestigkeit für ns-Pulse beider Materialkombinationen vergleichbar. Für die AR mit Ta_2O_5 wurde ein 0%-ns-LIDT Wert von 4 J/cm^2 nach 10^4 Laserpulsen bei einer Wellenlänge von 532 nm bestimmt, wohingegen für die AR mit $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ ein Wert von 6 J/cm^2 gemessen wurde. Die Zerstörmorphologien beider Materialkombinationen sehen dagegen unterschiedlich aus (vgl. Abbildung 6–6). Da jeweils nur eine Probe untersucht wurde, zeigt dieses Ergebnis aber nur eine Tendenz.

Insgesamt kann die Laserzerstörfestigkeit nicht mit aktuellen Hochleistungsoptiken mithalten [106]. Da jedoch spannungsfreie Schichtsysteme insbesondere für Polymersubstrate notwendig sind, ist eine überragende Laserzerstörfestigkeit in der Regel keine Grundvoraussetzung.

Zusammenfassend konnte mit den PTFE-Oxid Mischungen erfolgreich die Machbarkeit von Mehrschichtsystemen auf PMMA-Folien in Hinblick auf die optische Qualität demonstriert werden. Inwiefern die Spannung reduziert werden konnte, wird im nächsten Kapitel untersucht.

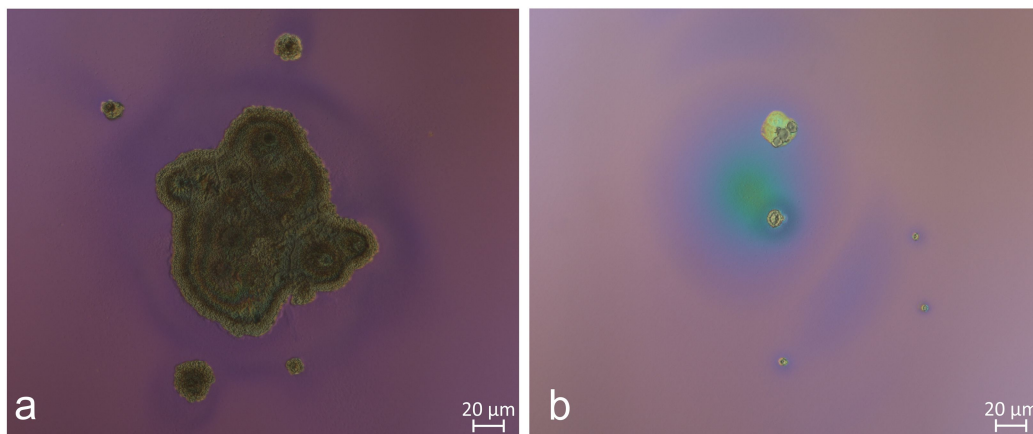


Abbildung 6–6: Zerstörmorphologien hervorgerufen durch ns-Pulse einer AR bestehend aus (a) Ta_2O_5 und $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ bei einer Fluenz von $11,1 \text{ J/cm}^2$ und einer AR bestehend aus (b) $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ und $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ bei einer Fluenz von $23,5 \text{ J/cm}^2$.

6.3 Spannung und Flexibilität

Nahezu spannungsfreie Beschichtungsmaterialien und Materialien mit unterschiedlichen Spannungsarten erlauben zumindest theoretisch die Herstellung spannungsfreier Mehrschichtsysteme. Die Spannung des gesamten Systems setzt sich dabei zusammen aus der Spannung der einzelnen Materialien jeweils gewichtet mit der Schichtdicke (siehe auch Formel (2.2)). Im SPEKTRUM-Programm kann zusätzlich zu der Dispersion, auch die Spannung der Mate-

rialien in Abhängigkeit von der Schichtdicke festgelegt werden. Neben der Optimierung eines Designs auf die optischen Eigenschaften, kann damit ebenfalls auf eine gewünschte Spannung hin optimiert werden.

Zu berücksichtigen ist hierbei die Abhängigkeit der Spannung von der Schichtdicke. Für gute Ergebnisse der Designoptimierung sollte daher die Spannung für möglichst verschiedene Schichtdicken bekannt sein. Eine weitere Schwierigkeit liegt in der Alterung des PTFE-Targets. Wie in Kapitel 4.2.2 gezeigt ist, nimmt der C+F-Gehalt der Mischschichten aufgrund der Querkontamination und der Alterung des PTFE-Targets mit zunehmender Beschichtungsdauer ab, wodurch ebenfalls die Spannung der Schichten geändert wird. Die Änderung der Dispersionsdaten kann mithilfe des BBMs während des Beschichtungsprozesses detektiert werden und das Design angepasst werden. Für die Herstellung eines Mehrschichtsystems mit exakt eingestellter Spannung ist somit ebenfalls eine In-situ-Messung der spannungsinduzierten Oberflächenkrümmung sinnvoll. Solche Messsysteme sind bereits kommerziell verfügbar.

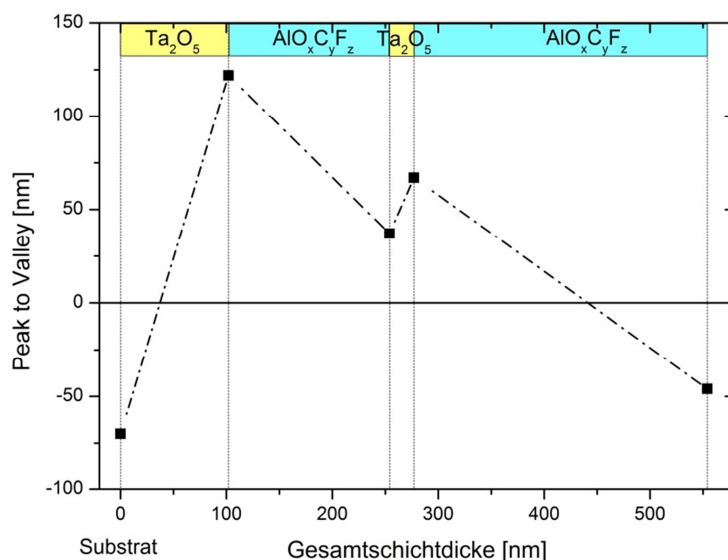


Abbildung 6-7: Änderung der Oberflächenkrümmung des Substrats mit zunehmender Schichtanzahl. Gemessen wurde die Verformung der Oberfläche ex situ nach jeder Schicht.

Aber auch ohne In-situ-Spannungsmessung konnte durch die Verwendung von Ta_2O_5 und $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ mit 40 at% C+F nahezu spannungsfreie Mehrschichtsysteme hergestellt werden. Dazu wurde eine AR mit Design Nr. 2 auf Suprasil hergestellt, wobei nach jeder Schicht belüftet wurde, um die Krümmung der Oberfläche ex situ mittels Interferometer zu bestimmen. Der Peak-to-valley Wert ist ein Maß für die Krümmung der Oberfläche und ist definiert als Differenz zwischen höchstem und tiefstem Punkt auf der Oberfläche. In Abbildung 6-7 ist der Peak-to-valley Wert nach jeder abgeschiedenen Schicht gezeigt. Bei einem positiven Wert hat die Schicht Druckspannung und bei einem Negativen Zugspannung. Ta_2O_5 -Schichten auf Suprasil-Substraten weisen bei einer Schichtdicke von 500 nm eine Druckspannung von unge-

fähr 270 MPa auf. 500 nm dicke $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ -Schichten mit 40 at% C+F sollten dagegen eine Zugspannung von ca. -170 MPa haben. Somit muss die Dicke von $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ größer sein als die gesamte Dicke der Ta_2O_5 -Schichten, um ein spannungsfreies Schichtsystem zu erzeugen.

Die unterschiedliche Spannung beider Materialien ist in Abbildung 6–7 anhand der unterschiedlichen Steigung der Geraden zwischen den Messpunkten deutlich zu erkennen. Ein steilerer Anstieg ist gleichbedeutend mit einer größeren Veränderung der Oberflächenkrümmung und dadurch mit einer größeren Spannungsänderung. Die Geraden sind dabei nur als Hilfslinie eingezeichnet und beschreiben keineswegs die reale Änderung der Spannung mit der Schichtdicke.

Dass die Druckspannung des Ta_2O_5 durch die Zugspannung des $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ kompensiert wird, ist eindeutig erkennbar. Dadurch weist das komplette Schichtsystem nur einen Unterschied im Peak-to-Valley Wert von ca. 20 nm zum unbeschichteten Substrat auf. Mit einer gesamten Schichtdicke von 554 nm hätte das System, als Einzelschicht betrachtet, somit nur eine Spannung von 3 MPa. Ähnlich gute Ergebnisse (8 MPa) wurde durch die Verwendung von $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ anstelle von Ta_2O_5 erzielt. Somit können mit beiden Materialkombinationen spannungsfreie bzw. spannungskompensierte Mehrschichtsysteme hergestellt werden. Bisher konnten vergleichbar spannungsarme Schichtsysteme nur mit Methoden hergestellt werden, die aufgrund hoher Substrattemperaturen [107] für Polymerfoliensubstrate ungeeignet sind oder mit großem Aufwand verbunden sind, wie z.B. der Einsatz von zusätzlichen Kompensationsschichten [108].

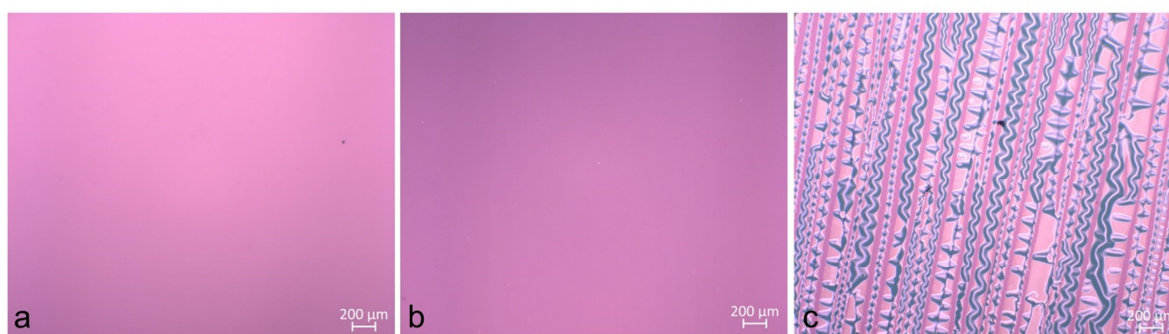


Abbildung 6–8: Mikroskopbilder von einer AR mit 550 nm Schichtdicke auf PMMA-Folie. Direkt nach dem Beschichten (a) und nach Biegung mit einem Radius von 5 mm mit der beschichteten Seite aussen (b) bzw. der beschichteten Seite innen (c).

Da die Spannungsoptimierung in Hinblick auf Suprasil-Substrate erfolgte, weisen alle Schichtsysteme auf PMMA-Folie eine geringe Druckspannung auf, die anhand der Krümmung der Substrate und der Flexibilität nachzuweisen ist. Vor einer Biegung weist keines der hergestellten Schichtsysteme Defekte auf. Im Falle des $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z / \text{Ta}_2\text{O}_5$ Systems sind Schädigungen bei einem Biegeradius von 20 mm zu sehen, wenn die Schicht innen ist. Bei der außenliegenden Schicht wurde dagegen bei einem Biegeradius von 5 mm keine Schädigungen

detektiert. Mikroskopbilder des Schichtsystems vor der Biegung und nach der Biegung mit einem Radius von 5 mm sind in Abbildung 6–8 gezeigt.

Zusammenfassend konnten spannungsfreie Mehrschichtsysteme mit guten optischen Eigenschaften auf Suprasil-Substraten erfolgreich hergestellt werden. Nach diesem Prinzip sollten ebenfalls spannungsfreie komplexere Designs mit einer größeren Schichtanzahl möglich sein. Berücksichtigt werden müssen jedoch die Targetalterung und Querkontamination, sowie die unterschiedliche Spannung der Schichten auf den unterschiedlichen Substraten. Ein auf PMMA-Folie spannungsfreies Design weist somit auf Suprasil-Substraten immer Zugspannung auf, während ein auf Suprasil spannungsfreies Design auf PMMA-Folie Druckspannung hat. Das auf Suprasil spannungsfreie Design überstand trotz dessen auf PMMA-Folie eine Biegung bis zu einem Radius von 25 mm defektfrei. Für die Beschichtung von z.B. adaptiven Optiken und flexiblen Displays ist dieser Biegungradius in der Praxis vollkommen ausreichend.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung von spannungsoptimierten, optischen Beschichtungsmaterialien zur Herstellung von Schichtsystemen auf flexiblen Substraten wie Polymer-Folien. Insbesondere bei PMMA-Folien gibt es eine Reihe von Herausforderungen, die bei der Beschichtung von Glassubstraten nicht vorhanden sind. So sind die Folien nicht temperaturstabil und müssen daher mit möglichst kalten Beschichtungsprozessen wie IBS beschichtet werden. Das Beschichtungsmaterial muss dabei flexibel sein und darf keine hohe Eigenspannung haben, bei gleichzeitig guter optischer Qualität. Ebenfalls müssen die Materialien auf dem PMMA haften, und das möglichst ohne aufwändige Vorbehandlung des Substrats. Als vielversprechende Materialien wurden zunächst PTFE- und PTFE-Oxid-Einzelschichten identifiziert.

Für das Design und die Herstellung von spannungsfreien Schichtsystemen ist eine vorherige Charakterisierung der Materialien in Form von Einzelschichten notwendig. Da die Charakterisierung der PTFE und PTFE-Oxid Einzelschichten auf Suprasil-Substraten erfolgte, muss anschließend untersucht werden, ob die Eigenschaften auf flexiblen PMMA-Folien erhalten bleiben. Mit den gewonnenen Erkenntnissen insbesondere zu den optischen Eigenschaften und der Spannung der Einzelschichten können nun optimierte Designs für Mehrschichtsysteme entwickelt werden. Nach der Herstellung erfolgt eine Überprüfung, ob das Design realisiert werden konnte.

Da die optischen Eigenschaften von gesputterten PTFE-Schichten bisher nicht umfassend charakterisiert wurden und PTFE ein Hauptbestandteil der Materialmischungen ist, wurden zunächst die PTFE-Einzelschichten untersucht. Gesputterte PTFE-Schichten bilden ein vollständig amorphes und ungeordnetes Kohlenstoff-Fluornetzwerk mit Kohlenstoffdoppelbindungen und CF_3 Gruppen. Im Vergleich zum Bulk-PTFE haben die Schichten ein deutliches Fluordefizit, wohingegen die Zusammensetzung des Targets im beaufschlagten Bereich identisch zur Zusammensetzung des unbenutzten Materials ist. Anders als bei Verwendung von oxidischen oder metallischen Targets scheint beim Sputtern von PTFE ebenfalls thermisches Verdampfen involviert zu sein.

Die Schichten haben einen sehr niedrigen Brechungsindex von ca. 1,38 bis 1,42 bei einer Wellenlänge von 532 nm, wobei die Reproduzierbarkeit der Dispersionsdaten im Vergleich zu oxidischen Materialien verringert ist. Die erzielten optischen Verluste zeigen dagegen eine gute Reproduzierbarkeit. So liegt der Extinktionskoeffizient bei einer Wellenlänge von 1064 nm zwischen $3 \cdot 10^{-6}$ und $3 \cdot 10^{-5}$. Die Streuung auf Suprasil-Substraten wurde mit 40 ppm bis 80 ppm bestimmt, woraus sich ein entsprechender TIS-Wert von 0,0007 bis 0,0012 für die PTFE-Schichten ergab.

Für Schichtsysteme ist ein möglichst großer Brechungsindexkontrast wünschenswert. Daher wird als niedrigbrechendes Material häufig SiO_2 mit einem Brechungsindex von ca.

1,46 im sichtbaren Wellenlängenbereich eingesetzt. Der Brechungsindex von den gesputterten PTFE-Schichten ist somit sogar noch niedriger. Lediglich MgF_2 und AlF_3 haben einen ähnlich niedrigen Brechungsindex, jedoch ist deren Schichteigenspannung mindestens eine Größenordnung größer. Die gesputterten PTFE-Schichten sind dagegen so gut wie spannungsfrei. Für Schichtdicken zwischen 400 nm und 7.000 nm wurde auf Quarzsubstraten lediglich eine maximale Druckspannung von 30 MPa gemessen. Eine vergleichbare, geringe Spannung ist für Ionenstrahlzerstäubte Oxid- und Fluoridschichten ohne aufwändige Nachbehandlung kaum erreichbar. Gesputterte PTFE-Schichten erfüllen somit exzellent die gestellten Anforderungen von einer niedrigen Schichtspannung bei gleichzeitig geringen optischen Verlusten.

Da für Schichtsysteme neben einem niedrigbrechenden auch ein spannungsfreies, hochbrechendes Material benötigt wird, wurde PTFE mit hochbrechenden Oxiden gemischt. Dabei hat sich $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ mit bis zu 30 at% Kohlenstoff-Fluor-Anteil als Beschichtungsmaterial mit guten optischen Eigenschaften dargestellt. Aufgrund der Tatsache, dass das gesputterte PTFE nicht mehr in der ursprünglichen Struktur in den Mischschichten vorliegt, beschreibt der Kohlenstoff-Fluor-Gehalt (C+F), der als Summe aus Kohlenstoff und Fluoranteil definiert ist, den „PTFE“-Anteil in der Mischung.

Die Mischungen mit bis zu 30 at% C+F-Anteil haben dabei nur einen geringen Kohlenstoffanteil (< 10 at%), der für alle betrachteten Mischungen konstant ist, während der Sauerstoff- und der Fluoranteil variieren. Die molekulare Struktur entspricht somit weitestgehend einem Oxifluorid. Bei einem höheren C+F-Anteil tritt eine starke Absorption im Bereich von ca. 500 nm bis 1400 nm auf, wodurch diese Materialien für optische Anwendungen nicht geeignet sind.

Der Brechungsindex bei einer Wellenlänge von 532 nm liegt für reine Ta_2O_5 -Schichten je nach Prozessbedingungen ungefähr bei 2,1 und die Druckspannung beträgt 250 bis 300 MPa. Mit zunehmendem C+F-Anteil wird der Brechungsindex zwar auf einen Wert von ca. 1,80 bei einer Wellenlänge von 532 nm verringert, gleichzeitig nimmt aber auch die Eigenspannung um mehr als 80 % auf rund 50 MPa ab. Schichtsysteme mit $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ müssen somit im Vergleich zu Schichtsystemen mit Ta_2O_5 um die gleichen optischen Spezifikationen erreichen zu können, eine größere Schichtdicke haben. Aufgrund der deutlichen Reduzierung der Spannung ist trotz dessen die spannungsinduzierte Verformung der Substrate deutlich geringer.

Die optischen Verluste durch Absorption und Streuung der Materialmischung sind im Bereich des sichtbaren Spektralbereichs vergleichbar mit den Verlusten von reinem Tantalpentoxid. Lediglich die Absorptionskante verschiebt sich mit zunehmendem C+F Anteil zu höheren Wellenlängen. Der aus Transmissions- und Reflexionsspektren bestimmte Extinkti-

onskoeffizient ist im sichtbaren Wellenlängenbereich unabhängig vom C+F-Anteil deutlich kleiner als $1 \cdot 10^{-3}$ und bei einer Wellenlänge von 1064 nm zwischen $3 \cdot 10^{-5}$ und $7 \cdot 10^{-5}$.

Da bei Schichtsystemen aus PTFE und $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ Absorption auftritt, wurde als weiteres niedrigbrechendes Material die Kombination von PTFE mit Aluminiumoxid untersucht. Ebenfalls wie beim $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ ist der Kohlenstoffgehalt in den Schichten relativ konstant und der Fluor- bzw. der Sauerstoffanteil variiert. Auch die Struktur der hergestellten Mischungen ähnelt einem Aluminiumoxifluorid. Im Vergleich zum $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ sind allerdings deutlich größere C+F-Anteile realisierbar (bis zu 55 at%) bei guten optischen Eigenschaften. Ab einem Anteil von 60 at% nimmt der Extinktionskoeffizient stark zu, und die Schichten werden porös.

Für die Materialmischung ist der Brechungsindex über das Mischungsverhältnis in einem Bereich von ca. 1,63 bis zu 1,38 (bei einer Wellenlänge von 532 nm) gezielt einstellbar. Für Schichtsysteme ist der niedrigere Brechungsindex besser, daher beträgt der optimale C+F Anteil 40 - 55 at%. Des Weiteren sind die optischen Verluste für diese Zusammensetzung ausreichend gering, so beträgt der Extinktionskoeffizient $2,6 \cdot 10^{-5}$ bei 1064 nm bei einem C+F Anteil von 49 at%. Am LZH durchgeführte Vergleichsmessungen an Einzelschichten aus gängigen Fluoride zeigen ebenfalls, dass die Materialmischung einen geringeren Extinktionskoeffizienten als MgF_2 ($2,5 \cdot 10^{-4}$) und wie erwartet einen ähnlichen wie AlF_3 ($1,2 \cdot 10^{-5}$) hat.

Weder bei $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ noch bei $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ konnte der Brechungsindex mit der effektiven Medien Theorie beschrieben werden. Des Weiteren führte die Berechnung der Porosität aus den Brechungsindizes zu unrealistisch großen Werten. Dies gilt sowohl unter der Annahme von PTFE als auch Fluorid-Zonen.

Ebenso wie beim $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ nimmt die Spannung von $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ mit steigendem C+F-Anteil deutlich ab. Reine Al_2O_3 -Schichten haben eine größere Druckspannung als Ta_2O_5 -Schichten, nämlich im Bereich von 400 MPa. Trotzdem ist die Spannung ebenfalls nahezu Null bei einem C+F-Anteil von rund 30 at%. Mit weiter zunehmendem C+F-Anteil ist eine zunehmende Zugspannung zu beobachten.

Die Ursache für die Spannungsreduktion bei beiden Materialien kann eine Abnahme der Packungsdichte sein. Dabei entstehen aber keine offenen Poren. Die Umweltstabilität wird durch den C+F-Anteil kaum beeinflusst, so sind beide Materialien resistent gegen Wasser und Azeton und halten Temperaturen bis zu 120 °C ohne Änderung der spektralen Eigenschaften aus. Lediglich beim $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ wurde mit steigendem C+F-Anteil eine leichte Zunahme der Kratzempfindlichkeit festgestellt.

Die Eigenschaften der Materialien bleiben dabei auch auf PMMA-Folie überwiegend erhalten. So können folienkompatible Einzelschichten mit beiden Materialien auf PMMA-Folie hergestellt werden. Dabei ist die von der Spannung her optimale Mischung auf PMMA-Folie $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ mit ca. 25 at% bis 30 at% C+F-Anteil und $\text{AlO}_x\text{F}_y\text{C}_z$ mit 40 at% bis 55 at%

C+F-Anteil. Somit wird im Fall von $\text{AlO}_x\text{F}_y\text{C}_z$ ein höherer C+F-Anteil als auf Glassubstraten benötigt. Alle Mischungen sind bis zu einem Radius von 20 mm defektfrei biegsam, wobei die flexibelsten Schichten $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ mit 40 at% C+F und $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ mit 25 at% C+F sind, die erst bei einem Biegeradius von 5 mm Defekte aufweisen. Mit einer $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ -Einzelschicht wurde auch bereits eine signalsteigernde Beschichtung auf einem polymerfolienbasierten Mach-Zehnder Interferometer realisiert. Somit konnte die erfolgreiche Anwendung der Materialmischung gezeigt werden.

Durch die Abhängigkeit des Brechungsindex und der Spannung vom C+F-Anteil, können nun Mehrschichtsysteme mit maßgeschneiderter Spannung und optischen Eigenschaften berechnet und realisiert werden. Dabei kann sowohl $\text{AlO}_x\text{F}_y\text{C}_z$ zur Kompensation der Druckspannung des hochbrechenden Materials eingesetzt werden oder von beiden Materialien die spannungsfreie Zusammensetzung gewählt werden. Als Demonstrator wurde eine Antireflexbeschichtung (AR) für eine Wellenlänge von 532 nm bestehend aus vier Schichten hergestellt. Zusätzlich zur spektralen Charakteristik wurde das Design auch in Hinblick auf die Spannung optimiert. So konnte ein Schichtsystem mit nur 3 MPa bei einer gesamten Schichtdicke von mehr als 500 nm auf Suprasil-Substraten realisiert werden. Auf der PMMA-Folie wies dieses Schichtsystem zwar eine geringe Druckspannung auf, die aber nur dadurch verursacht wurde, dass das Schichtsystem als spannungsfrei auf Suprasil-Substraten designt wurde.

Ionenstrahlzerstäubte Schichtsysteme haben normalerweise Druckspannungen von etwa 250 MPa bis zu 1 GPa. Durch die Verwendung von PTFE-Oxid Materialmischungen wurde somit eine Reduzierung der Spannung um mindestens zwei Größenordnungen erreicht. Bisher konnten ähnlich spannungsarme Schichtsysteme nur durch den Einsatz von zusätzlichen Kompensationsschichten oder mit hohen Substrattemperaturen hergestellt werden. Beide Varianten sind jedoch aufwändig und außerdem für Polymersubstrate nicht geeignet. Mit den Materialmischungen können dagegen sogar auf temperaturempfindlichen Substraten nahezu spannungsfreie Schichtsysteme hergestellt werden, ohne dass zusätzliche Prozessschritte oder eine Nachbehandlung notwendig sind.

Dabei ist nun sowohl mit der Kombination von $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ und $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$, als auch mit $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ und einem hochbrechenden Material mit Druckspannung die Herstellung beliebig dicker, spannungsfreier Schichtsysteme möglich. Für komplexe Designs könnte dafür jedoch eine Verbesserung der Reproduzierbarkeit der Zusammensetzung notwendig sein. Dies könnte in Zukunft durch eine aktive Regelung der Zusammensetzung über die Targetposition mithilfe der in situ Bestimmung des Brechungsindex oder der Spannung erfolgen. Damit können Variationen in der Zusammensetzung bereits während des Prozesses ausgeglichen werden.

Neben der Stabilisierung des Prozesses ist auch eine Erweiterung der Materialpalette vielversprechend. So erwies sich bereits ein erster Versuch, Indium-Zinn Oxid (ITO) mit

PTFE zu mischen als sehr erfolgreich. Mithilfe eines C+F-Anteils von 42 at% entstanden nichtleitende, transparente Schichten, bei denen die 1500 MPa Druckspannung der reinen ITO-Schichten um ganze drei Größenordnungen auf 1 MPa reduziert wurde.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1–1: Verschiedene Varianten, zwei Materialien zu mischen. Von links nach rechts: chemisch neues Material, homogene Mischung, Nanokomposit, Nanolaminat und gradueller Übergang.	11
Abbildung 1–2: Struktur einer Mischung nach Maxwell Garnett (links) und Bruggeman (rechts).....	13
Abbildung 1–3: Vergleich der verschiedenen Methoden zur Berechnung des Brechungsindex einer Mischung bestehend aus zwei Materialien.	14
Abbildung 1–4: Definition von Druck- bzw. Zugspannung bei dünnen Schichten und die dadurch hervorgerufene Verformung (Mitte) des gesamten Systems. Je nach Güte der Schichthaftung kommt es zu typischen Fehlerbildern (rechts) oder sogar zur Zerstörung der Substrate.....	17
Abbildung 1–5: Strukturzonenmodell nach Thornton [28], [29]. Die Mikrostruktur der Schicht ist abhängig vom Prozessdruck p_{Ar} , sowie dem Verhältnis von Substrattemperatur T_s zur Schmelztemperatur des Beschichtungsmaterials T_m	18
Abbildung 2–1: Prinzip der Ionenstrahlzerstäubung mit Zonentarget.....	25
Abbildung 2–2: Die Beschichtungsanlage zum Sputtern von Polymeren a) Außenansicht und b) Innenansicht.....	26
Abbildung 2–3: Degradation von Polymertargets durch den Ionenstrahl jeweils von links, obere Reihe: PTFE, PMMA, PC und PA 6, untere Reihe: PE und PET.	27
Abbildung 3–1: Die Struktur von Bulk-PTFE. Jeweils zwei Fluoratome (blau) sind an ein Kohlenstoffatom (schwarz) gebunden.....	33
Abbildung 3–2: Massenspektren von gesputtertem PTFE ohne Hintergrundgase. Auf der linken Seite ist das Spektrum von PTFE und zum Vergleich das Spektrum beim reaktiven Sputtern von Titan gemessen oberhalb des Targets gezeigt. Auf der rechten Seite ist der Vergleich zwischen zwei an verschiedenen Positionen aufgenommenen Massenspektren von PTFE zu sehen.....	35
Abbildung 3–3: REM Aufnahmen von einem verwendeten ca. 5 mm dicken PTFE-Target. Auf der linken Seite ist die Vorderseite im Bereich des Ionenstrahls gezeigt und auf der rechten Seite die Rückseite derselben Stelle.....	38

Abbildung 3–4: Seitenansicht der Kante eines Risses in der Mitte des PTFE-Targets. Die Säulen zeigen in die Richtung des einfallenden Ionenstrahls (roter Pfeil).	39
Abbildung 3–5: Beispiele für die Zusammensetzung von gesputtertem PTFE auf Kupfersubstraten gemessen mit EDX. Die Beschichtung ganz rechts (*) wurde mit einem neuen PTFE-Target hergestellt.	40
Abbildung 3–6: FTIR-Transmissionsspektrum einer gesputterten PTFE-Einzelschicht auf KBr Substrat.	41
Abbildung 3–7: Transmissionsspektrum einer 435 nm dicken gesputterten PTFE-Einzelschicht auf einem Suprasil-Substrat.	43
Abbildung 3–8: Die Brechungsindexdispersion mit Fehlerbalken von gesputterten PTFE-Einzelschichten mit Schichtdicken zwischen 430 nm und 560 nm, hergestellt mit identischen Beschichtungsparametern.	44
Abbildung 3–9: Der Extinktionskoeffizient von gesputterten PTFE-Schichten mit Fehlerbalken.	45
Abbildung 3–10: Alterung von gesputterten PTFE-Einzelschichten. Die Transmission direkt nach dem Beschichten ist in blau dargestellt und die Transmission ca. 2 Jahre später nach Lagerung bei Raumtemperatur in rot.	46
Abbildung 3–11: Krümmung der Substratoberfläche vor dem Beschichtungsprozess (a) und nach dem Beschichten mit 500 nm gesputtertem PTFE (b). PV ist die Abkürzung für Peak-to-valley und ist der Höhenunterschied zwischen höchstem und tiefstem Punkt auf der Oberfläche.	47
Abbildung 3–12: Mikroskopbilder der durch ns-Pulsen hervorgerufenen Zerstörung der gesputterten PTFE-Schicht. Die Wellenlänge betrug 1064 nm, die Pulsdauer 10 ns und der Strahldurchmesser war 200 μm . In (a) ist die Zerstörung mit einer Fluenz von 21,9 J/cm^2 und in (b) mit einer Fluenz von 68,9 J/cm^2 gezeigt.	50
Abbildung 3–13: Mikroskopbilder der durch fs-Pulse hervorgerufenen Zerstörung einer gesputterten PTFE-Schicht. Die Wellenlänge betrug 780 nm, die Pulsdauer 180 fs und der Strahldurchmesser war 126 μm . In (a) ist die Zerstörung mit einer Fluenz von 0,64 J/cm^2 und in (b) mit einer Fluenz von 1,13 J/cm^2 gezeigt.	51
Abbildung 4–1: Position des Ionenstrahls auf dem Zonentarget für drei verschiedene Targetpositionen, auf der linken Seite ist jeweils	

das Tantal- und auf der rechten Seite das PTFE-Target zu sehen.....	54
Abbildung 4-2: Zusammensetzung von $TaO_xC_yF_z$ gemessen mit EDX in Abhängigkeit von der Targetposition.	55
Abbildung 4-3: Anteil verschiedener Elemente ohne Hintergrundgas im Massenspektrometer in Abhängigkeit von der Targetposition.	57
Abbildung 4-4: FTIR-Spektren von $TaO_xC_yF_z$. Der C+F-Gehalt ist in at% angegeben. Die Schichtdicke variiert zwischen 300 und 600 nm.	58
Abbildung 4-5: a) Veränderung der Transmission bei einer Wellenlänge von 435 nm von verschiedenen $TaO_xC_yF_z$ -Einzelschichten mit einem Ta-Anteil kleiner 20 at% ab Öffnung der Beschichtungsanlagentür. b) Transmissionspektren bei Position 5 nach drei verschiedenen Zeiten.	59
Abbildung 4-6: Kohlenstoff, Sauerstoff und Fluor in Abhängigkeit von der Tantalkonzentration. Die Schichtdicke beträgt jeweils ca. 500 nm.....	60
Abbildung 4-7: Dispersion von $TaO_xC_yF_z$ für verschiedene C+F-Anteile.....	61
Abbildung 4-8: a) Extinktionskoeffizient für verschiedene C+F-Gehalte ermittelt aus Transmissionsmessungen und b) Extinktionskoeffizient bei 1064 nm gemessen mittels Laserkalorimetrie.	62
Abbildung 4-9: (a) Brechungsindex bei einer Wellenlänge von 532 nm in Abhängigkeit des C+F-Gehalts mit einem linearen Fit und (b) in Abhängigkeit des Füllfaktors in Kombination mit den Wiener-Grenzen.....	64
Abbildung 4-10: a) Mittels XRR gemessene Dichte (schwarze Quadrate) und aus der Dichte von Ta_2O_5 und PTFE berechnete ideale Dichte (rote Linie). b) Packungsdichte aus der Dichte (rote Punkte) und aus den Brechungsindizes (grauer Bereich) berechnet.	65
Abbildung 4-11: Abnahme der Druckspannung in Abhängigkeit vom C+F- Gehalt.....	67
Abbildung 4-12: Mikroskopbilder von $TaO_xC_yF_z$ mit (a) 7 at% C+F, (b)19 at% C+F und (c) 26 at% C+F-Gehalt auf PMMA-Substraten. Die Schichtspannung auf Suprasil beträgt (a) 262 MPa, (b) 141 MPa und (c) 44 MPa. Aufgrund der schlechten Haftung der Schichten auf PMMA in Kombination mit der Druckspannung	

bilden sich Falten, die mit abnehmender Spannung verschwinden (c).....	68
Abbildung 4-13: Zerstörmorphologien von reinem Ta ₂ O ₅ . Die Wellenlänge betrug 1064 nm, die Pulsdauer 10 ns und der Strahldurchmesser war 200 nm. In (a) ist die Zerstörung mit einer Fluenz von 6,8 J/cm ² und in (b) mit einer Fluenz von 6,4 J/cm ² gezeigt.	69
Abbildung 4-14: Zerstörmorphologien von TaO _x C _y F _z mit 26 at% C+F. Die Wellenlänge betrug 1064 nm, die Pulsdauer 10 ns und der Strahldurchmesser war 200 nm. In (a) ist die Zerstörung mit einer Fluenz von 63,8 J/cm ² und in (b) mit einer Fluenz von 8,7 J/cm ² gezeigt.	69
Abbildung 4-15: Mikroskopbilder nach dem Abriebtest gemäß DIN-ISO 9211-4- 01-01 (50 Hübe mit dem Baumwolltuch) von Ta ₂ O ₅ (linke Seite) und TaO _x C _y F _z + 26 at% C+F (rechte Seite).....	70
Abbildung 4-16: Transmissionsspektrum von TaO _x C _y F _z mit 26 at% C+F vor und nach 16 Stunden tempnern bei 120 °C.	71
Abbildung 4-17: Beschichtungsrate von AlO _x F _y C _z in Abhängigkeit vom C+F- Anteil mit Trend-Linie.	72
Abbildung 4-18: Zusammensetzung der Al ₂ O ₃ und PTFE-Mischungen. Der linke Graph zeigt den Anteil an Aluminium, Kohlenstoff und Fluor in Abhängigkeit vom Sauerstoff für Mischungen mit einem C+F- Anteil kleiner 50 at%. Der rechte Graph zeigt die Zusammensetzung für einen C+F-Anteil größer als 50 at% in Abhängigkeit von der Position des Ionenstrahls.	74
Abbildung 4-19: Abhängigkeit der mit dem Massenspektrometer detektierten Fragmente von dem C+F-Gehalt der entsprechenden Schicht. Der Anteil des Hintergrundgases wird nicht berücksichtigt.....	75
Abbildung 4-20: IR-Absorptionsspektren verschiedener Materialien mit unterschiedlichen C+F-Gehalten (links), sowie die Verschiebung des Maximums des Hauptabsorptionspeaks (rechts).....	76
Abbildung 4-21: Dispersion von AlO _x C _y F _z mit verschiedenen C+F-Anteilen (links) sowie Brechungsindex bei einer Wellenlänge von 532 nm in Abhängigkeit vom C+F-Anteil (rechts) mit Trendlinie.	77
Abbildung 4-22: Extinktionskoeffizient im Bereich der Absorptionskante von AlO _x C _y F _z mit verschiedenen Zusammensetzungen in Abhängigkeit von der Wellenlänge.	77

- Abbildung 4–23: Extinktionskoeffizient (links) und TIS (Total integrated scattering, rechts) in Abhängigkeit vom C+F-Gehalt. Der Extinktionskoeffizient wurde aus Transmissions- und Reflexionsmessungen ermittelt..... 78
- Abbildung 4–24: Mikroskopbilder von $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ mit 67 at% C+F-Anteil auf Quarzsubstraten. In der Vergrößerung (b) lassen sich typische spannungsinduzierte „worm-tracks“ sehen, die auf eine hohe Druckspannung schließen lassen. Aufgrund der hohen Defektdichte liegt der TIS-Wert bei 1,35..... 80
- Abbildung 4–25: Reproduzierbarkeit der Dispersionsdaten (linke Seite) und des zugehörigen C+F-Gehalts (rechte Seite). Die Beschichtungen wurden in der angegebenen Reihenfolge mit identischen Parametern hergestellt. 81
- Abbildung 4–26: Brechungsindex von $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ in Abhängigkeit vom Füllfaktor und die berechneten Wiener-Grenzen. 82
- Abbildung 4–27: a) gemessene sowie berechnete Dichte von $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ und b) Vergleich der Packungsdichte kalkuliert aus dem Brechungsindex und aus der Dichte jeweils in Abhängigkeit vom Füllfaktor..... 83
- Abbildung 4–28: a) Brechungsindex und die berechneten Wiener-Grenzen von $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ sowie b) gemessene sowie berechnete Dichte von $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ jeweils in Abhängigkeit vom AlF_3 Füllfaktor in AlO_x 83
- Abbildung 4–29: Schichtspannung für $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ -Schichten in Abhängigkeit vom C+F-Gehalt. Druckspannung ist positiv und Zugspannung negativ dargestellt. Die jeweilige Dicke der Einzelschichten ist 500 nm..... 84
- Abbildung 4–30: Mikroskopbilder von verschiedenen $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ Mischungen auf 1 mm dicken PMMA-Substraten. Die Schichten in a und b zeigen Faltenbildung aufgrund von Druckspannungen, c ist spannungsfrei und weist somit keine Defekte auf, während d Risse aufgrund von Zugspannung zeigt. Die Bilder e und f haben einen anderen Maßstab, um die verschiedene Struktur zu verdeutlichen. 86
- Abbildung 4–31: Untersuchungen zur Kratzfestigkeit nach DIN-ISO 9211-4-01-01 (50 Hübe mit dem Baumwolltuch) von Al_2O_3 (linke Seite) und $\text{AlO}_x\text{F}_y\text{C}_z + 48$ at% C+F (rechte Seite). Die Hübe wurden auf den Bildern in senkrechter Richtung ausgeführt..... 89

Abbildung 4–32: Zerstörmorphologien von Al_2O_3 (a,b) sowie $\text{AlO}_x\text{F}_y\text{C}_z$ mit 33 at% C+F (c,d) und $\text{AlO}_x\text{F}_y\text{C}_z$ mit 53 at% C+F (e,f). Die Wellenlänge betrug 1064 nm, die Pulsdauer 10 ns und der Strahldurchmesser war 200 μm . Die Zerstörungen entsprechen Fluenzen von 45,8 J/cm^2 (a), 21,4 J/cm^2 (b), 37,2 J/cm^2 (c), 14,4 J/cm^2 (d), 56,0 J/cm^2 (e) und 31,6 J/cm^2 (f).....	90
Abbildung 4–33: Spannung von $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ und $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ in Abhängigkeit vom C+F-Gehalt.....	92
Abbildung 4–34: Brechungsindex von $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ und $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ in Abhängigkeit vom C+F-Gehalt, jeweils mit einem linearen Fit der Messwerte. Der ungefähre Brechungsindex von PTFE ist zum Vergleich eingezeichnet.	93
Abbildung 5–1: PMMA-Folie (DIN-A5-Format) beschichtet mit einer 500 nm dicken Al_2O_3 -Einzelschicht. Die Verformung wird durch die hohe Druckspannung der Schicht hervorgerufen.....	96
Abbildung 5–2: Mikroskopbilder von verschiedenen Beschichtungsmaterialien auf PMMA-Folie a) Ta_2O_5 , b) $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z + 28$ at% C+F, c) Al_2O_3 und d) $\text{AlO}_x\text{F}_y\text{C}_z + 55$ at% C+F	97
Abbildung 5–3: Transmissionsspektrum der unbeschichteten PMMA-Folie sowie beschichtet mit einer 380 nm dicken Einzelschicht $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ (rot) und einer 517 nm dicken Einzelschicht $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ (blau).....	99
Abbildung 5–4: Vergleich der Brechungsindizes einer Einzelschicht $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ auf PMMA-Folie und Suprasil.....	100
Abbildung 5–5: Foto einer mit $\text{AlO}_x + 55$ at% C+F beschichteten (links) und einer unbeschichteten (rechts) PMMA-Folie.	100
Abbildung 5–6: Mikroskopbilder von Al_2O_3 (links) und einer Gradientenschicht $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ (rechts) nach dem Tape-Test in Anlehnung an DIN-ISO 9211-4-02-02.	102
Abbildung 5–7: Bestimmung der Flexibilität der beschichteten Folien.	102
Abbildung 5–8: Mikroskopbilder einer Einzelschicht $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ (a) und Ta_2O_5 (b) auf einer geknickten PVC-Folie. Der Knick ist als heller Streifen zu sehen aufgrund lokaler Beschädigung der Folie.	104
Abbildung 5–9: (a) Querschnitt durch das Mach-Zehnder Interferometer und (b) Messung der Intensitätszunahme bei Wechsel von reinem Wasser zur Glukose-Lösung.....	105

Abbildung 6–1: Position des PTFE bei der Herstellung von spannungsoptimierten Mehrschichtsystemen. Der PTFE-Streifen auf dem Tantal Target ist dabei optional.....	108
Abbildung 6–2: REM Aufnahmen vom a) unbenutzten PTFE-Target und b) der Rückseite, c) dem oberen Rand und d) dem unteren Rand eines verwendeten PTFE-Targets.	109
Abbildung 6–3: Antireflexbeschichtung mit Design Nr. 1 (schwarze Kurve) mit und ohne Rückseitenreflexion sowie das gemessene Transmissionsspektrum (rote Kurve) auf PMMA-Folie. Das Transmissionsspektrum der unbeschichteten PMMA-Folie (blau) ist zum Vergleich eingezeichnet.	111
Abbildung 6–4: Vergleich von a) einer AR mit Design Nr. 2 auf Suprasil (schwarze Kurve), BBM Spektrum (rote Kurve) und ex situ bestimmtem Transmissionsspektrum (blaue Kurve) sowie b) Design (schwarz gestrichelt) und die Transmissionsspektren zweier an verschiedenen Tagen hergestellten ARs auf Suprasil-Substraten.	112
Abbildung 6–5: Vergleich von Design Nr. 3 (schwarz), Fit der Schichtdicken (blau), Fit der Schichtdicken und Sellmeier-Koeffizienten (rot) und gemessenes Transmissionsspektrum (grün) einer AR bestehend aus $TaO_xC_yF_z$ und $AlO_xC_yF_z$	113
Abbildung 6–6: Zerstörmorphologien hervorgerufen durch ns-Pulse einer AR bestehend aus (a) Ta_2O_5 und $AlO_xC_yF_z$ bei einer Fluenz von $11,1 J/cm^2$ und einer AR bestehend aus (b) $TaO_xC_yF_z$ und $AlO_xC_yF_z$ bei einer Fluenz von $23,5 J/cm^2$	114
Abbildung 6–7: Änderung der Oberflächenkrümmung des Substrats mit zunehmender Schichtanzahl. Gemessen wurde die Verformung der Oberfläche ex situ nach jeder Schicht.	115
Abbildung 6–8: Mikroskopbilder von einer AR mit 550 nm Schichtdicke auf PMMA-Folie. Direkt nach dem Beschichten (a) und nach Biegung mit einem Radius von 5 mm mit der beschichteten Seite aussen (b) bzw. der beschichteten Seite innen (c).	116

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1-1: Strukturzonen nach Thornton für die verschiedenen in dieser Arbeit verwendeten Materialien.....	19
Tabelle 1-2: Abschätzung der thermischen Spannung von PTFE und Al_2O_3 auf Glassubstraten (Suprasil) bzw. PMMA 99524 GT für eine Temperaturdifferenz zwischen Beschichtungs- und Messtemperatur von 60 °C. Druckspannung ist positiv und Zugspannung negativ.....	21
Tabelle 2-1: Verwendeter Sauerstofffluss zur Herstellung der verschiedenen Materialien.....	28
Tabelle 3-1: Zuordnung der im FTIR-Spektrum vorhandenen Absorptionsbanden.	41
Tabelle 3-2: Vergleich von zwei Modellen für die Änderung von Schichtdicke, Brechungsindex und Extinktionskoeffizient nach vierstündiger Lagerung im Wasser.	48
Tabelle 4-1: Vergleich der Zusammensetzung zweier Schichten hergestellt mit und ohne Sauerstoff bei Position 11.....	56
Tabelle 4-2: Zuordnung der IR-Absorptionsbanden von $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$	58
Tabelle 4-3: 0%-ns-LIDT von verschiedenen $\text{AlO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ Mischungen nach 10^4 Laserpulsen bei einer Wellenlänge von 1064 nm.	89
Tabelle 5-1: Flexibilität von Einzelschichten auf PMMA-Folie. Der Biegeradius ist der Radius, bei dem die ersten Schädigungen der Schicht auftraten. Kleiner als 5 mm bedeutet dabei, dass keine Schädigung detektiert wurde.....	103
Tabelle 6-1: Die drei hergestellten, spannungsoptimierten Designs für eine AR bei 532 nm. Design Nr. 1 und 2 sind mit Ta_2O_5 und Design Nr. 3 ist mit $\text{TaO}_x\text{C}_y\text{F}_z$	107
Tabelle 6-2: Die Zusammensetzung eines auf dem Al_2O_3 -Target montierten Stücks PTFE an verschiedenen Stellen bestimmt.	109

Literaturverzeichnis

- [1] J. Hora, C. Hall, D. Evans, and E. Charrault, "Inorganic Thin Film Deposition and Application on Organic Polymer Substrates," *Advanced Engineering Materials*, p. 1700868–n/a, 2017.
- [2] R. W. Schaffer, "Problems And Solutions For Coating Plastic Optics," *Proc. SPIE*, vol. 0896, pp. 140–144, 1988.
- [3] C.-C. Lee, J.-C. Hsu, and C. Jaing, "Optical coatings on polymethylmethacrylate and polycarbonate," *Thin Solid Films*, vol. 295, no. 1, pp. 122–124, 1997.
- [4] K. Narasimha Rao, "Studies on thin film materials on acrylics for optical applications," *Bulletin of Materials Science*, vol. 26, no. 2, pp. 239–245, 2003.
- [5] J. Fahlteich, M. Fahland, W. Schönberger, and N. Schiller, "Permeation barrier properties of thin oxide films on flexible polymer substrates," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 10, pp. 3075–3080, 2009.
- [6] S.-K. Lu, S.-C. Chen, T.-H. Chen, L.-W. Lai, R.-M. Liao, and D.-S. Liu, "Barrier property and mechanical flexibility of stress controlled organosilicon/silicon oxide coatings on plastic substrates," *Surface and Coatings Technology*, vol. 280, pp. 92–99, 2015.
- [7] S. Shian, R. M. Diebold, and D. R. Clarke, "Tunable lenses using transparent dielectric elastomer actuators," *Opt. Express*, vol. 21, no. 7, pp. 8669–8676, 2013.
- [8] T. F. Fuerst, M. O. Reese, and C. A. Wolden, "PECVD Synthesis of Flexible Optical Coatings for Renewable Energy Applications," *Plasma Processes and Polymers*, vol. 13, no. 1, pp. 184–190, 2016.
- [9] B. A. Banks, M. J. Mirtich, S. K. Rutledge, and D. M. Swec, "Sputtered coatings for protection of spacecraft polymers," *Thin Solid Films*, vol. 127, no. 1, pp. 107–114, 1985.
- [10] S. K. Rutledge, B. A. Banks, and J. Hunt, "Reactively deposited aluminum oxide and fluoropolymer filled aluminum oxide protective coatings for polymers," *Presented at the 1995 Spring Meeting, San Francisco, CA, 17-21 Apr. 1995, sponsored by the Materials Research Society*, 1995.
- [11] Y. Pihosh, H. Biederman, D. Slavinska, J. Kousal, A. Choukourov, M. Trchova, A. Mackova, and A. Boldyryeva, "Composite SiO_x/fluorocarbon plasma polymer films prepared by r.f. magnetron sputtering of SiO₂ and PTFE," *Vacuum*, vol. 81, no. 1, pp. 38–44, 2006.
- [12] C.-H. Liang, J. L. H. Chau, I. Alfred, T. Pan, C.-C. Yang, and H.-H. Shih, "Development of hybrid amorphous barrier coatings on polymer substrates," *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials Design and Applications*, vol. 230, no. 2, pp. 569–573, 2016.
- [13] O. Stenzel, *Optical Coatings Material Aspects in Theory and Practice*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014.

- [14] J. He, W. Li, L. Wang, J. Wang, and H. Li, "Deposition of PTFE thin films by ion beam sputtering and a study of the ion bombardment effect," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 135, no. 1, pp. 512–516, 1998.
- [15] F. Quaranta, A. Valentini, P. Favia, R. Lamendola, and R. d Agostino, "Ion-beam sputtering deposition of fluoropolymer thin films," *Applied Physics Letters*, vol. 63, no. 1, pp. 10–11, 1993.
- [16] M. Jupé, M. Lappschies, L. Jensen, K. Starke, and D. Ristau, "Laser-induced damage in gradual index layers and Rugate filters," *Proc. SPIE*, vol. 6403, pp. 640311, 2006.
- [17] S. Bosch, J. Ferré-Borrull, N. Leinfellner, and A. Canillas, "Effective dielectric function of mixtures of three or more materials: a numerical procedure for computations," *Surface Science*, vol. 453, no. 1–3, pp. 9–17, 2000.
- [18] T. C. Choy, *Effective medium theory: principles and applications*, vol. 165. Oxford University Press, 2015.
- [19] D. E. Aspnes, "Local-field effects and effective-medium theory: A microscopic perspective," *American Journal of Physics*, vol. 50, pp. 704–709, 1982.
- [20] R. Ruppin, "Evaluation of extended Maxwell-Garnett theories," *Optics Communications*, vol. 182, no. 4–6, pp. 273–279, 2000.
- [21] A. Mahdjoub and L. Zighed, "New designs for graded refractive index antireflection coatings," *Thin Solid Films*, vol. 478, no. 1–2, pp. 299–304, 2005.
- [22] C. Franke, O. Stenzel, S. Wilbrandt, J. Wolf, N. Kaiser, and A. Tünnermann, "Estimation of the composition of coelectron-beam-evaporated thin-mixture films by making use of the Wiener bounds," *Appl. Opt.*, vol. 54, no. 9, pp. 2362–2370, 2015.
- [23] H. Liu, S. Chen, P. Ma, Y. Pu, Z. Qiao, Z. Zhang, Y. Wei, and Z. Liu, "Ion beam sputtering mixture films with tailored refractive indices," *Optics & Laser Technology*, vol. 55, pp. 21–25, 2014.
- [24] R. B. Nielsen, M. D. Thoreson, W. Chen, A. Kristensen, J. M. Hvam, V. M. Shalaev, and A. Boltasseva, "Toward superlensing with metal-dielectric composites and multilayers," *Applied Physics B*, vol. 100, no. 1, pp. 93–100, 2010.
- [25] A. Diaz-Parralejo, R. Caruso, A. L. Ortiz, and F. Guiberteau, "Densification and porosity evaluation of ZrO_2 -3 mol.% Y_2O_3 sol-gel thin films," *Thin Solid Films*, vol. 458, no. 1–2, pp. 92–97, 2004.
- [26] C. Murray, C. Flannery, I. Streiter, S. Schulz, M. Baklanov, K. Mogilnikov, C. Himcinschi, M. Friedrich, D. Zahn, and T. Gessner, "Comparison of techniques to characterise the density, porosity and elastic modulus of porous low-k SiO_2 xerogel films," *Microelectronic Engineering*, vol. 60, no. 1–2, pp. 133–141, 2002.
- [27] Y. Pauleau, "Generation and evolution of residual stresses in physical vapour-deposited thin films," *Vacuum*, vol. 61, no. 2–4, pp. 175–181, 2001.

- [28] J. A. Thornton, "High rate thick film growth," *Annual review of materials science*, vol. 7, no. 1, pp. 239–260, 1977.
- [29] R. A. Haefer, *Oberflächen-und Dünnschicht-Technologie: Teil I: Beschichtungen von Oberflächen*, vol. 5. Springer-Verlag, 2013.
- [30] J. M. Ngaruiya, O. Kappertz, S. H. Mohamed, and M. Wuttig, "Structure formation upon reactive direct current magnetron sputtering of transition metal oxide films," *Applied Physics Letters*, vol. 85, no. 5, pp. 748–750, 2004.
- [31] A. S. Kao, C. Hwang, V. J. Novotny, V. R. Deline, and G. L. Gorman, "Microstructure and properties of dual ion beam sputtered tungsten film," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 7, no. 5, pp. 2966–2974, 1989.
- [32] J. A. Thornton and D. Hoffman, "Stress-related effects in thin films," *Thin solid films*, vol. 171, no. 1, pp. 5–31, 1989.
- [33] H.-Y. Yeom, N. Popovich, E. Chason, and D. C. Paine, "A study of the effect of process oxygen on stress evolution in d.c. magnetron-deposited tin-doped indium oxide," *Thin Solid Films*, vol. 411, no. 1, pp. 17–22, 2002.
- [34] M. F. Doerner and W. D. Nix, "Stresses and deformation processes in thin films on substrates," *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 14, no. 3, pp. 225–268, 1988.
- [35] R. Thielsch, A. Gatto, and N. Kaiser, "Mechanical stress and thermal-elastic properties of oxide coatings for use in the deep-ultraviolet spectral region," *Appl. Opt.*, vol. 41, no. 16, pp. 3211–3217, 2002.
- [36] J. M. Schneider, K. Larsson, J. Lu, E. Olsson, and B. Hjörarsson, "Role of hydrogen for the elastic properties of alumina thin films," *Applied Physics Letters*, vol. 80, no. 7, pp. 1144–1146, 2002.
- [37] C. Liu, R. Fairhurst, L. Ren, S. Green, J. Tong, and R. Arnell, "Co-deposition of titanium/polytetrafluoroethylene films by unbalanced magnetron sputtering," *Surface and Coatings Technology*, vol. 149, no. 2–3, pp. 143–150, 2002.
- [38] V. Zaporozhchenko, V. S. K. Chakravadhanula, F. Faupel, S. Tamulevicius, M. Andrulevicius, A. Tamuleviciene, and L. Augulis, "Residual stress in polytetrafluoroethylene-metal nanocomposite films prepared by magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 21, pp. 5944–5949, 2010.
- [39] D. R. M. Crooks, G. Cagnoli, M. M. Fejer, G. Harry, J. Hough, B. T. Khuri-Yakub, S. Penn, R. Route, S. Rowan, P. H. Sneddon, I. O. Wygant, and G. G. Yaralioglu, "Experimental measurements of mechanical dissipation associated with dielectric coatings formed using SiO_2 , Ta_2O_5 and Al_2O_3 ," *Classical and Quantum Gravity*, vol. 23, no. 15, p. 4953, 2006.
- [40] C.-C. Lee, C.-L. Tien, W.-S. Sheu, and C.-C. Jaing, "An apparatus for the measurement of internal stress and thermal expansion coefficient of metal oxide films," *Review of Scientific Instruments*, vol. 72, no. 4, pp. 2128–2133, 2001.

- [41] A. F. Stewart, S. M. Lu, M. M. Tehrani, and C. Volk, "Ion beam sputtering of optical coatings," *Proc. SPIE*, vol. 2114, pp. 662–677, 1994.
- [42] C.-C. Lee, C.-L. Tien, and J.-C. Hsu, "Internal stress and optical properties of Nb₂O₅ thin films deposited by ion-beam sputtering," *Appl. Opt.*, vol. 41, no. 10, pp. 2043–2047, 2002.
- [43] T. Begou, H. Krol, D. Stojcevski, F. Lemarchand, M. Lequime, C. Grezes-Besset, and J. Lumeau, "Complex optical interference filter with stress compensation," *Proc. SPIE*, vol. 9627, p. 96270R, 2015.
- [44] M. Helmbrecht, "Optical Coatings for MEMS Devices," in *Conference on Lasers and Electro-Optics 2010*, p. AFB4, 2010.
- [45] J. B. Oliver, P. Kupinski, A. L. Rigatti, A. W. Schmid, J. C. Lambropoulos, S. Papernov, A. Kozlov, C. Smith, and R. D. Hand, "Stress compensation in hafnia/silica optical coatings by inclusion of alumina layers," *Opt. Express*, vol. 20, no. 15, pp. 16596–16610, 2012.
- [46] H. Sankur, W. J. Gunning, and J. F. DeNatale, "Intrinsic stress and structural properties of mixed composition thin films," *Appl. Opt.*, vol. 27, no. 8, pp. 1564–1567, 1988.
- [47] B. J. Pond, J. I. DeBar, C. K. Carniglia, and T. Raj, "Stress reduction in ion beam sputtered mixed oxide films," *Appl. Opt.*, vol. 28, no. 14, pp. 2800–2805, 1989.
- [48] B. A. Banks, M. J. Mirtich, J. S. Sovey, H. Nahra, and S. K. Rutledge, "Flexible fluoropolymer filled protective coatings," *NASA, Washington, Technology 2000*, vol. 2, pp. 179–184, 1991.
- [49] F. Eggert, *Standardfreie Elektronenstrahl-Mikroanalyse: mit dem EDX im Rasterelektronenmikroskop; ein Handbuch für die Praxis*. BoD–Books on Demand, 2005.
- [50] M. Dieckmann, "SPEKTRUM Thin Film Design Software.", Laser Zentrum Hannover e.V., 1990-2018.
- [51] P. Kadkhoda, W. Sakiew, S. Günster, and D. Ristau, "Fast total scattering facility for 2D inspection of optical and functional surfaces," *Proc. SPIE*, vol. 7389, p. 73890S, 2009.
- [52] X. Feng, Y. Huang, and A. Rosakis, "On the Stoney formula for a thin film/substrate system with nonuniform substrate thickness," *Journal of Applied Mechanics*, vol. 74, no. 6, pp. 1276–1281, 2007.
- [53] F. Vaz, L. Rebouta, P. Goudeau, J. . Rivière, E. Schäffer, G. Kleer, and M. Bodmann, "Residual stress states in sputtered Ti_{1-x}Si_xN_y films," *Thin Solid Films*, vol. 402, no. 1–2, pp. 195–202, 2002.
- [54] R. Menini and M. Farzaneh, "Elaboration of Al₂O₃/PTFE icephobic coatings for protecting aluminum surfaces," *Surface and Coatings Technology*, vol. 203, no. 14, pp. 1941–1946, 2009.

-
- [55] J. Feßmann and H. Orth, *Angewandte Chemie und Umwelttechnik für Ingenieure: Handbuch für Studium und betriebliche Praxis*. ecomed, 2002.
- [56] M. K. Yang, R. H. French, and E. W. Tokarsky, “Optical properties of Teflon® AF amorphous fluoropolymers,” *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS*, vol. 7, no. 3, pp. 033010, 2008.
- [57] R. Behrisch and W. Eckstein, *Sputtering by particle bombardment: experiments and computer calculations from threshold to MeV energies*, vol. 110. Springer Science & Business Media, 2007.
- [58] A. Delcorte, P. Bertrand, and B. J. Garrison, “Collision Cascade and Sputtering Process in a Polymer,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, no. 39, pp. 9474–9486, 2001.
- [59] S. W. Lee, J. W. Hong, M. Y. Wye, J. H. Kim, H. J. Kang, and Y. S. Lee, “Surface modification and adhesion improvement of PTFE film by ion beam irradiation,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 219–220, pp. 963–967, 2004.
- [60] R. E. March and J. F. Todd, *Quadrupole ion trap mass spectrometry*, vol. 165. John Wiley & Sons, 2005.
- [61] C. Vree and S. G. Mayr, “Structure and surface morphology of vapor deposited polycarbonate thin films,” *Journal of Applied Physics*, vol. 104, no. 8, p. 083517, 2008.
- [62] Y. Inoue, Y. Yoshimura, Y. Ikeda, and A. Kohno, “Ultra-hydrophobic fluorine polymer by Ar-ion bombardment,” *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 19, no. 3, pp. 257–261, 2000.
- [63] S. R. Kim, “Surface modification of poly(tetrafluoroethylene) film by chemical etching, plasma, and ion beam treatments,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 77, no. 9, pp. 1913–1920, 2000.
- [64] A. Kitamura, T. Kobayashi, T. Meguro, A. Suzuki, and T. Terai, “The mechanism of protrusion formation on PTFE surface by ion-beam irradiation,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 203, no. 17–18, pp. 2406–2409, 2009.
- [65] R. Moynihan, “The Molecular Structure of Perfluorocarbon Polymers. Infrared Studies on Polytetrafluoroethylene,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 81, no. 5, pp. 1045–1050, 1959.
- [66] H. W. Starkweather Jr, R. C. Ferguson, D. B. Chase, and J. M. Minor, “Infrared spectra of amorphous and crystalline poly (tetrafluoroethylene),” *Macromolecules*, vol. 18, no. 9, pp. 1684–1686, 1985.
- [67] N. Sprang, D. Theirich, and J. Engemann, “Surface modification of fluoropolymers by microwave plasmas: FTIR investigations,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 98, no. 1, pp. 865–871, 1998.
-

- [68] U. Lappan, U. Geißler, L. Häußler, D. Jehnichen, G. Pompe, and K. Lunkwitz, "Radiation-induced branching and crosslinking of poly (tetrafluoroethylene)(PTFE)," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 185, no. 1, pp. 178–183, 2001.
- [69] U. Lappan, U. Geißler, and K. Lunkwitz, "Electron beam irradiation of polytetrafluoroethylene in vacuum at elevated temperature: an infrared spectroscopic study," *Journal of applied polymer science*, vol. 74, no. 6, pp. 1571–1576, 1999.
- [70] G. S. Kang, C. K. Choi, K. M. Lee, H. J. Lee, and Y. H. Yu, "The effects of oxygen post-plasma treatment on the bonding structure and dielectric properties of AC: F films deposited by ICPCVD," *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 42, pp. S838–S843, 2003.
- [71] H. W. Starkweather Jr, R. C. Ferguson, D. B. Chase, and J. M. Minor, "Infrared spectra of amorphous and crystalline poly (tetrafluoroethylene)," *Macromolecules*, vol. 18, no. 9, pp. 1684–1686, 1985.
- [72] U. Schürmann, W. Hartung, H. Takele, V. Zaporojtchenko, and F. Faupel, "Controlled syntheses of Ag-polytetrafluoroethylene nanocomposite thin films by co-sputtering from two magnetron sources," *Nanotechnology*, vol. 16, no. 8, p. 1078, 2005.
- [73] H. Biederman, S. Ojha, and L. Holland, "The properties of fluorocarbon films prepared by rf sputtering and plasma polymerization in inert and active gas," *Thin Solid Films*, vol. 41, no. 3, pp. 329–339, 1977.
- [74] R. Henking, D. Ristau, F. von Alvensleben, and H. Welling, "Optical characteristics and damage thresholds of low loss mirrors," *Proc.SPIE*, vol. 2428, 1995.
- [75] S.-H. Woo and C. K. Hwangbo, "Influence of plasma ion-beam assistance on TiO₂ and MgF₂ thin films deposited by plasma ion-assisted deposition," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, no. 19–20, pp. 8250–8257, 2007.
- [76] B.-H. Liao, C.-C. Lee, C.-C. Jaing, and M.-C. Liu, "Optical and mechanical properties of AlF₃ films produced by pulse magnetron sputtering of Al targets with CF₄/O₂ gas," *Optical review*, vol. 16, no. 4, pp. 505–510, 2009.
- [77] D. Ristau, W. Arens, S. Bosch, A. Duparre, E. Masetti, D. Jacob, G. Kiriakidis, F. Peiro, E. Quesnel, and A. V. Tikhonravov, "UV-optical and microstructural properties of MgF₂-coatings deposited by IBS and PVD processes," *Proc.SPIE*, vol. 3738, pp. 436–446, 1999.
- [78] M. Mero, J. Liu, W. Rudolph, D. Ristau, and K. Starke, "Scaling laws of femtosecond laser pulse induced breakdown in oxide films," *Phys. Rev. B*, vol. 71, no. 11, p. 115109, 2005.
- [79] D. Ristau, M. Jupé, and K. Starke, "Laser damage thresholds of optical coatings," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 5, pp. 1607–1613, 2009.
- [80] X. Fu, A. Melnikaitis, L. Gallais, S. Kiácas, R. Drazdys, V. Sirutkaitis, and M. Commandré, "Investigation of the distribution of laser damage precursors at 1064 nm,

- 12 ns on Niobia-Silica and Zirconia-Silica mixtures,” *Opt. Express*, vol. 20, no. 23, pp. 26089–26098, 2012.
- [81] M. Jupé, *Zerstörverhalten und Anwendungen von oxidischen Mischungen im Ultrakurzpulsbereich*. ISBN-13 (Printausgabe) 3954041219, 2012.
- [82] A. Belkind, B. Kopp, and R. Sherman, “Deposition of AlO_xF_y films using d.c. reactive sputtering,” *Thin Solid Films*, vol. 199, no. 2, pp. 279–290, 1991.
- [83] N. Bjerrum, R. W. Berg, E. Christensen, D. Kerridge, and J. H. Von Barner, “Use of vibrational spectroscopy to determine oxide content of alkali metal fluoride-tantalum melts,” *Analytical Chemistry*, vol. 67, no. 13, pp. 2129–2135, 1995.
- [84] H. Szymanowski, O. Zabeida, J. Klemberg-Sapieha, and L. Martinu, “Optical properties and microstructure of plasma deposited Ta_2O_5 and Nb_2O_5 films,” *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 23, no. 2, pp. 241–247, 2005.
- [85] A. P. Huang and P. K. Chu, “Crystallization improvement of Ta_2O_5 thin films by the addition of water vapor,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 274, no. 1–2, pp. 73–77, 2005.
- [86] J.-Y. Zhang, B. Lim, and I. W. Boyd, “Thin tantalum pentoxide films deposited by photo-induced CVD,” *Thin Solid Films*, vol. 336, no. 1, pp. 340–343, 1998.
- [87] B. G. Ward and F. E. Stafford, “Synthesis and structure of four- and five-coordinated gaseous oxohalides of molybdenum(VI) and tungsten(VI),” *Inorganic Chemistry*, vol. 7, no. 12, pp. 2569–2573, 1968.
- [88] C. Stosiek, G. Scholz, S. L. M. Schroeder, and E. Kemnitz, “Structure and Properties of Noncrystalline Aluminum Oxide-Hydroxide Fluorides,” *Chemistry of Materials*, vol. 22, no. 7, pp. 2347–2356, 2010.
- [89] H. Sankur and W. Gunning, “Sorbed water and intrinsic stress in composite TiO_2 - SiO_2 films,” *Journal of Applied Physics*, vol. 66, no. 2, pp. 807–812, 1989.
- [90] P. Shang, S. Xiong, L. Li, D. Tian, and W. Ai, “Investigation on thermal stability of Ta_2O_5 , TiO_2 and Al_2O_3 coatings for application at high temperature,” *Applied Surface Science*, vol. 285, no. Part B, pp. 713–720, 2013.
- [91] M. Mende, S. Günster, H. Ehlers, and D. Ristau, “Optical Properties of Ion Beam Sputtered Oxide Mixture Coatings,” *Optical Interference Coatings*, p. ThA4, 2010.
- [92] R. Thielsch, W. Meiling, and E. Göring, “Structural, optical and electronical properties of mixed dielectric films,” *Vacuum*, vol. 41, no. 4, pp. 1147–1150, 1990.
- [93] O. Stenzel, “A model for calculating the effect of nanosized pores on refractive index, thermal shift and mechanical stress in optical coatings,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, no. 5, p. 055312, 2009.
- [94] O. Stenzel, S. Wilbrandt, N. Kaiser, M. Vinnichenko, F. Munnik, A. Kolitsch, A. Chuvilin, U. Kaiser, J. Ebert, S. Jakobs, A. Kaless, S. Wüthrich, O. Treichel, B. Wunderlich, M. Bitzer, and M. Grössl, “The correlation between mechanical stress, thermal shift and refractive index in HfO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 and SiO_2 layers and its

- relation to the layer porosity,” *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 21, pp. 6058–6068, 2009.
- [95] J. DiJon, E. Quesnel, B. Rolland, P. Garrec, C. Pelle, and J. Hue, “High-damage-threshold fluoride UV mirrors made by ion-beam sputtering,” *Proc.SPIE*, vol. 3244, pp. 406–417, 1998.
- [96] C.-C. Lee, C.-L. Tien, and J.-C. Hsu, “Internal stress and optical properties of Nb₂O₅ thin films deposited by ion-beam sputtering,” *Appl. Opt.*, vol. 41, no. 10, pp. 2043–2047, 2002.
- [97] V. Verlaan, L. van den Elzen, G. Dingemans, M. van de Sanden, and W. Kessels, “Composition and bonding structure of plasma-assisted ALD Al₂O₃ films,” *physica status solidi (c)*, vol. 7, no. 3–4, pp. 976–979, 2010.
- [98] Y. Yamada-Takamura, F. Koch, H. Maier, and H. Bolt, “Characterization of alpha-phase aluminum oxide films deposited by filtered vacuum arc,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 142, pp. 260–264, 2001.
- [99] K. Roodenko, M. Halls, Y. Gogte, O. Seitz, J.-F. Veyan, and Y. Chabal, “Nature of hydrophilic aluminum fluoride and oxyaluminum fluoride surfaces resulting from XeF₂ treatment of Al and Al₂O₃,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 43, pp. 21351–21357, 2011.
- [100] M. Mende, I. Balasa, H. Ehlers, D. Ristau, D. Douthi, L. Gallais, and M. Commandré, “Relation of optical properties and femtosecond laser damage resistance for Al₂O₃/AlF₃ and Al₂O₃/SiO₂ composite coatings,” *Appl. Opt.*, vol. 53, no. 4, pp. A383–A391, 2014.
- [101] A. Ode, “Ion Beam Sputtering Deposition of Fluoride Thin Films for 193 nm Applications,” in *Optical Interference Coatings*, p. FC.8, 2013.
- [102] W. Heitmann, “Vacuum evaporated films of aluminum fluoride,” *Thin Solid Films*, vol. 5, no. 1, pp. 61–67, 1970.
- [103] M. Cevro, G. Carter, “Ion-beam and dual-ion-beam sputter deposition of tantalum oxide films,” *Optical Engineering*, vol. 34(2), 1995.
- [104] A. Thelen, *Design of Optical Interference Coatings*. McGraw-Hill, 1989.
- [105] U. Schulz, P. Munzert, and N. Kaiser, “Surface modification of PMMA by DC glow discharge and microwave plasma treatment for the improvement of coating adhesion,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 142–144, pp. 507–511, 2001.
- [106] R. Bassiri, C. Clark, I. W. Martin, A. Markosyan, P. G. Murray, J. Tessmer, S. Rowan, and M. M. Fejer, “Investigating the relationship between material properties and laser-induced damage threshold of dielectric optical coatings at 1064 nm,” *Proc. SPIE*, vol. 9632, pp. 963204, 2015.
- [107] S. E. Solberg and B. J. Pond, “Low net stress multilayer thin film coatings,” U.S. Patent US5930046A, 1999.

- [108] K. Cao, W. Liu, and J. J. Talghader, “Curvature compensation in micromirrors with high-reflectivity optical coatings,” *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 10, no. 3, pp. 409–417, 2001.

Eigene Veröffentlichungen

- [1] M. Gauch, M. Ließmann, H. Ehlers, and D. Ristau, “Optical properties of fluorocarbon thin films prepared by ion beam sputtering of PTFE,” *Optical Interference Coatings*, p. ThA.2, 2013.
- [2] M. Gauch, H. Ehlers, and D. Ristau, “Mixing of PTFE and Oxides by Sputtering Techniques: A Comparison of Different Approaches,” *Procedia Technology*, vol. 15, pp. 540–548, 2014.
- [3] M. Gauch, H. Ehlers, and D. Ristau, “Properties of transparent organic-inorganic composite coatings prepared by ion beam sputtering of PTFE and Al₂O₃,” *Proc. SPIE*, vol. 9627, p. 96270F, 2015.
- [4] M. Gauch, H. Ehlers, and D. Ristau, “Transparent composite coatings with adapted mechanical stress prepared by ion beam sputtering,” *DGaO Proceedings - ISSN:1614-8436*, vol. 117. Tagung, p. A18, 2016.
- [5] I. Balasa, M. Hippler, H. Schröder, L. Jensen, M. Gauch, D. Ristau, and W. Riede, “Enhancement of contamination growth and damage by absorption centers under UV irradiation,” *Proc.SPIE*, vol. 9237, p. 9237, 2014.
- [6] Y. Wang, M. Gauch, D. Ristau, and L. Overmeyer, “Fine-pitch chip-on-flex packaging of optoelectronic devices using low temperature optodic bonding,” *2016 Pan Pacific Microelectronics Symposium (Pan Pacific)*, pp. 1–9, 2016.
- [7] Y. Xiao, S. A. Mendez, M. Hofmann, M. Gauch, H. Ehlers, D. Ristau, C. Mueller, and H. Zappe, “Sensitivity enhancement of polymeric Mach–Zehnder interferometers by use of thin high-index films,” *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 265, pp. 181–186, 2017.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen haben. Besonders danke ich Prof. Ristau, der mir die Möglichkeit gegeben hat, in seiner Abteilung im Laser Zentrum Hannover e.V. diese Arbeit durchzuführen und mich bei dieser Arbeit stets gut betreut und unterstützt hat.

Des Weiteren möchte ich mich bei allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern der Abteilung LK bedanken, sie haben für die gute Atmosphäre und Kuchen gesorgt.

Henrik möchte ich für die guten Ratschläge und hilfreichen Diskussionen danken.

Insbesondere Marc und Heiner möchte ich für die Durchführung der LIDT-Messungen und Matthias für die Kalorimetrie-Messungen danken.

Allen Beteiligten am SFB/TRR 123 PlanOS, in dessen Rahmen diese Arbeit entstanden ist, gilt ebenfalls mein Dank für die gute Zusammenarbeit.

Zum Schluss möchte ich mich noch bei meiner Familie für ihre unendliche Geduld und Verständnis bedanken.

