

Dipl.-Chem. Hannes Krüger

**Niedertemperatur Sol-Gel Verfahren für  
optische Schichtsysteme auf Basis von  
Magnesiumfluorid und Titandioxid**

Die vorliegende Arbeit entstand an der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung in Zusammenarbeit mit der Humboldt-Universität zu Berlin.

Impressum

**Niedertemperatur Sol-Gel Verfahren für  
optische Schichtsysteme auf Basis von  
Magnesiumfluorid und Titandioxid**

2009

Herausgeber:

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Unter den Eichen 87

12205 Berlin

Telefon: +49 30 8104-0

Telefax: +49 30 8112029

E-Mail: [info@bam.de](mailto:info@bam.de)

Internet: [www.bam.de](http://www.bam.de)

Copyright © 2009 by

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Layout: BAM-Arbeitsgruppe Z.64

ISSN 1613-4249

ISBN 978-3-9812354-9-4

# Niedertemperatur Sol-Gel Verfahren für optische Schichtsysteme auf Basis von Magnesiumfluorid und Titandioxid

## DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades  
doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)  
im Fach Chemie

eingereicht an der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I  
Humboldt-Universität zu Berlin

von  
Dipl.-Chem. Hannes Krüger  
geboren am 21.10.1979 in Berlin

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin:  
Prof. Dr. Dr. h.c. Christoph Marksches

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I:  
Prof. Dr. Lutz-Helmut Schön

Gutachter:

1. Prof. Dr. Erhard Kemnitz (HU Berlin)
2. Dr. Uwe Beck (BAM)
3. Prof. Dr. Nicolaus P. Ernsting (HU Berlin)

Tag der mündlichen Prüfung: 10.11.2008



## Abstract

This work deals with the development of a low temperature sol-gel spin-coating process for thin films with thicknesses in the nanometer range based on metal oxides and metal fluorides. Optical films such as anti-reflective (AR) or high reflective coatings are of much interest and consist of alternating dielectric layers of low and high refractive index materials.

Regarding the general procedure for the metal fluorides a novel non-aqueous sol-gel synthesis starting from metal alkoxides and alcohol-dissolved HF was used. The coatings were dried and calcined at 100 °C. The morphology of these films was characterised with REM, TEM and AFM. EDX and XPS were used to indentify the chemical composition and ellipsometry and UV-vis spectroscopy to determine the optical properties of the films.

This new process allows the preparation of homogeneous magnesium fluoride and titanium dioxide layers with low roughness ( $R_a \leq 1,9$  nm) on silicon and quartz substrates. The magnesium fluoride layers are partially amorphous or microcrystalline with crystallite sizes from 2 nm to 10 nm. The titanium dioxide layers are predominantly amorphous. The thicknesses of the magnesium fluoride and titanium dioxide single layers were adjustable between 25 nm and 500 nm depending on the number of coating steps and on the concentration of the used sols. The magnesium fluoride layers had a refractive index of  $n_{500} = 1,36$  and the titanium dioxide layers a refraction index of  $n_{500} = 2,05$ . For the first time, an alternating metal fluoride and oxide multilayer system was produced with a low temperature sol-gel method (consisting of magnesium fluoride and titanium dioxide). Based on the determined optical constants of the magnesium fluoride and titanium dioxide single layers, AR and HR multilayer systems were calculated and fabricated. The transmission spectra of the designs and the corresponding multilayer were in good agreement. Similar results were obtained with the reflection spectra determined with spectral ellipsometry.

The presented investigations were able to show that the developed low temperature sol-gel process using the spin-coating technique is suitable for the preparation of simple AR and HR multilayer systems.

### Keywords:

sol-gel, spin-coating, ellipsometry, optical properties, optical thin films,  $MgF_2$ ,  $TiO_2$

## Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Niedertemperatur Sol-Gel Spin-Coating Verfahren entwickelt, mit dem sich Metalloxide und -fluoride in Form von Nanometer-dicken Schichten abscheiden lassen. Ziel dieses Verfahrens ist die Herstellung von anti- (AR) und hoch reflektierenden (HR) Schichtsystemen, die aus einem alternierenden Aufbau von niedrig brechenden und hoch brechenden Materialien bestehen.

Zur Darstellung der Metallfluoride wurde dabei eine neuartige nicht-wässrige Sol-Gel Synthese ausgehend von Metallalkoxiden und in Alkoholen einkondensiertem Fluorwasserstoff angewendet. Die abgeschiedenen Schichten, die bei 100 °C getrocknet wurden, sind mit REM, TEM und AFM auf ihre morphologische Struktur, mit EDX und XPS auf ihre chemische Zusammensetzung und mit Ellipsometrie und UV-vis Transmissionsspektroskopie auf ihre optischen Eigenschaften hin untersucht worden.

Mit diesem Verfahren gelang die Präparation von homogenen Magnesiumfluorid- und Titandioxidschichten mit geringen Rauheiten ( $R_a \leq 1,9$  nm) auf Silicium- und Quarzglassubstraten. Die Magnesiumfluoridschichten sind amorph bis teilkristallin, bestehen aus 2 nm bis 10 nm großen Partikeln und haben einen Brechungsindex von  $n_{500} = 1,36$ . Die Titandioxidschichten sind amorph und weisen einen Brechungsindex von  $n_{500} = 2,05$  auf. Die Schichtdicken der Magnesiumfluorid- und Titandioxidschichten sind zwischen 25 nm und 500 nm einstellbar. Durch einen alternierenden Aufbau von Magnesiumfluorid- und Titandioxidschichten gelang außerdem erstmalig die Herstellung von Metallfluorid- und Metalloxid-basierten Schichtsystemen über einen Niedertemperatur Sol-Gel Prozess. Mit Hilfe der bestimmten optischen Eigenschaften der Magnesiumfluorid- und Titandioxideinzelschichten wurden einfache AR und HR Designs entwickelt und aufgebaut. Die Transmissionsspektren der Designs und der jeweiligen Schichtsysteme zeigten dabei gute Übereinstimmungen, gleiches galt für die mit Hilfe der Spektralellipsometrie aufgenommenen Reflexionsspektren.

In dieser Arbeit konnte erstmals gezeigt werden, dass sich das Niedertemperatur Sol-Gel Verfahren prinzipiell zur Herstellung von einfachen AR und HR Schichtsystemen eignet.

### Schlagwörter:

Sol-Gel, Spin-Coating, Ellipsometrie, optische Eigenschaften, optische Schichtsysteme,  $MgF_2$ ,  $TiO_2$

# Widmung

Meiner Familie, ohne die ich nicht da stehen würde, wo ich jetzt bin.

*"Wer glaubt etwas zu sein, hat aufgehört etwas zu werden."*

Sokrates



# Inhaltsverzeichnis

<b>I</b>	<b>Allgemeiner Teil</b>	<b>1</b>
1	Einleitung	3
2	Optische Schichtsysteme	5
2.1	Reflexionsvermindernde Schichten . . . . .	6
2.2	Reflexionserhöhende Schichten . . . . .	8
3	Sol-Gel Synthese	11
3.1	Oxidische Sol-Gel Synthese . . . . .	11
3.2	Fluoridische Sol-Gel Synthese . . . . .	12
3.3	Sol-Gel Beschichtungen . . . . .	13
4	Experimentelle Methoden	15
4.1	Präparation der Schichten . . . . .	15
4.1.1	Spin-Coating - Theorie . . . . .	15
4.1.2	Substratvorbehandlung . . . . .	17
4.1.3	Spin-Coating - Präparation . . . . .	18
4.1.4	Thermische Behandlung . . . . .	18
4.2	Charakterisierung . . . . .	18
4.2.1	Ellipsometrie . . . . .	18
4.2.2	Transmissionsspektroskopie . . . . .	24
4.2.3	Laser-Zerstörschwelluntersuchungen . . . . .	26
4.2.4	Rasterkraftmikroskopie . . . . .	26
4.2.5	Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	27
4.2.6	Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	27
4.2.7	Röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie . . . . .	27
<b>II</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>29</b>
5	Materialauswahl	31
5.1	Ausgewählte Schichtmaterialien . . . . .	31

5.2	Eignungsprüfung . . . . .	33
<b>6</b>	<b>Einschichtsysteme</b>	<b>37</b>
6.1	Niedrig brechende Materialien . . . . .	37
6.1.1	Magnesiumfluorid $\text{MgF}_2$ . . . . .	37
6.2	Hoch brechende Materialien . . . . .	59
6.2.1	Titandioxid $\text{TiO}_2$ . . . . .	59
6.2.2	Bleifluorid $\text{PbF}_2$ . . . . .	74
6.2.3	Zinkfluorid $\text{ZnF}_2$ . . . . .	77
6.3	Zusammenfassung der Einschichtsysteme . . . . .	79
<b>7</b>	<b>Optische Mehrschichtsysteme</b>	<b>81</b>
7.1	Mehrschichtsysteme auf Siliciumsubstraten . . . . .	81
7.2	AR Systeme auf Siliciumsubstraten . . . . .	83
7.2.1	Antireflektierende Schichten für 990 nm . . . . .	83
7.2.2	Antireflektierende Schichten für 390 nm . . . . .	86
7.3	AR und HR Systeme auf Quarzsubstraten . . . . .	93
7.3.1	Hoch reflektierende Schichten für 532 nm . . . . .	93
7.3.2	Antireflektierende Schichten für 532 nm . . . . .	99
7.3.3	Laserzerstörschwelllexperimente an HR und AR Schichtsystemen . . . . .	103
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>107</b>
<b>III Anhang</b>		<b>111</b>
<b>A</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>113</b>
A.1	Trocknung der Lösungsmittel . . . . .	113
A.2	Herstellung der HF-Lösung . . . . .	113
A.3	Herstellung des $\text{MgF}_2$ -Sols . . . . .	114
A.4	Herstellung des LiF-Sols . . . . .	115
A.5	Herstellung des $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ -Sols . . . . .	115
A.6	Herstellung des $\text{PbF}_2$ -Sols . . . . .	115
A.7	Herstellung des $\text{ZnF}_2$ -Sols . . . . .	118
A.8	Herstellung des $\text{ZrF}_4$ -Sols . . . . .	119
A.9	Herstellung des $\text{PbZrF}_6$ -Sols . . . . .	120
A.10	Herstellung des $\text{HfF}_4$ -Sols . . . . .	121
A.11	Herstellung des $\text{CeF}_3$ -Sols . . . . .	122
A.12	Herstellung des $\text{TiO}_2$ -Sols . . . . .	123
<b>B</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>125</b>

*INHALTSVERZEICHNIS*

xi

**C** Abkürzungen

**137**

**D** Danksagung

**139**

# Abbildungsverzeichnis

2.1	einfache AR Schicht für 500 nm auf Quarzglas bestehend aus einer Magnesiumfluoridschicht ( $d = 90,6$ nm, $d_{opt} = 125$ nm) .	7
2.2	HR Schichtsysteme für 500 nm mit dem allgemeinen Aufbau $(HL)^nH$ ( $n = 1, 2, 3$ und 10) auf Quarzglas bestehend aus Titandioxid- ( $d = 41,3$ nm, $d_{opt} = 125$ nm) und Siliciumdioxidschichten ( $d = 86,5$ nm, $d_{opt} = 125$ nm) . . . . .	9
3.1	Schematische Darstellung der Schichtbildung während des Dip-Coatings . . . . .	14
4.1	Abhängigkeiten der Sol-Eigenschaften . . . . .	16
4.2	Abhängigkeit der Filmdicke links von der Rotationszeit (prinzipieller Verlauf) und rechts von der Rotationsgeschwindigkeit und der Beschleunigung des Rotors (prinzipieller Verlauf) . . .	17
4.3	Prinzipieller Aufbau eines Ellipsometers . . . . .	19
4.4	Messprinzip der Ellipsometrie . . . . .	20
4.5	Abrasterungsschema für 2 Zoll Siliciumwafer und 30 mm x 30 mm Quarzsubstrate . . . . .	25
6.1	AFM-Aufnahme einer $MgF_2$ -Schicht auf Silicium (einmal mit 0,15 M Sol beschichtet) . . . . .	38
6.2	Vergleich des angepassten Modells (oben für den UV und unten für den vis Bereich) mit den Ellipsometriemessdaten einer $MgF_2$ -Schicht . . . . .	40
6.3	Dispersion von $n$ und $k$ einer $MgF_2$ -Schicht im Vergleich mit einkristallinem $MgF_2$ . . . . .	41
6.4	Dispersionen von $n$ und $k$ innerhalb einer $MgF_2$ -Schicht (beide Messpunkte sind ca. 1 cm voneinander entfernt) . . . . .	42
6.5	Dispersionen von $n$ und $k$ mehrerer $MgF_2$ -Schichten auf Siliciumwafern, die mit einem 0,15 M bzw. 0,3 M Sol jeweils ein-, drei- und sechsmal beschichtet wurden . . . . .	44

6.6	TEM-Aufnahme des Querschnittes eines mit einem 0,3 M MgF <sub>2</sub> -Sol sechsfach beschichteten Siliciumwafers . . . . .	45
6.7	links: Foto eines mit MgF <sub>2</sub> beschichteten 2 Zoll Siliciumwafers; Mitte: Foto des herkömmlichen Spin-Coating Tellers; rechts: Foto des verbesserten Spin-Coating Tellers . . . . .	45
6.8	Vergleich des angepassten Modells mit den Ellipsometriemessdaten einer MgF <sub>2</sub> -Schicht . . . . .	46
6.9	Dispersion von n und k der homogenen MgF <sub>2</sub> -Schicht (einmal mit 0,1 M Sol beschichtet) mit einer inhomogenen Schicht (einmal mit 0,15 M Sol beschichtet) und mit einkristallinem MgF <sub>2</sub> . . . . .	47
6.10	MgF <sub>2</sub> -Schicht (einmal mit 0,1 M Sol beschichtet): links Schichtdicken- und rechts Brechungsindexverteilung bei 500 nm innerhalb eines 2 Zoll Wafers . . . . .	48
6.11	Lichtmikroskopaufnahmen (mit Polarisationsfilter) von MgF <sub>2</sub> -Schichten: links einmal mit einem 0,1 M Sol und rechts einmal mit einem 0,2 M Sol beschichtet . . . . .	49
6.12	MgF <sub>2</sub> -Lichtmikroskopaufnahmen (mit Polarisationsfilter): linke Seite von oben nach unten ein-, drei- und sechsmal mit einem 0,1 M Sol beschichtet, rechte Seite von oben nach unten ein-, drei- und sechsmal mit einem 0,2 M Sol beschichtet . . . . .	50
6.13	Lichtmikroskopaufnahme (mit Polarisationsfilter) einer gerissenen MgF <sub>2</sub> -Schicht (achtmal mit 0,2 M Sol beschichtet) . . . . .	51
6.14	REM-Aufnahmen einer MgF <sub>2</sub> -Schicht (sechsmal mit 0,2 M Sol beschichtet, aufgenommen bei 10 kV und 30° Verkippung) . . . . .	51
6.15	XPS-Spektrum einer MgF <sub>2</sub> -Schicht auf Silicium (sechsmal mit 0,1 M Sol beschichtet) . . . . .	52
6.16	AFM-Aufnahme von MgF <sub>2</sub> -Schichten auf Silicium; links: einmal mit 0,1 M Sol beschichtet, rechts: fünfmal mit 0,1 M Sol beschichtet . . . . .	53
6.17	AFM-Aufnahme von einer MgF <sub>2</sub> -Schicht auf Silicium (einmal mit 0,2 M Sol beschichtet) . . . . .	53
6.18	Abhängigkeit der Schichtdicke von der Konzentration des MgF <sub>2</sub> -Sols und der Anzahl der Beschichtungen . . . . .	55
6.19	Dispersion von n und k mehrerer MgF <sub>2</sub> -Schichten auf Siliciumwafern, die durch Mehrfachbeschichtungen (ein- bis sechsmal) mit einem 0,1 M Sol hergestellt wurden, und von einkristallinem MgF <sub>2</sub> . . . . .	57
6.20	Transmissionsspektrum einer 84,3 nm dicken MgF <sub>2</sub> -Schicht (einmal mit 0,1 M und einmal mit 0,2 M Sol beschichtet) . . . . .	58

6.21	AFM-Aufnahmen von $\text{MgF}_2$ -Schichten auf Silicium, die bei 300 °C (links) und 500 °C (rechts) calciniert wurden . . . . .	58
6.22	AFM-Aufnahme einer $\text{TiO}_2$ -Schicht auf Silicium (einmal mit 0,1 M Sol beschichtet) . . . . .	60
6.23	Vergleich des angepassten Modells mit den Ellipsometriemessdaten einer $\text{TiO}_2$ -Schicht . . . . .	60
6.24	Dispersion von n und k einer $\text{TiO}_2$ -Schicht im Vergleich mit einkristallinem Rutil . . . . .	62
6.25	$\text{TiO}_2$ -Schicht (einmal mit 0,1 M Sol beschichtet): links Schichtdicken- und rechts Brechungsindexverteilung bei 500 nm innerhalb eines 2 Zoll Wafers . . . . .	63
6.26	Lichtmikroskopaufnahmen (mit Polarisationsfilter) von $\text{TiO}_2$ -Schichten: links einmal mit einem 0,1 M Sol und rechts einmal mit einem 0,2 M Sol beschichtet . . . . .	64
6.27	$\text{TiO}_2$ -Lichtmikroskopaufnahmen (mit Polarisationsfilter): linke Seite von oben nach unten ein-, drei- und achtmal mit einem 0,1 M Sol beschichtet, rechte Seite von oben nach unten ein-, drei- und sechsmal mit einem 0,2 M Sol beschichtet . . . . .	65
6.28	Lichtmikroskopaufnahme (mit Polarisationsfilter) einer aufgeplatzten $\text{TiO}_2$ -Schicht (achtmal mit 0,2 M Sol beschichtet) . . . . .	66
6.29	REM-Aufnahmen einer $\text{TiO}_2$ -Schicht (sechsmal mit 0,2 M Sol beschichtet, aufgenommen bei 10 kV und 30° Verkipfung) . . . . .	66
6.30	XPS-Spektrum einer $\text{TiO}_2$ -Schicht auf Silicium (sechsmal mit 0,1 M Sol beschichtet) . . . . .	67
6.31	AFM-Aufnahme einer $\text{TiO}_2$ -Schicht auf Silicium (fünfmal mit 0,1 M Sol beschichtet) . . . . .	68
6.32	Abhängigkeit der Schichtdicke von der Konzentration des $\text{TiO}_2$ -Sols und der Anzahl der Beschichtungen . . . . .	69
6.33	Fotos von zwei $\text{TiO}_2$ -Schichten mit unterschiedlicher Dicke: links 190,8 nm (violett) und rechts 287,1 nm (hellgrün) . . . . .	70
6.34	Dispersionen von n und k mehrerer $\text{TiO}_2$ -Schichten, die mit einem 0,1 M Sol durch Mehrfachbeschichtung (ein- bis sechs- und achtmal mal) hergestellt wurden . . . . .	71
6.35	Transmissionsspektrum einer 28,5 nm dicken $\text{TiO}_2$ -Schicht (zweimal mit 0,05 M Sol beschichtet) . . . . .	73
6.36	AFM-Aufnahmen von $\text{TiO}_2$ -Schichten auf Silicium, die bei 300 °C (links) und 500 °C (rechts) calciniert wurden . . . . .	73
6.37	AFM-Aufnahme (5 $\mu\text{m}$ x 5 $\mu\text{m}$ ) der Oberfläche einer $\text{PbF}_2$ -Schicht (einmal mit 0,01 M Sol beschichtet) . . . . .	75
6.38	Dispersion von n und k einer $\text{PbF}_2$ -Schicht (einmal mit 0,01 M Sol beschichtet) im Vergleich mit einkristallinem $\text{PbF}_2$ . . . . .	76

6.39	AFM-Aufnahme (5 $\mu\text{m}$ x 5 $\mu\text{m}$ ) der Oberfläche einer $\text{ZnF}_2$ -Schicht (einmal mit 0,2 M Sol beschichtet) . . . . .	77
6.40	Dispersion von n und k einer $\text{ZnF}_2$ -Schicht (einmal mit 0,2 M Sol beschichtet) im Vergleich mit kristallinem $\text{ZnF}_2$ . . . . .	78
7.1	Vergleich der Reflektivitäten bei 70° des aufgebauten Dreischichtsystems, des theoretischen AR Designs bei 990 nm und des ellipsometrischen Modells . . . . .	85
7.2	Vergleich der Reflektivitäten bei 70° des aufgebauten Fünfschichtsystems, des AR Designs bei 390 nm und des ellipsometrischen Modells . . . . .	88
7.3	TEM-Aufnahme (Querschnitt) des AR Fünfschichtsystems . . . . .	89
7.4	TEM-Aufnahme (Querschnitt): unterste $\text{TiO}_2$ -Schicht des AR Fünfschichtsystems . . . . .	90
7.5	TEM-Aufnahme (Querschnitt): unterste $\text{MgF}_2$ -Schicht des AR Fünfschichtsystems . . . . .	91
7.6	TEM-Aufnahme (Querschnitt): unterste $\text{MgF}_2$ -Schicht des AR Fünfschichtsystems nach längerer Einwirkung des Elektronenstrahls, Bildung von 30 nm $\text{MgF}_2$ -Kristalliten . . . . .	92
7.7	TEM-Aufnahme mit EDX-Linescan (gelb) des AR Fünfschichtsystems (Querschnitt): relative Konzentrationsangabe von Magnesium (rot), Fluor (blau), Titan (türkis), Sauerstoff (grün) . . . . .	93
7.8	Lichtmikroskopaufnahmen (mit Polarisationsfilter): links Oberfläche des HR Dreischichtsystems; rechts Oberfläche des HR Fünfschichtsystems . . . . .	95
7.9	Vergleich der Transmissionsspektren der aufgebauten HR Drei- und Fünfschichtsysteme, der zugehörigen HR Designs bei 532 nm und der aus den ellipsometrischen Modellen berechneten Transmissionen . . . . .	98
7.10	Lichtmikroskopaufnahmen (mit Polarisationsfilter): Oberfläche des AR Zweischichtsystems . . . . .	101
7.11	Vergleich der Transmissionsspektren des aufgebauten AR Zweischichtsystems, des zugehörigen AR Designs bei 532 nm und des aus dem ellipsometrischen Modell berechneten Transmission . . . . .	102
7.12	Lichtmikroskopaufnahmen (mit Polarisationsfilter): Ablationsdefekte des Lasers in die $\text{TiO}_2$ -Schicht (links oben), das HR Dreischichtsystem (rechts) und das AR Zweischichtsystem (links unten) . . . . .	104

A.1	XRD-Diffraktogramm von $\text{PbF}_2$ . . . . .	118
A.2	XRD-Diffraktogramm von $\text{ZnF}_2$ . . . . .	119
A.3	XRD-Diffraktogramm von $\text{PbZrF}_6$ . . . . .	120
A.4	XRD-Diffraktogramm von $\text{CeF}_3$ . . . . .	122



# Tabellenverzeichnis

5.1	Vergleich von Brechungsindices ausgewählter dielektrischer Metallfluoride und Metalloxide ( $k_{500} = 0$ ) . . . . .	32
6.1	Abhängigkeit der Schichtdicke von der Konzentration (0,15 M und 0,3 M) des $MgF_2$ -Sols und der Anzahl der Beschichtungsschritte . . . . .	42
6.2	Abhängigkeit der Schichtdicke von der Konzentration (0,1 M und 0,2 M) des $MgF_2$ -Sols und der Anzahl der Beschichtungsschritte . . . . .	55
6.3	Abhängigkeit der Schichtdicke und des Brechungsindex von der Konzentration des verwendeten $MgF_2$ -Sols und der Calcinationstemperatur (jeweils zwei Beschichtungsschritte) . . . .	59
6.4	Abhängigkeit der Schichtdicke von der Konzentration des $TiO_2$ -Sols und der Anzahl der Beschichtungsschritte . . . . .	69
6.5	Abhängigkeit der Schichtdicke und des Brechungsindex von der Konzentration des verwendeten $TiO_2$ -Sols und der Calcinationstemperatur (jeweils zwei Beschichtungsschritte) . . . .	74
7.1	Schichtdicken und Brechungsindices von Dreischichtsystemen bestehend aus alternierenden $MgF_2$ - und $TiO_2$ -Schichten auf Si-Wafern . . . . .	82
7.2	Schichtdicken eines AR Schichtsystems bei 990 nm auf Silicium bestehend aus $TiO_2$ und $MgF_2$ . . . . .	83
7.3	Berechnete Schichtdicken und Brechungsindices des aufgebauten AR Dreischichtsystems auf Silicium . . . . .	84
7.4	Reflexionsminima bei 990 nm der theoretischen, der berechneten und gemessenen Reflexion des AR Dreischichtsystems . . . .	84
7.5	Schichtdicken eines AR Schichtsystems bei 390 nm auf Silicium bestehend aus $TiO_2$ und $MgF_2$ . . . . .	86
7.6	Berechnete Schichtdicken und Brechungsindices des aufgebauten AR Fünfschichtsystems auf Silicium . . . . .	87

7.7	Reflexionsminima bei 390 nm der theoretischen, der berechneten und gemessenen Reflexion des AR Fünfschichtsystems . . .	87
7.8	Vergleich der Einzelschichtdicken des AR Fünfschichtsystems (bestimmt durch TEM-Messungen und Ellipsometrie) . . . . .	90
7.9	Modelle für den Aufbau von HR Schichtsystemen bei 532 nm auf Quarzglas bestehend aus $\text{TiO}_2$ und $\text{MgF}_2$ . . . . .	94
7.10	Berechnete Einzelschichtdicken, Brechungsindices und optische Dicken der HR Drei- und Fünfschichtsysteme bei 532 nm auf Quarzglas bestehend aus $\text{TiO}_2$ und $\text{MgF}_2$ . . . . .	96
7.11	Reflexionsminima bei 532 nm der theoretischen, der berechneten und der gemessenen Reflexionen der HR Drei- und Fünfschichtsysteme . . . . .	99
7.12	Modelle für den Aufbau von AR Schichtsystemen bei 532 nm auf Quarzglas bestehend aus $\text{TiO}_2$ und $\text{MgF}_2$ . . . . .	100
7.13	Berechnete Einzelschichtdicken, Brechungsindices und optische Dicken des AR Zweischichtsystems bei 532 nm auf Quarzglas bestehend aus $\text{TiO}_2$ und $\text{MgF}_2$ . . . . .	101
7.14	Transmissionsmaxima bei 532 nm der theoretischen, der berechneten und der gemessenen Transmission des AR Zweischichtsystems . . . . .	103
7.15	Laserzerstörungsschwellen von Titanoxid-, AR und HR Schichtsystemen . . . . .	105

**Teil I**  
**Allgemeiner Teil**



# Kapitel 1

## Einleitung

Das Interesse an optischen Beschichtungen ist seit Jahrzehnten ungebrochen. Dies spiegelt sich in vielen verschiedenen Anwendungsgebieten wie Antireflexionsschichten für Brillengläser, Linsen oder Breitbandfilter [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7], Hochreflexionsschichten für Bandfilter oder Optiken zur Lasererzeugung [1, 2, 8, 9, 10], für Fernsehkameras, Navigationsoptiken oder Architekturgläser zur Wärmedämmung [1, 2, 11] wider. Solche Beschichtungen bestehen aus einem alternierenden Schichtaufbau von hoch und niedrig brechenden Materialien, in der Regel Metalloxiden wie das einzig praktisch benutzte niedrig brechende Siliciumdioxid und einer Vielzahl von hoch brechenden wie Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Tantal(V)-pentoxid, Niob(V)-pentoxid und Hafniumdioxid. Optische Mehrschichtsysteme werden meist über physikalische Gasphasenabscheidungs- (PVD) oder chemische Gasphasenabscheidungs- (CVD) Verfahren hergestellt [5, 12, 13]. Diese ermöglichen einen Nanometer-genauen Schichtdickenaufbau, gute Homogenitäten und genaue stöchiometrische Zusammensetzungen der Schichten bei typischen Beschichtungstemperaturen von 200 °C (PVD) und 400 °C (CVD). Metallfluoride sind auf Grund ihrer besseren Transparenz im UV Bereich gegenüber den Metalloxiden von Vorteil. Das einzig industriell genutzte ist das niedrig brechende Magnesiumfluorid ( $n_{500} = 1,38$ ) [3]. Die Auswahl an hoch brechenden Metallfluoriden ist im Gegensatz zu den Oxiden sehr eingeschränkt. Eines der höchst brechenden Fluoride ist das Blei(II)-fluorid mit einem Brechungsindex von  $n_{500} = 1,75$ . Die Herstellung von Metallfluoridschichten ist jedoch gegenüber den Metalloxiden durch die Verwendung von korrosiven fluorhaltigen Gasen bei PVD- und CVD-Prozessen mit einem größeren apparativen Aufwand verbunden und deshalb schwieriger [14, 15, 16]. Deshalb sind Niedertemperatur Mehrschichtsysteme bestehend aus dem niedrig brechenden Magnesiumfluorid ( $n_{500} = 1,38$ ) und dem hoch brechenden Titandioxid ( $n_{500} = 2,54$ ) von großem Interesse, da der Brechzahlunterschied, welcher in

optischen Schichtsystemen möglichst groß sein sollte, zwischen diesen beiden Materialien besonders groß ist [9, 17, 18]. Reine Metallfluorid-basierte Mehrschichtsysteme, z.B. mit Blei(II)-fluorid ( $n_{500} = 1,75$ ) als hoch brechendem Schichtmaterial, bieten den Vorteil von Optiken, die im nahen UV Bereich einsetzbar sind.

Seit Anfang der 90er Jahre des letzten Jahrhunderts nimmt die Sol-Gel Synthese zur Erzeugung von dünnen Schichten mit optischer Qualität an Bedeutung zu [10, 19, 20, 21]. Vorteile der Sol-Gel Synthese gegenüber den herkömmlichen Vakuumverfahren PVD und CVD sind der einfache Beschichtungsvorgang, geringere Kosten, geringerer apparativer Aufwand, die Vielzahl der Einstellparameter, um Einfluss auf die Schichteigenschaften ausüben zu können und eine einfachere Übertragbarkeit auf industrielle Prozesse. Mit einer neuartigen Sol-Gel Synthese sind Metallfluoride auf einem direkten, nicht wässrigen Wege bei niedrigen Prozesstemperaturen (um  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) darstellbar [22, 23, 24]. Niedrige Temperaturen während der Schichtherstellung sind für Applikationen notwendig, bei denen mit thermisch instabilen Substraten wie z.B. Polymethylmethacrylat (PMMA) gearbeitet werden muss.

Ausgehend von dieser direkten Sol-Gel Synthese und der Spin-Coating Technik soll ein Verfahren zur Herstellung von Metallfluoridfilmen mit optischer Qualität entwickelt werden. Zusätzlich soll überprüft werden, ob sich mit Metallfluoriden definierte optische Mehrschichtsysteme aufbauen lassen, welche zum einen aus zwei Metallfluoriden (für potentielle Anwendungen im nahen UV Bereich) und zum anderen aus einem hoch brechenden Metalloxid und einem niedrig brechenden Metallfluorid (für eine maximale Brechzahl-differenz) bestehen. Die hergestellten Schichten sollten mit Rasterkraftmikroskopie (AFM), Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) auf ihre morphologischen Eigenschaften und mit energiedispersiver Röntgenstrahlung (EDX) und röntgeninduzierter Photoelektronenspektroskopie auf ihre chemische Zusammensetzung untersucht werden. Die Bestimmung der optischen Eigenschaften der Schichten sollte mit der UV-vis Spektroskopie (Messung in Transmission) und der Ellipsometrie (Messung in Reflexion) erfolgen. Dabei sollte das Hauptaugenmerk auf der Entwicklung von konsistenten, parametrisierten ellipsometrischen Modellen für die Ein- und die Mehrschichtsysteme liegen. Zur besseren Einschätzung der Qualität der Schichtsysteme sollen die Zerstörschwellen einiger ausgewählter Proben durch Laserablationsexperimente bestimmt werden.

# Kapitel 2

## Optische Schichtsysteme

Optische Schichtsysteme gewinnen in der heutigen Zeit immer mehr an Bedeutung. Sie besitzen eine große Vielfalt an Anwendungsmöglichkeiten. So können sie z.B. ungewünschte Reflexion an Schaufenstergläsern, an Brillengläsern, an hochwertigen Kameralinsen oder auch an Linsen der Objektive, die in der Lithographie Verwendung finden, verhindern. Solche Schichtsysteme werden als antireflektierend (AR) bezeichnet und sind vor allem bei größeren Objektiven, bei denen mehrere Linsen in Reihe aufgebaut sind, notwendig. Würden die verwendeten Linsen nicht mit einer AR Schicht versehen sein, würde die Lichtintensität durch die auftretende Reflexion an jeder Linse nicht ausreichen, um das gewünschte Objekt abzubilden. AR Schichten sollen das Licht mit einem möglichst hohen Anteil durch ein Material transmittieren. Des weiteren müssen die AR Systeme dielektrische Eigenschaften aufweisen, d.h. sie dürfen für den interessanten Wellenlängenbereich des Systems keine Absorption zeigen.

Ein weiteres Anwendungsgebiet ist der Aufbau von dielektrischen Spiegeln, die in der Lage sind, bestimmte Wellenlängen zu annähernd 100 % zu reflektieren. Diese Systeme werden als hoch reflektierend (HR) bezeichnet. Sie ermöglichen, aus einer Lichtquelle z.B. nur den sichtbaren Bereich zu reflektieren. Für die Erzeugung von hochenergetischem Laserlicht müssen die HR Systeme Reflektivitäten von über 99,995 % und Absorptionen von unter 0,005 % aufweisen.

AR und HR Mehrschichtsysteme werden meist durch einen alternierenden Schichtaufbau von hoch und niedrig brechenden Materialien erzeugt. Dabei spielt der Brechungsindexunterschied zwischen den verwendeten Materialien eine wichtige Rolle. Je größer er ist, desto besser sind die optischen Eigenschaften des Schichtsystems. Die am häufigsten verwendeten Materialien sind Metalloxide. Jedoch nimmt die Verwendung von Metallfluoriden, vor allem Magnesiumfluorid, an Bedeutung zu. Der große Vorteil der Metallfluoride

ist, dass sie einen größeren transparenten Bereich im UV als die entsprechenden Metalloxide besitzen. Allerdings ist die Herstellung der Metallfluoride schwieriger als die der Metalloxide, da korrosive, fluorhaltige Stoffe verwendet werden müssen. Aus diesem Grund besitzen die Metalloxide eine größere Bedeutung für den Aufbau von AR bzw. HR Mehrschichtsystemen. AR und HR Systeme können über PVD, CVD und Sol-Gel Verfahren hergestellt werden. Die PVD Verfahren sind die am häufigsten verwendeten. Metallfluoride gewinnen vor allem für die Herstellung von AR Schichten bei 193 nm, die bei der Lithographie von Halbleitern Verwendung finden, an Bedeutung [3].

## 2.1 Reflexionsvermindernde Schichten

Reflexionsvermindernde Schichten werden auch als antireflektierende oder entspiegelnde Schichten bezeichnet, wobei die Transmission nicht 100 % sein muss.

In antireflektierenden Schichtsystemen soll der reflektierte Anteil des Lichtes möglichst 0 % betragen. Dies wird durch destruktive Interferenz des Lichtes durch eine dünne dielektrische Schicht bewirkt. Damit es zu einer vollständigen Löschung kommt, muss der Phasenunterschied der reflektierten Teilwellen  $\pi$  betragen. Das einfachste AR System besteht aus einer Einfachbeschichtung. Das Schichtmaterial hat einen Brechungsindex von  $\sqrt{n}$ , wobei  $n$  der Brechungsindex des Substrats ist. Zum Beispiel hat Quarzglas einen Brechungsindex von  $n_{500} = 1,46$ . Unbeschichtete Quarzsubstrate weisen im sichtbaren Wellenlängenbereich für den Übergang von Luft zu Glas eine Reflektivität von ca. 4 % auf. Dies bedeutet, dass ein Lichtstrahl, der durch das Glassubstrat verläuft, zu ca. 92 % transmittiert wird. Die restlichen 8 % (1 mal 4 % und 1 mal 3,8 %) werden an den beiden Phasengrenzen Luft zu Glas reflektiert. Das ideale Beschichtungsmaterial für Quarz müsste einen Brechungsindex von etwa  $n_{500} = 1,21$  besitzen. Durch Variation der Dicke der Beschichtung kann die Wellenlänge, die nicht reflektiert werden soll, eingestellt werden. Für eine Wellenlänge  $\lambda$  muss die Schicht eine optische Dicke von  $\lambda/4$  besitzen [25, 2]. Für senkrecht einfallendes Licht berechnet sich die optische Dicke ( $d_{opt}$ ) aus der Schichtdicke ( $d$ ) und dem Brechungsindex des Schichtmaterials ( $n$ ):

$$d_{opt} = d \cdot n \quad (2.1)$$

Mit diesem System kann eine definierte Wellenlänge zu annähernd 100 % transmittiert werden. Es sind wenige Materialien mit einem Brechungsindex



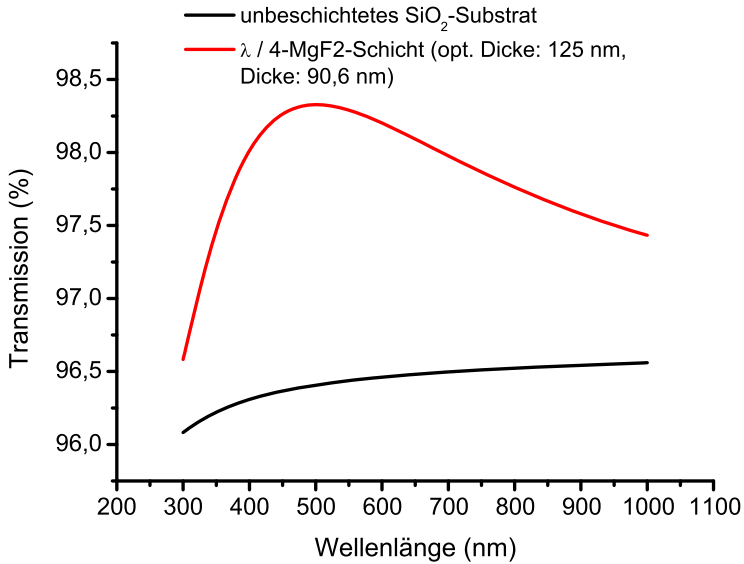


Abbildung 2.1: einfache AR Schicht für 500 nm auf Quarzglas bestehend aus einer Magnesiumfluoridschicht ( $d = 90,6$  nm,  $d_{\text{opt}} = 125$  nm)

von  $n_{500} = 1,21$  bekannt, mit denen eine AR Schicht auf Quarz aufgebaut werden kann. Magnesiumfluorid mit  $n_{500} = 1,38$  und Natriumaluminiumfluorid (Kryolith) mit  $n_{500} = 1,33$  sind gebräuchliche niedrig brechende Materialien, wobei Magnesiumfluorid besser beständig und somit das meistverwendete ist. Eine Einfachbeschichtung von Magnesiumfluorid auf Quarzglas verringert die Reflektivität bereits deutlich. Abbildung 2.1 zeigt das berechnete Transmissionsspektrum eines mit Magnesiumfluorid beschichteten Quarzglassubstrats. In diesem Beispiel ist nur der Eintritt des Lichts in das Substrat betrachtet, die Rückseitenreflexion wird vernachlässigt. Das unbeschichtete Quarzsubstrat besitzt bei 500 nm eine Reflektivität von 3,6 %. Durch die aufgetragene Magnesiumfluoridschicht verringert sich diese auf 1,7 %. Die Magnesiumfluoridschicht hat eine Dicke von 90,6 nm und die optische Dicke beträgt bei einer Wellenlänge von 500 nm 125 nm ( $\lambda/4$  Dicke).

Um bessere AR Eigenschaften zu erzeugen, müssen Mehrschichtsysteme bestehend aus hoch und niedrig brechenden Materialien aufgebaut werden. Vorteil der AR Mehrschichtsysteme ist, dass nicht nur eine Wellenlänge sondern ein größerer Wellenlängenbereich transmittiert wird. Häufig verwendete Materialien sind Oxide. Dabei werden Siliciumdioxid als niedrig brechendes

und Titan-, Tantal- oder Zirkonoxid als hoch brechende Materialien eingesetzt. Diese Systeme bestehen, wie in der Literatur [20] beschrieben, z.B. aus Siliciumdioxid und Titandioxid.

## 2.2 Reflexionserhöhende Schichten

Reflexionserhöhende Schichtsysteme, auch hoch reflektierende genannt, sollen definierte Wellenlängen möglichst zu 100 % reflektieren. Metallspiegel besitzen im sichtbaren Wellenlängenbereich eine Reflektivität von 90 % bis 95 %. Dies ist für Anwendungen im technischen Bereich wie z.B. als Laser Spiegel nicht ausreichend. Um höhere Reflektivitäten zu erzielen, wird die Interferenz des Lichtes an dielektrischen Schichten mit unterschiedlicher Brechzahl ausgenutzt. Solche Systeme bestehen ebenfalls aus einem alternierenden Aufbau von hoch und niedrig brechenden Materialien. Die allgemeine Struktur lautet:  $(HL)^nH$ , wobei H für das hoch brechende und L für das niedrig brechende Material steht.  $n$  gibt die Anzahl der Wiederholungen des alternierenden Schichtaufbaus an. Für eine maximale Reflektivität müssen sich die an den einzelnen Grenzflächen reflektierenden Teilwellen phasenrichtig überlagern. Für senkrecht einfallendes Licht besitzen die einzelnen Schichten in einem HR System eine optische Dicke von  $\lambda/4$ . Bei einem Schichtstapel von 20 bis 30 Einzelschichten sind Reflektivitäten von bis zu 99,999 % erreichbar [2, 25].

In Abbildung 2.2 sind die berechneten Transmissionsspektren eines modellierten HR Mehrschichtsystems bestehend aus Titan- und Siliciumdioxid gezeigt. Mit steigender Anzahl der Schichten nehmen die Reflektivität und der Wellenlängenbereich der Reflektivität zu. Eine wesentliche Rolle spielt die Größe des Brechzahlunterschiedes zwischen beiden Schichtmaterialien. Je größer diese ist, desto weniger Schichten müssen auf dem Substrat abgeschieden werden. Das Beispiel zeigt mit Siliciumdioxid ( $n_{500} = 1,46$ ) und Titandioxid ( $n_{500} = 3,03$ ) ein sehr geeignetes Paar, deren Brechzahldifferenz mit 1,6 besonders groß ist.

In der Literatur sind einige oxidische Mehrschichtsysteme beschrieben. Dabei wurden Siliciumdioxid als niedrig brechendes und Titan-, Tantal-, Niob-, Hafnium- oder Zirkonoxid als hoch brechendes Material [19, 8, 4] eingesetzt.

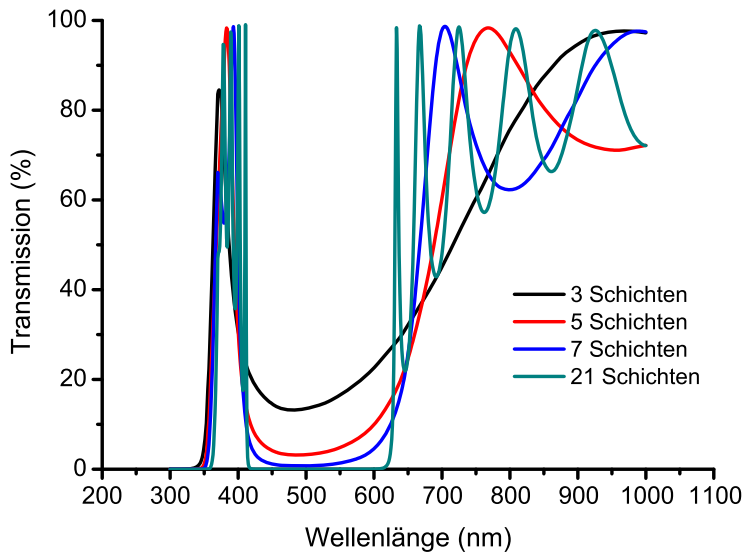


Abbildung 2.2: HR Schichtsysteme für 500 nm mit dem allgemeinen Aufbau  $(HL)^nH$  ( $n = 1, 2, 3$  und  $10$ ) auf Quarzglas bestehend aus Titandioxid- ( $d = 41,3$  nm,  $d_{opt} = 125$  nm) und Siliciumdioxidschichten ( $d = 86,5$  nm,  $d_{opt} = 125$  nm)



# Kapitel 3

## Sol-Gel Synthese

Die Sol-Gel Synthese ist ein einfaches, kostengünstiges und sehr leistungsfähiges Verfahren zur Herstellung von anorganischen, nanostrukturierten Materialien. Eine große Anzahl an Parametern, wie Lösungsmittel, Hydrolysegeschwindigkeit, Alterung, Konzentration oder auch Trocknungsbedingungen während der Sol-Gel Synthese, ermöglichen ein gezieltes Einstellen von Eigenschaften. So können pulverförmige Feststoffe mit spezifischen Oberflächen zwischen  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  und  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$  und Partikelgrößen zwischen  $1 \text{ nm}$  und  $1 \text{ }\mu\text{m}$  hergestellt werden. Des Weiteren bietet das Sol-Gel Verfahren die Möglichkeit zur Synthese von gemischten oder dotierten Oxiden. Dies macht die Sol-Gel Synthese für die Katalyse- und Keramikforschung sehr attraktiv. Mit Hilfe des Sol-Gel Verfahrens können auch  $\text{nm}$  bis  $\mu\text{m}$  dicke transparente Schichten auf Substraten abgeschieden werden, welche ebenfalls in der Katalyse und Optik Anwendung finden. Neben der Herstellung von reinen oder dotierten Metalloxiden tritt in den letzten 20 Jahren die Synthese von Metallfluoriden weiter in den Vordergrund, da sie eine bessere UV Transparenz als Metalloxide zeigen.

### 3.1 Oxidische Sol-Gel Synthese

Die klassische Sol-Gel Synthese wurde für die Herstellung von Metalloxiden entwickelt. Als Ausgangsstoffe, den sogenannten Precursoren, werden Metallalkoxide oder -acetate verwendet. Diese werden in einem Lösungsmittel (überwiegend Alkohole) in Lösung gebracht. Durch die Zugabe von Wasser beginnt die Hydrolyse-reaktion. Die Alkoxid- bzw. Acetatgruppen des Metalls reagieren mit dem Wasser und werden teilweise ausgetauscht. Anschließend reagieren sie in einer Kondensationsreaktion untereinander und bilden größere Agglomerate. Hydrolyse- und Kondensationsreaktion sind säure- und basekatalysiert. Der pH-Wert steuert die Geschwindigkeit der Hydrolyse- und

Kondensationsreaktion und beeinflusst auch die Größe der gebildeten Kolloide. Werden nur kleine Partikel zwischen 1 nm und 100 nm gebildet, können sie nicht weiter in Wechselwirkung miteinander treten. Es bildet sich ein flüssiges Sol, in dem sich die Solpartikel in einem inkohärenten Zustand befinden. Solche Sole sind im Allgemeinen klar und zeigen nur selten einen Tyndall-Effekt. Kommt es zu einem weiteren Wachstum der Partikel (die Sole altern), so können sie mit anderen Solpartikeln in Wechselwirkung treten. Es erfolgt eine dreidimensionale Vernetzung. Dies führt zu einer allmählichen Erhöhung der Viskosität, die mit der Bildung eines festen Gels endet. Gele sind von geringer mechanischer Stabilität und mindestens zweiphasig. Die feste Phase zeichnet sich durch das weitmaschig gebildete Netzwerk aus, in dessen Zwischenräumen entweder eine flüssige oder gasförmige Phase dispergiert ist. In Abhängigkeit von der Füllung der Zwischenräume wird zwischen Aerogelen (Gaseinschlüsse) und Hydrogelen (Wassereinschlüsse) bzw. auch Alkogelen (Alkoholeinschlüsse) unterschieden. Durch Variation der Konzentration des Metallalkoxids kann die Bildung eines Sols bzw. eines Gels eingestellt werden. Unter geeigneten Bedingungen (z.B. im Autoklaven) können die Gele so getrocknet werden, dass ihre Netzwerkstruktur überwiegend erhalten bleibt und sich die sogenannten Aerogele ausbilden. Dieser Feststoff besitzt in Bezug auf Partikelgröße und Netzwerkstruktur ähnliche Eigenschaften wie das Gel [26, 27, 28, 29, 30].

### 3.2 Fluoridische Sol-Gel Synthese

Die Sol-Gel Synthesen von Metallfluoriden können in indirekte und direkte Syntheserouten unterteilt werden. Bei den indirekten werden die Metallfluoride in einem nachfolgenden Schritt erzeugt. Dabei wird z.B. von Metalloxiden, die durch eine klassische Sol-Gel Synthese hergestellt werden, ausgegangen. In einem nachgelagerten Reaktionsschritt werden die Metalloxide mit reaktiven, fluorhaltigen Gasen wie HF, F<sub>2</sub> oder NF<sub>3</sub> bei Temperaturen zwischen 300 °C und 800 °C fluoriert [31, 32, 33, 34], um die entsprechenden Metallfluoride zu erzeugen. Ein großer Nachteil dieses Verfahrens ist, dass mit stark reaktiven und giftigen fluorhaltigen Gasen gearbeitet werden muss und häufig nicht reine Fluoride erhalten werden bzw. deren Nano-Charakter verloren geht. Eine weitere indirekte Sol-Gel Syntheseroute zur Erzeugung von Metallfluoriden ist die Trifluoressigsäure (TFA) Methode. Die Metallprecursoren werden in Alkoholen gelöst und mit äquimolaren Mengen TFA versetzt. Es bildet sich ein Metalltrifluoressigsäureacetatgel. Nach Entfernen der Lösungsmittel wird der Feststoff bei Temperaturen zwischen 300 °C und 500 °C calciniert. Dabei kommt es zu einer Zersetzung des Trifluoracetats und die

Zersetzungsprodukte fluorieren das Metalloxid zum gewünschten Metallfluorid [35, 36, 37, 38].

Anfang der 90er Jahre wurden auch erste Ansätze zur Darstellung von Metallfluoriden über eine direkte Sol-Gel Synthese veröffentlicht. So wurde z.B.  $\text{BrF}_3$  als Fluorierungsagens benutzt [39]. Eine weitere Variante ist, wässrige Fluorwasserstoffsäure als direkte Fluorierungsquelle zu verwenden. Die Magnesiummethanolatsole werden z.B. mit wässriger Fluorwasserstoffsäure versetzt [40, 41] und es kommt neben der Bildung von Magnesiumfluorid auch zur Bildung geringer Mengen Magnesiumoxid.

Die erste nichtwässrige Sol-Gel Synthese für Metallfluoride wurde 2003 von Kemnitz et al. vorgestellt [22, 23]. Bei dieser werden Metallalkoxide in Alkoholen gelöst und mit einer nicht wässrigen alkoholischen Fluorwasserstofflösung versetzt. Es entstehen die reinen Metallfluoride. Über eine Gasphasen-Nachfluorierung mit FCKWs konnte auf diesem Wege auch die extrem starke Lewis-Säure High-Surface Aluminiumfluorid (*HS*- $\text{AlF}_3$ , Lewisacidität ist mit der von  $\text{SbF}_5$  oder Aluminiumchlorofluorid (ACF) vergleichbar) hergestellt werden [42]. Voraussetzung dieser Sol-Gel Variante ist, dass die verwendeten Metallionen Lewis-sauer genug sind, um stabile Metallfluoridsole bzw. -gele zu bilden. Bei zu großer Lewisbasizität der Metallionen kommt es bei der Zugabe der Fluorwasserstofflösung zum Metallalkoxidsol zur sofortigen Präzipitation des Metallfluorids. Diese Syntheseroute eignet sich nicht nur zur Herstellung von binären Metallfluoriden, sondern auch für die Herstellung von dotierten [24] oder komplexen Metallfluoriden wie Kryolith oder Elpasolith [43]. Außerdem konnten durch uniaxiales Pressen einiger komplexer Nano-Metallfluoride transparente Keramiken hergestellt werden [44].

### 3.3 Sol-Gel Beschichtungen

Mit der Sol-Gel Methode können nicht nur Feststoffe hergestellt sondern auch nm bis  $\mu\text{m}$  dicke Schichten aufgebaut werden. Die gebräuchlichsten Beschichtungsverfahren sind Dip-, Spin-, Laminar-Flow- und Spray-Coating. Die Dip- bzw. Spin-Coating Technik ist nur für kleinere Substrate (bis zu  $\varnothing 10\text{ cm}$ ) gut anwendbar. Mit den Laminar-Flow- oder Spray-Coating Verfahren können auch wesentlich größere Flächen beschichtet werden. Um homogene Schichten auf Substraten abzuschneiden, sollten die verwendeten Sole möglichst klar und nicht besonders viskos sein. Nach dem Auftrag eines dünnen Films Sol auf das Substrat wird der Gelierprozess durch das Verdampfen des Lösungsmittels initiiert. In Abbildung 3.1 ist der Gelierprozess eines aufgetragenen Solfilms beim Dip-Coating schematisch dargestellt. Durch thermische Nachbehandlung oder lichtinduzierte Aushärtung werden die abgeschiedenen Schichten

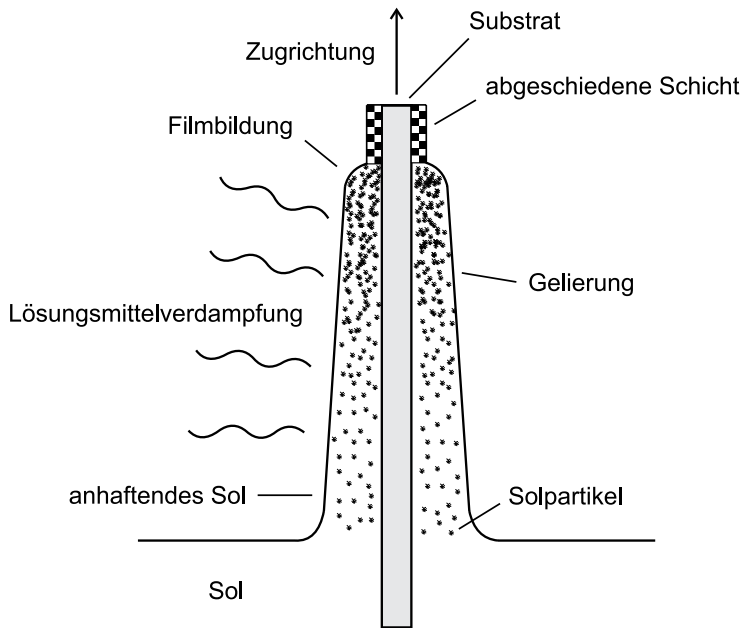


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Schichtbildung während des Dip-Coatings

getrocknet [45, 46, 47].



# Kapitel 4

## Experimentelle Methoden

### 4.1 Präparation der Schichten

#### 4.1.1 Spin-Coating - Theorie

Die Technologie des Spin-Coatings (Rotationsbeschichtung) wurde in den 20er Jahren des letzten Jahrhunderts erstmalig erwähnt. Dabei wird eine Lösung oder ein Lack auf ein planares Substrat, das auf einem Probenteller, dem sogenannte Chuck, fixiert ist, aufgetragen und anschließend gedreht. Die überschüssige Menge an Lösung bzw. Lack wird abgeschleudert, so dass ein dünner Film auf der Substratoberfläche haften bleibt.

Die ersten systematischen Untersuchungen zum Einfluss der Parameter führten Emslie et al. 1958 [48] durch. Sie zeigten, dass die erhaltene Filmdicke beim Spin-Coating von Faktoren wie der Drehgeschwindigkeit, der Drehzeit, der Konzentration der Lösung oder auch von deren Viskosität abhängig ist. Darauf aufbauend sind weitere theoretische Arbeiten zum Spin-Coating erschienen [49, 50, 51, 52, 53, 54, 55]. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die abgeschiedene Filmdicke beim Rotationsbeschichten sowohl von den Lösungs- als auch von den Geräteparametern abhängig ist.

Die entscheidenden Lösungseigenschaften, die die Dicke beeinflussen, sind Konzentration, Viskosität, Partikelgröße, Oberflächenspannung und das verwendete Lösungsmittel. In Abbildung 4.1 sind die Abhängigkeiten dieser Eigenschaften für Sole dargestellt.

Die Menge an Lösung, die auf das Substrat aufgetragen wird, hat keinen Einfluss auf die Dicke des gebildeten Films. Sie muss aber ausreichend sein, um das ganze Substrat zu benetzen. Die Konzentration der Lösung hat einen direkten Einfluss auf die Filmdicke. Je größer sie ist, desto dicker werden die abgeschiedenen Schichten. Bei zu geringen Konzentrationen besteht allerdings die Möglichkeit, dass die Materialpartikel isoliert voneinander ab-

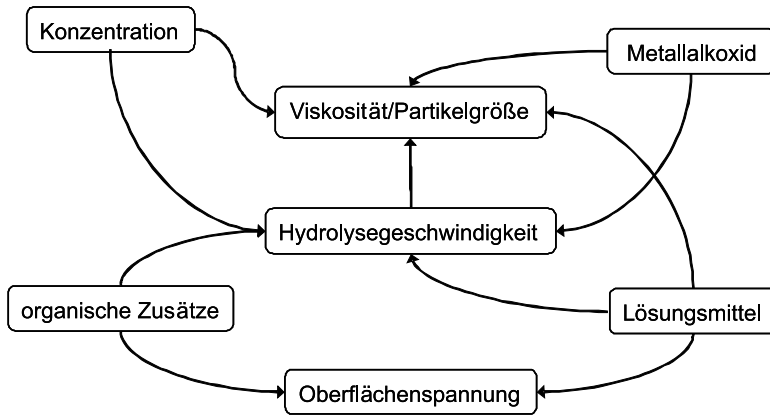


Abbildung 4.1: Abhängigkeiten der Sol-Eigenschaften

geschieden werden, so dass keine Vernetzung stattfinden kann und eine nicht durchgängige Schicht entsteht [54]. Dieser direkte Zusammenhang wird auch bei der Partikelgröße beobachtet. Je größer die Solpartikel werden, um so dicker wird auch die abgeschiedene Schicht. Mit steigender Masse werden die Partikel schwerer vom Substrat abgeschleudert. Die Viskosität steht ebenfalls im direkten Verhältnis zur Filmdicke. Bei großen Oberflächenspannungen der Lösung im Bezug zum Substrat werden keine durchgängigen Filme erzeugt. Bei kleinen Oberflächenspannungen werden die Beschichtungen homogener und der Materialverbrauch geringer. Die Wahl des Lösungsmittels hat bei der Herstellung von Solen ebenso einen großen Einfluss. Je höher der Dampfdruck eines Lösungsmittels ist, desto dicker werden die Schichten, da bei einer hohen Verdampfungsrate der abgeschiedene Film schneller geliert und somit mehr abzuscheidendes Material auf dem Substrat haften bleibt. Die Verdampfungsrate hängt auch von der umgebenen Atmosphäre ab. Werden die Beschichtungen in einer lösungsmittelgesättigten Atmosphäre durchgeführt, wird die Gelierung der Schicht verlangsamt, was wiederum zu einer geringeren Schichtabscheidung führt [49].

Bei den Parametern des Rotationsbeschichters spielt die Rotationsgeschwindigkeit eine wichtige Rolle. Je größer diese ist, umso dünner wird die Schicht. Außerdem hat sie einen großen Einfluss auf die Verdampfungsrate und somit auf den Gelierungsprozess der Schicht, der bei kleinen Geschwindigkeiten stärker zum Tragen kommt. Die Drehzeit hat ebenfalls Einfluss auf die Schichtdicke. Mit zunehmender Rotationszeit wird die Schicht dünner (Abbildung 4.2). Auch die Beschleunigung des Rotors beeinflusst die Enddi-

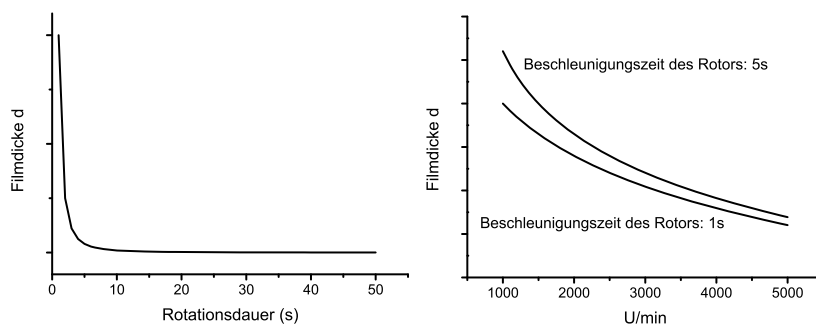


Abbildung 4.2: Abhängigkeit der Filmdicke links von der Rotationszeit (prinzipieller Verlauf) und rechts von der Rotationsgeschwindigkeit und der Beschleunigung des Rotors (prinzipieller Verlauf)

cke des Films. Sie sollte so hoch wie möglich gewählt werden, um reproduzierbare Ergebnisse zu gewährleisten. Bei geringer Beschleunigung unter ansonsten gleichen Randbedingungen werden dickere Schichten abgeschieden, da der Geliervorgang der Schicht beendet ist, bevor der Rotor die Endgeschwindigkeit erreicht hat (Abbildung 4.2).

Durch mehrmaliges Beschichten kann ein gleichmäßiges Anwachsen der Schichtdicke erreicht werden.

#### 4.1.2 Substratvorbehandlung

Zum Entfernen von eventuell anhaftenden organischen Verunreinigungen auf der Oberfläche wurden die Silicium- ( $\varnothing$  2 Zoll, ) und die Quarzglassubstrate (30 mm x 30 mm, Herasil 2) in einem Ultraschallbad jeweils für 7 min bei 50 °C in Dichlormethan, Aceton und Ethanol gewaschen und danach mit Wasser abgespült.

Anschließend wurden die Substrate mit der RCA-Methode [56, 57, 58, 59, 60] ( $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2(30\%):\text{NH}_3(25\%)$  (im Volumenverhältnis von 5:1:1)) angeätzt. Dabei wird die natürliche 1-2 nm dicke Siliciumdioxidschicht auf den Siliciumwafern entfernt. Es entsteht eine mit Si-OH-Gruppen terminierte Oberfläche, die dadurch stark polar ist, wodurch die Substrate von polaren Lösungen wie z.B. Alkoholen besser benetzt werden können. Außerdem müssen eventuell anhaftende Metalle wie Kupfer, Silber oder Nickel von der Substratoberfläche entfernt werden. Dazu wurden Wasser und konzentrierte Ammoniaklösung auf ca. 90 °C erwärmt. Anschließend wurde die konzentrierte Wasserstoffperoxid-Lösung zugegeben. Die Temperatur des Lösungs-

mittelgemisches sank dadurch auf ca. 75 °C ab. Die Substrate wurden für 10 Minuten darin gereinigt. Dabei musste die Lösung auf Grund der starken Gasentwicklung mehrmals geschüttelt werden, um an der Oberfläche der Substrate anhaftende Gasbläschen zu entfernen. Nach Beendigung des Ätzschrittes wurden die Substrate mit entionisiertem Wasser abgespült und darin aufbewahrt. Diese Art der Lagerung verzögert die Rückbildung der Oxidschicht, so dass ein erneutes Anätzen erst nach ca. 50 Stunden nötig wird.

### 4.1.3 Spin-Coating - Präparation

Es wurde mit einem Spin-Coater der Firma Chemat Technology (Spin-Coater KW-4A) gearbeitet. Durch eine geeignete Wahl des Proben Tellers können Substrate verschiedener Größe beschichtet werden. Diese werden in der Mitte des Proben Tellers über eine Bohrung durch Unterdruck fixiert, der mit Hilfe einer am Spin-Coater angeschlossenen Membranpumpe erzeugt wird. Rotationsgeschwindigkeiten bis zu 8000 U/min und Rotationszeiten bis zu 60 Sekunden sind einstellbar.

Zunächst wurde mit einer Spritze das Sol auf das Substrat derart aufgetragen, dass dieses vollständig benetzt wurde. Anschließend wurden die Proben, falls nicht anders beschrieben, für drei Sekunden bei 160 U/min und für 40 Sekunden bei 5000 U/min gedreht, um die überschüssige Lösung vollständig abzuschleudern.

### 4.1.4 Thermische Behandlung

Nach jeder Beschichtung wurden die Substrate in einem Trockenschrank bei 100 °C für eine Stunde getrocknet, bevor die nächste Schicht aufgetragen wurde. Abschließend wurden die beschichteten Substrate für zwei Stunden bei 100 °C calciniert.

## 4.2 Charakterisierung

### 4.2.1 Ellipsometrie

Da die optischen Eigenschaften eng mit den elektrischen und strukturellen Eigenschaften eines Festkörpers verbunden sind, ist die Ellipsometrie zur Charakterisierung von Schichten im nm bis  $\mu\text{m}$  Bereich sehr gut geeignet. Dabei werden mit Hilfe eines Reflexionsverfahrens mit polarisiertem Licht die Parameter Dicke, Brechungsindex und Extinktionskoeffizient bestimmt.

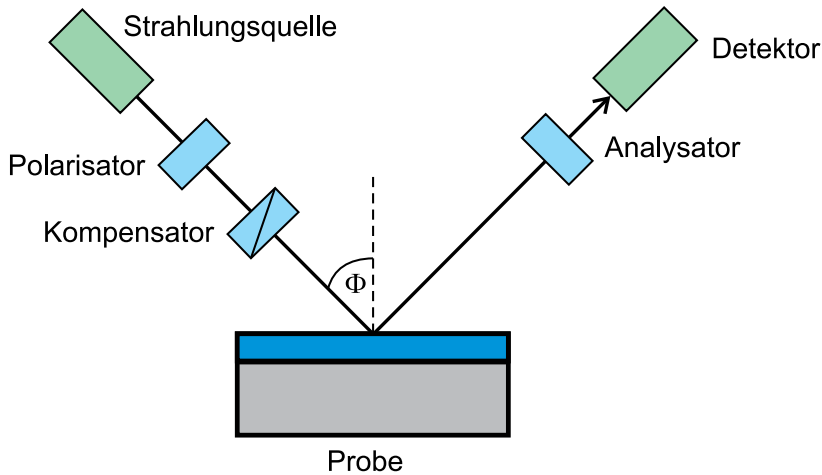


Abbildung 4.3: Prinzipieller Aufbau eines Ellipsometers

Abbildung 4.3 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines Ellipsometers mit den wesentlichen Bausteinen Strahlungsquelle, Polarisator, Kompensator, Analysator und Detektor.

Das Licht wird durch einen Polarisator linear polarisiert. Durch die Rotation des Kompensators ändert sich stetig der Polarisationszustand des Lichts. Das Licht ist dann je nach Stellung des Kompensators entweder linear oder zirkular polarisiert. Bei zirkular polarisiertem Licht sind die parallele ( $E_p$ ) und die senkrechte ( $E_s$ ) Komponente des elektrischen Feldvektors des einfallenden Lichtes gleich groß. Das polarisierte Licht trifft unter einem bestimmten Einfallswinkel ( $\Phi$ ) auf die Probe und wird reflektiert. Durch die Wechselwirkung mit der Probe kommt es zu einer Veränderung des Polarisationszustands des Lichts. Die parallele und senkrechte Komponente erfahren dabei eine unterschiedlich starke Dämpfung in ihren Amplituden und eine unterschiedlich starke Verschiebung ihrer Phasen. Es entsteht elliptisch polarisiertes Licht mit einer resultierenden parallelen und senkrechten elektrischen Feldkomponente ( $E_r$ ). Der Detektor misst das Amplitudenverhältnis ( $\Psi$ ) und die Phasenverschiebung ( $\Delta$ ) zwischen dem parallelen und senkrechten Feldvektor des reflektierten Lichts [61]. Abbildung 4.4 zeigt das beschriebene Messprinzip.

Aus dem Quotienten des reflektierten elektrischen Feldvektors und dem elektrischen Feldvektor des einstrahlenden Lichts kann der Reflexionskoeffizient  $R$  für parallel ( $R_p$ ) bzw. senkrecht einfallendes Licht ( $R_s$ ) wie folgt

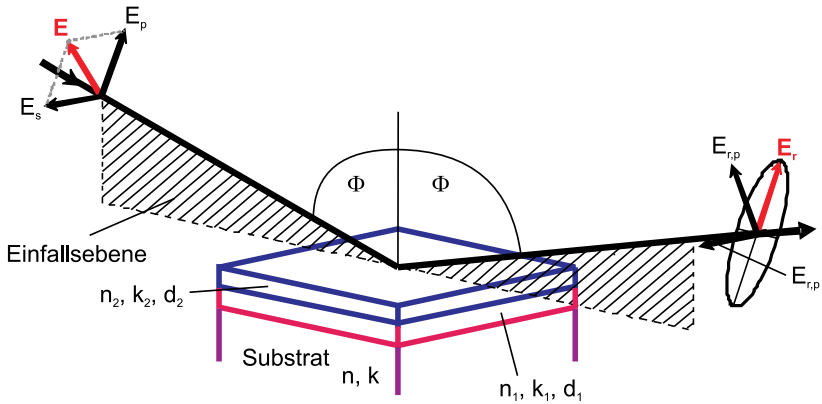


Abbildung 4.4: Messprinzip der Ellipsometrie

berechnet werden:

$$R_p = \frac{E_{r,p}}{E_p} \quad (4.1)$$

und

$$R_s = \frac{E_{r,s}}{E_s}. \quad (4.2)$$

Der Quotient aus den beiden Reflexionskoeffizienten lässt sich aus den gemessenen Größen  $\Psi$  und  $\Delta$  errechnen. Dies ist in der ellipsometrischen Funktion  $\rho$  beschrieben:

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan(\Psi)e^{-i\Delta}. \quad (4.3)$$

Die Reflexionskoeffizienten können auch mit den Fresnel-Gleichungen beschrieben werden, in die der komplexe Brechungsindex des Schichtmaterials und der Umgebung, die Schichtdicke und der Einfallswinkel des Lichtes mit eingehen. Die Fresnel-Gleichung lautet für parallel bzw. senkrecht einfallendes Licht wie folgt:

$$R_p = \frac{N \cos \Phi_0 - N_0 \cos \Phi_1}{N \cos \Phi_0 + N_0 \cos \Phi_1} \quad (4.4)$$

und

$$R_s = \frac{N_0 \cos \Phi_0 - N \cos \Phi_1}{N_0 \cos \Phi_0 + N \cos \Phi_1}, \quad (4.5)$$

wobei  $N_0$  der komplexe Brechungsindex des Umgebungsmediums,  $N$  der komplexe Brechungsindex des Schichtmaterials und  $\Phi_0$  und  $\Phi_1$  der Einfallswinkel

bzw. der Brechungswinkel des Lichts sind. Einfallswinkel und Brechungswinkel können mit dem Snelliusschen Brechungsgesetz beschrieben werden:

$$N_1 \sin \alpha = N_2 \sin \beta, \quad (4.6)$$

wobei  $N_1$  der komplexe Brechungsindex des Lichtes von Medium 1 (aus welchem der Lichtstrahl kommt),  $\alpha$  der Einfallswinkel des Lichtes,  $N_2$  der komplexe Brechungsindex des Lichtes von Medium 2 (in welches der Lichtstrahl eintritt) und  $\beta$  der Brechungswinkel des Lichtes sind. Der komplexe Brechungsindex berechnet sich wie folgt:

$$N = n + ik, \quad (4.7)$$

wobei der Realteil  $n$  der Brechungsindex und der Imaginärteil  $k$  der Absorptionsindex des Materials sind.

Der komplexe Brechungsindex kann auch durch die dielektrische Konstante beschrieben werden:

$$N = \sqrt{\epsilon}, \quad (4.8)$$

wobei  $\epsilon$  die komplexe dielektrische Konstante ist, welche wie folgt definiert ist:

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2. \quad (4.9)$$

$\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  sind nicht unabhängig voneinander variierbar. Diese Korrelation kann mit der Kramers-Kronig-Relation wie folgt beschrieben werden:

$$\epsilon_1(E) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\xi \epsilon_2(\xi)}{\xi^2 - E^2} d\xi \quad (4.10)$$

und

$$\epsilon_2(E) = -\frac{2E}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\epsilon_1(\xi) - 1}{\xi^2 - E^2} d\xi, \quad (4.11)$$

wobei  $P$  der Cauchyscher Hauptwert und  $E$  die Photonenergie sind. Dies bedeutet, dass der Brechungs- und der Absorptionsindex voneinander abhängig sind.

Aus den gemessenen Größen  $\Psi$  und  $\Delta$  können bei Feststoffen mit Hilfe der Fresnel-Gleichungen (Gleichung (4.4) und Gleichung (4.5)) Brechungs- und Absorptionsindices berechnet werden. Da mehrere Lösungen möglich sind, sollte bei mehreren Winkeln (wenn möglich um den Brewster-Winkel des Schichtmaterials) und bei verschiedenen Wellenlängen gemessen werden.

Die Berechnung von Brechungs- und Absorptionsindex erfolgt über ein iteratives Verfahren. Als erstes wird ein Modell der untersuchten Probe bestehend aus dem Substrat und den darauffliegenden Schichten aufgestellt. Für

jede einzelne Schicht muss ein Schichtmodell entwickelt werden. Für dielektrische und isotrope Materialien, bei denen der Absorptionsindex im untersuchten Wellenlängenbereich 0 ist, können die optischen Eigenschaften mit dem empirischen Cauchy Modell beschrieben werden [62]:

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots \quad (4.12)$$

Üblicherweise wird nach dem dritten Term abgebrochen und der Brechungsindex nur mit der Wellenlänge  $\lambda$  und den anpassbaren Koeffizienten A, B und C bestimmt. Das Cauchy Modell erzielt vor allem im sichtbaren Wellenlängenbereich gute Übereinstimmungen mit den gemessenen Brechungsindices der Materialien. Um auch den Übergangsbereich zu einem Spektralbereich mit Absorption beschreiben zu können, kann das Cauchy Modell um einen empirischen Absorptionsindexterm erweitert werden:

$$k(\lambda) = x e^{yD(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0})}. \quad (4.13)$$

x, y und z sind anpassbare Parameter und D eine Konstante. Um den Brechungsindex auch im UV und im IR Bereich gut beschreiben zu können, muss das Cauchy Modell erweitert werden.

Mit dem Sellmeier-Cauchy Modell ist dies möglich:

$$n^2(\lambda) = 1 + \frac{B_1\lambda^2}{\lambda^2 - C_1} + \frac{B_2\lambda^2}{\lambda^2 - C_2} + \frac{B_3\lambda^2}{\lambda^2 - C_3} + \dots \quad (4.14)$$

Die Sellmeier-Cauchy Koeffizienten B und C werden angepasst. Näherungsweise erfolgt die Anpassung mit diesem Modell mit den ersten vier Summanden. Das Sellmeier-Cauchy Modell hat einen Nachteil. Es berücksichtigt nicht einen Kramers-Kronig-konsistenten Verlauf von Brechungs- und Absorptionsindex.

Metallische oder absorbierende Materialien werden nicht mit diesem einfachen Modell sondern mit einem oszillatorbasierten Modell beschrieben. Des weiteren berücksichtigen diese Modelle die Kramers-Kronig-Relation zwischen Brechungs- und Absorptionsindex. Zur Erstellung der Modelle werden vor allem Lorentz-, Tauc-Lorentz- oder Gauss-Oszillatoren verwendet. Mit dem Lorentz-Oszillator ist die komplexe dielektrische Konstante folgender Maßen definiert [62]:

$$\epsilon(E) = \frac{ABE_0}{E_0^2 - E^2 - iBE}, \quad (4.15)$$

wobei A die Amplitude des Oszillators,  $E_0$  die maximale Übergangsenergie, E die Photonenenergie und B der Dämpfungskoeffizient bzw. die Breite des



Oszillators sind. A, B und  $E_0$  sind die anpassbaren Parameter des Lorentz-Oszillators.

Beim Tauc-Lorentz-Oszillator ist die komplexe dielektrische Konstante wie folgt definiert [63]:

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (4.16)$$

mit

$$\epsilon_2(E) = \frac{AE_0C(E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2E^2} \frac{1}{E} \quad (4.17)$$

und

$$\epsilon_1(E) = \epsilon_1(\infty) + \frac{2}{\pi} P \int_{E_g}^{\infty} \frac{\xi \epsilon_2(\xi)}{\xi^2 - E^2} d\xi, \quad (4.18)$$

wobei P der Cauchyscher Hauptwert,  $E_g$  die optische Bandkante,  $E_0$  die maximale Übergangsenergie, A die Amplitude und C der Verbreiterungsterm sind.  $E_g$ ,  $E_0$ , A, C und  $\epsilon_1(\infty)$  sind die anpassbaren Parameter des Tauc-Lorentz-Oszillators.

Nachdem für das Substrat und die einzelnen Schichten jeweils ein Schichtmodell entwickelt wurde, wird das gesamte Modell durch ein iteratives Verfahren an die gemessenen Werte von  $\Psi$  und  $\Delta$  mit einer minimalen mittleren quadratischen Abweichung (MSE) angepasst. Es handelt sich dabei um eine Matrix-basierte Rechnung. Es werden Brechungs-, Absorptionsindex und Dicke der einzelnen Schichten berechnet. Zusätzlich ermöglicht die Matrix-basierte Rechnung auch eine Modulation von Nichtidealitäten innerhalb der Schichten. Dies können zum Beispiel Rauheit, Schichtdickeninhomogenität oder auch Brechungsindexgradienten innerhalb einer Schicht sein.

Nach Anpassung des aufgestellten Gesamtmodells können für jede Schicht die Dicke, der Brechungs- und der Absorptionsindex modelliert werden. In einem ideal ablaufenden Ellipsometriexperiment treten für das Licht keine Streuverluste auf. Dies bedeutet, dass bei einer idealen Probe, d.h. sie besitzt keine Nichtidealitäten und ist nicht anisotrop, die berechneten optischen Konstanten n und k die realen Eigenschaften des Schichtmaterials beschreiben. In der Regel erfährt das Licht Streuverluste, die z.B. durch Oberflächenrauheit oder Korngrenzen in der Schicht hervorgerufen werden können. Dies führt zu einer Verringerung der Lichtintensität, welche durch den experimentellen Aufbau der Ellipsometrie nicht von der eigentlichen Absorption des Schichtmaterials getrennt werden kann. Der berechnete imaginäre Teil des Brechungsindex k kann nicht mehr als Absorptionsindex, sondern muss als Extinktionskoeffizient bezeichnet werden. Die Streuverluste des Lichts beeinflussen auch den Realteil des Brechungsindex n. Da dieser Einfluss aber gering ist, kann er vernachlässigt werden. Letztendlich wird der Brechungsindex des Schichtmaterials berechnet.

Mit der Ellipsometrie sind Brechungsindex, Dicke und größere Extinktionskoeffizienten gut bestimmbar, die Nachweisgrenze für den Extinktionskoeffizient liegt bei 0,1. Zur exakten Bestimmung kleiner Absorptionsindices ( $< 0,1$ ) müssen Absorptionsexperimente mit einem Zweistrahlspektrometer durchgeführt werden. Mit dem Lambert-Beerschen Gesetz kann der Absorptionskoeffizient berechnet werden:

$$I = I_0 e^{-\alpha x}, \quad (4.19)$$

wobei  $I_0$  die Intensität des einfallenden Lichtstrahls,  $I$  die Intensität des resultierenden Strahls,  $x$  die Weglänge im Material und  $\alpha$  der Absorptionskoeffizient sind. Dieser Absorptionskoeffizient besitzt im Gegensatz zu dem ellipsometrisch berechneten Absorptionsindex eine Einheit ( $\text{m}^{-1}$ ).

Ein Teil der Proben wurde mit dem Ellipsometer VASE der Firma J. A. Woollam im Wellenlängenbereich zwischen 250 nm und 1000 nm bei Einfallswinkeln von  $65^\circ$ ,  $70^\circ$  und  $75^\circ$  vermessen. Um Aussagen über den nahen UV Bereich treffen zu können, wurden diese Proben zusätzlich mit einem VUV Ellipsometer (zwischen 126 nm und 492 nm bei einem Einstrahlwinkel von  $68,7^\circ$ ), welches am 3 m-NIM-A Strahlengang bei Bessy II installiert ist, vermessen [64]. Die Modelle zur Beschreibung der ellipsometrischen Messdaten wurden mit dem Programm WVASE32 erstellt.

Um die Homogenität der Proben zu bestimmen, wurden diese mit dem Ellipsometer M2000ID der Firma J. A. Woollam untersucht. Der gemessene Spektralbereich lag zwischen 190 nm und 1700 nm bei Einfallswinkeln von  $65^\circ$ ,  $70^\circ$  und  $75^\circ$ . Gut angepasste Modelle besitzen bei diesem Ellipsometer einen MSE zwischen 1 und 10. Die 2 Zoll Siliciumwafer wurden, wie in Abbildung 4.5 gezeigt, an 13 Punkten und die Quarzsubstrate (30 mm x 30 mm) an 9 Punkten vermessen.

Der Messpunkt 9 bei den 2 Zoll Siliciumwafern lieferte in einigen Messungen keine korrekten Daten. Dies lag an einer nicht exakten Steuerung des beweglichen xy-Tisches des Ellipsometers, so dass der Messstrahl zu weit am Rand bzw. zum Teil außerhalb der Proben aufgetroffen ist.

### 4.2.2 Transmissionsspektroskopie

Transmissionmessungen sind Intensitätsmessungen, bei denen die Intensität des Lichts vor und nach der Probe miteinander verglichen werden. Sie ermöglichen die Messung von sehr kleinen Extinktionskoeffizienten ( $< 10^{-4}$ ). Die wellenabhängige Intensität eines transmittierten Lichtstrahls  $I_T$  kann mit Hilfe der Airy-Formel wie folgt beschrieben werden [25]:

$$I_T(\lambda) = I_0 \frac{(T)^2}{(1 - R)^2 + 4R \sin^2 \Delta(\lambda)}, \quad (4.20)$$

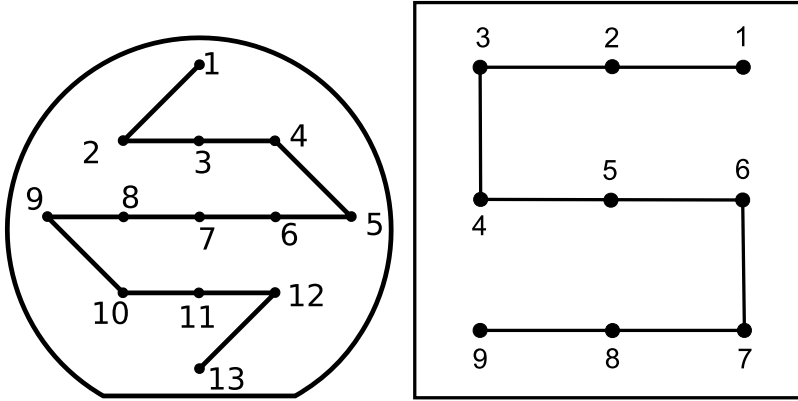


Abbildung 4.5: Abrasterungsschema für 2 Zoll Siliciumwafer und 30 mm x 30 mm Quarzsubstrate

wobei  $I_0$  die Intensität des einfallenden Lichts,  $\lambda$  die Wellenlänge,  $T$  die Summe der Transmissionskoeffizienten,  $R$  die Summe der Reflexionskoeffizienten und  $\Delta$  die Phasenverschiebung des Lichts sind. Reflexions- (siehe Gleichung (4.1) und Gleichung (4.2)) und Transmissionskoeffizienten können mit den Fresnel-Gleichungen berechnet werden. Die Transmissionskoeffizienten berechnen sich wie folgt:

$$T_p = \frac{2N_0 \cos \Phi_0}{N \cos \Phi_0 + N_0 \cos \Phi_1} \quad (4.21)$$

und

$$T_s = \frac{2N_0 \cos \Phi_0}{N_0 \cos \Phi_0 + N \cos \Phi_1}, \quad (4.22)$$

wobei  $N_0$  der komplexe Brechungsindex des Umgebungsmediums,  $N$  der komplexe Brechungsindex des Schichtmaterials und  $\Phi_0$  und  $\Phi_1$  der Einfallswinkel bzw. der Brechungswinkel des Lichts sind.

Die Transmissionsspektren wurden mit dem UV-vis Zweistrahlspektrometer Lambda900 der Firma Perkin-Elmer durchgeführt. Die Transmissionmessungen erfolgten bei einem Einstrahlwinkel von  $90^\circ$  zur Probenoberfläche. Die Proben wurden im Wellenlängenbereich von 300 nm bis 800 nm vermessen.

### 4.2.3 Laser-Zerstörschwelluntersuchungen

Bei Zerstörschwellenexperimenten von Schichten oder Feststoffen werden die Proben mit einem gepulsten Laser beschossen. Ziel dieser Untersuchungen ist die Bestimmung der Zerstörschwelle, d.h. wie groß muss der Energieeintrag auf eine bestimmte Fläche der Probe sein, um Defekte in ihr zu erzeugen. Dazu werden die Proben mehrmals bei verschiedenen Laserenergien mit einer bestimmten Pulsdauer und Wellenlänge beschossen. Der Energieeintrag in die Probe wird durch die Laserfluenz  $F_0$  bestimmt, welche wie folgt definiert ist [65]:

$$F_0 = \frac{2E_0}{\pi w^2}, \quad (4.23)$$

wobei  $E_0$  die Pulsenergie des Laserstrahls und  $w$  der Radius des Laserspots sind. Anhand der Zerstörwahrscheinlichkeiten bei verschiedenen Laserfluenzen kann die Zerstörschwelle  $F_{th}$  der Probe berechnet werden. Diese ist vor allem vom Absorptionskoeffizienten und von der Oberflächenbeschaffenheit der Probe abhängig. Absorption und Defektzentren in der Probe führen zu kleinen Zerstörschwellen.

Die Zerstörschwellenexperimente wurden an den Schichtsystemen, die auf Quarzglas beschichtet wurden, durchgeführt. Es wurde mit einem 532 nm Laser und einer Pulsdauer von 15 ns gearbeitet. Der Laseraufbau und die detaillierte Durchführung der Messungen sind in [65] beschrieben. Die Proben wurden jeweils zehnmals mit verschiedenen Laserenergien (zwischen 7  $\mu\text{J}$  und 62  $\mu\text{J}$ ) beschossen. Die Berechnung der Zerstörschwellen der Schichten erfolgte nach den ISO-Normen ISO 11254-1:2000 und ISO 11254-2:1999 [66, 67].

### 4.2.4 Rasterkraftmikroskopie

Um Aussagen über die Beschaffenheit der Oberflächen der Proben zu erhalten, wurden diese mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie (AFM) untersucht. Die laterale Auflösung der AFM liegt je nach Ruhigkeit der Proben zwischen 0,1 nm und 10 nm mit einem maximalen Messbereich von 150  $\mu\text{m}$  x 150  $\mu\text{m}$ .

Ein Teil der Proben wurde mit dem AFM DualScope DS95-50 der Firma DME vermessen. Außerdem kam ein AFM DI Dimension 3100 zum Einsatz. Alle Aufnahmen erfolgten im Tapping Mode. Die Rohdaten der AFM-Messungen wurden mit den Programmen SPM bzw. WSxM 4.0 Develop 11.1 ausgewertet.

### 4.2.5 Rasterelektronenmikroskopie

Um detaillierte Aussagen über die Oberfläche der Proben und deren Zusammensetzung treffen zu können, wurden diese weiterhin mit der Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Die laterale Auflösung, die mit TEM erzielt werden kann, liegt zwischen 5 nm und 20 nm.

Die Proben mussten auf Grund ihrer nicht leitfähigen Beschichtungen mit Kohlenstoff beschichtet werden. Die Messung erfolgte mit dem REM S4100 der Firma Hitachi bei einer Verkipfung von 30° und einer Beschleunigungsspannung von 10 kV. Das verwendete REM ist mit dem EDX-Gerät NSS302 der Firma ThermoFisher Scientific gekoppelt, bei dem die Beschleunigungsspannung ebenfalls 10 kV betrug.

### 4.2.6 Transmissionselektronenmikroskopie

Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) können Aussagen über Kristallinität, chemische Zusammensetzung und Aufbau einer Schicht getroffen werden. Die maximale laterale Auflösung, die mit TEM erreicht werden kann, liegt bei 0,05 nm.

Die Proben werden durch Querschnittspräparation senkrecht zur Oberfläche mit der FIB-Technik vorbereitet. Auf dem ausgewählten Oberflächengebiet werden eine Schicht aus Gold und darüber eine Schicht aus Platin abgeschieden, die sowohl die Oberfläche schützen als auch für eine gerade Schnittkante sorgen. Mit Galliumionen wird so viel Material abgetragen, dass nur eine elektronentransparente TEM-Lamelle stehen bleibt. Diese wird freigeschnitten und mittels lift-out-Technik auf ein mit Kohlenstoff befilmtes Trägernetzchen abgelegt. Die so entstandenen Präparate wurden in einem STEM 2200 FS der Firma JEOL bei 200 kV Beschleunigungsspannung untersucht. Neben Abbildungen im TEM- und STEM-Mode wurden hauptsächlich die analytischen Verfahren EDX und EELS sowie energiegefilterte TEM eingesetzt. Elektronenbeugungsuntersuchungen wurden durchgeführt um die Kristallinität der Proben zu beurteilen.

### 4.2.7 Röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie

Mit der röntgeninduzierten Photoelektronenspektroskopie (XPS) wurde die chemische Zusammensetzung der abgeschiedenen Schichten auf der Oberfläche bestimmt. Mit XPS sind Elemente ab einer Ordnungszahl von 3 (ab Lithium) nachweisbar. Je nach Zusammensetzung der Probe können Elemente bis 40 nm unterhalb der Oberfläche nachgewiesen werden.

Die Photoelektronenspektren und Daten wurden mit einem VG ESCA-LAB 200X gewonnen. Die Übersichtsspektren wurden mit  $MgK_{\alpha}$ -Strahlung und einem FRR-Analysatormodus (10 eV) gemessen. Die Energieskala des Spektrometers wurde nach einer standardisierten Prozedur und Bindungsenergiereferenz kalibriert [68].

## Teil II

# Ergebnisse und Diskussion





# Kapitel 5

## Materialauswahl

### 5.1 Ausgewählte Schichtmaterialien

Die Wahl geeigneter Materialien für den Aufbau von optischen Mehrschichtsystemen ist auf Grund der Komplexität der Anforderungen von großer Bedeutung. Wie bereits in Abschnitt 2 erwähnt, sollte die Differenz der Brechungsindices zwischen dem niedrig und dem hoch brechenden Material groß sein. Mögliche dielektrische Kandidaten sind in Tabelle 5.1 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Metallfluoride in der Regel den niedrig brechenden und die Metalloxide den höher brechenden Materialien zuzuordnen sind.

Bei den niedrig brechenden Materialien kommen neben dem gebräuchlichen Siliciumdioxid ( $n_{500} = 1,46$ ) vor allem das Magnesiumfluorid ( $n_{500} = 1,38$ ), welches die größte Transparenz im UV Bereich zeigt, Kryolith ( $n_{500} = 1,33$ ), Aluminiumfluorid ( $n_{500} = 1,35$ ), Calciumfluorid ( $n_{500} = 1,40$ ) und Bariumfluorid ( $n_{500} = 1,48$ ) in Frage. Calcium- und Bariumfluorid eignen sich aber auf Grund der geringeren Lewisacidität der Metallionen im Vergleich zu Aluminium- oder Magnesiumionen weniger für den Sol-Gel Prozess. Aluminiumfluorid kann, wie bereits in Abschnitt 3 erwähnt, mit der Sol-Gel Synthese hergestellt werden. Allerdings neigt das Aluminiumfluoridsol zu einer starken Gelbildung. Nur bei großen Verdünnungen (0,05 M) wird ein stabiles flüssiges Sol erhalten, welches aber stark getrübt ist. Das lässt auf große Solpartikel (100 nm - 400 nm) schließen, die bei der Erzeugung von optischen Schichten von Nachteil sind, da sie zur Bildung einer rauen Oberfläche führen. Das schwach getrübt Sol des Kryoliths und das klare Sol des Magnesiumfluorids sind vielversprechende Kandidaten und wurden deshalb in dieser Arbeit näher untersucht (Abschnitt 5.2). Zusätzlich zu diesen beiden Systemen fiel die Wahl auf Lithiumfluorid mit einem Brechungsindex von  $n_{500} = 1,39$  [69] als Kandidat für ein niedrig brechendes Material. Es stellt wie Magnesiumfluorid ein binäres System dar, was auf

Tabelle 5.1: Vergleich von Brechungsindices ausgewählter dielektrischer Metallfluoride und Metalloxide ( $k_{500} = 0$ )

Material	$n_{500}$
Natriumhexafluoroaluminat (Kryolith) $\text{Na}_3\text{AlF}_6$	1,33
Aluminiumfluorid $\text{AlF}_3$	1,35
Magnesiumfluorid $\text{MgF}_2$	1,38
Lithiumfluorid $\text{LiF}$	1,39
Calciumfluorid $\text{CaF}_2$	1,40
Siliciumdioxid $\text{SiO}_2$	1,46
Bariumfluorid $\text{BaF}_2$	1,48
Zinkfluorid $\text{ZnF}_2$	1,51
Thoriumfluorid $\text{ThF}_4$	1,55
Hafniumfluorid $\text{HfF}_4$	1,57
Cer(III)-fluorid $\text{CeF}_3$	1,64
Blei(II)-fluorid $\text{PbF}_2$	1,75
Hafniumoxid $\text{HfO}_2$	1,90
Zirkoniumoxid $\text{ZrO}_2$	2,05
Tantal(V)-pentoxid $\text{Ta}_2\text{O}_5$	2,10
Niob(V)-pentoxid $\text{Nb}_2\text{O}_5$	2,30
Anatas (Titandioxid) $\text{TiO}_2$	2,54
Rutil (Titandioxid) $\text{TiO}_2$	3,03

Grund der Einfachheit des Systems für potentielle Anwendungen von Vorteil ist.

Als geeignete hoch brechende Materialien kommen bei den Oxiden Titan ( $n_{500} = 2,54$ ) und Tantaloxid ( $n_{500} = 2,10$ ) in Betracht. Titanoxid ist durch eine einfache Synthese über das Sol-Gel Verfahren herzustellen. Außerdem ist bereits bekannt, dass mit Titanoxid-Solen die Herstellung optischer Systeme möglich ist [20]. Die Suche nach hoch brechenden fluoridischen Materialien gestaltet sich wesentlich schwieriger. Blei(II)-fluorid mit einem Brechungsindex von  $n_{500} = 1,75$  ist eines der höchst brechenden fluoridischen Materialien. Thoriumfluorid mit einem Brechungsindex von  $n_{500} = 1,55$  ist durch seine Radioaktivität nur bedingt anwendbar. Cer(III)-fluorid ( $n_{500} = 1,64$ ), Hafniumfluorid ( $n_{500} = 1,57$ ) und Zinkfluorid ( $n_{500} = 1,51$ ) [70] sind weitere Kandidaten für höher brechende Systeme. Außerdem wurden Zirkoniumfluorid und Blei(II)-zirkoniumfluorid als mögliche hoch brechende Materialien ausgewählt. Für das Zirkoniumfluorid sind keine Literaturwerte für den Brechungsindex bekannt. Da Zirkonoxid ein hoch brechendes Material ist, kann davon ausgegangen werden, dass das entsprechende Fluorid zwar einen deutlich niedrigeren Brechungsindex aufweisen wird, aber im Vergleich zu den bereits ausgewählten niedrig brechenden Systemen ausreichend höher brechend sein wird. Mit Blei(II)-zirkoniumfluorid sollte ein komplexes hoch brechendes Metallfluorid untersucht werden.

## 5.2 Eignungsprüfung

Ziel der Voruntersuchungen war es, herauszufinden, mit welchen der in Abschnitt 5.1 beschriebenen Materialien sich Schichten über das Sol-Gel Verfahren herstellen lassen. Dazu wurde in ersten Experimenten versucht, stabile Sole des jeweiligen Systems zu erzeugen und Beschichtungsversuche durchzuführen. Für weiterführende Untersuchungen wurden die Systeme ausgewählt, deren Eigenschaften und Handhabbarkeit Erfolg versprachen (siehe Abschnitt 6).

Die Darstellung der Metallfluoride sollte über die bereits in Abschnitt 3.2 vorgestellte direkte nichtwässrige Sol-Gel Synthese erfolgen [22, 23]. Die Synthesen der Metallfluoride mussten dahingehend verändert werden, dass sich stabile, klare, homogene und flüssige Sole bilden. Dies wurde durch Variation der Lösungsmittel und Verringerung der Solkonzentrationen erreicht.

Bei den niedrig brechenden Systemen standen Magnesiumfluorid, Kryolith und Lithiumfluorid zur Auswahl. Erste Versuche, Beschichtungen mit einem Magnesiumfluoridsol durchzuführen (Herstellung siehe Abschnitt A.3), verliefen erfolgreich. Es konnten dünne Magnesiumfluoridfilme abgeschieden

werden. Diese wurden, wie in Abschnitt 6.1.1 beschrieben, näher untersucht und optimiert. Die ersten Beschichtungen mit dem Sol des Kryoliths (Herstellung siehe Abschnitt A.5) verliefen nicht erfolgreich. Der abgeschiedene Film war zum Teil makrokristallin und streute das Licht sehr stark. Die Ursache dafür war mit hoher Wahrscheinlichkeit das noch schwach getrübbte Sol, was auf relativ große Solpartikel schließen ließ. Auch mit geringeren Konzentrationen (0,01 M) konnten keine klaren Sole des Kryoliths erhalten werden. Die starke Lewisacidität der Aluminiumkationen führt wie im Falle des Aluminiumfluoridsols zur Bildung größerer Solpartikel. Die Beschichtungen mit dem Lithiumfluoridsol (Herstellung siehe Abschnitt A.4) lieferten zwar gleichmäßige Schichten, die aber matt waren und so das Licht stark streuten. Es zeigte sich, dass die Oberfläche der abgeschiedenen Schicht aus vielen Mikrokristalliten aufgebaut war. Dies deutet auf die Bildung von Lithiumfluoridkristallen hin. Da Magnesiumfluorid eine optimale UV-Transparenz aufweist und die ersten Beschichtungen erfolgreich verliefen, wurden die Systeme Lithiumfluorid und Kryolith nicht weiter untersucht.

Bei den hochbrechenden Materialien standen neben Titanoxid Zink-, Blei(II)-, Cer(III)-, Hafnium-, Zirkonium- und Blei(II)-zirkoniumfluorid zur Auswahl. Die ersten Beschichtungsversuche mit einem Titanoxidsol (Herstellung siehe Abschnitt A.12) verliefen erwartungsgemäß erfolgreich. Optimierung und detaillierte Untersuchungen werden in Abschnitt 6.2.1 beschrieben. Als nächstes sollte ein passendes, fluoridisches hoch brechendes Material gefunden werden, um ein rein fluoridisches, optisches Mehrschichtsystem aufbauen zu können. Die ersten Versuche ein Blei(II)-fluoridsol herzustellen, erwiesen sich als kompliziert. Mit Methoxyethanol als Lösungsmittel konnte ein stabiles Blei(II)-fluoridsol (Herstellung siehe Abschnitt A.6) mit niedriger Konzentration (0,01 M) hergestellt werden. Die Beschichtungen mit diesem Sol waren vielversprechend und wurden daher näher untersucht. Wurden andere Lösungsmittel wie Methanol, iso-Propanol, tert-Butanol, Diethylether oder auch Toluol verwendet, fiel bei der Zugabe von HF-Lösung zu der Blei(II)-alkoholatlösung sofort Blei(II)-fluorid aus. Ursache ist die geringe Lewisacidität des Blei(II)-kations, die aber eine Grundvoraussetzung ist, um mit Metallionen einen Sol-Gel Prozess durchführen zu können (siehe Abschnitt 3). Die Herstellung eines höher konzentrierten Blei(II)-fluoridsols mit dem organischen Komplexbildner Acetylaceton war erfolglos, da nach der Zugabe des Acetylacetons zu der Blei(II)-alkoholatlösung Blei(II)-acetylacetonat ausfiel, das sich auch nach Zugabe der HF-Lösung nicht löste. Mit einem wie in Abschnitt A.7 hergestellten Zinkfluorid-Sol verliefen die ersten Beschichtungsversuche erfolgreich und wurden daher näher untersucht. Mit den Cer(III)-, Zirkonium-, Hafnium- und gemischten Blei(II)-zirkoniumfluoriden konnten zwar stabile Sole (siehe Abschnitt A) mit niedrigen Konzentrationen

nen hergestellt werden, aber die Beschichtungen verliefen nicht erfolgreich. Entweder war die Beschichtung, wie z.B. mit Cer(III)-fluorid, nicht vollständig oder die abgeschiedene Schicht war mikrokristallin, wie es bei Hafnium-, Zirkonium- und Blei(II)-zirkoniumfluorid der Fall war. Auf Grund dieser Ergebnisse wurden nur die Beschichtungen mit Blei(II)- und Zinkfluorid näher untersucht.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich für die Herstellung von Schichten durch das Sol-Gel Verfahren und das Spin-Coating sich Magnesiumfluorid als geeignetes niedrig brechendes Material erwies, das im Laufe dieser Arbeit näher untersucht und optimiert werden sollte. Bei den hoch brechenden oxidischen Systemen fiel die Wahl auf Titandioxid und bei den hoch brechenden fluoridischen waren die ersten Beschichtungsversuche mit Bleifluorid und Zinkfluorid am aussichtsreichsten. Sollte die Optimierung der Beschichtungen mit den ausgewählten Materialien erfolgreich verlaufen, wäre ein Mehrschichtsystem bestehend aus Magnesiumfluorid und Titandioxid der ideale Fall, um einen möglichst großen Brechungsindexunterschied zu erhalten.

Es konnten mit Hilfe der neuartigen Sol-Gel Synthese von E. Kemnitz et al. [22, 23] erstmalig Metallfluoride des Cer(III) und des Hafniums hergestellt werden. Diese eigneten sich wegen ihrer großen Solpartikel nicht zur Darstellung von Schichten mit den gewünschten optischen Eigenschaften. Außerdem konnte erstmalig das komplexe Blei(II)-zirkoniumfluorid über dieses Sol-Gel Verfahren hergestellt werden. Damit könnten auch andere komplexe Metallzirkoniumfluoride darstellbar sein, so wie M. Ahrens [43] das für komplexe Metallaluminiumfluoride bereits nachgewiesen hat.



# Kapitel 6

## Einschichtsysteme

Im folgendem Abschnitt werden die Optimierungsschritte der einzelnen Systeme, die in Abschnitt 5 festgelegt wurden, und die Ergebnisse der Beschichtungen dargestellt.

### 6.1 Niedrig brechende Materialien

#### 6.1.1 Magnesiumfluorid $\text{MgF}_2$

Die ersten Beschichtungen von Magnesiumfluorid erfolgten mit einem 0,15 M Sol. Das Hauptaugenmerk lag dabei auf den morphologischen und optischen Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten. AFM-Aufnahmen einer einmal mit einem 0,15 M Magnesiumfluoridsol beschichteten Siliciumprobe sind in Abbildung 6.1 dargestellt. Es hat sich eine durchgängige Schicht gebildet. Die Oberfläche ist aus ca. 25 nm großen, kugelförmigen Partikeln aufgebaut. Die Verteilung dieser Partikel ist sehr homogen. Die Schicht besitzt eine mittlere Rauheit von  $R_a = 1,5$  nm mit einer Rautiefe von  $R_{max} = 13,5$  nm.

Als nächstes wurde diese Magnesiumfluoridschicht auf ihre optischen Eigenschaften untersucht und die Dicke der Schicht bestimmt. Kristallines Magnesiumfluorid zeigt erst unterhalb von 120 nm eine Absorption. Messungen optischer Konstanten von dünnen Schichten im VUV Bereich gestalten sich auf Grund der benötigten Optiken als sehr schwierig. Für den sichtbaren und NIR Bereich wurde die Probe mit dem Ellipsometer VASE und im VUV Bereich mit dem VUV-Ellipsometer am Dipolstrahl bei BESSY II vermessen. Aus den erhaltenen zwei Datensätzen wurde ein kombinierter Datensatz erstellt, bei dem für die VUV Messung ein Fehler von  $0,1^\circ$  für den  $\Psi$ - und  $0,5^\circ$  für den  $\Delta$ -Wert angenommen wurde. Für dielektrische Materialien kann bei der Erstellung eines parametrisierten Modells für die Auswertung der ellipsometrischen Messdaten im sichtbaren Wellenlängenbereich mit ei-

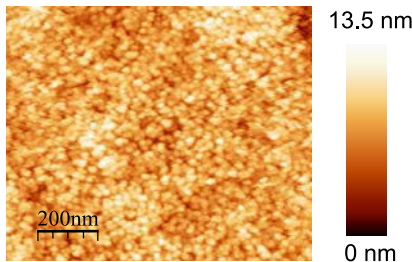


Abbildung 6.1: AFM-Aufnahme einer  $\text{MgF}_2$ -Schicht auf Silicium (einmal mit 0,15 M Sol beschichtet)

dem Sellmeier-Cauchy Modell gearbeitet werden. Im UV Bereich kann ein Urbach-Sellmeier-Cauchy Modell verwendet werden. Alternativ kann auch ein oszillatorbasiertes Modell angewendet werden. Auf Grund der dielektrischen Eigenschaften von Magnesiumfluorid in dem gemessenen Wellenlängenbereich wurde zur Erstellung des parametrisierten Modells für die gemessenen Winkel  $\Psi$  und  $\Delta$  das Urbach-Sellmeier-Cauchy Modell verwendet. Dieses Modell beschreibt das Experiment jedoch nicht befriedigend. Durch die zusätzliche Annahme von Nichtidealitäten wie eine Dickeninhomogenität innerhalb der Schicht konnte das Modell entscheidend verbessert werden. In Abbildung 6.2 ist das mit angepassten Werten erstellte Modell für die Magnesiumfluoridschicht dargestellt. Es besitzt einen relativ hohen MSE von 39,1. Dieser konnte auch durch die Annahme weiterer Nichtidealitäten, wie einer Oberflächenrauheit oder eines Brechungsindexgradienten innerhalb der Schicht nicht verbessert werden. Auch ein oszillatorbasiertes Modell mit einer Tauc-Lorentz-Funktion führte zu keiner Verbesserung. Die experimentellen  $\Psi$ -Werte werden von dem Modell überwiegend gut beschrieben, wohingegen die  $\Delta$ -Werte zum Teil stark abweichen. Dies tritt vor allem im Bereich zwischen 250 nm und 400 nm auf. Auffällig ist, dass das Modell für die VUV Messung schlechter ist als für den Datensatz im vis und NIR Bereich. Ein Grund für die Schwierigkeiten zur Erstellung eines passenden Modells für die ellipsometrischen Daten liegt in der Messung im VUV Bereich. Das kürzerwellige Licht wird durch die Rauheit der Magnesiumfluoridschichten stärker gestreut als das langwelligere Licht im sichtbaren Bereich. Dies führt zu einer Depolarisation des Lichts, die auf Grund eines fehlenden Kompensators des VUV-Ellipsometers nicht gemessen werden konnte. Damit wird die Messung fehlerbehaftet, was wiederum ein ungenaues Modell nach sich zieht. Des Weiteren ist anzumerken, dass die Anzahl der Messpunkte im VUV Bereich wesentlich größer ist als die, die im sichtbaren Bereich gemessen wurden. Da-



durch gewinnen die ungenauen Messdaten im VUV ein stärkeres Gewicht bei der Anpassung des Modells. Es wurde versucht, trotz der Schwierigkeiten, wie die Messung bei nur einem Winkel und ohne Kompensator und die geschätzten Fehler für die Messwerte im VUV Bereich, eine möglichst konsistente Auswertung aller Daten zu erzielen. In Abbildung 6.2 ist das bestmögliche Ergebnis dargestellt.

Mit Hilfe des Modells wurde für die Magnesiumfluoridschicht eine Dicke von 42,8 nm ermittelt. Die berechnete Dispersion von Brechungsindex und Extinktionskoeffizient ist in Abbildung 6.3 dargestellt. Der Brechungsindex der Schicht ist dabei niedriger als der von kristallinem Magnesiumfluorid [71]. In der Regel weisen abgeschiedene Schichten im Vergleich zur kristallinen Phase kleinere Brechungsindices auf [72, 73]. Bei der Herstellung von Schichten, unabhängig vom Verfahren (PVD-, CVD- oder Sol-Gel), werden nur schwer die Packungsdichten der kristallinen Phasen erzielt. Diese niedrigere Dichte führt zu einem kleineren Brechungsindex in der Schicht. Magnesiumfluoridfilme, die durch einen wässrigen Sol-Gel Prozess hergestellt wurden, besitzen ebenfalls niedrigere Brechungsindices ( $n_{190} = 1,22$ ) [3]. Die hier hergestellte Magnesiumfluoridschicht hat einen Brechungsindex von  $n_{190} = 1,41$ . Einkristallines Magnesiumfluorid besitzt einen Brechungsindex von  $n_{190} = 1,43$  für die s-Polarisation und  $n_{190} = 1,44$  für die p-Polarisation.

Die Magnesiumfluoridschicht in Abbildung 6.3 besitzt unterhalb von 160 nm einen detektierbaren Extinktionskoeffizienten ( $> 0,1$ ), was auf nicht verdampftes Lösungsmittel vermuten lässt. Diese Lösungsmittelreste konnten aber durch XPS oder EDX Messungen nicht nachgewiesen werden. Eine andere Erklärung wäre, dass ein großer Teil der Absorption durch die Schwierigkeiten (Einwinkelmessung, ohne Kompensator, Streuverluste) während der Messung mit dem VUV-Ellipsometer vorgetäuscht wurde. Durch die Streuung des Lichts an den Nanopartikeln in der Schicht kommt es während der Messung zu Streuverlusten, die das parametrisierte Modell als eine Absorption interpretiert. Die für das Material berechnete Absorption kann nicht von den Streuverlusten getrennt werden. Das bedeutet, dass die Absorption durch dieses Verfahren zum Teil nur vorgetäuscht wird.

Weiterhin wurden die Homogenitäten bezüglich der Schichtdicke und der optischen Parameter innerhalb der Probe untersucht. Die Schichtdicke innerhalb eines 2 Zoll Wafers war nicht homogen. Diese nahm von der Mitte zum Rand des Wafers ab. Während in der Mitte der Probe eine Dicke von 46,6 nm berechnet wurde, betrug in 1 cm Abstand die Schichtdicke nur noch 42,8 nm. Auch die optischen Eigenschaften innerhalb einer Probe variierten. In Abbildung 6.4 ist dieser Unterschied exemplarisch an zwei Messpunkten gezeigt. Die Inhomogenitäten bezüglich der Schichtdicke und der optischen Eigenschaften innerhalb der abgeschiedenen Magnesiumfluoridschicht lagen

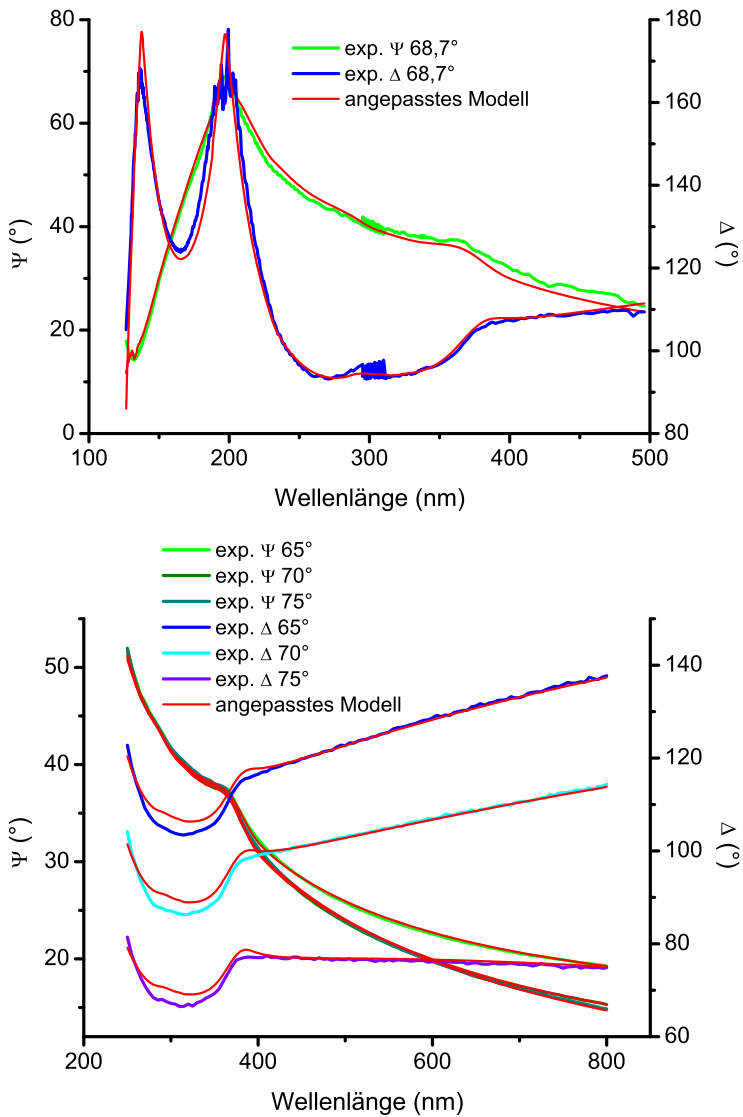


Abbildung 6.2: Vergleich des angepassten Modells (oben für den UV und unten für den vis Bereich) mit den Ellipsometriemesdaten einer  $\text{MgF}_2$ -Schicht

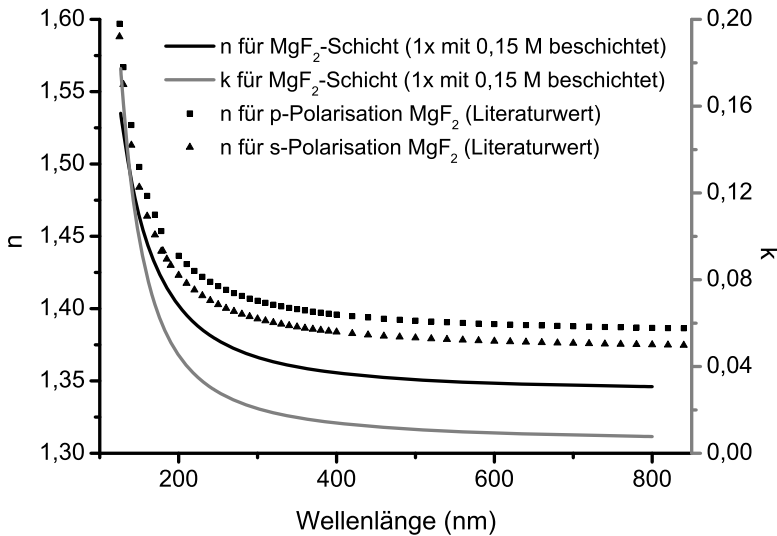


Abbildung 6.3: Dispersion von  $n$  und  $k$  einer  $\text{MgF}_2$ -Schicht im Vergleich mit einkristallinem  $\text{MgF}_2$

jeweils bei 10 %.

Nach den Einfachbeschichtungen folgten Mehrfachbeschichtungen (ein-, drei- und sechsmalige Wiederholung des Spin-Coating Prozesses) von Siliciumsubstraten mit Magnesiumfluoridsolen unterschiedlicher Konzentration (0,15 M und 0,3 M). Diese Schichten wurden, wie beschrieben, ellipsometrisch vermessen. Das angepasste Modell bestand wieder aus einem Urbach-Sellmeier-Cauchy Modell, das die Schichtdickeninhomogenität berücksichtigt. In Tabelle 6.1 sind die berechneten Schichtdicken in Abhängigkeit von der Konzentration des verwendeten Magnesiumfluoridsols und der Anzahl der Beschichtungsschritte dargestellt. Es wurden Gesamtschichtdicken zwischen 42,8 nm und 479,9 nm erhalten. Das Wachstum der Schichtdicke mit der Anzahl der Beschichtungen war nur näherungsweise linear. Innerhalb einer Probe nahm die Dicke des Films von innen nach außen zwischen 10 % und 15 % ab. Auf Grund dieser Inhomogenität stieg die Dicke des Films nur bedingt linear mit der Anzahl der Beschichtungsschritte.

Auch der Vergleich der optischen Parameter (Brechungsindex und Extinktionskoeffizient) zeigt Inhomogenitäten in diesen Magnesiumfluoridschichten (siehe Abbildung 6.5). Die Brechungsindizes variieren zwischen  $n_{500} = 1,28$  und  $n_{500} = 1,35$  und sind niedriger als für kristallines Magnesiumfluorid an-

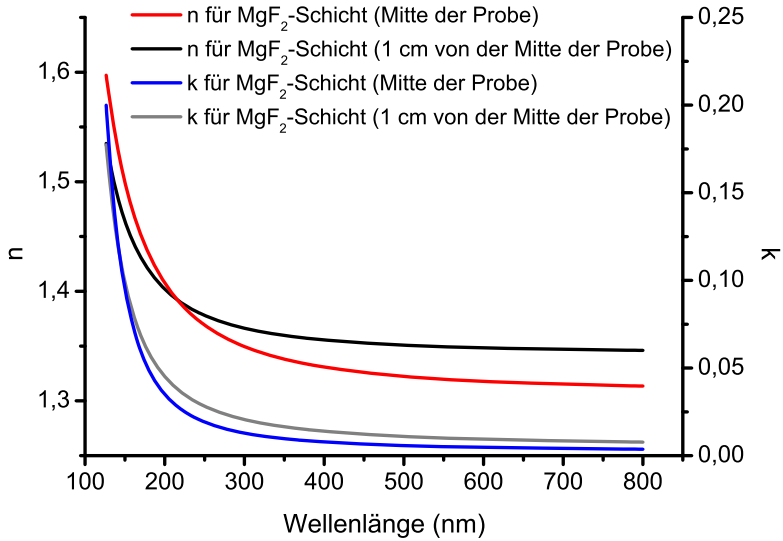


Abbildung 6.4: Dispersionen von  $n$  und  $k$  innerhalb einer MgF<sub>2</sub>-Schicht (beide Messpunkte sind ca. 1 cm voneinander entfernt)

Tabelle 6.1: Abhängigkeit der Schichtdicke von der Konzentration (0,15 M und 0,3 M) des MgF<sub>2</sub>-Sols und der Anzahl der Beschichtungsschritte

Anzahl der Beschichtungen	d (nm) mit 0,15 M MgF <sub>2</sub> -Sol	d (nm) mit 0,3 M MgF <sub>2</sub> -Sol
1	42,8	92,1
3	96,5	241,5
6	250,7	479,9

gegeben. Die Extinktionskoeffizienten liegen oberhalb einer Wellenlänge von 150 nm für alle Schichten unter der Nachweisgrenze der Ellipsometrie (0,1). Erst unterhalb einer Wellenlänge von 150 nm kann eine Absorption detektiert werden. Dabei handelt es sich aber wahrscheinlich, wie schon für die Einfachschicht erwähnt, nur um eine scheinbare Absorption. Die Inhomogenitäten innerhalb einer Schicht führen zu Schwankungen in den optischen Eigenschaften der unterschiedlich oft beschichteten Proben.

Die 479,9 nm dicke Magnesiumfluoridschicht wurde zusätzlich mit einem EDX-gekoppelten TEM vermessen. Mit einer ermittelten Dicke von ca. 490 nm lag das Ergebnis in der Größenordnung der Ellipsometrie. Eine bessere Übereinstimmung der ermittelten Schichtdicken der Ellipsometrie- und TEM-Messung war auf Grund der großen Schichtdickeninhomogenität der Probe (ca. 15 %) nicht zu erwarten. In Abbildung 6.6 ist der Querschnitt der sechsfach mit einem 0,3 M Magnesiumfluoridol beschichteten Siliciumprobe dargestellt. Die Grenzen der einzelnen Beschichtungen sind noch deutlich zu erkennen. Sie sind etwa gleich dick. Bei der EDX-Messung dieses Querschnittes konnten Magnesium und Fluor in dem Schichtmaterial nachgewiesen werden. Kohlenstoff und Sauerstoff lagen dagegen unterhalb der Nachweisgrenze und sind auf Verunreinigungen bei der Präparation der TEM-Lamelle zurückzuführen. In der abgeschiedenen Schicht waren keine organischen Bestandteile, die von der Präparation des Sols herrühren könnten, nachweisbar. Elektronenbeugungsuntersuchungen während der TEM-Messung ergaben, dass die Schicht aus 2 nm bis 5 nm großen amorphen bis teilkristallinen Magnesiumfluoridpartikeln besteht. Daraus kann auch die Größe der Partikel des verwendeten Magnesiumfluoridols abgeschätzt werden. Diese Partikel waren demzufolge maximal 5 nm groß.

Diese Experimente zeigen, dass die Herstellung von Magnesiumfluoridfilmen mit Sol-Gel Verfahren möglich ist. Die abgeschiedenen Schichten besitzen optische Eigenschaften, die mit kristallinem Magnesiumfluorid vergleichbar sind. Durch den Einsatz unterschiedlicher Konzentrationen und durch Mehrfachbeschichtungen lassen sich Magnesiumfluoridfilme unterschiedlicher Dicke herstellen. Allerdings ist die Dicke innerhalb einer Schicht mit Abweichungen bis zu 15 % inhomogen, was auch für den Brechungsindex gilt.

Um Magnesiumfluorid in einem Mehrschichtsystem einsetzen zu können, müssen diese Inhomogenitäten beseitigt werden, da dort definierte Schichtdicken mit reproduzierbaren optischen Eigenschaften benötigt werden. In Abbildung 6.7 (linkes Foto) ist in der Mitte des Wafers ein etwas hellerer Kreis mit einem Durchmesser von ca. 26 mm zu erkennen. In diesem inneren Bereich ist die Schichtdicke, wie bereits gezeigt, größer als am Rand. Diese Inhomogenität in der Dicke wird durch den Probenhalter beim Spin-Coating hervorgerufen. In Abbildung 6.7 (mittleres Foto) ist der verwendete Proben-

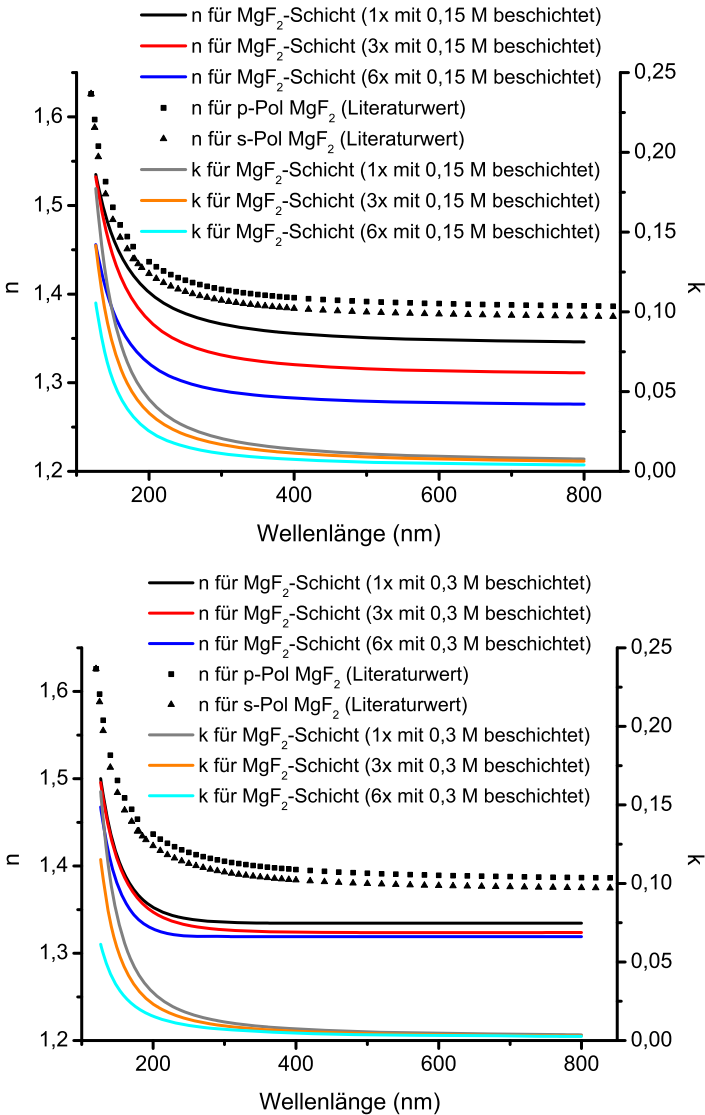


Abbildung 6.5: Dispersionen von  $n$  und  $k$  mehrerer MgF<sub>2</sub>-Schichten auf Siliciumwafern, die mit einem 0,15 M bzw. 0,3 M Sol jeweils ein-, drei- und sechsmal beschichtet wurden

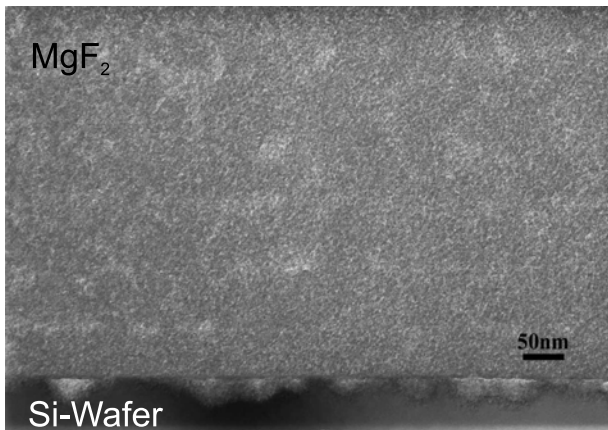


Abbildung 6.6: TEM-Aufnahme des Querschnittes eines mit einem 0,3 M MgF<sub>2</sub>-Sol sechsfach beschichteten Siliciumwafers

teller gezeigt. Der Wafer wird auf dem Teller mittels Unterdruck fixiert. Die Größe des erwähnten Kreises hat die Abmessungen dieser Fixierung. Durch das Ansaugen erhält der Wafer eine leicht konkave Form, so dass während des Schleuderprozesses mehr Material in der Mitte des Wafers haften bleibt als außen. Dies konnte bereits bei 1 mm dicken Glassubstraten beobachtet werden [51].

Um die Verformungen der Siliciumwafer zu verhindern, wurde ein neuer Probenteller für den Spin-Coater entworfen, bei dem dieser über die gesamte Fläche angesaugt wird. Abbildung 6.7 (rechtes Foto) zeigt den neuen Pro-



Abbildung 6.7: links: Foto eines mit MgF<sub>2</sub> beschichteten 2 Zoll Siliciumwafers; Mitte: Foto des herkömmlichen Spin-Coating Tellers; rechts: Foto des verbesserten Spin-Coating Tellers

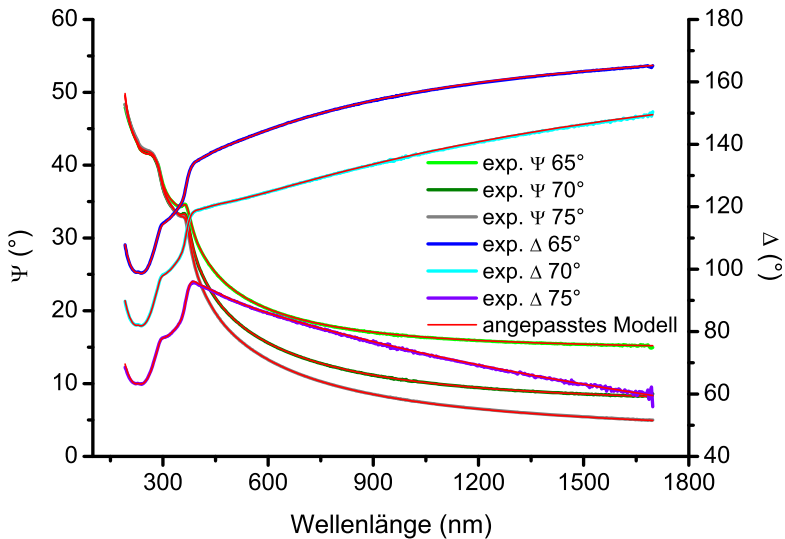


Abbildung 6.8: Vergleich des angepassten Modells mit den Ellipsometriemessdaten einer  $\text{MgF}_2$ -Schicht

benteller.

Mit diesem Probensteller wurde eine Magnesiumfluoridschicht auf Silicium mit einem 0,1 M Sol und einem Beschichtungsschritt hergestellt. Um die Dicke der Schicht und deren optische Parameter zu bestimmen, wurde sie ellipsometrisch vermessen. Es kam wieder ein Cauchy-basiertes Modell zur Anwendung, in dem allerdings keine Nichtidealitäten berücksichtigt wurden. In Abbildung 6.8 sind die experimentellen und die mit dem angepassten Modell berechneten Daten dargestellt. Das Modell beschreibt im Gegensatz zu dem bereits vorgestellten Modell für die inhomogenen Proben mit einem MSE von 2,7 das experimentelle Ergebnis sehr gut.

Die berechnete Schichtdicke für die Einmalbeschichtung mit einem 0,1 M Magnesiumfluoridol beträgt 28,3 nm. In der folgenden Abbildung 6.9 ist die Dispersion von Brechungsindex und Extinktionskoeffizient dieser Schicht im Vergleich zu einer inhomogenen Probe und zu einkristallinem Magnesiumfluorid dargestellt. Der Brechungsindex dieser homogenen Magnesiumfluoridschicht liegt niedriger als der der einkristallinen Phase, ist aber im Bereich der Brechungsindices der inhomogenen Proben. Die Extinktion liegt im gemessenen Wellenlängenbereich von 190 nm bis 1700 nm unterhalb der Nachweisgrenze der Ellipsometrie und der berechnete Extinktionskoeffizient ist



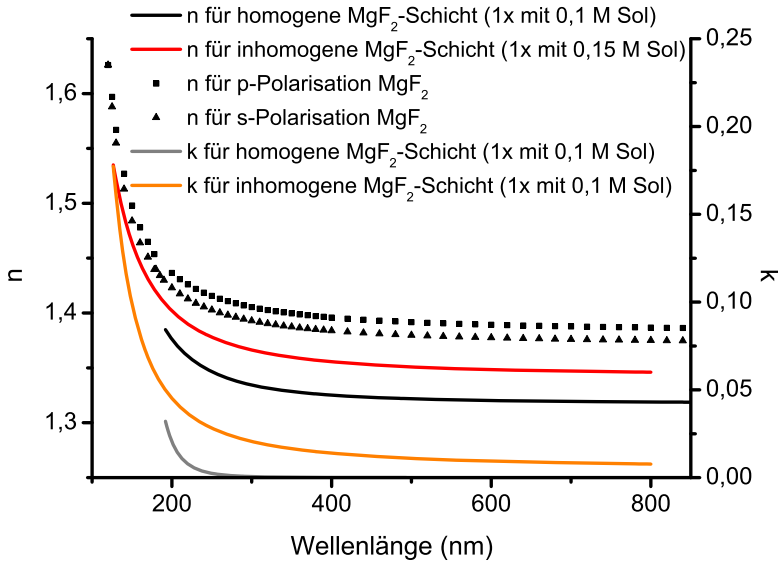


Abbildung 6.9: Dispersion von  $n$  und  $k$  der homogenen  $\text{MgF}_2$ -Schicht (einmal mit 0,1 M Sol beschichtet) mit einer inhomogenen Schicht (einmal mit 0,15 M Sol beschichtet) und mit einkristallinem  $\text{MgF}_2$

deutlich niedriger als bei den inhomogenen Schichten. In der Literatur sind je nach Abscheidungsverfahren und -bedingungen unterschiedliche Dichten innerhalb der Magnesiumfluoridfilme beschrieben worden. Die Brechungsindizes variieren mit PVD-Verfahren zwischen  $n_{500} = 1,20$  und  $n_{500} = 1,38$  [74, 16, 3]. Mit CVD-Verfahren wird ein Brechungsindex von  $n_{580} = 1,38$  erhalten [15], was dem von kristallinem Magnesiumfluorid entspricht. Über eine TFA basierte Sol-Gel Synthese hergestellte Magnesiumfluoridschichten haben Brechungsindizes, die je nach Calciniertemperatur zwischen  $n_{500} = 1,25$  und  $n_{500} = 1,31$  liegen [75]. Die hier vorgestellte Magnesiumfluoridschicht besitzt einen Brechungsindex von  $n_{500} = 1,32$ .

Die Probe wurde auf Homogenität bezüglich der Dicke und der optischen Eigenschaften untersucht. In Abbildung 6.10 sind die Dicken- und die Brechungsindexverteilung der einmal mit einem 0,1 M Magnesiumfluoridsol beschichteten Probe dargestellt. Es hat sich eine sehr homogene Magnesiumfluoridschicht gebildet. Die mittlere Schichtdicke beträgt 28,6 nm und variiert zwischen 28,0 nm und 29,0 nm. Der mittlere Brechungsindex liegt bei  $n_{500} = 1,32$  und variiert zwischen 1,31 und 1,33. Die Standardabweichungen

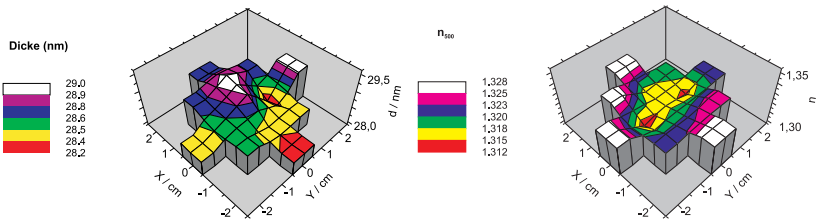


Abbildung 6.10: MgF<sub>2</sub>-Schicht (einmal mit 0,1 M Sol beschichtet): links Schichtdicken- und rechts Brechungsindexverteilung bei 500 nm innerhalb eines 2 Zoll Wafers

für die Schichtdicke und den Brechungsindex liegen jeweils unter 1 %. Brechungsindex und Schichtdicke korrelieren mit einem Korrelationskoeffizienten in der Korrelationsmatrix von 0,95. Die Unsicherheit der berechneten Werte ist daher größer als deren Varianz innerhalb der Probe. Damit besitzt diese Magnesiumfluoridschicht eine sehr gute Homogenität in der Schichtdicke und im Brechungsindex innerhalb der Probe.

Es folgten Mehrfachbeschichtungen (ein- bis sechsmal und achtmal) der Siliciumwafer mit 0,1 M und 0,2 M Magnesiumfluoridsolen. Die morphologischen und optischen Eigenschaften dieser Schichten wurden ebenfalls untersucht.

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen der Magnesiumfluoridschichten zeigen eine strukturierte Oberfläche, die bei den Einfachbeschichtungen am deutlichsten sichtbar ist (Abbildung 6.11). Im Zentrum der Magnesiumfluoridschichten haben sich 50  $\mu\text{m}$  bis 200  $\mu\text{m}$  große Micellen gebildet, die mit steigender Entfernung von diesem eine strahlenförmige Struktur aufweisen. Nachfolgende REM- und AFM-Untersuchungen sollen klären, inwieweit sich diese Strukturen auf die Rauheit der Oberfläche auswirken.

Außerdem können auf der Oberfläche einige Defekte erkannt werden. Mit steigender Anzahl der Beschichtungsschritte nehmen diese Störstellen zu. In Abbildung 6.12 sind die Oberflächen von Magnesiumfluoridfilmen gezeigt, die mit einem 0,1 M und 0,2 M Sol jeweils ein-, drei- bzw. sechsmal beschichtet wurden. Bei den Störstellen handelt es sich um 2  $\mu\text{m}$  bis 20  $\mu\text{m}$  große rechteckige oder stabförmige Kristalle. Mit zunehmender Anzahl der Beschichtungsschritte nimmt auch die Anzahl und Größe der Kristalle auf der Oberfläche zu.

Wird die Zahl der Störstellen auf der Oberfläche zu groß, können sich Risse in der Schicht bilden. In Abbildung 6.13 ist das Mikroskopbild einer mit einem 0,2 M Sol achtmal beschichteten Probe dargestellt. Auf der Oberfläche

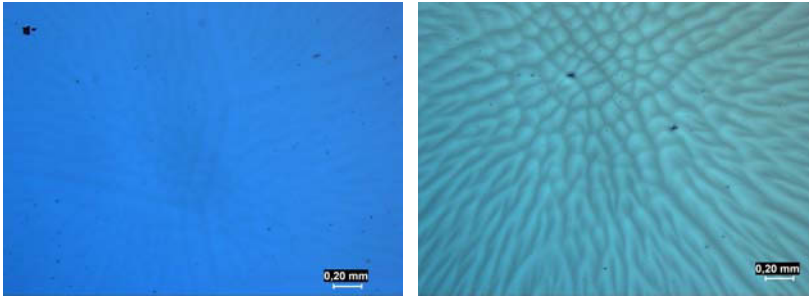


Abbildung 6.11: Lichtmikroskopaufnahmen (mit Polarisationsfilter) von  $\text{MgF}_2$ -Schichten: links einmal mit einem 0,1 M Sol und rechts einmal mit einem 0,2 M Sol beschichtet

haben sich Risse in der Schicht gebildet, die durch die Kristalle selbst oder durch Spannungen während der Trocknungsphase hervorgerufen werden können. Größere Störstellen in der Schicht sind sogar ohne technische Hilfsmittel zu erkennen.

Mit einer EDX gekoppelten REM-Analyse wurden die Schicht und die Kristalle auf der Oberfläche untersucht. In Abbildung 6.14 werden REM-Aufnahmen einer sechsfach mit einem 0,2 M Sol beschichteten Probe gezeigt. Es sind einige rechteckige und stabförmige Kristalle (linkes Bild) gut zu erkennen. In einer höheren Vergrößerung (rechtes Bild) wird die eigentlich sehr homogene Oberfläche der Magnesiumfluoridfilme sichtbar. Durch EDX-Messungen konnten Magnesium, Fluor, Kohlenstoff, Silicium und Spuren von Sauerstoff im Film nachgewiesen werden. Das detektierte Silicium stammt vom Substrat, Kohlenstoff und Sauerstoff von der für die REM-Messung nötigen Kohlenstoffbeschichtung der Probenoberfläche. Bei den EDX-Messungen der Kristalle wurde neben den erwarteten Elementen Natrium nachgewiesen, so dass es sich um Natrium- oder Natriummagnesiumfluoridkristalle handeln könnte. Da während der Synthese des Magnesiumfluorids aber nicht mit Natriumverbindungen gearbeitet wurde, kann das Natrium nur aus den verwendeten Schlenkgefäßen stammen, die aus Natriumsilicatglas bestehen. Bei Zugabe der HF-Lösung zum Magnesiummethanolsol reagiert überschüssiger Fluorwasserstoff mit der Oberfläche der Gefäßwand. Dabei wird das Natrium aus dem Glas im Magnesiumfluoridsol gelöst. Da das Natrium nur in den Kristallen auf der Oberfläche des Magnesiumfluorids nachgewiesen werden konnte, muss der natriumhaltige Kristall eine geringere Löslichkeit als Magnesiumfluorid aufweisen. So kristallisiert es schon im Sol oder während der Benetzung des Substrates. Mit der Verwendung von

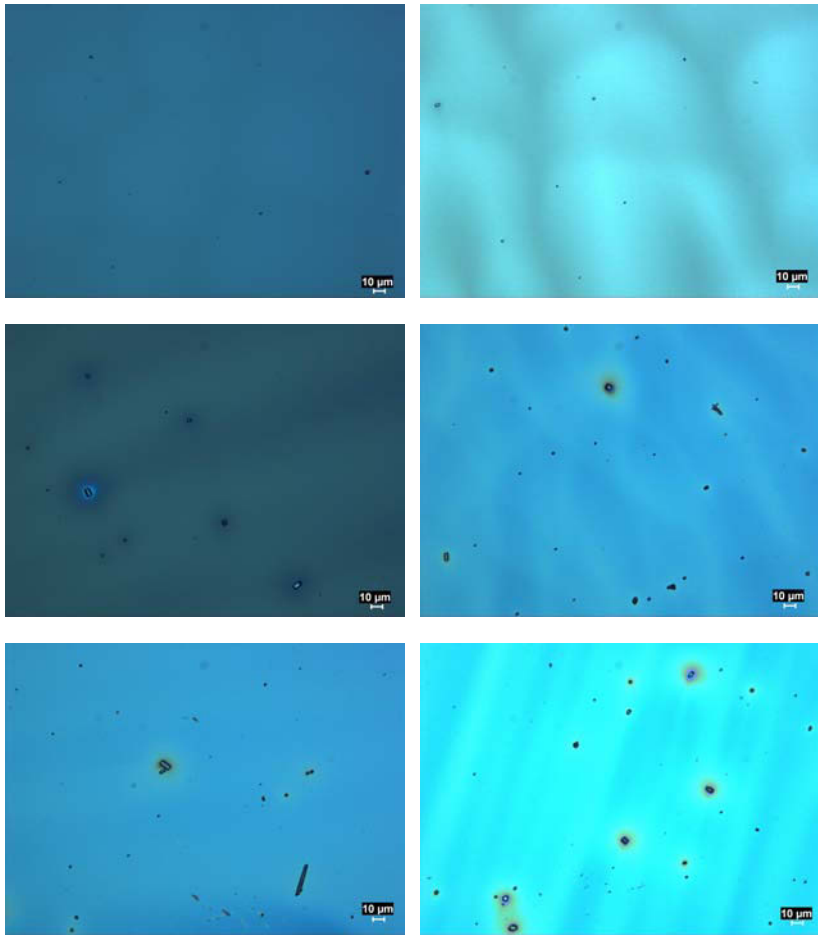


Abbildung 6.12:  $\text{MgF}_2$ -Lichtmikroskopaufnahmen (mit Polarisationsfilter): linke Seite von oben nach unten ein-, drei- und sechsmal mit einem 0,1 M Sol beschichtet, rechte Seite von oben nach unten ein-, drei- und sechsmal mit einem 0,2 M Sol beschichtet

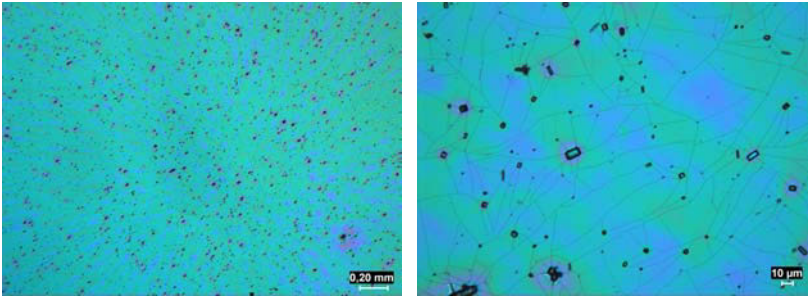


Abbildung 6.13: Lichtmikroskopaufnahme (mit Polarisationsfilter) einer gerissenen  $\text{MgF}_2$ -Schicht (achtmal mit 0,2 M Sol beschichtet)

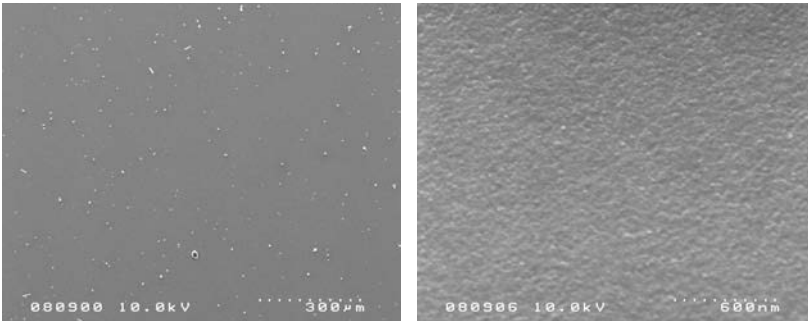


Abbildung 6.14: REM-Aufnahmen einer  $\text{MgF}_2$ -Schicht (sechsmal mit 0,2 M Sol beschichtet, aufgenommen bei 10 kV und  $30^\circ$  Verkippung)

Schlenkgefäßen, die aus Quarzglas oder PTFE bestehen, könnte die Bildung von Kristallen auf der Oberfläche der Magnesiumfluoridschichten vermieden werden können.

Eine Strukturierung, wie sie bei den Mikroskopbildern zu erkennen war, konnte in den REM-Aufnahmen nicht nachgewiesen werden.

Es wurden XPS-Spektren der Magnesiumfluoridschichten aufgenommen, um die chemische Zusammensetzung der Oberfläche zu analysieren. In Abbildung 6.15 ist das XPS-Spektrum einer Magnesiumfluoridschicht auf Silicium, die durch Sechsfachbeschichtung mit einem 0,1 M Sol hergestellt wurde, dargestellt. Neben Magnesium und Fluor werden auch Kohlenstoff und Sauerstoff auf der Oberfläche nachgewiesen. Das Verhältnis von Magnesium zu Fluor zu Sauerstoff beträgt etwa 1:1.9:0,2. Kohlenstoff und Sauerstoff wer-

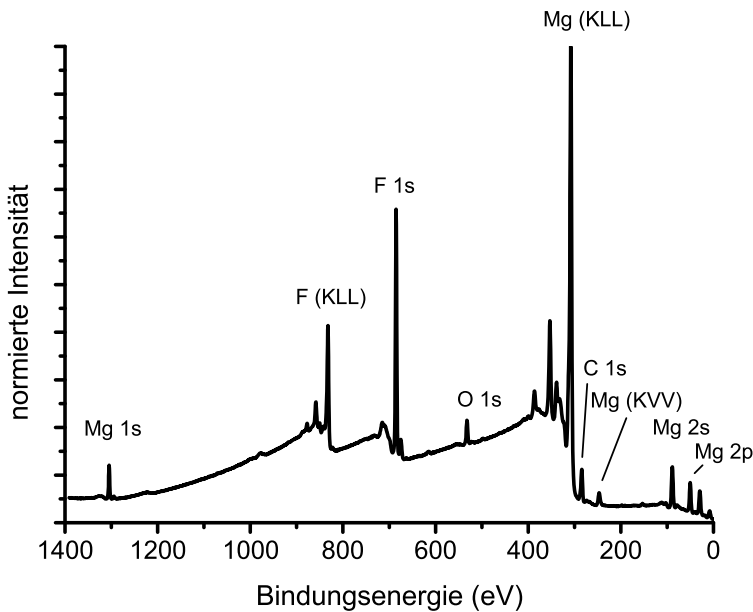


Abbildung 6.15: XPS-Spektrum einer  $\text{MgF}_2$ -Schicht auf Silicium (sechsmal mit 0,1 M Sol beschichtet)

den auf Oberflächen, die an Luft gelagert werden, immer nachgewiesen. Aus diesem Grund können die nachgewiesenen Spuren zum größten Teil auf Kontamination zurückgeführt werden. Es ist aber nicht auszuschließen, dass der Sauerstoff in der Luft mit der Magnesiumfluoridoberfläche teilweise reagiert hat. Natrium konnte mittels XPS auf der Oberfläche der Magnesiumfluoridschicht nicht nachgewiesen werden. Die Konzentration an Natrium-haltigen Kristallen ist zu gering.

AFM-Aufnahmen dieser Magnesiumfluoridschichten sind mit denen der inhomogenen Proben vergleichbar. Abbildung 6.16 zeigt die Oberflächen von Magnesiumfluoridfilmen, die aus einem 0,1 M Sol mit einem bzw. fünf Beschichtungsschritten hergestellt wurden. Beide Oberflächen sind sehr homogen und gleichmäßig. Die Probenoberflächen bestehen aus 25 nm großen kugelförmigen Partikeln. Die einfachbeschichtete Probe besitzt eine mittlere Rauheit von  $R_a = 1,8$  nm mit einer Rautiefe von  $R_{max} = 17,4$  nm und liegt damit in der gleichen Größenordnung wie die der inhomogenen Probe ( $R_a = 1,5$  nm,  $R_{max} = 13,5$  nm). Die fünffach beschichtete Probe besitzt eine

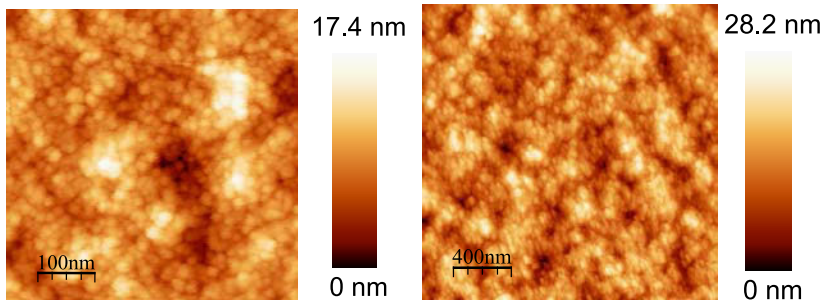


Abbildung 6.16: AFM-Aufnahme von  $\text{MgF}_2$ -Schichten auf Silicium; links: einmal mit 0,1 M Sol beschichtet, rechts: fünfmal mit 0,1 M Sol beschichtet

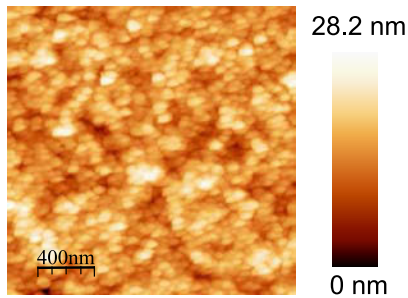


Abbildung 6.17: AFM-Aufnahme von einer  $\text{MgF}_2$ -Schicht auf Silicium (einmal mit 0,2 M Sol beschichtet)

mittlere Rauheit von  $R_a = 2,0$  nm mit einer Rautiefe von  $R_{max} = 28,2$  nm. Mehrere Beschichtungen haben keinen signifikanten Einfluss auf die Rauheit der Schicht. Die Rautiefe nimmt mit steigender Dicke bzw. Anzahl an Beschichtungen zu. Die Oberflächen, die mit einem 0,2 M Magnesiumfluoridsol hergestellt wurden, bestehen aus ca. 75 nm großen kugelförmigen Partikeln mit einem  $R_a$ -Wert von 1,6 nm. Sie besitzen eine Rautiefe von  $R_{max} = 28,2$  nm. Abbildung 6.17 zeigt die AFM-Aufnahme einer einfach mit einem 0,2 M Sol beschichteten Probe. Die AFM-Bilder der mehrfach beschichteten Proben waren mit dieser vergleichbar.

Die mit dem Lichtmikroskop erkennbare Oberflächenstruktur konnte durch die AFM-Messungen ebenfalls nicht bestätigt werden. Die Strukturierung ist anscheinend keine morphologische sondern eine Strukturierung innerhalb der Schicht. Die abgeschiedenen Magnesiumfluoridschichten sind

im sichtbaren Wellenlängenbereich transparent. Die Lichtmikroskopaufnahmen wurden mit einem Polarisationsfilter aufgenommen. Das polarisierte Licht wird in Bereichen mit unterschiedlicher Dichte unterschiedlich stark gebrochen und führt zu der gezeigten Struktur. Diese Strukturierung entsteht durch das Abschleudern des überschüssigen Sols. Wie in Abschnitt 4.1.1 beschrieben, geliert zu diesem Zeitpunkt die Schicht. Dabei entstehen zuerst größere Agglomerate, die durch die Drehbewegung des Rotors gestreckt werden. Höhere Winkelgeschwindigkeiten verstärken diesen Prozess. In der Mitte des Wafers entstehen dadurch die runden und weiter außen die länglichen Strukturen.

Die morphologischen Eigenschaften der mit dem verbesserten Spin-Coating Teller hergestellten Magnesiumfluoridschichten sind zufriedenstellend. Die Oberflächen bestehen aus 25 nm bis 75 nm großen Partikeln mit einer mittleren Rauheit von  $\leq 2,0$  nm. Zur Bewertung der Homogenität wurden die Schichten an verschiedenen Punkten vermessen. Dabei lagen die MSE-Werte für die einfach beschichtete Probe bei 2, für die sechsfach beschichtete allerdings bei 30. Diese hohen Werte wurden für die fünf- und sechsmal mit dem 0,2 M Sol hergestellten Schichten berechnet. Deshalb musste in diesen Modellen mit den Nichtidealitäten Rauheit und/oder Schichtdickeninhomogenität gearbeitet werden, um die gemessenen Daten besser beschreiben zu können. Die achtmal mit dem 0,2 M Sol beschichtete Probe konnte auf Grund der gezeigten Inhomogenität in der Schicht nicht ellipsometrisch ausgewertet werden. In Tabelle 6.2 und Abbildung 6.18 sind die Schichtdicken, die durch mehrmaliges Beschichten mit einem 0,1 M und 0,2 M Magnesiumfluoridsol hergestellt wurden, aufgezeigt. Dabei wächst die Dicke mit der Anzahl der Beschichtungsschritte linear und mit höheren Solkonzentrationen werden dickere Schichten erzeugt. So wurden z.B. bei jedem Beschichtungsschritt mit einem 0,1 M Sol ca. 28 nm und mit einem 0,2 M Sol ca. 67 nm aufgetragen. Um die Linearität des Schichtdickenaufbaus zu verdeutlichen, sind in das Diagramm zwei Regressionsgeraden eingezeichnet worden. Das Bestimmtheitsmaß dieser Geraden beträgt für das 0,1 M Sol 0,998 und für das 0,2 M Sol 0,995. Innerhalb einer Schicht variiert die Schichtdicke in der gleichen Größenordnung wie in der einfach beschichteten Probe. Bei der dicksten Schicht (387,6 nm) schwankt die Dicke innerhalb der Probe um ca. 3 nm.

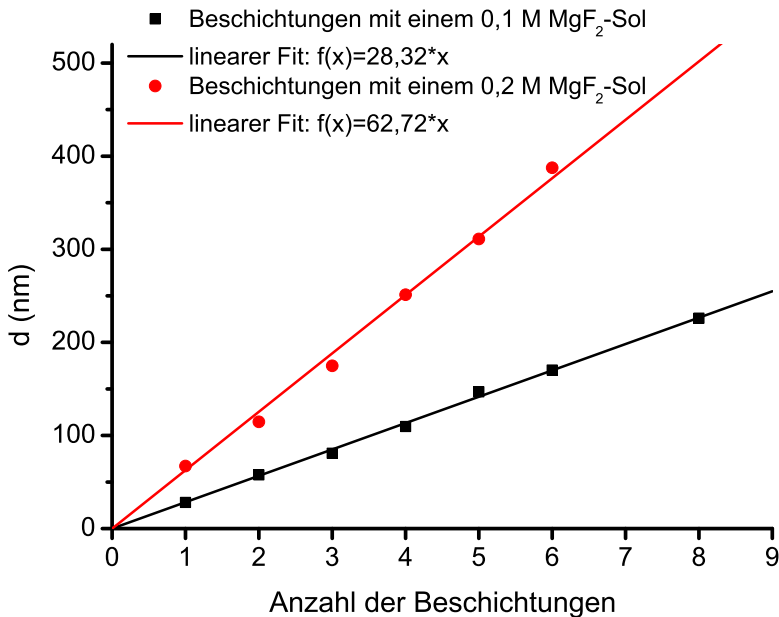
Durch die Wahl der Konzentration des Magnesiumfluoridsols ist es möglich, definierte Schichtdicken aufzubauen.

Die optischen Eigenschaften dieser Schichten wurden untersucht, welche möglichst homogen sein sollten. In Abbildung 6.19 sind die Dispersionen von Brechungsindex und Extinktionskoeffizient für die Schichten, die mit dem 0,1 M Sol hergestellt wurden, dargestellt. Die Brechungsindices variieren nur zwischen  $n_{500} = 1,32$  und  $n_{500} = 1,37$ . Es ist keine Abhängigkeit zwischen



Tabelle 6.2: Abhängigkeit der Schichtdicke von der Konzentration (0,1 M und 0,2 M) des  $\text{MgF}_2$ -Sols und der Anzahl der Beschichtungsschritte

Anzahl der Beschichtungen	d (nm) mit 0,1 M $\text{MgF}_2$ -Sol	d (nm) mit 0,2 M $\text{MgF}_2$ -Sol
1	28,2	67,1
2	57,7	114,7
3	81,0	174,9
4	109,7	251,3
5	146,9	311,1
6	170,2	387,6
8	226,1	

Abbildung 6.18: Abhängigkeit der Schichtdicke von der Konzentration des  $\text{MgF}_2$ -Sols und der Anzahl der Beschichtungen

Brechungsindex und Anzahl der Beschichtungen feststellbar. Da die errechneten Extinktionskoeffizienten unterhalb der Nachweisgrenze der Ellipsometrie ( $< 0,1$ ) lagen, konnte keine Absorption in dem untersuchten Wellenlängenbereich bestimmt werden. Schichten aus dem 0,2 M Sol lieferten vergleichbare Daten.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Herstellung von morphologisch und optisch homogenen Magnesiumfluoridfilmen auf Silicium möglich ist. Um Magnesiumfluorid in einem optischen Mehrschichtsystem einsetzen zu können, müssen diese Ergebnisse auf transparenten Materialien reproduziert werden. Die Versuchsreihe wurde auf Quarzglas wiederholt. Die mit der AFM bestimmte mittlere Rauheit betrug  $R_a = 1,5$  nm. Es wurde ein Brechungsindex von  $n_{500} = 1,34$  bestimmt. Eine Extinktion war nicht nachweisbar. Somit sind die optischen Eigenschaften und die Homogenität der Magnesiumfluoridschichten auf Quarzglas mit denen auf Silicium vergleichbar. Allerdings war die Abscheidungs menge geringer. Mit dem 0,1 M Sol wurde bei jeder Beschichtung eine Magnesiumfluoridschicht von ca. 26 nm und bei dem 0,2 M Sol von ca. 45 nm auf dem Quarzglas abgeschieden.

Die auf den Quarzsubstraten hergestellten Magnesiumfluoridfilme wurden in einem UV-vis Spektrometer vermessen. Das Transmissionsspektrum wurde mit einem Spektrum verglichen, dass mit dem angepassten ellipsometrischen Modell berechnet wurde. Abbildung 6.20 zeigt die gute Übereinstimmung der beiden Spektren und verdeutlicht die Qualität des angepassten Modells. Die Schicht zeigt im Wellenlängenbereich von 300 nm bis 800 nm bereits eine geringe antireflektierende Wirkung. Bei 500 nm liegt die Transmission um ca. 1 % höher als beim unbeschichteten Quarzsubstrat.

Um den Einfluss der Temperatur auf die Rauheit und die optischen Eigenschaften der Schichten zu untersuchen, wurde die Calciniertemperatur der Magnesiumfluoridfilme variiert. Dafür wurden Proben, die zuvor bei 100 °C getempert wurden, bei 300 °C bzw. 500 °C calciniert. In Abbildung 6.21 sind die AFM-Aufnahmen dieser mit einem 0,1 M Magnesiumfluoridsol hergestellten Schichten dargestellt. Mit einer mittleren Rauheit von  $R_a = 1,9$  nm, einer Rautiefe von  $R_{max} = 28,2$  nm und einer Partikelgröße von 25 nm unterscheiden sie sich nicht von den Schichten, die nur bei 100 °C thermisch behandelt wurden.

Allerdings nimmt mit steigender Calciniertemperatur die Schichtdicke ab. Bei 300 °C schrumpft die Schichtdicke auf ca. 90 % und bei 500 °C auf ca. 81 %. Dadurch steigt die Dichte in der Schicht und damit auch der Brechungsindex (Tabelle 6.3). Er nähert sich dem der kristallinen Phase ( $n_{500} = 1,38$ ).

Die Experimente haben gezeigt, dass morphologisch und optisch homogene Magnesiumfluoridfilme über einen Niedertemperatur Sol-Gel Spin-Coating

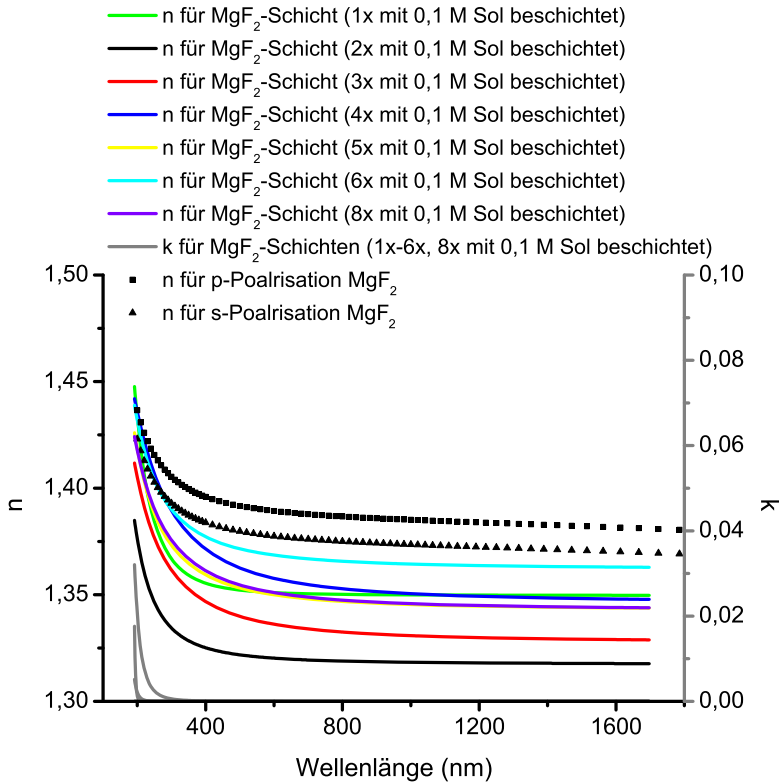


Abbildung 6.19: Dispersion von  $n$  und  $k$  mehrerer  $\text{MgF}_2$ -Schichten auf Siliciumwafern, die durch Mehrfachbeschichtungen (ein- bis sechs- und achtmal) mit einem 0,1 M Sol hergestellt wurden, und von einkristallinem  $\text{MgF}_2$

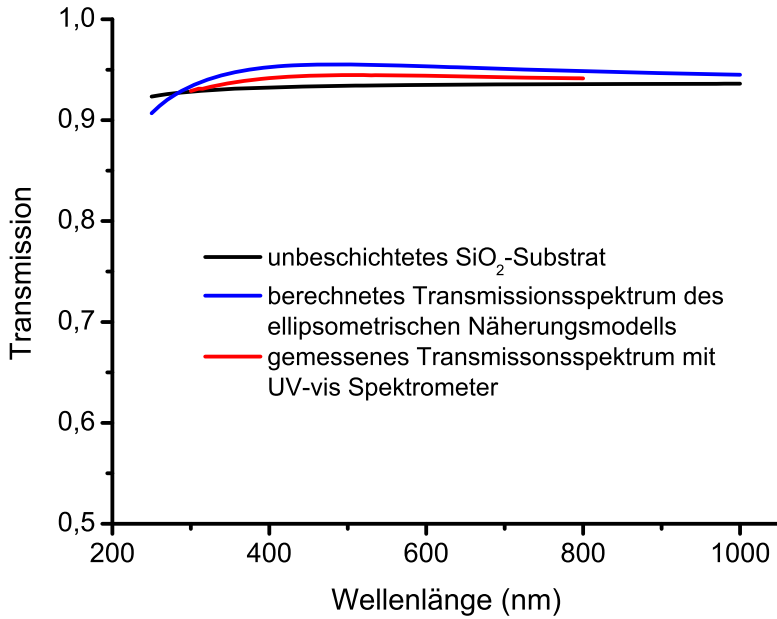


Abbildung 6.20: Transmissionsspektrum einer 84,3 nm dicken  $\text{MgF}_2$ -Schicht (einmal mit 0,1 M und einmal mit 0,2 M Sol beschichtet)

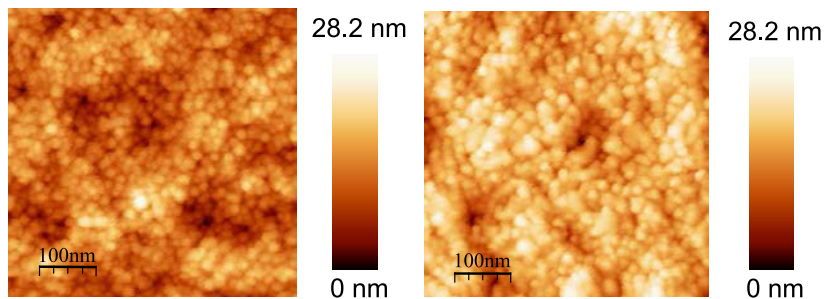


Abbildung 6.21: AFM-Aufnahmen von  $\text{MgF}_2$ -Schichten auf Silicium, die bei 300 °C (links) und 500 °C (rechts) calciniert wurden

Tabelle 6.3: Abhängigkeit der Schichtdicke und des Brechungsindex von der Konzentration des verwendeten  $\text{MgF}_2$ -Sols und der Calciniertemperatur (jeweils zwei Beschichtungsschritte)

Konzentration des $\text{MgF}_2$ -Sols	Calciniertem- peratur	d (nm)	$n_{500}$
0,1 M	100 °C	57,7	1,32
0,1 M	300 °C	51,4	1,33
0,1 M	500 °C	45,7	1,37
0,2 M	100 °C	114,7	1,30
0,2 M	300 °C	105,9	1,32
0,2 M	500 °C	95,2	1,35

Prozess hergestellt werden können. Da definierte Schichtdicken aufgebaut werden können, besteht die Möglichkeit Magnesiumfluorid als ein niedrig brechendes Material in einem optischen Mehrschichtsystem einzusetzen.

## 6.2 Hoch brechende Materialien

### 6.2.1 Titandioxid $\text{TiO}_2$

Die erste Beschichtung wurde mit einem 0,1 M Titanoxidsol durchgeführt. Dabei waren die morphologischen und optischen Eigenschaften der Schicht von Bedeutung. AFM-Aufnahmen dieser Schicht zeigten, dass deren Oberfläche kaum strukturiert, sowie sehr homogen und glatt ist. Der  $R_a$ -Wert liegt bei 0,2 nm und der  $R_{max}$ -Wert bei 1,6 nm. In Abbildung 6.22 ist die AFM-Aufnahme der Oberfläche dieser einfach beschichteten Probe auf Silicium dargestellt. Es hat sich eine durchgängige, sehr homogene Schicht ausgebildet.

Die optischen Eigenschaften dieser Schicht wurden bestimmt. Da Titanoxid im untersuchten Wellenlängenbereich (190 nm bis 1700 nm) unterhalb von 330 nm eine Absorption zeigt, kann nicht mehr, wie im Falle des Magnesiumfluorids, mit dem Cauchy Modell gearbeitet werden. Aufbauend auf den erhaltenen experimentellen Daten von  $\Psi$  und  $\Delta$  wurde ein oszillatorbasiertes Modell entwickelt. Es wurden ein Tauc-Lorentz- und ein Lorentz-Oszillator zur Beschreibung der experimentellen Daten verwendet. Das angepasste Modell besitzt ein MSE von 2,6 im Bezug auf die experimentellen Werte und beschreibt diese sehr gut, wie in Abbildung 6.23 deutlich erkennbar ist.

Für die einfach beschichtete Probe wurde eine Schichtdicke von 28,5 nm bestimmt. Die Dispersion von Brechungsindex und Extinktionskoeffizient

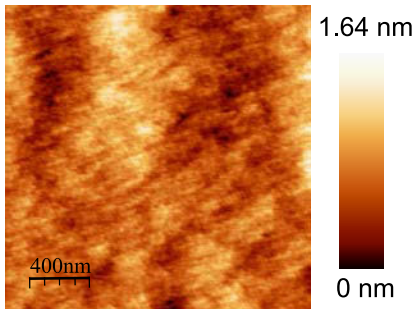


Abbildung 6.22: AFM-Aufnahme einer  $\text{TiO}_2$ -Schicht auf Silicium (einmal mit 0,1 M Sol beschichtet)

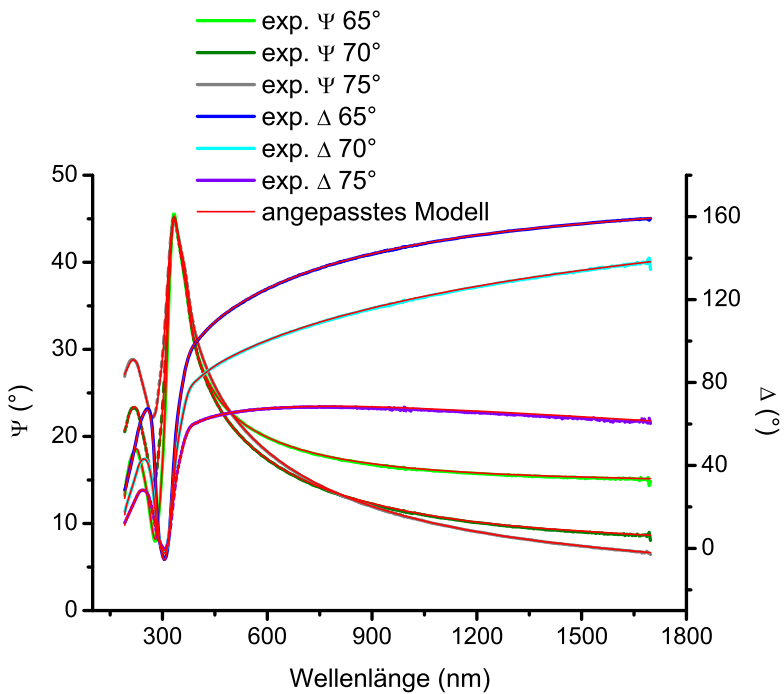


Abbildung 6.23: Vergleich des angepassten Modells mit den Ellipsometrie-messdaten einer  $\text{TiO}_2$ -Schicht

sind in Abbildung 6.24 dargestellt. Der Brechungsindex der Schicht ist wesentlich niedriger als der für Rutil gezeigte [69]. Titanoxid tritt hauptsächlich in den zwei Hauptmodifikationen Anatas und Rutil auf, deren Brechungsindices stark von einander abweichen. Kristalliner Rutil besitzt einen Brechungsindex von  $n_{500} = 3,03$  für die p-Polarisation und von  $n_{500} = 2,71$  für die s-Polarisation [69], kristalliner Anatas dagegen einen Brechungsindex von  $n_{500} = 2,54$  [76]. Die Rutilstruktur ist die thermodynamisch stabile Modifikation des Titanoxids, die aber erst bei höheren Temperaturen entsteht. Anatas, die Niedertemperaturmodifikation, wandelt sich bei Temperaturen oberhalb von  $900\text{ °C}$  in die Rutilstruktur um. Bei dünnen Filmen wird diese Umwandlung bereits ab  $600\text{ °C}$  beobachtet. Im Niedertemperaturverfahren zur Herstellung von Titanoxidfilmen wird somit je nach Temperatur amorphes Titanoxid oder kristalliner Anatas gebildet. Die gezeigte Titanoxidschicht besitzt einen Brechungsindex von  $n_{500} = 2,05$  und weicht damit sehr stark von den kristallinen Werten ab, was bei der Abscheidung von Titanoxidfilmen nicht ungewöhnlich ist. Der Brechungsindex kann abhängig von der abgeschiedenen Phase und deren Dichte zwischen  $n_{500} = 1,9$  und  $n_{500} = 2,65$  liegen. Bei der Herstellung von dünnen Filmen wird, wie bereits in Abschnitt 6.1.1 erwähnt, die Dichte der kristallinen Phase nur schwer erreicht. Dies verringert den Brechungsindex des Schichtmaterials [72, 73]. Beim PVD-Verfahren liegt der Brechungsindex je nach Wachstumsbedingungen zwischen  $n_{500} = 2,1$  und  $n_{500} = 2,65$  [77, 78, 79, 80]. Beim Sol-Gel Verfahren hängt der Brechungsindex der Titanoxidschicht vor allem von der anschließenden Calciniertemperatur ab. Je höher diese wird, desto stärker schrumpft die Schicht, was zu einer höheren Dichte und damit zu einem höheren Brechungsindex führt. Bei niedrigen Calciniertemperaturen ( $100\text{ °C}$  bis  $200\text{ °C}$ ) liegen diese Werte zwischen  $n_{500} = 1,8$  und  $n_{500} = 1,95$  [77, 81], bei höheren Temperaturen ( $300\text{ °C}$  und  $900\text{ °C}$ ) zwischen  $n_{500} = 1,95$  und  $n_{500} = 2,4$  [78, 82, 83, 84, 85]. Der Brechungsindex der hier vorgestellten Titanoxidschicht liegt in der Größenordnung der Schichten, die bei Temperaturen oberhalb von  $400\text{ °C}$  erzeugt wurden. Hauptursache für den wesentlich kleineren Brechungsindex im Vergleich zur kristallinen Anatasphase ist die Bildung einer amorphen Titanoxidschicht, deren Dichte wesentlich geringer ist. Einen etwas höheren Brechungsindex von  $n_{500} = 2,2$  bei  $500\text{ nm}$  konnten B. Mahltig et al. [86] mit einer Calciniertemperatur von  $120\text{ °C}$  erzielen. Der Extinktionskoeffizient dieser Titanoxidschicht war mit  $0,1$  bei  $350\text{ nm}$  allerdings wesentlich höher als der der hier vorgestellten Schicht, der bei  $350\text{ nm}$  nicht nachweisbar war. Der Extinktionskoeffizientenverlauf der Titanoxidschicht in Abbildung 6.24 zeigt erst unterhalb von  $330\text{ nm}$  eine Absorption. Rutil ist erst ab  $400\text{ nm}$  transparent. Die gezeigte Dispersion des Extinktionskoeffizienten der Titanoxidschicht entspricht solchen, die mit PVD-Verfahren abgeschieden wurden

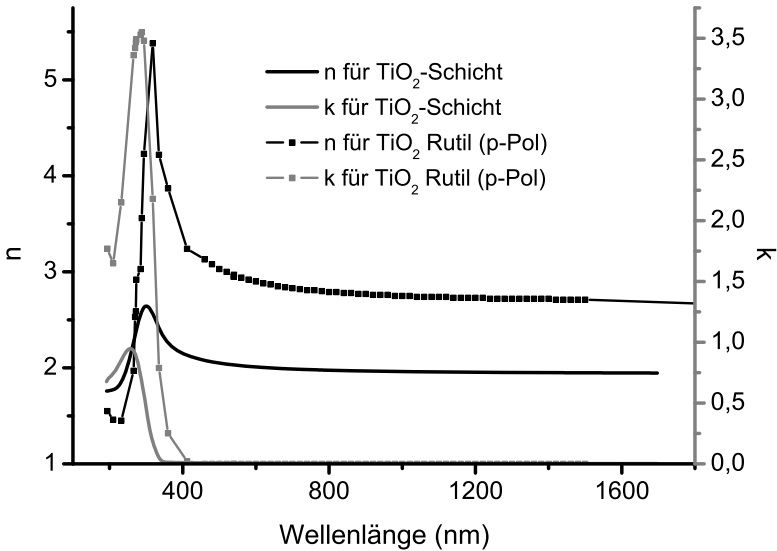


Abbildung 6.24: Dispersion von  $n$  und  $k$  einer  $\text{TiO}_2$ -Schicht im Vergleich mit einkristallinem Rutil

[80, 87].

Die vorgestellte Titanoxidschicht besitzt sehr gute morphologische und optische Eigenschaften. Da die Calciniertemperatur aber nur bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$  liegt, ist sie den meisten anderen über das Sol-Gel Verfahren hergestellten Schichten in ihren optischen Eigenschaften überlegen.

In den folgenden Experimenten wurde die optische und morphologische Homogenität der Schicht innerhalb eines 2 Zoll Siliciumwafers untersucht. Nach der Optimierung der Herstellungsbedingungen (Verwendung eines neuen Probentellers beim Spin-Coating, siehe auch Abschnitt 6.1.1) werden homogene Schichten erhalten. In Abbildung 6.25 sind die Schichtdicken- und Brechungsindexverteilungen einer Titanoxidschicht, die durch einmalige Beschichtung eines Siliciumwafers entstanden ist, dargestellt. Die mittlere Schichtdicke beträgt  $28,2\text{ nm}$  mit einer Schichtdickenvarianz  $< 1,4\text{ nm}$ . Der Messpunkt 9 (im Bild links unten) wurde nicht berücksichtigt, da die Messung, wie in Abschnitt 4.2.1 bereits beschrieben, fehlerbehaftet war. Der mittlere Brechungsindex liegt bei  $n_{500} = 2,05$ . Die Standardabweichungen der Ergebnisse für die Schichtdicke und den Brechungsindex sind  $< 1\%$ . Die Schichtdicke variiert zwischen  $27,5\text{ nm}$  und  $28,9\text{ nm}$  und der Brechungsindex



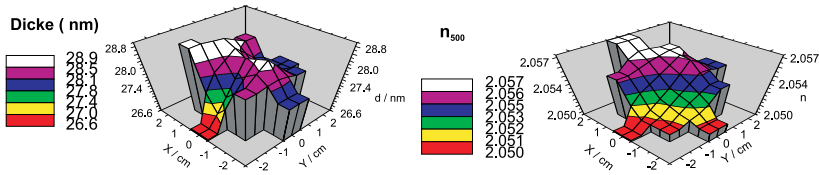


Abbildung 6.25: TiO<sub>2</sub>-Schicht (einmal mit 0,1 M Sol beschichtet): links Schichtdicken- und rechts Brechungsindexverteilung bei 500 nm innerhalb eines 2 Zoll Wafers

zwischen 2,049 und 2,057. Eine Korrelation zwischen der Schichtdicke und dem Brechungsindex konnte nicht festgestellt werden.

Da gezeigt werden konnte, dass es möglich ist, optisch und morphologisch homogene Titanoxidschichten durch eine Einfachbeschichtung auf Silicium aufzubauen, sollte im Folgenden der Einfluss der Konzentration und die Anzahl der Beschichtungsschritte auf die Eigenschaften der Schicht untersucht werden. Dazu wurden Siliciumwafer mit 0,1 M und 0,2 M Titanoxidsolen jeweils ein- bis sechs- und achtmal beschichtet.

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen der Titanoxidschichten zeigen Oberflächenstrukturen, wie sie bereits an den Magnesiumfluoridschichten beobachtet wurden (Abschnitt 6.1.1). Im Zentrum der Titanoxidschicht haben sich 50 µm bis 100 µm große Micellen gebildet, die mit zunehmendem Abstand eine längliche und strahlenförmige Struktur aufweisen. Am deutlichsten ist diese Strukturierung bei den Einfachbeschichtungen ausgeprägt (siehe Abbildung 6.26). Sie entsteht, wie bereits in Abschnitt 6.1.1 erklärt, durch das Abschleudern des überschüssigen Sols. REM- und AFM-Untersuchungen sollen zeigen, welchen Einfluss diese Strukturierung auf die Rauheit der Oberfläche besitzt.

Mit steigender Anzahl der Beschichtungen treten Störstellen in der Schicht auf. Wie in den folgenden Lichtmikroskopbildern (Abbildung 6.27) deutlich wird, nimmt auch deren Größe zu. Es sind zwei Arten von Defekten zu beobachten, punktförmige ca. 1 µm große und im Bild mattere ca. 10 µm große Stellen. Bei der achtfach beschichteten Probe sind einige µm große Partikel zu erkennen. Im Vergleich zu den Magnesiumfluoridschichten ist die Anzahl der Partikel auf den Titanoxidoberflächen wesentlich geringer.

Wird die Zahl der Störstellen zu groß, besteht die Gefahr, dass die Schicht nach der Trocknung bei 100 °C aufplatzt und delaminiert, wie es nach der achten Beschichtung mit dem 0,2 M Titanoxidsol beobachtet wurde. Abbildung 6.28 zeigt, wie sich das Schichtmaterial zum Teil nach oben wölbt. Vor dem Abplatzen bilden sich Risse in der Schicht, die durch Spannungen wäh-

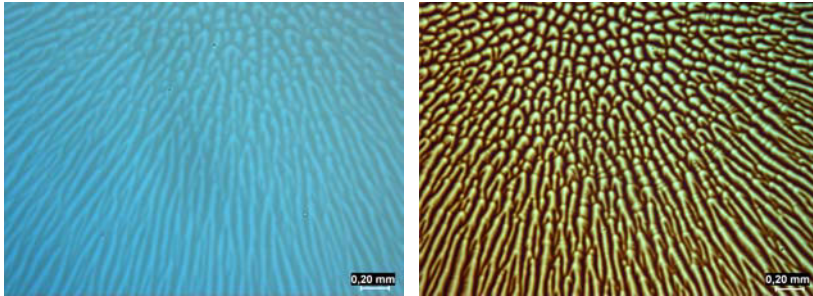


Abbildung 6.26: Lichtmikroskopaufnahmen (mit Polarisationsfilter) von  $\text{TiO}_2$ -Schichten: links einmal mit einem 0,1 M Sol und rechts einmal mit einem 0,2 M Sol beschichtet

rend der Trocknungsphase und durch die Störstellen hervorgerufen werden können.

Mit einem EDX-gekoppelten REM sollten die Titanoxidschichten, die Partikel auf der Oberfläche und die Art der Defekte weiter charakterisiert werden. In Abbildung 6.29 ist die Oberfläche der sechsfach mit dem 0,2 M Sol beschichteten Probe dargestellt. Auf der Oberfläche der Schicht befinden sich kleinere runde Partikel mit einem Durchmesser von  $0,2\ \mu\text{m}$  bis  $2\ \mu\text{m}$  und größere ( $10\ \mu\text{m}$ ) nadelförmige. Weitere Defektzentren konnten auch mit Hilfe des REM nicht beobachtet werden. EDX-Untersuchungen der Schicht und der Partikel zeigen, dass sich beide chemisch nicht voneinander unterscheiden. Neben Silicium (durch den Wafer) und Kohlenstoff (durch die Präparation für die REM-Messung) wurden Titan und Sauerstoff detektiert. Im Untergrund des Spektrums konnte Chlor als Verunreinigung aus dem Syntheseprozess nachgewiesen werden. Das Titanoxidsol wurde mit 2-3 Tropfen konzentrierter Salzsäure stabilisiert. Die niedrigen Calcinationstemperaturen reichten nicht aus, um das Chlor vollständig aus der Schicht zu entfernen. Die REM-Aufnahmen zeigen im Gegensatz zu den Lichtmikroskopaufnahmen in Abbildung 6.26 keine Strukturierung der Schicht sondern eine ebene Oberfläche.

Von den Titanoxidschichten wurden auch XPS-Spektren aufgenommen. In Abbildung 6.30 ist das XPS-Spektrum einer Titanoxidschicht auf Silicium, die durch Sechsfachbeschichtung mit einem 0,1 M Sol hergestellt wurde, dargestellt. Auf der Oberfläche dieser Probe werden Titan, Sauerstoff, Chlor, Kohlenstoff und Stickstoff gefunden. Chlor wird abermals in Spuren nachgewiesen und kann auf die Synthese des Titanoxids zurückgeführt werden. Das Verhältnis von Titan zu Sauerstoff zu Kohlenstoff beträgt 1:2,8:1,8. Der gemessene Kohlenstoffgehalt auf der Oberfläche ist im Gegensatz zu den EDX-

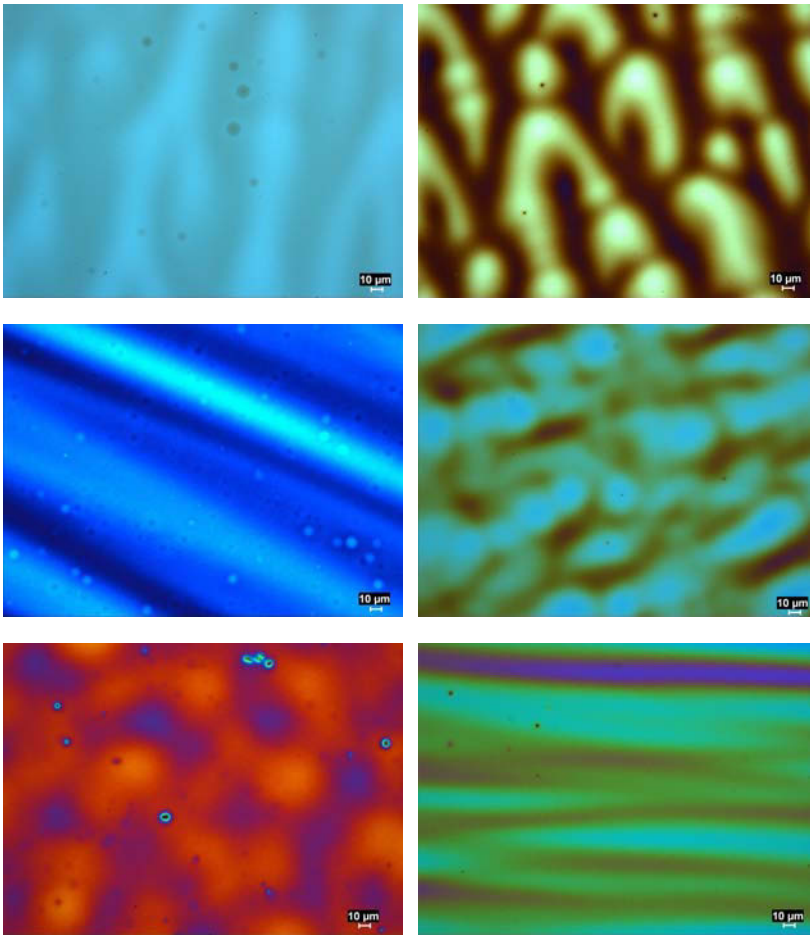


Abbildung 6.27: TiO<sub>2</sub>-Lichtmikroskopaufnahmen (mit Polarisationsfilter): linke Seite von oben nach unten ein-, drei- und achtmal mit einem 0,1 M Sol beschichtet, rechte Seite von oben nach unten ein-, drei- und sechsmal mit einem 0,2 M Sol beschichtet

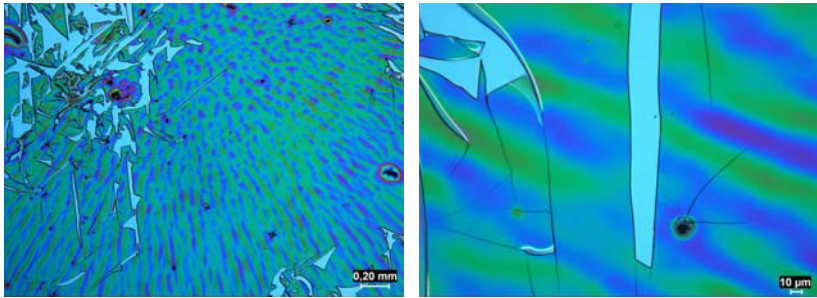


Abbildung 6.28: Lichtmikroskopaufnahme (mit Polarisationsfilter) einer aufgeplatzten TiO<sub>2</sub>-Schicht (achtmal mit 0,2 M Sol beschichtet)

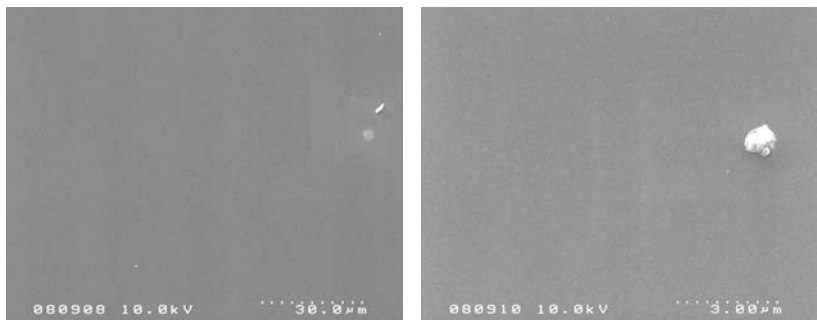


Abbildung 6.29: REM-Aufnahmen einer TiO<sub>2</sub>-Schicht (sechsmal mit 0,2 M Sol beschichtet, aufgenommen bei 10 kV und 30° Verkipfung)

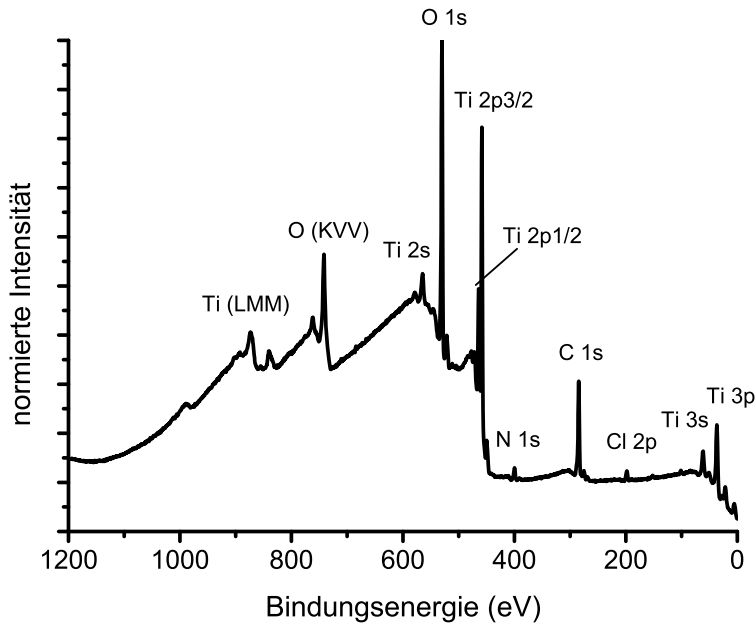


Abbildung 6.30: XPS-Spektrum einer  $\text{TiO}_2$ -Schicht auf Silicium (sechsmal mit 0,1 M Sol beschichtet)

Messungen während der REM-Untersuchung sehr groß. Wahrscheinlich hat die Titanoxidoberfläche viele organische Verunreinigungen absorbiert. Dies würde auch den höheren Gehalt an Sauerstoff und den nachgewiesenen Stickstoff erklären.

Die AFM-Aufnahmen der Oberfläche der durch mehrmaliges Beschichten hergestellten Titanoxidfilme sind mit den Aufnahmen der Einfachbeschichtungen (Abbildung 6.22) vergleichbar. Abbildung 6.31 zeigt die Oberfläche eines fünffach mit einem 0,1 M Titanoxidsols beschichteten Siliciumwafers, die ebenfalls wenig strukturiert ist und einen  $R_a$ -Wert von 0,5 nm hat. Die Rautiefe der fünffach beschichteten Probe ( $R_{max} = 3,4$  nm) stieg im Vergleich zur einfach beschichteten Probe ( $R_{max} = 1,6$  nm) leicht an. Damit ist sie nur unwesentlich rauer als die einmal beschichtete Probe. Auch mit dem AFM in einem größeren Abrasterungsbereich (nicht gezeigt) konnte die in den Lichtmikroskopaufnahmen (Abbildung 6.26) gefundene Strukturierung nicht bestätigt werden. Wie im Falle der Magnesiumfluoridschichten handelt es sich wahrscheinlich um unterschiedliche Dichtebereiche in der abgeschie-

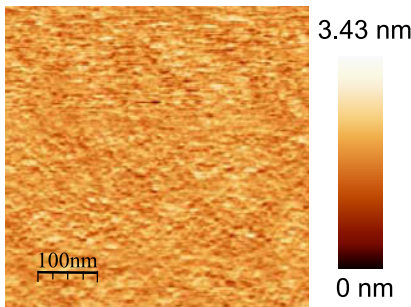


Abbildung 6.31: AFM-Aufnahme einer  $\text{TiO}_2$ -Schicht auf Silicium (fünffmal mit 0,1 M Sol beschichtet)

denen Titanoxidschicht, die durch den Spin-Coating Prozess hervorgerufen werden (siehe Abschnitt 6.1.1).

Die AFM-Aufnahmen der Schichten, die mit der höheren Solkonzentration hergestellt wurden, zeigen vergleichbare Strukturen und Rauheiten. Die Konzentration oder mehrmaliges Beschichten haben keinen Einfluss auf die Oberfläche.

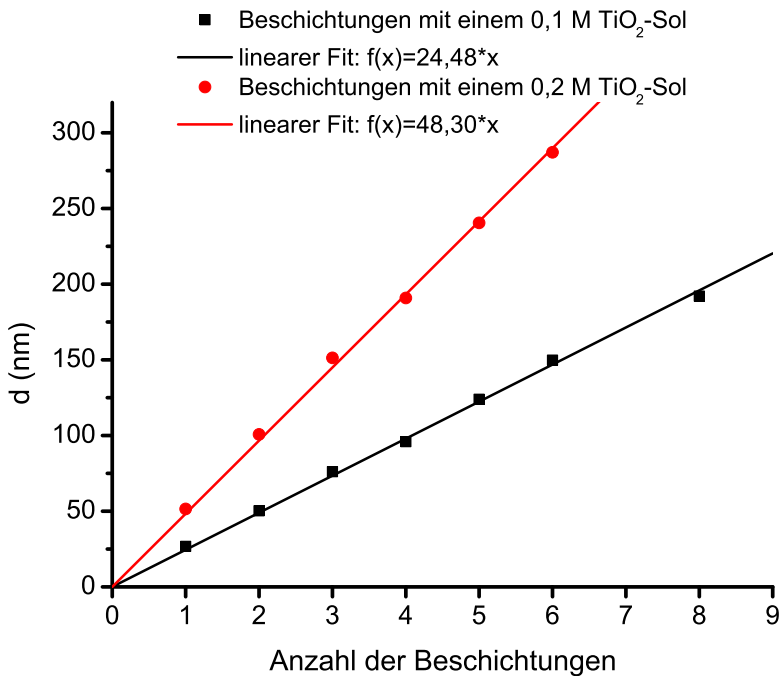
Zur Bestimmung der optischen Konstanten und der Schichtdicke wurde mit dem oben genannten Oszillatormodell, dass für die bereits diskutierte Titanoxidschicht erstellt wurde, gearbeitet.

In Abbildung 6.32 und Tabelle 6.4 ist die Abhängigkeit der Filmdicke von der Konzentration des Titanoxidsols und der Anzahl der Beschichtungen für ein 0,1 M und ein 0,2 M Sol dargestellt. Mit steigender Anzahl der Beschichtungen steigt die Schichtdicke linear an. Das Bestimmtheitsmaß der linearen Regressionen liegt bei 0,999. Das lineare Wachstum der Schichtdicke macht es möglich, bei geeigneter Wahl der Konzentration und der Anzahl der Beschichtungsschritte, definierte Schichtdicken aufzubauen.

Die unterschiedlichen Schichtdicken sind ohne technische Hilfsmittel durch ihre Farbe zu erkennen. Ab einer Dicke von 50 nm sind Titanoxidschichten gefärbt. Die Farbe ändert sich mit steigender Schichtdicke wie folgt: hellbraun / bronzefarben (ca. 50 nm), dunkelblau (ca. 75 nm), hellblau (ca. 100 nm), hellgelb (ca. 125 nm), gelb (ca. 150 nm), violett (ca. 190 nm), grünblau (ca. 240 nm), hellgrün (ca. 290 nm) und grün (ca. 360 nm). In Abbildung 6.33 sind exemplarisch zwei Titanoxidschichten mit verschiedener Dicke abgebildet. Zusätzlich sind auf den Schichten einige größere Störstellen zu erkennen, die durch Staubpartikel hervorgerufen wurden, die während der Beschichtung auf die Oberfläche gelangten. Während das Sol abgeschleudert

Tabelle 6.4: Abhängigkeit der Schichtdicke von der Konzentration des  $\text{TiO}_2$ -Sols und der Anzahl der Beschichtungsschritte

Anzahl der Beschichtungen	d (nm) mit 0,1 M $\text{TiO}_2$ -Sol	d (nm) mit 0,2 M $\text{TiO}_2$ -Sol
1	26,8	51,5
2	50,3	100,7
3	76,2	151,3
4	96,0	190,8
5	123,9	240,5
6	149,8	287,1
8	192,1	

Abbildung 6.32: Abhängigkeit der Schichtdicke von der Konzentration des  $\text{TiO}_2$ -Sols und der Anzahl der Beschichtungen

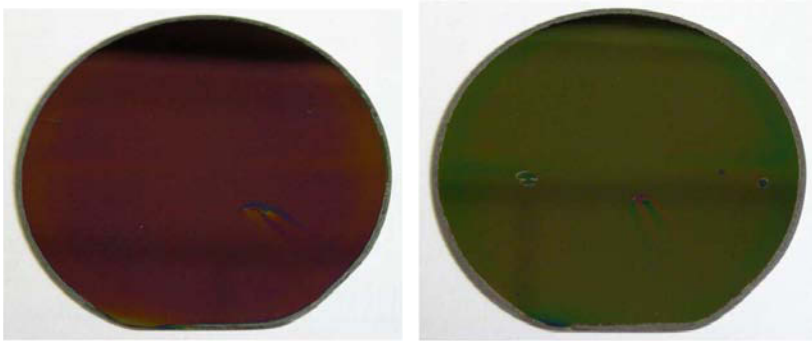


Abbildung 6.33: Fotos von zwei  $\text{TiO}_2$ -Schichten mit unterschiedlicher Dicke: links 190,8 nm (violett) und rechts 287,1 nm (hellgrün)

wurde, wurden die Bereiche hinter diesen Partikeln, die näher zum Rand des Wafers liegen, nicht vollständig bzw. nicht homogen beschichtet, so dass sich ein gestreifter, kegelförmiger Schweif bildete (violetter Wafer). Diese Fehlstellen vergrößern sich mit jeder zusätzlichen Beschichtung und können zum partiellen Aufplatzen der Schicht (siehe rechter Wafer, linke Hälfte) führen.

Um reproduzierbare Mehrfachbeschichtungen herzustellen, müssen die einzelnen Schichten innerhalb einer Probe homogen sein. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die absolute Varianz der Schichtdicken in der Größenordnung der einfachen Schicht, wie in Abbildung 6.25 gezeigt, liegt. Bei Schichten von ca. 300 nm beträgt diese ca. 5 nm.

Die optischen Eigenschaften der mehrfach beschichteten Siliciumwafer weisen ebenfalls eine gute Homogenität innerhalb einer Probe bzw. untereinander auf. Alle Titanoxidschichten absorbieren erst unterhalb von 330 nm und zeigen einen vergleichbaren Brechungsindexverlauf. In Abbildung 6.34 ist dieser beispielhaft für Schichten, die mit dem 0,1 M Titanoxidsol hergestellt wurden, dargestellt. Schichten, die mit dem 0,2 M Sol hergestellt wurden, zeigen ein ähnliches Bild.

Es konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, mit Titanoxidsolen homogene Schichten mit guten optischen Eigenschaften auf Silicium herzustellen. Für eine Anwendung als Schichtmaterial in einem optischen Multischichtsystem müssen diese Schichten auf transparenten Materialien wie z.B. Quarzglas aufgebaut werden. Dafür wurde eine Versuchsreihe, entsprechend der für Siliciumwafer, durchgeführt. Es konnte festgestellt werden, dass sich die Titanoxidschichten auf Quarzglas kaum von denen auf Silicium unterscheiden. Die Schichten auf Quarzglas besitzen die gleichen Rauheiten und opti-



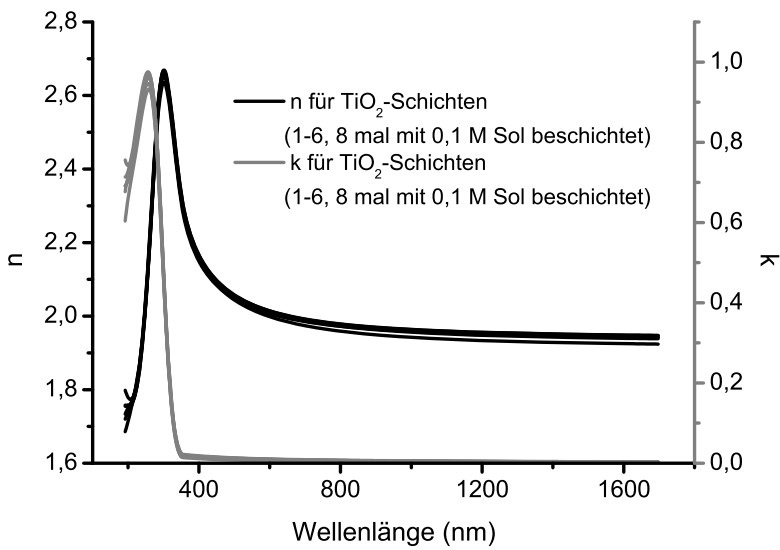


Abbildung 6.34: Dispersionen von  $n$  und  $k$  mehrerer  $\text{TiO}_2$ -Schichten, die mit einem 0,1 M Sol durch Mehrfachbeschichtung (ein- bis sechs- und achtmal) hergestellt wurden

sehen Eigenschaften. Die Homogenität innerhalb eines Substrates ist ebenfalls vergleichbar mit der auf Silicium. Auf Quarzglas wurden allerdings dickere Schichten als auf den Siliciumwafern abgeschieden. So wurden mit einem 0,1 M Titanoxidsol Schichtdicken von 31 nm und mit einem 0,2 M Sol von 50 nm erhalten. Die verwendeten Quarzglassubstrate sind mit einer Größe von 30 mm x 30 mm kleiner als die 2 Zoll Siliciumsubstrate. Dadurch werden bei gleicher Rotationsgeschwindigkeit des Spin-Coaters am Rand des Quarzsubstrates geringere Winkelgeschwindigkeiten erreicht, was zu einem geringeren Abtrag des Sols führt.

Von den beschichteten Quarzglassubstraten wurden Transmissionsspektren aufgenommen. Mit Hilfe des ellipsometrischen Modells wurden die theoretischen Transmissionen der jeweiligen Schichten berechnet und mit den experimentellen Transmissionsspektren verglichen. In Abbildung 6.35 ist dies exemplarisch für eine 28,5 nm dicke Titanoxidschicht, die durch zweimaliges Beschichten mit einem 0,05 M Sol hergestellt wurde, dargestellt. Die theoretische und experimentelle Transmission weichen nur geringfügig voneinander ab. Dies lässt den Schluss zu, dass die entwickelten angepassten Modelle für die Titanoxidschichten diese sehr gut beschreiben.

Der Einfluss der Calciniertemperatur auf die Titanoxidschichten bezüglich ihrer Rauheit und ihrer optischen Eigenschaften wurde ebenfalls untersucht. Dazu wurden die Schichten zuerst bei 100 °C für 2 Stunden und anschließend bei 300 °C bzw. 500 °C für 2 Stunden getempert. In Abbildung 6.36 sind AFM-Aufnahmen dieser Titanoxidschichten dargestellt. Die Schicht, die bei 300 °C calciniert wurde, unterscheidet sich bezüglich ihrer Rauheit und Morphologie nicht wesentlich von den Schichten, die bei 100 °C getempert wurden. Auf der Oberfläche der Schicht, die bei 500 °C calciniert wurde, sind 25 nm große kugelförmige Partikel zu erkennen. Die mittlere Rauheit beträgt  $R_a = 0,5$  nm und die Rautiefe  $R_{max} = 7,4$  nm. Die Rauheit der Titanoxidschicht ist immer noch sehr klein. Die Bildung der kugelförmigen Partikel lässt auf eine Kristallisation des Titanoxids bei 500 °C schließen.

Die Schichtdicken der bei den höheren Temperaturen behandelten Filme zeigen im Vergleich zu den bei 100 °C calcinierten Schichten eine Schrumpfung der Filmdicke (siehe Tabelle 6.5). Bei einer Calciniertemperatur von 300 °C verringert sich die Filmdicke auf 86 % und bei 500 °C auf 72 % im Vergleich zu der bei 100 °C erhaltenen. Mit der Schrumpfung der Titanoxidschicht steigt der Brechungsindex, da sich durch die thermische Behandlung die Schicht verdichtet. Dieser Einfluss der Calciniertemperatur auf die Schichtdicke und den Brechungsindex der Schicht wurde bereits in der Literatur beschrieben [77, 84].

Die Experimente haben gezeigt, dass über ein Niedertemperatur Sol-Gel Spin-Coating Verfahren homogene Titanoxidschichten mit den gewünschten

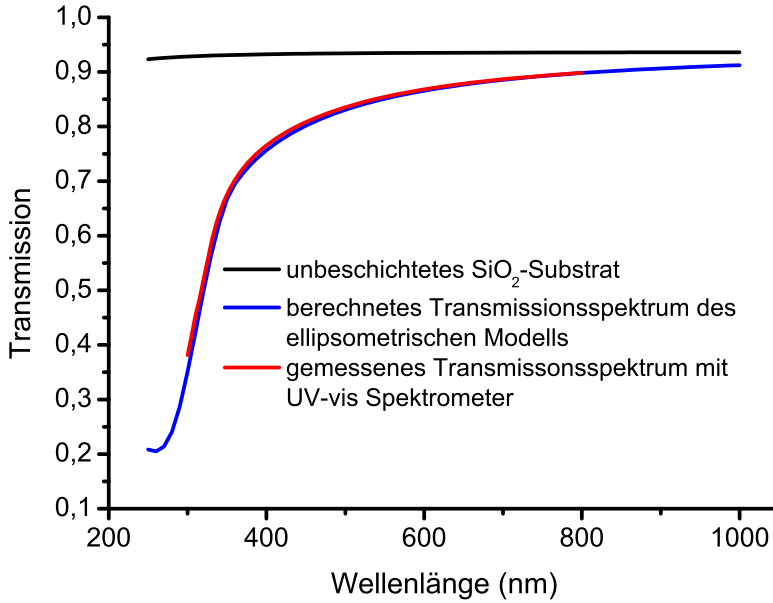


Abbildung 6.35: Transmissionsspektrum einer 28,5 nm dicken TiO<sub>2</sub>-Schicht (zweimal mit 0,05 M Sol beschichtet)

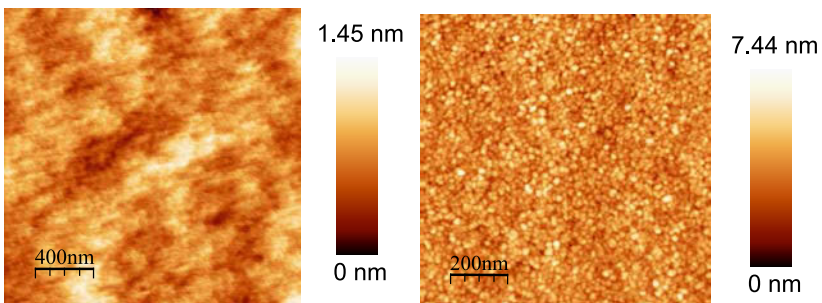


Abbildung 6.36: AFM-Aufnahmen von TiO<sub>2</sub>-Schichten auf Silicium, die bei 300 °C (links) und 500 °C (rechts) calciniert wurden

Tabelle 6.5: Abhängigkeit der Schichtdicke und des Brechungsindex von der Konzentration des verwendeten  $\text{TiO}_2$ -Sols und der Calciniertemperatur (jeweils zwei Beschichtungsschritte)

Konzentration des $\text{TiO}_2$ -Sols	Calciniertem- peratur	d (nm)	$n_{500}$
0,1 M	100 °C	50,3	2,05
0,1 M	300 °C	43,3	2.17
0,1 M	500 °C	39,4	2.24
0,2 M	100 °C	100,7	2,06
0,2 M	300 °C	87,4	2.17
0,2 M	500 °C	72,1	2.24

optischen Eigenschaften hergestellt werden können. Da der Aufbau von definierten Schichtdicken möglich ist, könnte Titanoxid als hoch brechendes Material in einem optischen Multischichtsystem Verwendung finden.

### 6.2.2 Bleifluorid $\text{PbF}_2$

Wie bereits in Abschnitt 5.2 erwähnt, traten bei der Synthese eines stabilen Blei(II)-fluoridsols Schwierigkeiten auf. Die ersten erfolgreichen Beschichtungen wurden mit einem 0,01 M Sol in Methoxyethanol durchgeführt.

Die AFM-Aufnahmen dieser Schicht (Abbildung 6.37) zeigen allerdings, dass die Oberfläche dieser Probe sehr rau ist. Der  $R_a$ -Wert von 6,5 nm ist im Vergleich zu dem des Magnesiumfluorids (1,8 nm) oder des Titanoxids (0,5 nm) sehr hoch. Es bildeten sich auf der Oberfläche 75 nm bis 300 nm große Partikel mit einer Rautiefe von bis zu 90 nm ( $R_{max}$ ). Bei Magnesiumfluorid- und Titanoxidschichten lag die Rautiefe dagegen nur bei 25 nm. Es ist außerdem zu erkennen, dass keine durchgängige Schicht ausgebildet wurde. Eine mögliche Ursache für die nur teilweise Beschichtung liegt in der zu geringen Konzentration des Bleifluoridsols, wie dies schon in Abschnitt 4.1.1 erklärt wurde. Bleifluorid bildet bei der Solherstellung 75 nm bis 300 nm große Solpartikel und nicht wie Magnesiumfluorid oder Titanoxid nur wenige Nanometer große. Blei(II)-kationen besitzen eine geringe Lewisacidität, wodurch die Bildung kleiner Solpartikel infolge der Stabilisierung durch dominierende Lösungsmittelmoleküle weniger stark ausgeprägt ist.

Diese Probe wurde ellipsometrisch vermessen und ausgewertet. Wie für die Titanoxidschichten wurde auch für die Blei(II)-fluoridschicht ein oszillatorbasiertes Modell zur Beschreibung der experimentellen Daten entwickelt. Das Modell bestand aus einer Lorentz- und einer Tauc-Lorentz-Funktion. Zusätzlich wurde in das Modell ein Parameter aufgenommen, der die Rau-

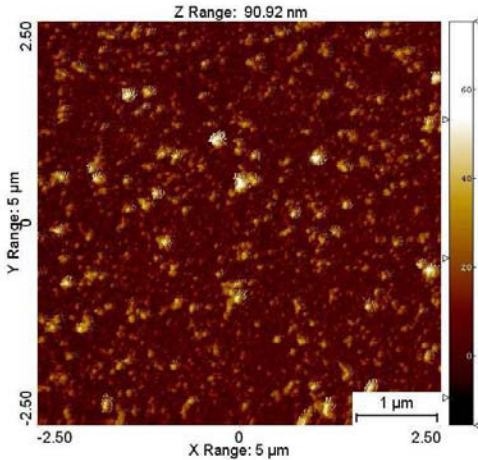


Abbildung 6.37: AFM-Aufnahme ( $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ ) der Oberfläche einer  $\text{PbF}_2$ -Schicht (einmal mit  $0,01\ \text{M}$  Sol beschichtet)

heit der Bleifluoridschicht berücksichtigt. Mit Hilfe der Ellipsometrie können Nichtidealitäten wie Rauheit bei dünnen Schichten nur mit einem großen Fehler vermessen werden. Dies spiegelt sich im Ergebnis für die Schichtdicke von  $2,7\ \text{nm}$  und für die Rauheit von  $4,8\ \text{nm}$  wider. In Abbildung 6.38 sind die berechneten Dispersionen von Brechungsindex und Extinktionskoeffizient der Bleifluoridschicht und die Literaturwerte des einkristallinen Blei(II)-fluorids [88] dargestellt. Der Brechungsindex der Schicht ( $n_{500} = 1,71$ ) ist im Vergleich zu kristallinem Blei(II)-fluorid ( $n_{500} = 1,78$ ) etwas niedriger, zeigt aber den selben Verlauf. Dies kann, wie bei Magnesiumfluorid und Titanoxid beschrieben, auf eine geringere Dichte zurückgeführt werden [72, 73]. Der Extinktionskoeffizient der Schicht ist im Bereich von  $300\ \text{nm}$  bis  $1700\ \text{nm}$  hinreichend klein und vergleichbar mit dem des kristallinen Bleifluorids.

Versuche, eine kompakte Schicht zu erzeugen, waren nicht erfolgreich. Weder dreimaliges Beschichten ohne Trocknung bei  $100\ ^\circ\text{C}$  zwischen den Beschichtungen oder mehrmaliges Beschichten, noch die Beschichtung mit der maximalen Solkonzentration von  $0,025\ \text{M}$  waren erfolgreich. Es bildeten sich, wie bereits vorgestellt, vereinzelt Partikel in vergleichbarer Größe.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich Blei(II)-fluorid nicht über einen Niedertemperatur Sol-Gel Spin-Coating Prozess als homogener Film abscheiden lässt. Versuche, durch Lösungsmittelvariation oder Zugabe

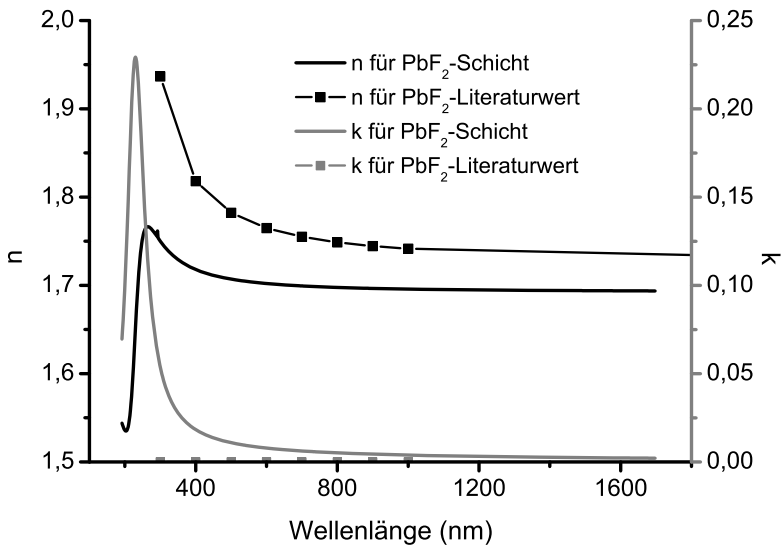


Abbildung 6.38: Dispersion von  $n$  und  $k$  einer  $\text{PbF}_2$ -Schicht (einmal mit 0,01 M Sol beschichtet) im Vergleich mit einkristallinem  $\text{PbF}_2$

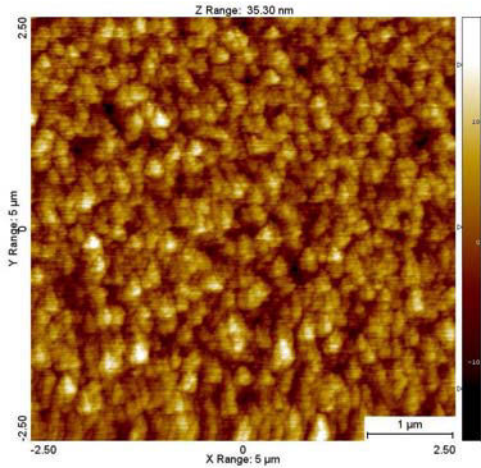


Abbildung 6.39: AFM-Aufnahme (5 µm x 5 µm) der Oberfläche einer ZnF<sub>2</sub>-Schicht (einmal mit 0,2 M Sol beschichtet)

von Komplexbildnern Bleifluoridsole in höheren Konzentrationen herzustellen, verliefen erfolglos. Somit kommt im Rahmen dieser Arbeit Blei(II)-fluorid als ein hoch brechendes Material in einem optischen Multischichtsystem nicht in Betracht.

### 6.2.3 Zinkfluorid ZnF<sub>2</sub>

Die ersten Beschichtungen wurden mit einem 0,2 M Zinkfluoridol durchgeführt. Abbildung 6.39 zeigt die AFM-Aufnahme der Oberfläche einer Einfachbeschichtung. Die Oberfläche besteht aus 50 nm bis 200 nm großen kugelförmigen Partikeln mit einer Rautiefe von  $R_{max} = 35$  nm. Dies deutet auf die Bildung größerer Solpartikel im Zinkfluoridol im Gegensatz zu den ca. 5 nm großen Solpartikeln im Magnesiumfluoridol hin (siehe Abschnitt 6.1.1). Der  $R_{max}$ -Wert der Zinkfluoridschicht liegt damit etwas höher als der der Magnesiumfluoridschichten (15 nm bis 28 nm). Dadurch ist die mittlere Rauheit der Zinkfluoridschicht mit 3,5 nm größer als die der Magnesiumfluoridschichten mit 1,5 nm bis 2,0 nm.

Zur Beschreibung der experimentellen ellipsometrischen Daten wurde ein oszillatorbasiertes parametrisiertes Modell verwendet. Das Schichtmodell bestand aus einer Lorentzfunktion. Mit einem kleinen MSE von 2,8 werden die

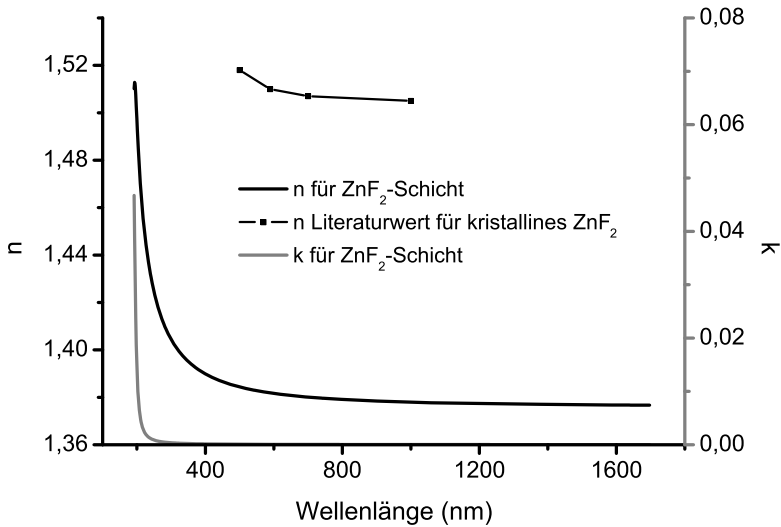


Abbildung 6.40: Dispersion von  $n$  und  $k$  einer  $ZnF_2$ -Schicht (einmal mit 0,2 M Sol beschichtet) im Vergleich mit kristallinem  $ZnF_2$

gemessenen Daten sehr gut beschrieben. Für die Einfachbeschichtung mit einem 0,2 M Sol wurde eine Schichtdicke von 29,0 nm bestimmt. Diese ist damit kleiner als der mit dem AFM bestimmte  $R_{max}$ -Wert. Dies deutet darauf hin, dass die Schicht sehr rau ist und das Substrat punktuell nicht durchgängig beschichtet wurde.

In Abbildung 6.40 sind die Dispersion von Brechungsindex und Extinktionskoeffizient dieser Schicht abgebildet. Der berechnete Brechungsindexverlauf liegt deutlich unter den Literaturwerten [70, 89, 90]. Dies liegt, wie bereits bei den Versuchen mit Magnesiumfluorid (Abschnitt 6.1.1) und Titanoxid (Abschnitt 6.2.1) erwähnt, an der geringeren Dichte der nach Sol-Gel hergestellten Schicht verglichen mit der kristallinen Phase. PVD-abgeschiedene Zinkfluoridschichten besitzen Brechungsindices, wie sie in der kristallinen Phase zu finden sind [91]. Die Extinktion der hier beschriebenen Zinkfluoridschicht liegt im gemessenen Wellenlängenbereich unterhalb der Nachweisgrenze der Ellipsometrie ( $< 0,1$ ).

Der Brechungsindex beträgt  $n_{500} = 1,38$  und ist damit nur um 0,04 größer als der der abgeschiedenen Magnesiumfluoridfilme. Dieser Unterschied reicht nicht aus, um optische Mehrschichtsysteme bestehend aus Magnesium- und Zinkfluorid aufzubauen. Um Zinkfluorid in einem optischen Mehrschichtsys-



tem als hoch brechendes Material einsetzen zu können, müsste der Brechungsindex der abgeschiedenen Schicht dem der kristallinen Phase entsprechen. Mit einer dann erreichten Differenz zur Magnesiumfluoridschicht von etwa 0,2 könnten einfache optische Mehrschichtsysteme aufgebaut werden.

In den folgenden Experimenten lag deshalb das Hauptaugenmerk auf der Herstellung von durchgängigen Schichten und auf der Erhöhung des Brechungsindex der Zinkfluoridschichten. Mit kleineren Konzentrationen des Sols sollte die Partikelgröße im Sol verkleinert werden. Kleinere Solpartikel sollten zu einer dichteren Packung der Schicht während des Spin-Coating Prozesses führen. Versuche mit einem 0,1 M und 0,05 M Sol führten allerdings zu keiner Verbesserung der Zinkfluoridschichten. Die Oberflächen bestanden weiterhin aus 50 nm bis 200 nm großen Partikeln und besaßen mittlere Rauheiten, die auch mit dem 0,2 M Sol erzielt wurden. Die optischen Eigenschaften der Schichten, die mit 0,05 M und 0,1 M Solen hergestellt wurden, entsprachen ebenfalls den bereits beschriebenen. Weiterhin wurde die Drehgeschwindigkeit des Spin-Coaters variiert. Mit einer Drehgeschwindigkeit von 8000 U/min wurden mit einem 0,2 M Sol nur dünnere (24,3 nm) aber nicht kompaktere oder glattere Schichten erzeugt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich Zinkfluorid, das über einen Niedertemperatur Sol-Gel Spin-Coating Prozess hergestellt wird, nicht als hoch brechendes Material in einem optischen Mehrschichtsystem eignet. Es lassen sich zwar homogene Filme abscheiden, deren Brechungsindex aber auf Grund der zu geringen Dichte im Vergleich zum Magnesiumfluorid zu gering ist.

### 6.3 Zusammenfassung der Einschichtsysteme

Mit Magnesiumfluorid gelang es, über einen Niedertemperatur Sol-Gel Spin-Coating Prozess homogene Schichten auf Silicium und Quarzglas abzuscheiden. Die Schichten bestehen aus amorphen bis mikrokristallinen 2 nm bis 5 nm großen Partikeln und besitzen Oberflächen mit einer mittleren Rauheit kleiner 2,0 nm. Durch Variation der Konzentration des Magnesiumfluoridsols und Anzahl der Beschichtungsschritte können Magnesiumfluoridschichten mit definierten Schichtdicken aufgebaut werden. Die optischen Eigenschaften sind mit denen von kristallinem Magnesiumfluorid vergleichbar. Sie besitzen bis in den nahen UV-Bereich (190 nm) eine gute Transparenz.

Die hier beschriebenen Titanoxidschichten haben ebenfalls sehr gute morphologische und optische Eigenschaften. Mit einer mittleren Rauheit von 0,5 nm, einem hohen Brechungsindex von 2,05 bei 500 nm und einer guten Transparenz oberhalb von 330 nm können diese Schichten in Kombina-

tion mit Magnesiumfluorid in einem optischen Mehrschichtsystem eingesetzt werden.

Die Herstellung von hoch brechenden Metallfluoriden gelang dagegen nicht. So konnte mit Bleifluorid keine durchgängige Schicht hergestellt werden. Die abgeschiedenen Zinkfluoridschichten besaßen dagegen eine zu geringe Dichte, was in zu niedrigen Brechungsindices resultierte.

# Kapitel 7

## Optische Mehrschichtsysteme

Für den Aufbau von optischen Mehrschichtsystemen ist ein alternierender Schichtwechsel von hoch und niedrig brechenden Materialien erforderlich. Wie bereits in Abschnitt 6 beschrieben, haben sich Magnesiumfluorid mit einem Brechungsindex von  $n_{500} = 1,35$  als niedrig brechendes und Titanoxid mit  $n_{500} = 2,05$  als hoch brechendes Schichtmaterial als besonders geeignet erwiesen. Mit einem Brechungsindexunterschied von 0,7 sollte der Aufbau eines optischen Multischichtsystems möglich sein. Dies wäre das erste Metalloxid und -fluorid-basierte Mehrschichtsystem, welches über ein Niedertemperatur Sol-Gel Verfahren hergestellt würde.

### 7.1 Aufbau von einfachen Mehrschichtsystemen auf Silicium

Für den Aufbau eines optischen Mehrschichtsystems sollten als niedrig brechendes Material Magnesiumfluorid und als hochbrechendes Titanoxid eingesetzt werden. Beide Verbindungen konnten erfolgreich durch einen Niedertemperatur Sol-Gel Spin-Coating Prozess als Einzelschichten auf Silicium und Quarzglas abgeschieden werden. In Voruntersuchungen soll nun geklärt werden, ob sich Magnesiumfluorid auf Titanoxid bzw. Titanoxid auf Magnesiumfluorid abscheiden lässt. Wie bereits in Abschnitt 2 erwähnt, wurden bereits Magnesiumfluorid/Titanoxid Mehrschichtsysteme über PVD Verfahren hergestellt [9].

Die alternierenden Mehrfachbeschichtungen mit einem 0,05 M Titanoxid-sol und mit einem 0,15 M Magnesiumfluoridsol verliefen erfolgreich. Während des Beschichtungsprozesses konnten keine Unterschiede im Vergleich zu den Einzelschichten beobachtet werden. Es wurden zunächst zwei Dreischichtsysteme mit folgendem Aufbau hergestellt:  $\text{MgF}_2/\text{TiO}_2/\text{MgF}_2$  und

Tabelle 7.1: Schichtdicken und Brechungsindices von Dreischichtsystemen bestehend aus alternierenden  $\text{MgF}_2$ - und  $\text{TiO}_2$ -Schichten auf Si-Wafern

	Schichtmaterial	d (nm)	$n_{500}$
3 Schichten	$\text{MgF}_2$	50,2	1,35
	$\text{TiO}_2$	13,0	2,06
	$\text{MgF}_2$	47,3	1,37
	Si-Substrat		
3 Schichten	$\text{TiO}_2$	14,6	2,02
	$\text{MgF}_2$	43,1	1,38
	$\text{TiO}_2$	15,5	2,04
	Si-Substrat		

$\text{TiO}_2/\text{MgF}_2/\text{TiO}_2$ . Die Proben wurden anschließend ellipsometrisch vermessen. Für die Erstellung der Modelle für die Mehrschichtsysteme wurde mit den Schichtmodellen von Magnesiumfluorid und Titanoxid gearbeitet. Die entwickelten Modelle beschreiben die Messwerte mit einem MSE zwischen 2,5 und 3,0 sehr gut. In Tabelle 7.1 sind die berechneten Einzelschichtdicken und Brechungsindices der Mehrschichtsysteme dargestellt. Die Brechungsindices der einzelnen Titanoxidschichten in den Mehrschichtsystemen sind untereinander und mit denen der Einzelschichtsysteme vergleichbar. Bei den Magnesiumfluoridschichten liegen sie im Bereich des kristallinen Magnesiumfluorids ( $n_{500} = 1,38$ ) und damit etwas höher als bei den Einzelschichtsystemen ( $n_{500} = 1,35$ ). Die Dicken, die mit den jeweiligen Solen in den einzelnen Schichten erhalten wurden, variieren stärker als dies von den Einzelschichtsystemen zu erwarten war. Die Schichtdicken der Magnesiumfluoridschichten schwanken zwischen 43,1 nm und 50,2 nm und die der Titanoxidschichten zwischen 13,0 nm und 15,5 nm. Dies könnte auf ein etwas anderes Sinterverhalten während der Trocknungs- bzw. Calciniierungsphase des Multischichtsystems zurückzuführen sein. Die einzelnen Schichten in den zwei Dreischichtsystemen besitzen eine gute Homogenität innerhalb der Probe mit Schichtdickenvarianzen von 1 nm bis 2 nm. Das Magnesiumfluorid/Titanoxid Mehrschichtsystem, welches über PVD-Verfahren hergestellt wurde, zeigt etwas höhere Brechungsindices für die jeweiligen Einzelschichten. Bei den Magnesiumfluoridschichten beträgt der Brechungsindex  $n_{550} = 1,38$  und für die Titanoxidschichten  $n_{550} = 2,38$  [9, 18, 17].

Mit diesen ersten Versuchen konnte gezeigt werden, dass der Aufbau eines auf Magnesiumfluorid und Titanoxid basierten optischen Mehrschichtsystems möglich ist. Erstmals gelang es, ein Magnesiumfluorid/Titanoxid basiertes Mehrschichtsystem über einen Niedertemperatur Sol-Gel Spin-Coating Pro-

Tabelle 7.2: Schichtdicken eines AR Schichtsystems bei 990 nm auf Silicium bestehend aus  $\text{TiO}_2$  und  $\text{MgF}_2$

	Schichtmaterial	d (nm)	$n_{500}$
3 Schichten	$\text{TiO}_2$	24,0	2,05
	$\text{MgF}_2$	150,0	1,37
	$\text{TiO}_2$	24,0	2,05
	Si-Substrat		

zess herzustellen.

## 7.2 Antireflektierende Systeme auf Siliciumsubstraten

Das Ziel der folgenden Experimente bestand in dem Aufbau von einfachen AR Systemen mit Hilfe der ermittelten optischen Parameter der einzelnen Magnesiumfluorid- und Titanoxidschichten auf Silicium. Diese sollten ellipsometrisch vermessen und mit der theoretischen Reflektivität des AR Designs verglichen werden.

### 7.2.1 Antireflektierende Schichten für 990 nm

Als erstes sollte ein einfaches Mehrschichtsystem auf Silicium entworfen werden, das eine definierte Wellenlänge nicht reflektiert. Das einfachste Mehrschichtsystem dieses Designs besteht aus drei Schichten. Tabelle 7.2 zeigt den Vorschlag für den Aufbau des Mehrschichtsystems, das den vorgegebenen Anforderungen entsprechen sollte. Es besitzt auf Silicium bei 993 nm bei einem Einstrahlwinkel von  $70^\circ$  eine theoretische Reflexion von 0,19 %. Das entwickelte Design wurde nicht genauer optimiert, da nur überprüft werden sollte, ob das aufzubauende Schichtsystem die gewünschten optischen Eigenschaften besitzt.

Die beiden 24 nm dicken Titanoxidschichten wurden durch eine Einfachbeschichtung mit einem 0,1 M Sol hergestellt. Zum Aufbau der 150 nm dicken Magnesiumfluoridschicht wurde dreimal mit einem 0,2 M und einmal mit einem 0,1 M Sol beschichtet.

Das entwickelte angepasste Modell für die gemessenen ellipsometrischen Daten besitzt einen MSE von 7,5 und beschreibt die Messung sehr gut. In Tabelle 7.3 sind die berechneten Schichtdicken und Brechungsindices der einzelnen Schichten aufgelistet. Der Vergleich mit dem modellierten AR Design

Tabelle 7.3: Berechnete Schichtdicken und Brechungsindices des aufgebauten AR Dreischichtsystems auf Silicium

	Schichtmaterial	d (nm)	$n_{500}$
3 Schichten	TiO <sub>2</sub>	25,9	2,07
	MgF <sub>2</sub>	150,3	1,37
	TiO <sub>2</sub>	24,1	2,01
	Si-Substrat		

Tabelle 7.4: Reflexionsminima bei 990 nm der theoretischen, der berechneten und gemessenen Reflexion des AR Dreischichtsystems

System	$\lambda$ (nm)	Reflektivität bei 70°
AR Design bei 990 nm	993	0,19 %
angepasstes Modell	957	0,001 %
Dreischichtsystem	980	0,27 %

(siehe Tabelle 7.2) zeigt eine gute Übereinstimmung. Die Schichtdicken und die Brechungsindices der einzelnen Schichten weichen nur geringfügig ab.

Die Reflektivität dieser Probe wurde mit dem Ellipsometer VASE vermessen. In Abbildung 7.1 ist die Reflektivität des Dreischichtsystems im Vergleich mit der theoretischen Reflektivität des entwickelten AR Designs bei 990 nm und mit der aus dem ellipsometrischen Modell berechneten Reflektivität dargestellt. Im Wellenlängenbereich zwischen 400 nm und 700 nm ist die gemessene Reflektivität über 1, was auf Grund des Energieerhaltungssatzes physikalisch nicht möglich ist. Da die Messung der Reflektivität mit einem Ellipsometer erfolgte und bei diesem keine genaue Kalibrierung möglich ist, besitzt die Reflektivitätsmessung einen großen Fehler. Der prinzipielle Verlauf der Reflexion wird dadurch aber nicht beeinträchtigt. Die gemessenen und die theoretischen Reflektivitäten besitzen einen ähnlichen Verlauf. Die Minima und Maxima in der Reflektivität liegen im selben Wellenlängenbereich. In Tabelle 7.4 sind die Lage der gemessenen und theoretischen Reflexionsminima im Bereich um 990 nm aufgelistet. Die Reflexionsminima des angepassten Modells und des AR Designs bei 990 nm weichen etwas voneinander ab. Dies liegt vor allem an den leicht unterschiedlichen Dicken und Brechungsindices der Einzelschichten des Dreischichtsystems im Vergleich zum AR Design. Das gemessene Reflexionsminima des Dreischichtsystems (980 nm) liegt zwischen dem Minimum des Designs (993 nm) und dem des angepassten Modells (957 nm).

Der Aufbau dieses einfachen AR Dreischichtsystems bestehend aus Magnesiumfluorid und Titanoxid auf Silicium ist erfolgreich verlaufen. Die Cha-

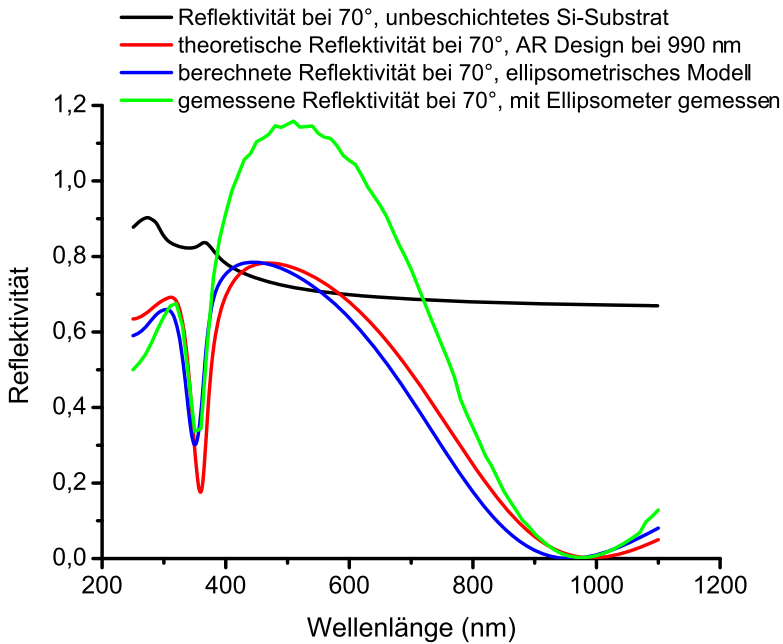


Abbildung 7.1: Vergleich der Reflektivitäten bei 70° des aufgebauten Dreischichtsystems, des theoretischen AR Designs bei 990 nm und des ellipsometrischen Modells

Tabelle 7.5: Schichtdicken eines AR Schichtsystems bei 390 nm auf Silicium bestehend aus  $\text{TiO}_2$  und  $\text{MgF}_2$

	Schichtmaterial	d (nm)	$n_{500}$
5 Schichten	$\text{TiO}_2$	27,0	2,05
	$\text{MgF}_2$	54,0	1,37
	$\text{TiO}_2$	27,0	2,05
	$\text{MgF}_2$	54,0	1,37
	$\text{TiO}_2$	27,0	2,05
	Si-Substrat		

rakterisierung dieses Mehrschichtsystems lieferte gute Übereinstimmungen mit dem entwickelten Modell und zeigte in dem gewünschten Wellenlängenbereich um 990 nm Antirefektivität. Damit sollte auch der definierte Aufbau von größeren Mehrschichtsystemen möglich sein.

### 7.2.2 Antireflektierende Schichten für 390 nm

Neben dem bereits vorgestellten Dreischichtsystem sollte ein Mehrschichtsystem aus fünf einzelnen Schichten hergestellt werden. Tabelle 7.5 zeigt das AR Design für 390 nm, welches aus einzelnen Titanoxid- und Magnesiumfluoridschichten besteht. Es besitzt bei einer Wellenlänge von 392 nm und einem Einstrahlwinkel von  $70^\circ$  eine Reflektivität von 0,23 %. Dieses Design ist wie das des Dreischichtsystems nicht genauer optimiert, da abermals nur die prinzipielle Machbarkeit eines definierten Schichtaufbaus nachgewiesen werden sollte.

Die 27 nm dicke Titanoxidschicht wurde mit einem 0,1 M Sol hergestellt. Für den Aufbau der 54 nm dicken Magnesiumfluoridschicht wurde das Siliciumsubstrat zweimal mit einem 0,1 M Sol beschichtet.

Mit dem optimierten Modell konnten die in Tabelle 7.6 aufgelisteten Schichtdicken und Brechungsindices für die einzelnen Schichten bestimmt werden. Das angepasste Modell beschreibt die ellipsometrischen Messwerte mit einem MSE von 7,2 gut. Die berechneten Werte für die einzelnen Schichtdicken und Brechungsindices sind mit denen des Designs vergleichbar. Allerdings sind die Schichtdicken mit Magnesiumfluorid etwas größer. Die einzelnen Schichten sind innerhalb der Probe bezüglich ihrer Schichtdicke und ihres Brechungsindex homogen. Die Brechungsindices der Magnesiumfluorid- und Titanoxidschichten sind mit denen des in Abschnitt 7.2.1 gezeigten Dreischichtsystems vergleichbar.

Die Reflektivität der Probe wurde ebenfalls mit Hilfe des Ellipsometers VASE gemessen. In Abbildung 7.2 sind die Reflektivitäten des Fünfschicht-



Tabelle 7.6: Berechnete Schichtdicken und Brechungsindices des aufgebauten AR Fünfschichtsystems auf Silicium

	Schichtmaterial	d (nm)	$n_{500}$
5 Schichten	TiO <sub>2</sub>	22,1	2,03
	MgF <sub>2</sub>	66,5	1,38
	TiO <sub>2</sub>	23,1	2,05
	MgF <sub>2</sub>	60,2	1,38
	TiO <sub>2</sub>	25,6	1,98
	Si-Substrat		

Tabelle 7.7: Reflexionsminima bei 390 nm der theoretischen, der berechneten und gemessenen Reflexion des AR Fünfschichtsystems

System	$\lambda$ (nm)	Reflektivität
AR Design bei 390 nm	392	0,23 %
angepasstes Modell	384	0,04 %
Fünfschichtsystem	390	4,62 %

systems, des AR Designs bei 390 nm und des Modells vergleichend dargestellt. Abermals ist die Reflektivitätsmessung stark fehlerbehaftet. Im Wellenlängenbereich zwischen 450 nm und 700 nm weist die Reflektivität einen Wert über 1 auf. Dies ist wieder auf die Kalibrierschwierigkeiten des Ellipsometers für solche Messungen zurückzuführen. Der prinzipielle Verlauf des Reflexionspektrums des Fünfschichtsystems entspricht dem des Designs und dem des berechneten Modells. Die Minima und Maxima in der Reflektivität liegen im selben Wellenlängenbereich. In Tabelle 7.7 sind die kleinsten Reflektivitäten bei einem Einstrahlwinkel von 70° des gemessenen Fünfschichtsystems, des angepassten Modells und des AR Designs dargestellt. Alle drei Reflektivitätsspektren besitzen ihr Minimum um 390 nm. Modell und entwickeltes AR Design weichen nur geringfügig voneinander ab. Dies wird durch den geringen Unterschied in der Dicke der Einzelschichten hervorgerufen. Die Einstellung der Einzelschichtdicken gelang nicht präzise genug.

Das Fünfschichtsystem wurde zusätzlich mit dem TEM untersucht. In Abbildung 7.3 ist die TEM-Aufnahme eines Querschnittes dieses Systems dargestellt. Bis auf die Titanoxidschicht unterhalb der Präparationsschutzschicht sind alle Schichten gut zu erkennen. Die erste Magnesiumfluoridschicht weist eine leicht wellenförmige Struktur auf. Dieses Wellenprofil wird von der daraufliegenden Titanoxidschicht ausgeglichen. In der zweiten Magnesiumfluoridschicht ist die wellige Struktur nur noch geringer ausgeprägt. In Tabelle 7.8 sind die gemessenen Dicken der jeweiligen Einzelschichten auf-

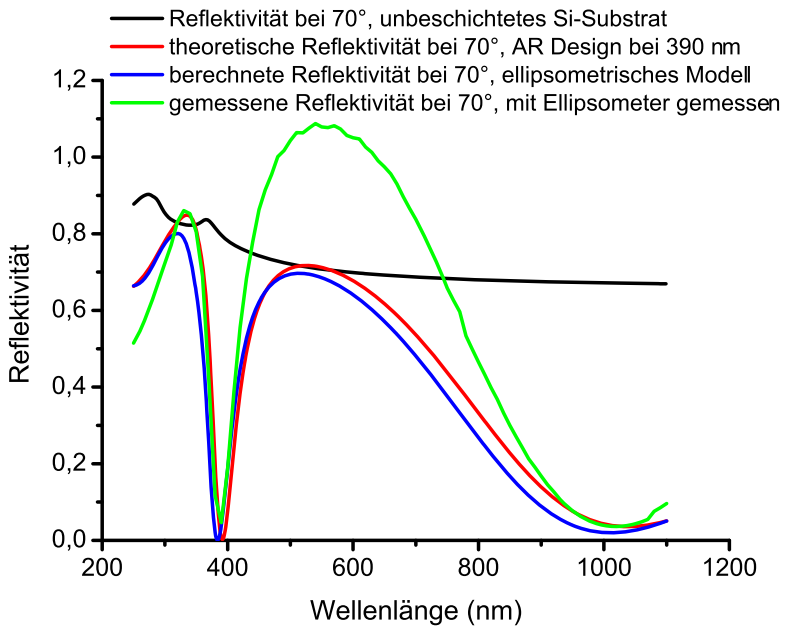


Abbildung 7.2: Vergleich der Reflexivitäten bei 70° des aufgebauten Fünfschichtsystems, des AR Designs bei 390 nm und des ellipsometrischen Modells

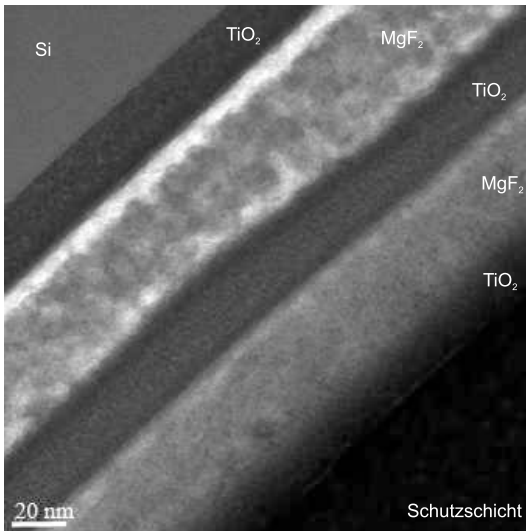


Abbildung 7.3: TEM-Aufnahme (Querschnitt) des AR Fünfschichtsystems

gelistet. Die gemessenen Einzelschichtdicken kommen denen des AR Designs für 390 nm sehr nahe. Mit der TEM-Messung konnten ähnliche Dicken für die Titanoxidschichten ermittelt werden wie sie auch mit Hilfe der Ellipsometrie (siehe Tabelle 7.6) berechnet wurden. Mit dem TEM wurden die Dicken der Magnesiumfluoridschichten dagegen um 6 nm kleiner als mit der Ellipsometrie bestimmt.

Weiterhin wurden an den einzelnen Schichten Elektronenbeugungsexperimente durchgeführt. In Abbildung 7.4 ist die erste abgeschiedene Titanoxidschicht abgebildet. In dem Siliciumwafer sind die einzelnen Netzebenen zu erkennen. In der Titanoxidschicht kann keine Kristallinität nachgewiesen werden. Sie ist durchgehend amorph.

In Abbildung 7.5 ist die TEM-Aufnahme der ersten Magnesiumfluoridschicht abgebildet. Sie ist polykristallin und besteht aus 5 nm bis 10 nm großen Kristalliten. Bei der TEM-Messung der einzelnen Magnesiumfluoridschicht wurden Kristallitgrößen von 2 nm bis 5 nm bestimmt (siehe Abschnitt 6.1.1). Allerdings können im Mehrschichtsystem die einzelnen Beschichtungsschritte der Magnesiumfluoridschichten - anders als bei den TEM-Messungen der reinen Magnesiumfluoridschicht - nicht nachgewiesen werden.

Bei längerer Einwirkzeit des Elektronenstrahls während der TEM-Messung konnte ein Wachstum der Magnesiumfluoridkristallite in der Magne-

Tabelle 7.8: Vergleich der Einzelschichtdicken des AR Fünfschichtsystems (bestimmt durch TEM-Messungen und Ellipsometrie)

	Schichtmaterial	d (nm) aus TEM	d (nm) des AR Designs	d (nm) aus Ellipsometrie
5 Schichten	TiO <sub>2</sub>	26	27,0	22,1
	MgF <sub>2</sub>	59	54,0	66,5
	TiO <sub>2</sub>	27	27,0	23,1
	MgF <sub>2</sub>	54	54,0	60,2
	TiO <sub>2</sub>	25	27,0	25,6
	Si-Substrat			

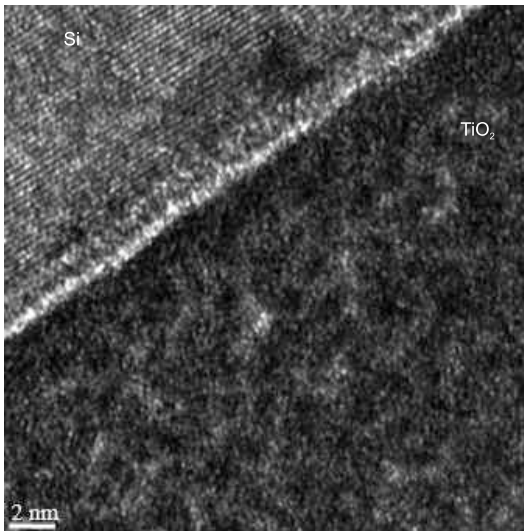


Abbildung 7.4: TEM-Aufnahme (Querschnitt): unterste TiO<sub>2</sub>-Schicht des AR Fünfschichtsystems

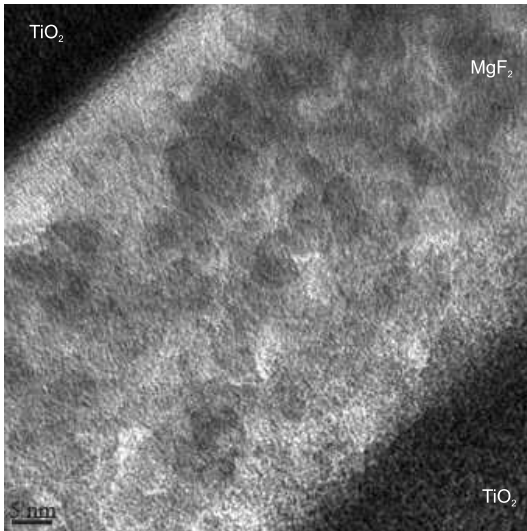


Abbildung 7.5: TEM-Aufnahme (Querschnitt): unterste MgF<sub>2</sub>-Schicht des AR Fünfschichtsystems

siumfluoridschicht beobachtet werden. Durch den hohen Energieeintrag des Elektronenstrahls wachsen die Kristallite bis auf eine Größe von ca. 30 nm an (siehe Abbildung 7.6).

Die EDX-Linienaufnahme über den Querschnitt des Schichtsystems ist in Abbildung 7.7 dargestellt. Titan und Sauerstoff besitzen steile Konzentrationsgradienten und lassen sich fast ausschließlich in den ursprünglichen Abscheidungsgebieten nachweisen. Fluor und Magnesium konnten nicht nur in den abgeschiedenen Magnesiumfluoridschichten sondern auch in den Titanoxidschichten nachgewiesen werden. Beide Elemente wurden sowohl in der ersten und letzten Titanoxidschicht im Grenzbereich zur Magnesiumfluoridschicht als auch in der gesamten mittleren Titanoxidschicht bestimmt. Magnesiumfluorid hat sich über seinen ursprünglichen Abscheidungsgebiet hinaus ausgebreitet. Dies könnte durch Diffusion während der Trocknungs- und Calcinerungsphasen erfolgt sein, aber auch während der Präparation der TEM-Lamelle in die Titanoxidschichten diffundiert sein (bei der Präparation der Lamelle treten Temperaturen von bis 150 °C auf). Die Verteilung von Magnesium und Fluor in den Magnesiumfluoridschichten und von Titan und Sauerstoff in den äußeren Titanoxidschichten ist sehr homogen. Nur in der mittleren Titanoxidschicht ist die homogene Verteilung durch das vor-

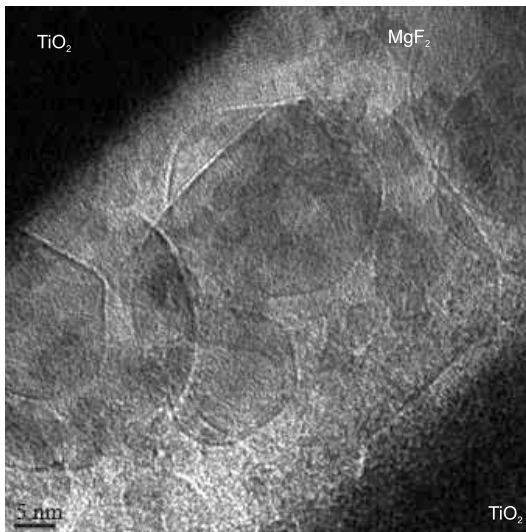


Abbildung 7.6: TEM-Aufnahme (Querschnitt): unterste MgF<sub>2</sub>-Schicht des AR Fünfschichtsystems nach längerer Einwirkung des Elektronenstrahls, Bildung von 30 nm MgF<sub>2</sub>-Kristalliten

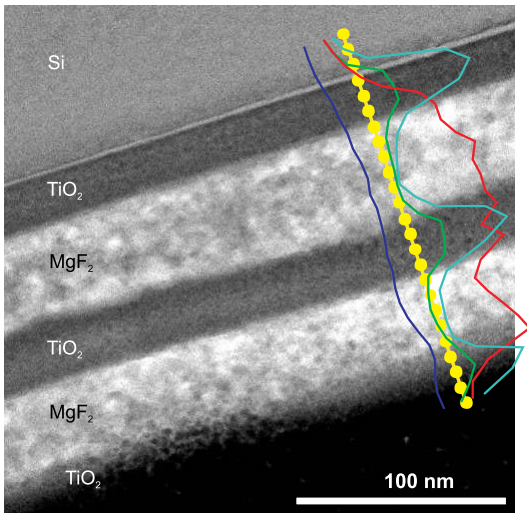


Abbildung 7.7: TEM-Aufnahme mit EDX-Linescan (gelb) des AR Fünfschichtsystems (Querschnitt): relative Konzentrationsangabe von Magnesium (rot), Fluor (blau), Titan (türkis), Sauerstoff (grün)

handene Magnesiumfluorid etwas gestört.

Der Aufbau eines definierten Fünfschichtsystems bestehend aus Magnesiumfluorid und Titanoxid auf Silicium gelang ebenfalls. Die Charakterisierung dieses Mehrschichtsystems lieferte gute Übereinstimmungen zum entwickelten Design. Die einzelnen Schichten besitzen im Mehrschichtsystem vergleichbare optische Eigenschaften wie ihre zugehörigen Einzelschichtsysteme. Die aufgebauten Drei- und Fünfschichtsysteme zeigen im gewünschten Wellenlängenbereich gute antireflektive Eigenschaften. Damit sollte es ebenfalls möglich sein, HR und AR Mehrschichtsysteme auf Quarzglas aufzubauen.

## 7.3 Antireflektierende und hoch reflektierende Systeme auf Quarzsubstraten

### 7.3.1 Hoch reflektierende Schichten für 532 nm

HR Mehrschichtsysteme bestehen aus einem  $(HL)^nH$  Schichtaufbau. Dabei besitzen die einzelnen Schichten eine optische Dicke von  $\lambda/4$ , wobei  $\lambda$  die Wellenlänge ist, bei der das HR System seine größte Reflektivität aufweist.

Tabelle 7.9: Modelle für den Aufbau von HR Schichtsystemen bei 532 nm auf Quarzglas bestehend aus  $\text{TiO}_2$  und  $\text{MgF}_2$ 

	Schichtmaterial	d (nm)	$d_{opt}$ (nm) bei 532 nm	$n_{532}$
3 Schichten	$\text{TiO}_2$	65,6	133,0	2,03
	$\text{MgF}_2$	97,1	133,0	1,37
	$\text{TiO}_2$	65,6	133,0	2,03
	$\text{SiO}_2$ -Substrat			
5 Schichten	$\text{TiO}_2$	65,6	133,0	2,03
	$\text{MgF}_2$	97,1	133,0	1,37
	$\text{TiO}_2$	65,6	133,0	2,03
	$\text{MgF}_2$	97,1	133,0	1,37
	$\text{TiO}_2$	65,6	133,0	2,03
	$\text{SiO}_2$ -Substrat			

Mit Hilfe der optischen Konstanten des verwendeten Quarzglases und der Magnesiumfluorid- und Titanoxidschichten wurden mit dem Programm OptiLayer einfache HR Mehrschichtsysteme für eine Wellenlänge von 532 nm berechnet. Die Ergebnisse für die Schichtdicken, die Brechungsindizes und die daraus resultierenden optischen Schichtdicken (alle besitzen  $\lambda/4$  Dicke) der einzelnen Schichten sind in Tabelle 7.9 aufgelistet. Die Berechnungen wurden sowohl für ein Dreischicht- als auch für ein Fünfschichtsystem durchgeführt, die die größte Reflektivität bei ca. 532 nm aufweisen. Bei 522 nm besitzt das Dreischichtdesign eine Reflektivität von 53,82 % und bei 528 nm das Fünfschichtdesign eine von 75,09 %.

Ziel war es, die 65,6 nm dicke Titanoxidschicht durch jeweils einmaliges Beschichten mit einem 0,2 M (50 nm pro Beschichtung) und 0,05 M (14 nm pro Beschichtung) Titanoxidsol herzustellen. Die 97,1 nm Schicht sollte dagegen durch einmaliges Beschichten mit einem 0,2 M (45 nm pro Beschichtung) und zweimaliges Beschichten mit einem 0,1 M (26 nm pro Beschichtung) Magnesiumfluoridsol hergestellt werden.

Während des Aufbaus der zweiten Titanoxidschicht wurden einige Störstellen in dem Schichtsystem nach der Trocknungsphase beobachtet. Die Anzahl und Größe dieser Fehlstellen vergrößerte sich mit dem Auftrag der zweiten Magnesiumfluorid- und der dritten Titanoxidschicht. In Abbildung 7.8 sind Lichtmikroskopaufnahmen der hergestellten Drei- und Fünfschichtsysteme abgebildet. Das Dreischichtsystem weist eine Gesamtdicke von ca. 230 nm und das Fünfschichtsystem von ca. 390 nm auf. Vergleicht man diese Aufnahmen mit denen der Einzelschichtsysteme mit annähernd gleicher Dicke, so zeigt sich, dass die Anzahl der Defekte auf der Oberfläche im Mehrschicht-



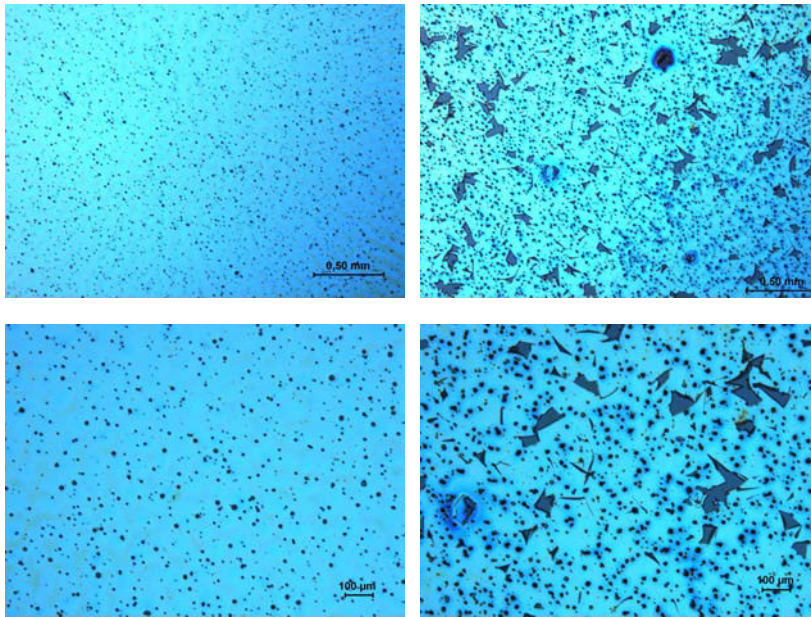


Abbildung 7.8: Lichtmikroskopaufnahmen (mit Polarisationsfilter): links Oberfläche des HR Dreischichtsystems; rechts Oberfläche des HR Fünfschichtsystems

system wesentlich größer ist. Das Fünfschichtsystem hat neben den vielen Störstellen zusätzlich Bereiche, in denen die Schichten Risse bekommen haben und delaminiert sind. Die deutliche Zunahme der Defekte in der Schicht ist wahrscheinlich auf die Verwendung der beiden unterschiedlichen Materialien zurückzuführen. Durch die thermische Behandlung können verstärkt Spannungen zwischen den Magnesiumfluorid- und Titanoxidschichten oder auch zum Substrat auftreten, die Risse und Delamination zur Folge haben. Eine andere Erklärung wäre, dass die über eine Magnesiumfluoridschicht abgeschiedene Titanoxidschicht durch das Vorhandensein der natriumhaltigen Kristalle schlechter haftet. Dies würde zur Bildung von Rissen und Delamination führen.

Trotz der großen Anzahl an Störstellen war es möglich, die beiden HR Drei- und Fünfschichtsysteme ellipsometrisch zu vermessen und teilweise auszuwerten. Das angepasste Modell für das Dreischichtsystem beschreibt die Messwerte mit einem MSE von 10,8 zufriedenstellend. Auf Grund der vie-

Tabelle 7.10: Berechnete Einzelschichtdicken, Brechungsindices und optische Dicken der HR Drei- und Fünfschichtsysteme bei 532 nm auf Quarzglas bestehend aus  $\text{TiO}_2$  und  $\text{MgF}_2$

	Schichtmaterial	d (nm)	$d_{opt}$ (nm) bei 532 nm	$n_{532}$
3 Schichten	$\text{TiO}_2$	62,8	125,6	2,00
	$\text{MgF}_2$	100,8	138,1	1,38
	$\text{TiO}_2$	65,4	132,8	2,03
	$\text{SiO}_2$ -Substrat			
5 Schichten	$\text{TiO}_2$	53,7	109,0	2,03
	$\text{MgF}_2$	98,6	135,1	1,37
	$\text{TiO}_2$	64,8	131,5	2,03
	$\text{MgF}_2$	94,6	129,6	1,37
	$\text{TiO}_2$	66,5	135,0	2,03
	$\text{SiO}_2$ -Substrat			

len Defektzentren im Fünfschichtsystem konnte das Modell allerdings nur für die Dicken der einzelnen Schichten angepasst werden. Die optischen Parameter Brechungsindex und Extinktionskoeffizient konnten nicht neu berechnet werden. Für sie wurden die theoretischen Werte des entwickelten HR Fünfschichtdesign übernommen. Die Abweichung der Ergebnisse des Modells zu den ellipsometrischen Messwerten ist mit einem MSE von 31,0 größer als beim Dreischichtsystem. In Tabelle 7.10 sind die berechneten Dicken, Brechungsindices und Extinktionskoeffizienten der einzelnen Schichten im Drei- und Fünfschichtsystem aufgelistet. Im Dreischichtsystem weichen die Dicken der Magnesiumfluorid- und der zweiten Titanoxidschicht um 3 nm vom Design ab. Die Brechungsindices der drei Schichten liegen in der selben Größenordnung. Die optische Dicke der ersten abgeschiedenen Titanoxidschicht beträgt 132,8 nm und erreicht damit die der optimalen von 133 nm. Die zweite Titanoxidschicht und die Magnesiumfluoridschicht weichen um ca. 7 nm bzw. 5 nm vom Design ab. Die einzelnen Schichtdicken im Fünfschichtsystem kommen mit Ausnahme der obersten Titanoxidschicht denen des Designs sehr nahe. Ursache für die zu geringe Dicke der obersten Titanoxidschicht könnte die große Anzahl an Defektzentren in der Oberfläche des Schichtsystems sein. Die optischen Dicken der ersten vier Einzelschichten im Fünfschichtsystem weichen maximal um 3 nm vom idealen  $\lambda/4$  Design ab. Die dritte Titanoxidschicht hat mit einer optischen Dicke von 109 nm allerdings eine große Abweichung zum Design.

Mit Hilfe des ellipsometrisch bestimmten Schichtaufbaus wurden für die beiden HR Mehrschichtsysteme die entsprechenden Transmissionsspektren

berechnet. Zusätzlich wurden von den Proben die Transmissionsspektren mit einem UV-vis Spektrometer im Bereich zwischen 300 nm und 800 nm aufgenommen. Die gemessenen und berechneten Spektren sind mit den theoretischen Transmissionsspektren der Drei- und Fünfschichtdesigns verglichen worden (siehe Abbildung 7.9). Die Transmissionsspektren des Drei- und Fünfschichtsystems weisen im Wellenlängenbereich zwischen 400 nm und 700 nm stark verminderte Transmissionen auf. Das gemessene Transmissionsspektrum des Dreischichtsystems weicht allerdings nur geringfügig von dem mit dem angepassten Modell berechneten ab. Diese gute Übereinstimmung untermauert das Ergebnis der Ellipsometrieauswertung. Beide Transmissionsspektren zeigen eine ca. 2 % höhere Transmission verglichen mit dem entsprechenden HR Design (siehe auch Tabelle 7.11), da die  $\lambda/4$  Dicken der Magnesiumfluorid- und der zweiten Titanoxidschicht geringfügig von diesem Design abweichen. Der niedrigste Wert für die Reflektivität liegt im Dreischichtsystem bei 51,79 % (bei 525 nm gemessen), und im HR Design bei 53,82 % (bei 522 nm). Das aus dem angepassten Modell berechnete Transmissionsspektrum des Fünfschichtsystems und das gemessene Spektrum besitzen im Wellenlängenbereich zwischen 450 nm und 600 nm nur kleinere Abweichungen in ihrer Reflektivität (ca. 2 %). Im restlichen Wellenlängenbereich zeigt das berechnete Spektrum zwar den selben Verlauf wie das gemessene, weicht aber teilweise bis zu 15 % in seiner Transmission ab. Dies ist vor allem auf das, wie bereits erwähnt, nicht vollständig optimierte Modell mit einem MSE von 31,0 zurückzuführen, in dem nur die Dicken angepasst werden konnten. Das gemessene Spektrum hat bei 515 nm mit 69,67 % und das berechnete bei 510 nm mit 74,45 % die kleinsten Reflektivitäten. Durch die Störstellen auf der Oberfläche des Fünfschichtsystems und den Abweichungen in den Dicken der Einzelschichten von den optischen  $\lambda/4$  Dicken (vor allem der dritten Titanoxidschicht) besitzt das Transmissionsspektrum des entwickelten HR Fünfschichtdesigns eine um 5 % bessere Reflektivität als das gemessene und berechnete Spektrum. Bei 528 nm hat es mit 75,09 % die größte Reflektivität.

Durch den Aufbau von definierten Drei- und Fünfschichtsystemen bestehend aus Magnesiumfluorid und Titanoxid gelang es, HR Mehrschichtsysteme über einen Niedertemperatur Sol-Gel Prozess herzustellen. Dabei konnten die optischen Eigenschaften ihrer Designvorgaben erreicht werden. Die geringfügigen Abweichungen in der Transmission wurden hauptsächlich durch die nicht ganz exakt erzielten Dicken der Einzelschichten im Bezug zu ihren Designs hervorgerufen. Durch das Auftreten einer großen Anzahl von Defektzentren in der Schicht konnten keine größeren Mehrschichtsysteme aufgebaut werden. Ab der sechsten Einzelschicht kam es zu großflächigen Delaminationen. Für eine potentielle Anwendung als Laseroptik muss

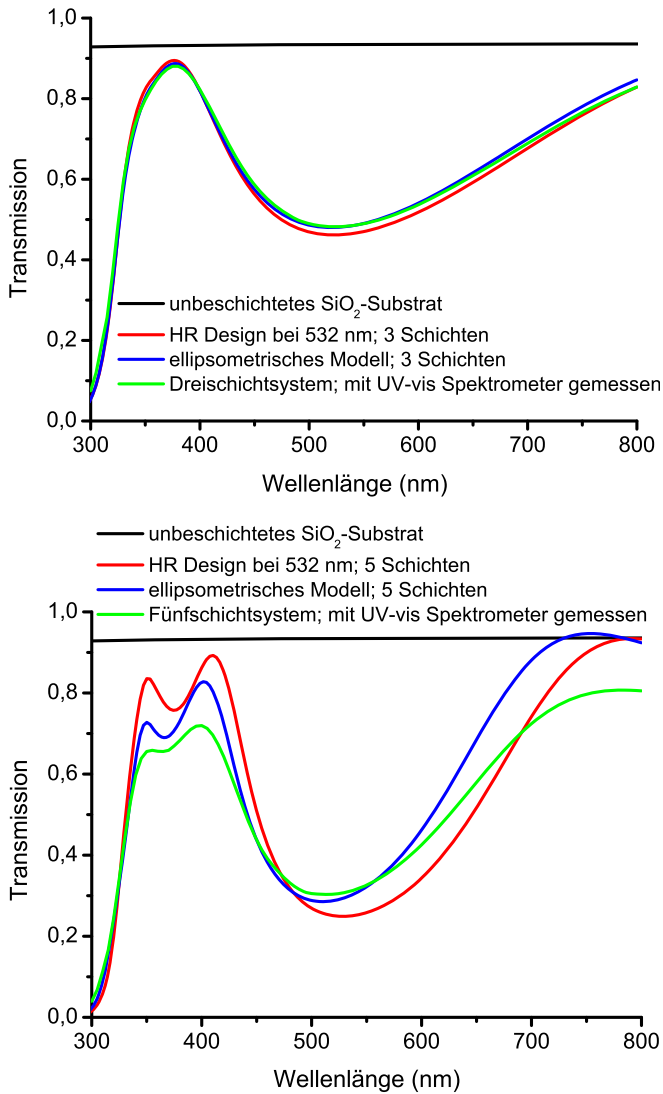


Abbildung 7.9: Vergleich der Transmissionsspektren der aufgebauten HR Drei- und Fünfschichtsysteme, der zugehörigen HR Designs bei 532 nm und der aus den ellipsometrischen Modellen berechneten Transmissionen

Tabelle 7.11: Reflexionsminima bei 532 nm der theoretischen, der berechneten und der gemessenen Reflexionen der HR Drei- und Fünfschichtsysteme

System	$\lambda$ (nm)	Reflektivität
HR Design bei 532 nm (3 Schichten)	522	53,82 %
angepasstes Modell (3 Schichten)	519	51,97 %
Dreischichtsystem	525	51,79 %
HR Design bei 532 nm (5 Schichten)	528	75,09 %
angepasstes Modell (5 Schichten)	510	71,45 %
Fünfschichtsystem	515	69,67 %

$n$  im  $(HL)^nH$  Schichtaufbau allerdings mindestens 10 betragen, damit die Reflektivität die benötigte Größe hat. Dazu muss die Anzahl an Defektzentren auf der Oberfläche stark verringert werden. Ein Großteil dieser Defekte wird durch die natriumhaltigen Kristalle, die mit dem Magnesiumfluoridol aufgetragen werden (siehe Abschnitt 6.1.1), erzeugt. Mit dem Einsatz von Schlenkgefäßen aus Quarzglas oder PTFE sollte die Anzahl der Störstellen stark zurückgehen.

### 7.3.2 Antireflektierende Schichten für 532 nm

Das einfachste AR System besteht, wie bereits in Abschnitt 2 beschrieben, aus einer Schicht mit einem Brechungsindex von  $\sqrt{n}$ , wobei  $n$  der Brechungsindex des Substrats ist. Kompliziertere AR Systeme bestehen aus einem alternierenden Aufbau von hoch und niedrig brechenden Materialien. Sie besitzen im Gegensatz zu den HR Systemen kein einfaches  $\lambda/4$  Design. Mit dem Programm OptiLayer wurden zwei AR Schichtsysteme bestehend aus 2 und 4 Schichten entwickelt. Sie sollen bei einer Wellenlänge von 532 nm die höchste Transparenz aufweisen. In Tabelle 7.12 sind die einzelnen Dicken der Titanoxid- und Magnesiumfluoridschichten der zwei AR Designvorgaben aufgelistet. Dabei sind die optischen Dicken der einzelnen Schichten sehr unterschiedlich. Beide AR Designvorgaben besitzen eine Transmission um 532 nm von 96,44 %. Dieser niedrige Transmissionswert des Designs ist auf die einseitige Beschichtung des Quarzsubstrates zurückzuführen. Dadurch würde es bei einer Transmissionsmessung dieser Probe auf der unbeschichteten Rückseite zur Reflexion des Lichtes kommen. Das verwendete Quarzsubstrat besitzt an der Phasengrenze von Luft und Quarzglas ein Reflexionsvermögen von 3,5 %.

Der Aufbau der 146,0 nm dicken Titanoxidschicht im Zweischichtsystem erfolgte durch dreimaliges Beschichten mit einem 0,2 M Sol (50 nm pro Beschichtung) und der 117 nm dicken Magnesiumfluoridschicht durch dreimaliges Beschichten mit einem 0,1 M (26 nm pro Beschichtung) und einmaliges

Tabelle 7.12: Modelle für den Aufbau von AR Schichtsystemen bei 532 nm auf Quarzglas bestehend aus  $\text{TiO}_2$  und  $\text{MgF}_2$ 

	Schichtmaterial	d (nm)	$d_{opt}$ (nm) bei 532 nm	$n_{532}$
2 Schichten	$\text{MgF}_2$	117,0	160,3	1,37
	$\text{TiO}_2$	146,0	296,4	2,03
	$\text{SiO}_2$ -Substrat			
4 Schichten	$\text{MgF}_2$	63,8	87,4	1,37
	$\text{TiO}_2$	88,5	179,7	2,03
	$\text{MgF}_2$	175,4	240,3	1,37
	$\text{TiO}_2$	10,9	22,1	2,03
	$\text{SiO}_2$ -Substrat			

mit einem 0,2 M Sol (45 nm pro Beschichtung). Die 10,9 nm dicke Titanoxidschicht im Vierschichtsystem wurde durch einmaliges Beschichten mit einem 0,04 M Titanoxidsol (12 nm pro Beschichtung) erzeugt, die 175,4 nm dicke Magnesiumfluoridschicht durch viermaliges Beschichten mit einem 0,2 M Magnesiumfluoridsol (45 nm pro Beschichtung). Für die zweite Titanoxidschicht (88,5 nm) wurde je zweimal mit einem 0,05 M (14 nm pro Beschichtung) und einem 0,1 M (31 nm pro Beschichtung) Titanoxidsol gearbeitet. Die abschließende 63 nm dicke Magnesiumfluoridschicht wurde durch je einmaliges Beschichten mit einem 0,1 M (26 nm pro Beschichtung) und einem 0,15 M (36 nm pro Beschichtung) Magnesiumfluoridsol aufgebaut.

Der Aufbau des Zweischichtsystems verlief ohne Probleme. Das erzeugte Schichtsystem wies wesentlich weniger Störstellen auf als die bereits vorgestellten HR Systeme. In Abbildung 7.10 sind Lichtmikroskopaufnahmen der Oberfläche dieses Zweischichtsystems abgebildet. Auf der Oberfläche sind ebenfalls vereinzelte Kristallite zu erkennen. Diese stammen von den natriumhaltigen Kristallen im Magnesiumfluoridsol. Die Anzahl dieser Defektzentren ist vergleichbar mit denen der etwa 300 nm dicken Magnesiumfluoridschichten (Abschnitt 6.1.1). Der Aufbau des AR Vierschichtsystems war nicht erfolgreich. Beim Auftrag der abschließenden Magnesiumfluoridschicht kam es während der thermischen Behandlung zum großflächigen Aufplatzen und Delaminieren des Schichtsystems. Dies wurde wieder durch die große Zahl an natriumhaltigen Kristallen auf der Oberfläche der Probe hervorgerufen. Um so dicker die Schichten werden, desto mehr Defekte bilden sich aus, die dann zum Aufplatzen bzw. Delaminieren des Schichtsystems führen.

Für das AR Zweischichtsystem konnte ein zufriedenstellendes Modell zur Beschreibung der Ellipsometriedaten entwickelt und angepasst werden. Das Modell besitzt einen MSE von 9,5. In Tabelle 7.13 sind die berechneten Ein-

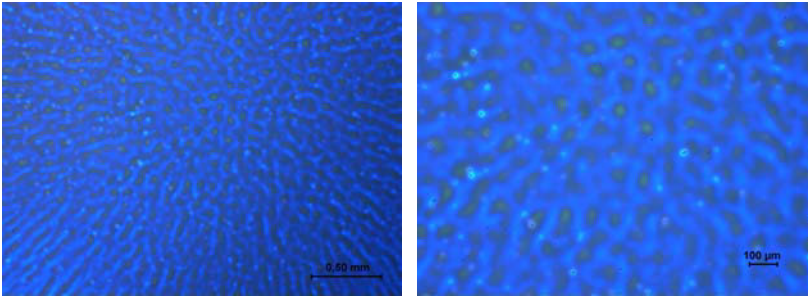


Abbildung 7.10: Lichtmikroskopaufnahmen (mit Polarisationsfilter): Oberfläche des AR Zweischichtsystems

Tabelle 7.13: Berechnete Einzelschichtdicken, Brechungsindices und optische Dicken des AR Zweischichtsystems bei 532 nm auf Quarzglas bestehend aus  $\text{TiO}_2$  und  $\text{MgF}_2$

	Schichtmaterial	d (nm)	$d_{opt}$ (nm) bei 532 nm	$n_{532}$
2 Schichten	$\text{MgF}_2$	129,8	177,8	1,37
	$\text{TiO}_2$	150,5	304,0	2,02
SiO <sub>2</sub> -Substrat				

zelschichtdicken, Brechungsindices und Extinktionskoeffizienten für das AR Zweischichtsystem aufgelistet. Die Dicke der Titanoxidschicht mit 150,5 nm ist um 4,5 nm dicker als die Schicht im AR Design. Der Brechungsindex dieser Titanoxidschicht ist vergleichbar mit dem im Design. Demzufolge ist die optische Dicke der Titanoxidschicht im Zweischichtsystem um rund 8 nm größer als im Design. Die Dicke der Magnesiumfluoridschicht ist mit 129,8 nm um fast 13 nm dicker als es das Design vorsah. Die abgeschiedene Schicht besitzt den gleichen Brechungsindex wie die Magnesiumfluoridschicht im AR Design. Daraus folgt, dass die optische Dicke der abgeschiedenen Schicht um rund 17 nm größer als im Design ist.

Die theoretische Transmission des AR Designs und die aus dem Modell berechnete Transmission wurden mit der gemessenen Transmission des hergestellten Zweischichtsystems verglichen. In Abbildung 7.11 sind diese drei Spektren dargestellt. Das berechnete und das gemessene Transmissionsspektrum zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem gemessenen und weichen nur im Bereich zwischen 350 nm und 400 nm um ca. 4 % ab. Das gemessene Spektrum besitzt gegenüber dem Design im interessanten Wellenlängenbereich bei 532 nm eine um 0,8 % schlechtere Transmission. Dies wird vor

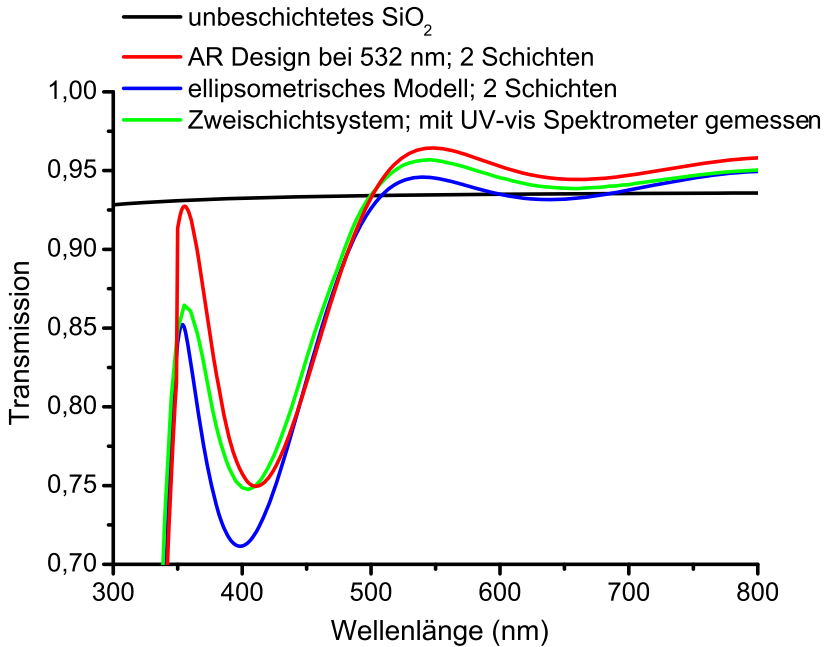


Abbildung 7.11: Vergleich der Transmissionsspektren des aufgebauten AR Zweischichtsystems, des zugehörigen AR Designs bei 532 nm und des aus dem ellipsometrischen Modell berechneten Transmission

alles durch die nicht exakt erreichten Dicken der beiden Einzelschichtdicken hervorgerufen. Kleine Dickenänderungen der Einzelschichten führen bei AR Systemen zu Veränderungen in ihrem Transmissionsverhalten im interessanten Wellenlängenbereich. Das Design hat bei 548 nm eine Transmission von 96,44 % (siehe Tabelle 7.14). Die gemessene Transmission des Zweischichtsystems hat bei 545 nm mit 95,69 % den höchsten Wert. Die berechnete Transmission ist mit 94,59 % bei 540 nm etwas kleiner. Das hergestellte Schichtsystem verringert die Reflexion des Quarzsubstrats um 2 % und zeigt deutliche AR Eigenschaften.

Es ist gelungen, Systeme mit leicht antireflektierenden Eigenschaften aufzubauen. Gelingt es, die Einzelschichten exakt mit den gewünschten Dicken herzustellen, sollte auch die Antirefektivität des Mehrschichtsystems deutlich zunehmen und dem des entwickelten Designs entsprechen. Wie bei den HR Mehrschichtsystemen verhinderte die Abscheidung der natriumhaltigen



Tabelle 7.14: Transmissionsmaxima bei 532 nm der theoretischen, der berechneten und der gemessenen Transmission des AR Zweischichtsystems

System	$\lambda$ (nm)	Transmission
AR Design bei 532 nm (2 Schichten)	548	96,44 %
angepasstes Modell (2 Schichten)	540	94,59 %
Zweischichtsystem	545	95,69 %
unbeschichtetes SiO <sub>2</sub> -Substrat	532	93,44 %

Kristalle mit dem Magnesiumfluoridsol den Aufbau von komplizierteren und dickeren AR Mehrschichtsystemen. Mit der Herstellung von Magnesiumfluoridsolen in Quarzglas- oder PTFE-Gefäßen sollte dieses Problem deutlich reduziert werden können.

### 7.3.3 Laserzerstörschwelleexperimente an HR und AR Schichtsystemen

Optiken, die z.B. zur Erzeugung von hoch energetischem Laserlicht benötigt werden, müssen nicht nur besonders gute AR und HR Eigenschaften sondern auch hohe Zerstörsschwellen besitzen. Essentielle Voraussetzung für eine hohe Zerstörsschwelle ist eine absorptions- und störstellenfreie Optik. Aus diesem Grund ist die Bestimmung der Laserzerstörsschwelle ein wichtiges und sehr empfindliches Experiment zur Charakterisierung der Qualität von optischen Systemen.

Die hergestellten AR und HR Mehrschichtsysteme wurden, wie in Abschnitt 4.2.3 beschrieben, einem Laserzerstörsschwellenexperiment unterzogen. Die Proben wurden mit einem Laser der Wellenlänge 532 nm mit Energien zwischen 7  $\mu$ J und 65  $\mu$ J beschossen. In Abbildung 7.12 sind Lichtmikroskopaufnahmen der Ablationsdefekte des Lasers in dem AR Zweischichtsystem, dem HR Dreischichtsystem und einer Titanoxidschicht dargestellt. Neben den deutlich erkennbaren Ablationsdefekten sind auch die Störstellen der Schichten zu sehen. Vor allem beim HR Dreischichtsystem sind die Ablationsdefekte, die durch niedrige Laserenergien verursacht wurden, nur schwer von den bereits vorhandenen Defekten in der Schicht zu unterscheiden. Beim HR Fünfschichtsystem, bei dem bereits Aufplatzen und Delamination festgestellt wurden, sind die Ablationsdefekte kaum noch zu erkennen. Während der Betrachtung des Fünfschichtsystems unter dem Lichtmikroskop konnte zum Teil eine Veränderung in der Schicht beobachtet werden. Die Energie der Lampe des Mikroskops reichte aus, um stark gestörte Bereiche der Schicht weiter delaminieren zu lassen. Dies deutet auf eine sehr kleine Zerstörsschwelle

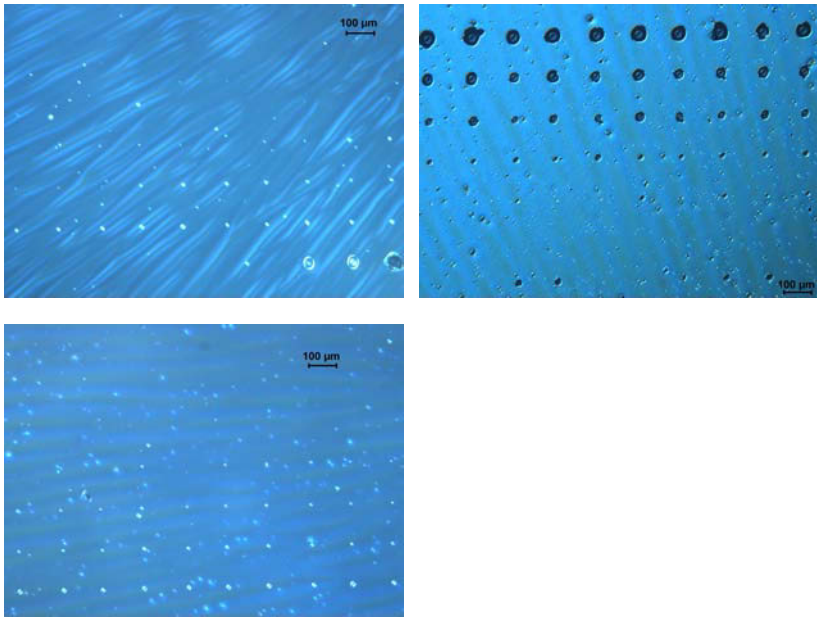


Abbildung 7.12: Lichtmikroskopaufnahmen (mit Polarisationsfilter): Ablationsdefekte des Lasers in die  $\text{TiO}_2$ -Schicht (links oben), das HR Dreischichtsystem (rechts) und das AR Zweischichtsystem (links unten)

für das Fünfschichtsystem hin.

Anhand der Zerstörungswahrscheinlichkeiten des Schichtsystems bei verschiedenen Energien des Strahls können die Zerstörschwellen der untersuchten Schichtsysteme berechnet werden. In Tabelle 7.15 sind die berechneten Zerstörschwellen mit ihrer jeweiligen Standardabweichung aufgelistet. Die Zerstörschwelle für die Titanoxidschicht und für das AR System beträgt ca.  $11 \text{ J/cm}^2$ . Die Zerstörschwelle des HR Dreischichtsystems ist mit  $6,3 \text{ J/cm}^2$  nur halb so groß. Dies könnte durch die hohen Reflexionseigenschaften des Schichtsystems hervorgerufen werden. Dadurch wird mehr Energie des Lasers in das Schichtsystem eingetragen als das bei dem AR System der Fall ist. Die Standardabweichungen der gemessenen Zerstörschwellen sind sehr groß und liegen zwischen 36 % und 78 %. Für das HR Fünfschichtsystem konnte auf Grund der vielen vorhandenen Defektzentren keine sinnvolle Zerstörschwelle berechnet werden. Je größer die Anzahl der Störstellen in den abgeschiedenen Schichtsystemen ist, desto kleiner wird auch die Zerstörschwelle der

Tabelle 7.15: Laserzerstörschwellen von Titanoxid-, AR und HR Schichtsystemen

System	Geamtschicht- dicke (nm)	Zerstörschwelle (J/cm <sup>2</sup> )	Standardabweichung (J/cm <sup>2</sup> )
TiO <sub>2</sub> -Schicht	104	11,1	4,0
AR Schichtstapel bei 532 nm (2 Schichten)	280	11,3	7,6
HR Schichtstapel bei 532 nm (3 Schichten)	228	6,3	4,9
HR Schichtstapel bei 532 nm (5 Schichten)	380	(-4,7)	(3,4)

Schicht. Die Werte für die gemessenen Zerstörschwellen liegen im Bereich von Schichten, die über PVD- oder auch CVD-Verfahren hergestellt wurden. Abgeschiedene Titanoxidschichten besitzen Zerstörschwellen von 1 J/cm<sup>2</sup> bis 2 J/cm<sup>2</sup> (bei einer Wellenlänge von 248 nm und einer Pulsdauer von 25 ns) [92, 93, 94], Magnesiumfluoridschichten je nach Abscheidungsbedingungen von 5 J/cm<sup>2</sup> bis 17 J/cm<sup>2</sup> (bei einer Wellenlänge von 248 nm und einer Pulsdauer von 25 ns) [95]. Zum Vergleich: die Zerstörschwelle von Magnesiumfluorideinkristallen liegt bei 50 J/cm<sup>2</sup> [96].

Die gemessenen Zerstörschwellen für die Titanoxidschicht sowie für die AR und HR Mehrschichtsysteme können auf Grund ihrer großen Standardabweichung nur als Näherungswerte betrachtet werden. Durch die Verbesserung der Oberflächenbeschaffenheit der Schichten sollten auch die Zerstörschwellen sicherer bestimmt werden können.



# Kapitel 8

## Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass mit Hilfe eines Niedertemperatur Sol-Gel Spin-Coating Verfahrens die Darstellung von nm dicken Schichtsystemen für optische Anwendungen wie AR oder HR Beschichtungen möglich ist. Diese Systeme bestehen aus einem alternierenden Schichtaufbau von niedrig (Magnesiumfluorid) und hoch brechenden (Titandioxid), dielektrischen Materialien.

Durch Variation einer neuartigen direkten Sol-Gel Synthese für Metallfluoride gelang die Abscheidung von Magnesiumfluoridschichten auf Silicium- und Quarzsubstraten. Durch morphologische Untersuchungen dieser Schichten konnte gezeigt werden, dass sich dabei homogene Magnesiumfluoridschichten mit kleinen Rauheiten ( $R_a = 1,9$  nm) bilden. Die Schichten bestehen aus 2 nm bis 10 nm großen, amorphen bis teilkristallinen Magnesiumfluoridpartikeln. Die Schichtdicken und die optischen Eigenschaften Brechungsindex und Extinktionskoeffizient wurden durch die Entwicklung von konsistenten Modellen, die auf Basis von Ellipsometriemessungen erstellt wurden, bestimmt. Durch Variation der Konzentration der verwendeten Magnesiumfluoridsole und der Anzahl der Beschichtungsschritte konnten Schichtdicken zwischen 25 nm und 480 nm erhalten werden. Die abgeschiedenen Magnesiumfluoridschichten besitzen optische Eigenschaften, die mit denen von kristallinem Magnesiumfluorid vergleichbar sind. Dieses Verfahren zur Herstellung von dünnen Schichten konnte auch auf Titandioxid übertragen werden. Die erzeugten Titandioxidschichten sind amorph und besitzen ebenfalls kleine Rauheiten ( $R_a = 0,5$  nm). Diese Schichten besitzen Dicken zwischen 12 nm und 300 nm und optische Eigenschaften, die mit denen über PVD-Verfahren abgeschiedenen Titandioxidschichten vergleichbar sind. Durch die niedrige Trocknungstemperatur (100 °C) besteht die Möglichkeit, Magnesiumfluorid und Titandioxid auf Substraten mit geringer thermischer Stabilität abzuscheiden. So zeigte sich in ersten Versuchen, dass sich Magnesiumfluorid

rid selbst auf PMMA in gleicher Qualität abscheiden lässt. Die Abscheidung von Schichten über PVD Verfahren auf PMMA gelingt nur bedingt. Die so abgeschiedenen Schichten besitzen keine gute Haftung, da während der Beschichtung die PMMA-Oberfläche beschädigt wird [97].

Aufbauend auf dem niedrig brechenden Magnesiumfluorid und dem hoch brechenden Titandioxid wurden einfache AR und HR Schichtsysteme entwickelt. Dazu wurden die ellipsometrisch bestimmten optischen Eigenschaften der Einzelschichten benutzt, um entsprechende AR und HR Designs zu berechnen. Mit dem Nachbau der Designvorlagen gelang erstmalig die Darstellung eines Metallfluorid- und Metalloxid-basierten Mehrschichtsystems über ein Sol-Gel Verfahren bei niedrigen Calcinerungstemperaturen (100 °C). Die einzelnen Schichtdicken in den Mehrschichtsystemen und die optischen Eigenschaften Brechungsindex und Extinktionskoeffizient der einzelnen Schichten waren mit denen der entwickelten Designs vergleichbar. Auf Basis der Ellipsometriemessdaten wurden von den Schichtsystemen Modelle entwickelt, mit denen die Transmissionsspektren dieser Proben berechnet werden konnten. Diese stimmten mit den gemessenen Spektren gut überein. Die Transmissionsspektren der Proben wichen nur um ein bis zwei Prozent von ihren entsprechenden Designvorlagen ab. Eine bessere Übereinstimmung in den Transmissionen sollte mit einem exakteren Aufbau der Einzelschichtdicken durch Optimierung der Versuchsbedingungen erreichbar sein. Erste Laserzerstörungsschwellenuntersuchungen der mit einem Sol-Verfahren hergestellten Mehrschichtsysteme deuten an, dass die gemessenen Zerstörungsschwellen mit Schichtsystemen, die mit PVD-Verfahren erzeugt wurden, vergleichbar sind. Allerdings gab es beim Aufbau der Mehrschichtsysteme technologische Schwierigkeiten. Ab einer Gesamtschichtdicke von ca. 350 nm bildeten sich Risse in der Schicht oder es wurden partielle Delaminationen des Mehrschichtsystems beobachtet. Dies wird durch Kontamination des Magnesiumfluoridsols und durch auftretende Spannungen in den Schichten während der Trocknungsphase hervorgerufen. Durch die Verwendung von PTFE- oder Quarzgefäßen kann die Kontamination verhindert werden. Veränderte Trocknungsbedingungen könnten die Spannungen reduzieren. Mögliche Lösungen wären z.B. ein langsames Aufheizen auf die benötigte Endtemperatur oder die Anwendung anderer Trocknungsverfahren wie Ultraschall oder photoinduzierte Trocknung. Dann sollte auch der Aufbau von dickeren Mehrschichtsystemen für leistungsfähige AR und HR Systeme möglich werden. Für Lithographieprozesse werden Optiken benötigt, die nur bei einer definierten Wellenlänge Antirefektivität zeigen. Dafür muss der Brechungsindex der Magnesiumfluoridschichten so verringert werden, dass er  $\sqrt{n}$  des Substrates (überwiegend Quarzglas mit  $n_{500} = 1,46$ ) beträgt. Durch Trocknung der Schichten bei Raumtemperatur oder durch Bildung von größeren Magnesiumfluoridsol-

partikeln sollte es möglich sein, Schichten mit geringeren Dichten und somit kleineren Brechungsindices abzuscheiden. Dann könnten mit Magnesiumfluorid auch auf PMMA AR Schichten aufgebaut werden.

Die Herstellung von hoch brechenden Metallfluoridschichten war bisher nicht in optischer Qualität erfolgreich. Es konnte jedoch eine Reihe von Metallfluoriden wie Cer(III)-, Blei(II)-, Hafnium(IV)-, Blei(II)-zirkonium- oder auch Zink(II)-fluorid über die direkte, nichtwässrige Sol-Gel Synthese hergestellt werden. Nur mit Bleifluorid und Zinkfluorid wurden umfangreiche Beschichtungsuntersuchungen durchgeführt. Mit den anderen oben genannten hoch brechenden Metallfluoriden wurden nur orientierende Beschichtungsversuche unternommen. Durch die Variation des eingesetzten Lösungsmittels, der Konzentration oder durch organische Zusätze sollte diese Beschichtungen erfolgsversprechend optimiert werden können. Des weiteren könnten auch noch andere Metallfluoride wie Lanthan(III)- oder Europium(III)-fluorid als mögliche hoch brechende Materialien getestet werden. Gelingt es, hoch brechende Metallfluoridschichten mit ähnlicher Qualität, wie sie für Magnesiumfluorid oder Titandioxid erreicht wurde, herzustellen, wäre der Aufbau eines reinen Metallfluorid-basierten Mehrschichtsystems möglich. Damit wäre auch die Herstellung von AR und HR Systemen für den nahen UV Bereich in Reichweite.

Durch ein Niedertemperatur Sol-Gel Spin-Coating Verfahren gelang erstmalig die Darstellung von Metallfluorid- und Metalloxid-basierten AR und HR Schichtsystemen. Damit wurde ein weiteres Anwendungsbeispiel für die nichtwässrige Sol-Gel Synthese der Metallfluoride erschlossen. Diese Arbeit beschreibt erste wichtige Schritte dieses neuen Forschungsgebietes.





**Teil III**

**Anhang**



# Anhang A

## Experimenteller Teil

Alle nachfolgenden Arbeitsschritte wurden unter Schutzgasatmosphäre (Argon) und mit Hilfe der Schlenktechnik durchgeführt. Die Metallfluoridsole wurden, wenn nicht anders erwähnt, aus den jeweiligen Metallalkoholaten und einer nichtwässrigen alkoholischen HF-Lösung hergestellt. Dies wurde nach der Vorschrift aus [22, 23] durchgeführt.

### A.1 Trocknung der Lösungsmittel

Die in dieser Arbeit verwendeten Lösungsmittel wurden wie folgt getrocknet: die Alkohole Methanol, iso-Propanol und tert-Butanol wurden jeweils 3 Tage über Magnesium unter Rückfluss gekocht und anschließend über 4 Å Molekularsieb in einem Schlenkkolben gelagert. Pentan, Diethylether und Toluol wurden 3 Tage über Natrium unter Rückfluss gekocht und anschließend über 4 Å Molekularsieb in einem Schlenkkolben gelagert. Methoxyethanol wurde ebenfalls über 4 Å Molekularsieb in einem Schlenkkolben gelagert.

### A.2 Herstellung der HF-Lösung

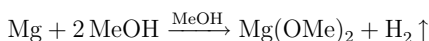
In einem 1 l PTFE-Gefäß wurde zu 600 ml wasserfreiem Methanol 3 Stunden Fluorwasserstoffgas aus einer Druckflasche unter Eiskühlung eingeleitet. Die Bestimmung der HF-Konzentration im Methanol erfolgte über eine Titration. In 6 Parallelproben wurden jeweils 0,2 ml der HF-Lösung mit ca. 50 ml Wasser aufgefüllt und gegen eine 1 M Natriumhydroxid-Lösung titriert. Als Indikator diente Phenolphthalein. Die methanolische HF-Lösung wurde bei 4 °C gelagert.

Die Lösung zeigte über 9 Monate keine Veränderung in der HF-Konzentration und wurde nur über diesen Zeitraum verwendet.

### A.3 Herstellung des $\text{MgF}_2$ -Sols

Das Magnesiumfluoridsol wurde nach der Vorschrift von J. K. Murthy et al. [24] hergestellt. Es wurden 0,3 M und 0,5 M Magnesiumfluoridsol synthetisiert. Aus diesen Solen wurden durch Verdünnen mit Methanol die Magnesiumfluoridsol in den niedrigen Konzentrationen (0,1 M, 0,15 M und 0,2 M) hergestellt.

#### 1. Syntheseschritt: Magnesiummethanolat $\text{Mg}(\text{OMe})_2$



Zur Synthese von einem 0,3 M Magnesiumfluoridsol wurden 729,2 mg (30 mmol) Magnesiumspäne in einem Schlenkgefäß vorgelegt und mit 97 ml wasserfreiem Methanol unter Eiskühlung versetzt. Nach wenigen Minuten setzte eine Gasentwicklung ( $\text{H}_2$ ) ein. Nach 30 min wurde das Eis entfernt und das Reaktionsgemisch für 8 Stunden unter Rückfluss bei 65 °C gekocht. Das Magnesium löste sich vollständig auf und es entstand ein trübes, farbloses, hoch viskoses Magnesiummethanolatsol.

#### 2. Syntheseschritt: $\text{MgF}_2$ -Sol



Zu dem Magnesiummethanolatsol wurden 2 äquimolare Mengen (60 mmol, 4,75 ml (12,63 M)) methanolischer HF-Lösung (Abschnitt A.2) zugegeben. Die Reaktion ist leicht exotherm und es entstand ein farbloses, klares Sol, welches sich nach 2 Minuten in ein klares, festes, nicht rührbares Gel verwandelte. Nach 8 Tagen Lagerung bei Raumtemperatur entstand ein klares, farbloses und niedrig viskoses Sol. Die Sole waren 6 Monate stabil und wurden in diesem Zeitraum verwendet.

Bei der Herstellung der Magnesiumfluoridsol konnte der Gelierprozess nicht immer reproduziert werden. Einige 0,3 M und 0,5 M Magnesiumfluoridsol gelierten vollständig, so dass ein farbloses, festes Gel entstand, das metastabil war und sich nach 8 Tagen in ein flüssiges Sol umwandelte. Die Ergebnisse der Beschichtungen waren mit denen vergleichbar, die mit den Solen durchgeführt wurden, die nicht gelierten. Ein Grund für den stattfindenden bzw. nicht stattfindenden Gelierungsprozess während der Magnesiumfluoridsolherstellung könnte in der Menge der zugeführten HF-Lösung liegen, die nicht exakt stöchiometrisch erfolgte. Die Volumina wurden mit einer PE-Pipette und einem Peleusball dosiert, wodurch kleine Volumina nicht exakt abgemessen werden konnten. Es wurde deshalb mit einem leichten Überschuss an Fluorwasserstoff gearbeitet, um eine vollständige Fluorierung

zu gewährleisten. Dieser Überschuss war jedoch nicht immer gleich groß, so dass pH-Wertschwankungen aufgetreten sein können, die jedoch nicht bestimmt wurden. Es ist zu vermuten, dass dieser Gelierprozess pH-Wert abhängig ist. Da jedoch unabhängig davon, ob Gelierung auftrat oder nicht, die zur Beschichtung verwendeten Sole gleich gute Ergebnisse für die gefertigten Schichten lieferten, wurden die Ursachen der zwischenzeitlichen Gelbildung nicht weiter verfolgt.

## A.4 Herstellung des LiF-Sols



Zur Synthese eines 0,1 M Soles wurden 189,9 mg (5 mmol) Lithiummethanolat in einem Schlenkgefäß vorgelegt und mit 49,5 ml MeOH versetzt. Es entstand eine weiße Suspension. Nach Zugabe von 0,52 ml (5 mmol, 9,6 M) HF-Lösung (Abschnitt A.2) löste sich der Feststoff auf und es entstand ein farbloses, klares Sol. Die Beschichtungen mit diesem Sol erfolgten 18 Stunden nach Fertigstellung.

## A.5 Herstellung des $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ -Sols



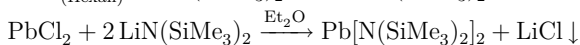
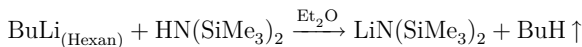
Das Kryolithsol wurde analog der Vorschrift von M. Ahrens et al. [43] hergestellt.

Zur Synthese eines 0,05 M Soles wurden 770,8 mg (7,5 mmol) Natriumtert-butanolat und 510,6 mg (2,5 mmol) Aluminium-iso-propanolat in einem Schlenkgefäß vorgelegt und mit 47 ml iso-Propanol versetzt. Es entstand eine weiße Suspension, die sich nach Zugabe von 3,0 ml (15 mmol, 5 M) HF-Lösung (Abschnitt A.2) in ein schwach getrübbtes, farbloses Sol verwandelte. Die Beschichtungen mit diesem Sol erfolgten 18 Stunden nach der Fertigstellung.

## A.6 Herstellung des $\text{PbF}_2$ -Sols

Das Bleialkoxid wurde in einem zweistufigen Syntheseprozess aus  $\text{PbCl}_2$  hergestellt.

### 1. Syntheseschritt: Blei(II)-bis(trimethylsilyl)amid $\text{Pb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$



Blei(II)-bis(trimethylsilyl)amid wurde nach einer Vorschrift von M. J. S. Gynane et al. [98] hergestellt.

In eine Lösung aus 100 ml Diethylether und 7,5 ml (36 mmol) Hexamethyldisilylamin wurden unter Eiskühlung 14,4 ml (36 mmol) einer 2,5 M Buthyllithium/Hexan-Lösung zugetropft. Es entstand ein farbloser Feststoff, der sich bei Raumtemperatur wieder löste. Diese Lösung wurde anschließend langsam zu einer Suspension aus 5,006 g (18 mmol) Blei(II)-chlorid und 150 ml Diethylether getropft. Die Lösung verfärbte sich gelb und es fiel ein grauer Feststoff (LiCl) aus. Außerdem kam es zur Bildung eines Bleispiegels. Die Reaktionslösung wurde 3 Stunden gerührt, bevor das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Es entstand ein orangefarbenes Öl, welches vom Niederschlag abfiltriert wurde. Der Niederschlag wurde 4 mal mit ca. 10 ml Pentan gewaschen. Die entstandene klare, orangefarbene Lösung wurde unter vermindertem Druck eingengt. Es wurde ein orangefarbenes Öl erhalten, aus dem durch mehrmaliges Gefriertrocknen das Lösungsmittel entfernt wurde. Es konnten 6,7 g (12,7 mmol) eines gelben kristallinen Feststoffs isoliert werden. Die Ausbeute betrug 71 % (Ausbeute laut Literatur [98]: 69 %).

Die Elementaranalyse ergab folgendes Ergebnis:

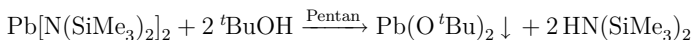
$\text{Pb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ :  $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Si}_4\text{Pb}$  (527,97 g/mol)

EA	C	H	N
berechnet	27,30 %	6,87 %	5,31 %
gefunden	25,75 %	6,33 %	4,18 %

In den  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren des isolierten Feststoffes (in  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst) konnten sowohl das Produkt als auch das Edukt (Hexamethyldisilylamin) gefunden werden. Blei(II)-bis(trimethylsilyl)amid zeigt ein Singulett bei 0,23 ppm im  $^1\text{H}$ -Spektrum und ein Singulett bei 5,6 ppm im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum. Die Signale vom Hexamethyldisilylamin liegen im  $^1\text{H}$ - bei 0,88 ppm und im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum bei 2,6 ppm.

Die EA und die NMR-Spektren zeigten, dass das Produkt geringfügig mit dem Edukt verunreinigt war. Eine Abschätzung ergab ein Verhältnis von Produkt zu Amin von 15:1. Das Produkt kann ohne weitere Aufreinigung zur Synthese von Blei(II)-tert-butanolat verwendet werden.

## 2. Syntheseschritt: Blei(II)-tert-butanolat $\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})_2$



Blei(II)-tert-butanolat wurde nach einer Vorschrift von S. C. Goel et al. [99] hergestellt.

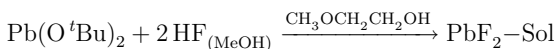
4,00 g (7,58 mmol) Blei(II)-bis(trimethylsilyl)amid wurden in einem Schlenkgefäß mit 30 ml Pentan gelöst. Zu der entstandenen klaren, orangefarbenen Lösung wurden langsam 3,7 ml (38,7 mmol) tert-Butanol zugetropft. Dabei entfärbte sich die Lösung. Sie wurde schwach gelb. Nach 15 min Rühren wurde die Lösung unter vermindertem Druck auf ein Volumen von 4 ml eingengt. Dabei fiel ein weißer kristalliner Feststoff aus, der unter Erwärmen auf 60 °C wieder in Lösung ging. Die Lösung wurde über einen Zeitraum von drei Stunden auf 0 °C abgekühlt. Dabei fiel ein weißer kristalliner Feststoff aus. Nach 15 Stunden Lagerung bei 0 °C wurde die überstehende Lösung entfernt und der kristalline Feststoff 2 mal mit ca. 3 ml Pentan (-10 °C) gewaschen. Anschließend wurde dieser Feststoff für 4 Stunden bei  $10^{-4}$  mbar getrocknet. Es wurden 837 mg (2,3 mmol) eines weißen kristallinen Feststoffs isoliert. Die Ausbeute betrug 31 % (Ausbeute laut Literatur [99]: 89%).

Die Elementaranalyse des Feststoffes stimmt sehr gut mit den theoretischen Werten überein.

$\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})_2$ :  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Pb}$  (353,43 g/mol)

EA	C	H	N
berechnet	27,19 %	5,13 %	0 %
gefunden	26,84 %	5,02 %	0 %

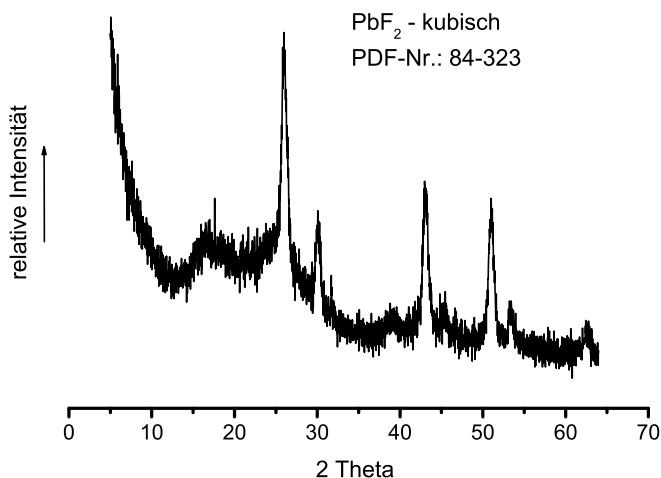
## Synthese des Blei(II)-fluoridsols $\text{PbF}_2$



Zur Herstellung eines 0,025 M Bleifluoridsols wurden 89 mg (0,25 mmol) Blei(II)-tert-butanolat in einem Schlenkgefäß in 10 ml Methoxyethanol gelöst. Zu dieser klaren Lösung wurden 0,046 ml (0,50 mmol, 10 M) HF-Lösung zugetropft. Es bildete sich ein klares Sol, welches 3 Tage stabil war, bevor sich ein weißer Niederschlag ( $\text{PbF}_2$ ) bildete. Die Beschichtungen mit diesem Sol erfolgten 2 Stunden nach der Herstellung.

Das Bleifluorid sol konnte in höheren Konzentrationen nicht hergestellt werden, da sich nach Zugabe der HF-Lösung sofort ein weißer Niederschlag bildete. Dieser wurde isoliert und getrocknet. Das Röntgendiffraktogramm (Vergleich mit PDF-Datenbank Nr. 84-323, Abbildung A.1) zeigt die typischen Reflexe des Blei(II)-fluorids. Die Ergebnisse der Elementaranalyse ergeben, dass das entstandene Blei(II)-fluorid noch Lösungsmittelreste enthielt.

$\text{PbF}_2$ : (353,43 g/mol)

Abbildung A.1: XRD-Diffraktogramm von PbF<sub>2</sub>

EA	C	H	N
berechnet	0 %	0 %	
gefunden	4,7 %	1,0 %	

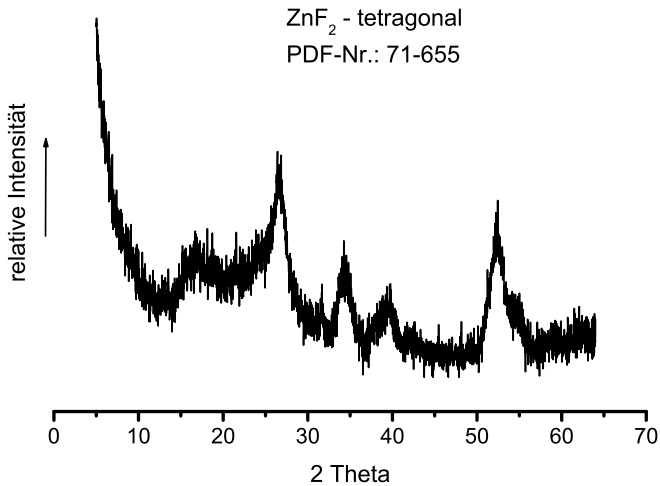
Der Versuch, Bleifluoridsole in höheren Konzentrationen (> 0,25 M) durch einen Wechsel des Lösungsmittels (Methanol, iso-Propanol, tert-Butanol, Diethylether und Toluol) herzustellen, war nicht erfolgreich. Nach Zugabe der HF-Lösung fiel Blei(II)-fluorid aus. Auch durch Zugabe von Komplexbildnern wie Acetylaceton oder Bortrifluorid konnte kein stabiles Bleifluorid hergestellt werden. Wird Acetylaceton zu einer klaren Lösung aus Bleialkoholat gegeben, fällt ein weißer Feststoff aus, der sich auch nach Zugabe der HF-Lösung nicht wieder löst. Durch Zugabe von Bortrifluoridetheratlösung (10 mol%) konnte zwar ein stabiles Sol hergestellt werden, jedoch verlief die Beschichtung mit diesem Sol (0,1 M) ebenfalls nicht erfolgreich. Es bildete sich eine kristalline, inhomogene Schicht.

## A.7 Herstellung des ZnF<sub>2</sub>-Sols



Zur Herstellung eines 0,2 M Soles wurden 432,1 mg (2 mmol) Zinkmethoxymethanolat in einem Schlenkgefäß in 10 ml Methoxyethanol gelöst. Zu der entstandenen klaren Lösung wurden 0,4 ml (4 mmol, 10 M) HF-Lösung

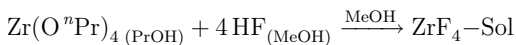


Abbildung A.2: XRD-Diffraktogramm von ZnF<sub>2</sub>

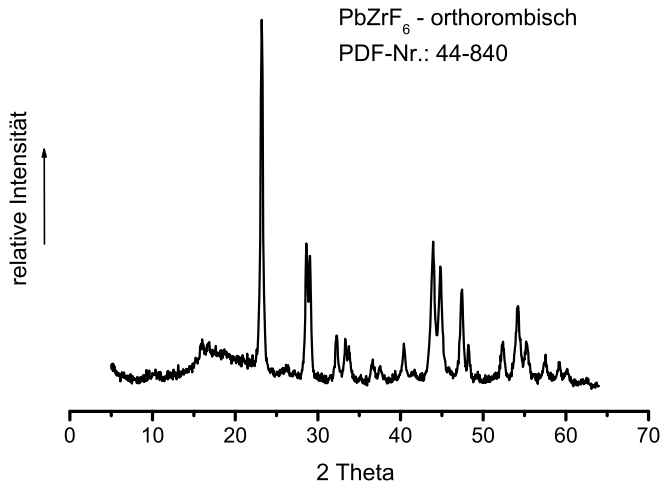
(Abschnitt A.2) zugetropft. Es bildete sich ein klares, leicht gelb gefärbtes, niedrig viskoses Sol. Mit diesem Sol wurden zwei Stunden später die Beschichtungen durchgeführt.

Das Sol war über 4 Wochen stabil. Für die Analyse wurde es bei 80 °C unter vermindertem Druck eingengt. Es bildete sich ein weißer Feststoff, der 2 Stunden getrocknet wurde. Das Pulverdiffraktogramm zeigt die typischen Reflexe von Zinkfluorid (Vergleich mit PDF-Nr.: 71-655, Abbildung A.2).

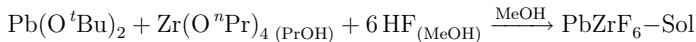
## A.8 Herstellung des ZrF<sub>4</sub>-Sols



Zur Synthese eines 0,05 M Sols wurden 1,11 ml (2,5 mmol, 70 % in n-Propanol) Zirkonium-iso-propanolat/n-Propanol-Lösung mit 47 ml Methanol in einem Schlenkgefäß gemischt. Es bildete sich eine weiße Suspension, die nach Zugabe von 2,0 ml (10 mmol, 5 M) HF-Lösung (Abschnitt A.2) in ein klares, farbloses Sol überging. Dieses Sol war 4 Tage stabil. Danach wurde es trüb. Die Beschichtungen mit diesem Sol wurden zwei Stunden nach Fertigstellung durchgeführt.

Abbildung A.3: XRD-Diffraktogramm von  $\text{PbZrF}_6$ 

## A.9 Herstellung des $\text{PbZrF}_6$ -Sols



Das Blei(II)-zirkoniumfluoridsol wurde analog der Vorschrift zur Synthese von gemischten Metallfluoriden von M. Ahrens et al. [43] hergestellt.

Zur Synthese eines 0,01 M Sols wurden 176,7 mg (0,5 mmol) Blei-tert-butanolat (Abschnitt A.6) und 0,22 ml (0,5 mmol, 70 % in n-Propanol) Zirkonium-iso-propanolat/n-Propanol-Lösung mit 49,5 ml Methanol in einem Schlenkgefäß versetzt. Es bildete sich eine klare, farblose Lösung. Nach Zugabe von 0,3 ml (3 mmol, 10 M) HF-Lösung (Abschnitt A.2) wurde ein klares, farbloses Sol erhalten. Die Beschichtungen wurden nach 2 Stunden durchgeführt. Das Sol war ca. einen Tag stabil, bevor sich ein Niederschlag bildete.

Die Herstellung von Solen in höheren Konzentrationen blieb erfolglos.

Das verwendete Sol wurde unter vermindertem Druck eingengt. Es bildete sich ein weißer Feststoff. Das Pulverdiffraktogramm zeigt die Reflexe von Blei(II)-zirkoniumfluorid. Die Elementaranalyse bestätigt dieses Ergebnis.

$\text{PbZrF}_6$ : (412,41 g/mol)

EA	C	H	F
berechnet	0 %	0 %	27,6 %
gefunden	0 %	0 %	27,7 %

## A.10 Herstellung des HfF<sub>4</sub>-Sols

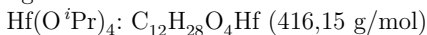
### 1. Syntheseschritt: Hafnium-iso-propanolat Hf(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>



Hafnium-iso-propanolat wurde nach einer Vorschrift von D. C. Bradley et al. [100] hergestellt.

4,00 g (12,5 mmol) Hafniumchlorid wurden in einem Schlenkgefäß mit 40 ml Toluol versetzt. Nach der Zugabe von 7 ml iso-Propanol zu der getrübbten Suspension entstand eine klare, farblose Lösung. Nach 10 min Rühren wurde anschließend über 2,5 Stunden Ammoniak eingeleitet. Dabei fiel ein weißer Niederschlag (NH<sub>4</sub>Cl) aus. Nach beendeter Reaktion wurde das ausgefallene Ammoniumchlorid abfiltriert. Die zurückbleibende Lösung wurde mit Silbernitrat auf die Anwesenheit von Chloridionen getestet, um den Umsatzgrad der Reaktion zu bestimmen. Alternativ wurde das Gewicht des mit Toluol gewaschenen und unter Vakuum getrockneten Ammoniumchlorids mit dem theoretisch zu erwartenden Wert verglichen. War die Umsetzung zum Produkt nicht vollständig verlaufen, musste erneut Ammoniak eingeleitet werden. Das Lösungsmittel wurde bei 60 °C unter Vakuum entfernt. Die erhaltene hellgelbe, ölige Flüssigkeit wurde anschließend 1,5 Stunden unter Rückfluss in 5 ml iso-Propanol gekocht und umkristallisiert. Es konnten 3,22 g (7,77 mmol) eines weißen Feststoffes isoliert werden. Dies entspricht einer Ausbeute von 62 % (Literaturausbeute: 23 %).

Die Ergebnisse der Elementaranalyse des erhaltenen Feststoffes stimmen sehr gut mit den theoretischen Werten des Hafniumalkoholats überein.

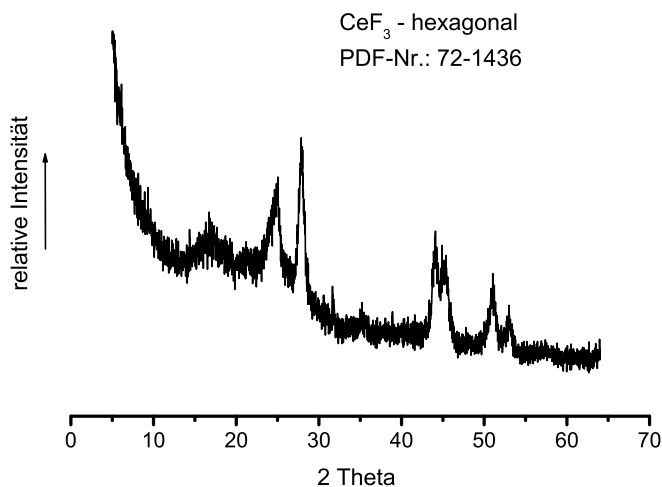


EA	C	H
berechnet	34,7 %	6,8 %
gefunden	34,8 %	6,8 %

### 2. Syntheseschritt: Hafniumfluoridsol HfF<sub>4</sub>



Zur Synthese eines 0,01 M Sols wurden 83,2 mg (0,2 mmol) Hafnium-iso-propanolat mit 20 ml Methanol in einem Schlenkgefäß versetzt. Es bildete sich eine weiße Suspension, die sich nach Zugabe von 0,07 ml (0,8 mmol, 10,8 M) HF-Lösung (Abschnitt A.2) in ein klares, farbloses Sol verwandelte. Dieses Sol war über zwei Wochen stabil, bevor es trüb wurde. Die Beschichtungen mit diesem Sol erfolgten zwei Stunden nach der Zugabe der HF-Lösung.

Abbildung A.4: XRD-Diffraktogramm von CeF<sub>3</sub>

## A.11 Herstellung des CeF<sub>3</sub>-Sols



Zur Synthese eines 0,05 M Sols wurden 79,3 mg (0,33 mmol) Cer(III)-methanolat mit 6,6 ml Methanol in einem Schlenkgefäß versetzt. Es bildete sich eine leicht gelb gefärbte, klare Lösung, die sich nach Zugabe von 0,099 ml (0,99 mmol, 10 M) HF-Lösung (Abschnitt A.2) in ein klares, schwach gelb gefärbtes Sol verwandelte. Dieses Sol war über 4 Tage stabil, bevor es trüb wurde. Die Beschichtungen mit diesem Sol erfolgten zwei Stunden nach der Zugabe der HF-Lösung.

Die Herstellung höherer Konzentrationen war nicht möglich, da nach der Zugabe der HF-Lösung sofort ein gelblicher Feststoff ausfiel. Dieser wurde isoliert und getrocknet und es wurde ein Röntgendiffraktogramm aufgenommen sowie eine Elementaranalyse durchgeführt.

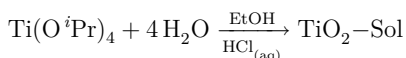
CeF<sub>3</sub>: (197,11 g/mol)

EA	C	H	
berechnet	0 %	0 %	28,9 %
gefunden	0,3 %	0,3 %	24,8 %

Die Elementaranalyse und das XRD-Diffraktogramm (Abbildung A.4) lassen den Schluss zu, dass es sich bei dem gebildeten gelblichen Feststoff um Cer(III)-fluorid handelt. Der Unterschied zwischen dem ermittelten und dem theoretischen Fluorgehalt könnte durch einen nicht vollständigen Soda-

Pottasche-Aufschluss während der Fluoranalyse verursacht worden sein.

## A.12 Herstellung des TiO<sub>2</sub>-Sols



Das Titanoxidsol wurde nach einer Vorschrift von M. J. Alam [101] hergestellt.

Es wurden verschiedene Konzentrationen (0,05 M bis 0,3 M) an Titanoxidsolen hergestellt. Zur Synthese eines 0,2 M Sols wurden 0,286 ml (1 mmol) Titan-iso-propanolat-Lösung mit 5 ml Ethanol (95 % ) versetzt. Es entstand eine weiße Suspension. Nach Zugabe von 4 Tropfen konzentrierter Salzsäure löste sich der Niederschlag auf und es entstand ein klares, farbloses Sol. Dieses wurde zwei Stunden bis zur Beschichtung gerührt. Das Sol wurde für jeden Beschichtungstag frisch hergestellt. Je nach Konzentration des Sols war es zwischen 2 und 7 Tage stabil. Danach bildete sich ein feiner weißer Niederschlag.



# Anhang B

## Literaturverzeichnis

- [1] THELEN, A.: *Design of Optical Interference Coatings*. 1st ed. McGraw-Hill Book Company, 1989. – ISBN 0070637865.
- [2] HECHT, E.: *Optics*. 2nd ed. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1990. – ISBN 0-201-11609-X.
- [3] MURATA, T. ; ISHIZAWA, H. ; MOTOYAMA, I. ; TANAKA, A.: Investigations of MgF<sub>2</sub> optical thin films prepared from autoclaved sol. In: *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 32 (2004), Nr. 1-3, S. 161–165.
- [4] BELLEVILLE, P. ; BONNIN, C. ; PRIOTTON, J. J.: Room-temperature mirror preparation using sol-gel chemistry and laminar-flow coating technique. In: *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 19 (2000), Nr. 1-3, S. 223–226.
- [5] CHOI, W. S. ; KIM, K. ; YI, J. ; HONG, B.: Diamond-like carbon protective anti-reflection coating for Si solar cell. In: *Materials Letters* 62 (2008), Nr. 4-5, S. 577–580.
- [6] OHISHI, T.: Preparation and properties of anti-reflection/anti-static thin films formed on organic film by photo-assisted sol-gel method. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 332 (2003), Nr. 1-3, S. 87–92.
- [7] ZHANG, Q. Y. ; WANG, J. ; WU, G. ; SHEN, J. ; BUDDHUDU, S.: Interference coating by hydrophobic aerogel-like SiO<sub>2</sub> thin films. In: *Materials Chemistry and Physics* 72 (2001), Nr. 1, S. 56–59.
- [8] ZHANG, Q. Y. ; SHEN, J. ; WANG, J. ; WU, G. M. ; CHEN, L. Y.: Sol-gel derived ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> highly reflective coatings. In: *International Journal of Inorganic Materials* 2 (2000), Nr. 4, S. 319–323.

- [9] WOO, S. H. ; KIM, S. H. ; HWANGBO, C. K.: Optical and structural properties of TiO<sub>2</sub> and MgF<sub>2</sub> thin films by plasma ion-assisted deposition. In: *Journal of the Korean Physical Society* 45 (2004), Nr. 1, S. 99–107.
- [10] WANG, B. L. ; HU, L. L.: Effect of water content in sol on optical properties of hybrid sol-gel derived TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/ormosil film. In: *Materials Chemistry and Physics* 89 (2005), Nr. 2-3, S. 417–422.
- [11] ALMEIDA, R. M. ; RODRIGUES, A. S.: Photonic bandgap materials and structures by sol-gel processing. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 326 (2003), S. 405–409.
- [12] TORCHIO, P. ; GATTO, A. ; ALVISI, M. ; ALBRAND, G. ; KAISER, N. ; AMRA, C.: High-reflectivity HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> ultraviolet mirrors. In: *Applied Optics* 41 (2002), Nr. 16, S. 3256–3261.
- [13] THOMSEN, M. ; WU, Z. L.: Polarizing and reflective coatings based on half-wave layer pairs. In: *Applied Optics* 36 (1997), Nr. 1, S. 307–313.
- [14] PILVI, T. ; HATANPAA, T. ; PUUKILAINEN, E. ; ARSTILA, K. ; BISCHOFF, M. ; KAISER, U. ; KAISER, N. ; LESKELA, M. ; RITALA, M.: Study of a novel ALD process for depositing MgF<sub>2</sub> thin films. In: *Journal of Materials Chemistry* 17 (2007), Nr. 48, S. 5077–5083.
- [15] PILVI, T. ; PUUKILAINEN, E. ; KREISSIG, U. ; LESKELÄ, M. ; RITALA, M.: Atomic Layer Deposition of MgF<sub>2</sub> Thin Films Using TaF<sub>5</sub> as a Novel Fluorine Source. In: *Chemistry of Materials* 20 (2008), Nr. 15, S. 5023–5028.
- [16] WOO, S. H. ; PARK, Y. J. ; CHANG, D. H. ; SOBAHAN, K. M. A. ; HWANGBO, C. K.: Wideband antireflection coatings of porous MgF<sub>2</sub> films by using glancing angle deposition. In: *Journal of the Korean Physical Society* 51 (2007), Nr. 4, S. 1501–1506.
- [17] WOO, S. H. ; HWANGBO, C. K.: Optical anisotropy of TiO<sub>2</sub> and MgF<sub>2</sub> thin films prepared by glancing angle deposition. In: *Journal of the Korean Physical Society* 49 (2006), Nr. 5, S. 2136–2142.
- [18] WOO, S. H. ; HWANGBO, C. K.: Influence of plasma ion-beam assistance on TiO<sub>2</sub> and MgF<sub>2</sub> thin films deposited by plasma ion-assisted deposition. In: *Surface & Coatings Technology* 201 (2007), Nr. 19-20, S. 8250–8257.



- [19] BISWAS, P. K. ; KUNDU, D. ; GANGULI, D.: Preparation of Wavelength-Selective Reflectors by Sol-Gel Processing. In: *Journal of Materials Science Letters* 6 (1987), Nr. 12, S. 1481–1482.
- [20] HINCZEWSKI, D. S. ; HINCZEWSKI, M. ; TEPEHAN, F. Z. ; TEPEHAN, G. G.: Optical filters from SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> multi-layers using sol-gel spin coating method. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 87 (2005), Nr. 1-4, S. 181–196.
- [21] RABASTE, S. ; BELLESSA, J. ; BRIOUDE, A. ; BOVIER, C. ; PLENET, J. C. ; BRENIER, R. ; MARTY, O. ; MUGNIER, J. ; DUMAS, J.: Sol-gel fabrication of thick multilayers applied to Bragg reflectors and micro-cavities. In: *Thin Solid Films* 416 (2002), Nr. 1-2, S. 242–247.
- [22] KEMNITZ, E. ; GROSS, U. ; RUDIGER, S. ; SHEKAR, C. S.: Amorphous metal fluorides with extraordinary high surface areas. In: *Angewandte Chemie-International Edition* 42 (2003), Nr. 35, S. 4251–4254.
- [23] KEMNITZ, E. ; GROSS, U. ; RUDIGER, S. ; SHEKAR, C. S.: Amorphe Metallfluoride mit außergewöhnlich großer spezifischer Oberfläche. In: *Angewandte Chemie* 115 (2003), Nr. 35, S. 4383–4386.
- [24] MURTHY, J. K. ; GROSS, U. ; RUDIGER, S. ; UNVEREN, E. ; KEMNITZ, E.: Mixed metal fluorides as doped Lewis acidic catalyst systems: a comparative study involving novel high surface area metal fluorides. In: *Journal of Fluorine Chemistry* 125 (2004), Nr. 6, S. 937–949.
- [25] DEMTRÖDER, W.: *Experimental Physik - Elektrizität und Optik*. 2nd ed. Springer-Verlag, 1999. – ISBN 3–540–65196–9.
- [26] BRINKER, C. J. ; SCHERER, G. W.: *Sol-Gel Science: Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. 1st ed. Academic Press, 1990. – ISBN 0–12–134970–5.
- [27] DISLICH, H.: Neue Wege zu Mehrkomponentenoxidgläsern. In: *Angewandte Chemie* 83 (1971), Nr. 12, S. 428–435.
- [28] DISLICH, H.: New Routes to Multicomponent Oxide Glasses. In: *Angewandte Chemie-International Edition* 10 (1971), Nr. 6, S. 363–370.
- [29] FUJIHARA, S. ; KADOTA, Y. ; KIMURA, T.: Role of organic additives in the sol-gel synthesis of porous CaF<sub>2</sub> anti-reflective coatings. In: *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 24 (2002), Nr. 2, S. 147–154.

- [30] AUDEBERT, P. ; BRESSON, F. ; DEVILLERS, R. ; TRIBILON, G.: Inclusion of fluorophores in hybrid sol-gel coatings; Application to in situ temperature measurements. In: *Synthetic Metals* 81 (1996), Nr. 2-3, S. 315–318.
- [31] MAILHOT, A. M. ; ELYAMANI, A. ; RIMAN, R. E.: Reactive Atmosphere Synthesis of Sol-Gel Heavy-Metal Fluoride Glasses. In: *Journal of Materials Research* 7 (1992), Nr. 6, S. 1534–1540.
- [32] DEJNEKA, M. ; SNITZER, E. ; RIMAN, R. E.: Spectroscopic characterization of Eu<sup>3+</sup>-doped inorganic and alkoxide sol-gel derived fluorozirconate glass and zirconium fluoride gels. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 202 (1996), Nr. 1-2, S. 23–34.
- [33] DEJNEKA, M. ; RIMAN, R. E. ; SNITZER, E.: Sol-Gel Synthesis of High-Quality Heavy-Metal Fluoride Glasses. In: *Journal of the American Ceramic Society* 76 (1993), Nr. 12, S. 3147–3150.
- [34] BALLATO, J. ; DEJNEKA, M. ; RIMAN, R. E. ; SNITZER, E. ; ZHOU, W. M.: Sol-gel synthesis of rare-earth-doped fluoride glass thin films. In: *Journal of Materials Research* 11 (1996), Nr. 4, S. 841–849.
- [35] SCHMIDT, H.: Considerations about the sol-gel process: From the classical sol-gel route to advanced chemical nanotechnologies. In: *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 40 (2006), Nr. 2-3, S. 115–130.
- [36] FUJIHARA, S. ; TADA, M. ; KIMURA, T.: Controlling factors for the conversion of trifluoroacetate sols into thin metal fluoride coatings. In: *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 19 (2000), Nr. 1-3, S. 311–314.
- [37] FUJIHARA, S. ; MASUDA, Y. ; JIN, J. S. ; KIMURA, T. ; TANABE, K.: A novel sol-gel route to superconducting oxyfluoride Sr<sub>2</sub>Cu(O,F)<sub>y</sub> thin films. In: *Physica C* 280 (1997), Nr. 3, S. 115–120.
- [38] TADA, M. ; FUJIHARA, S. ; KIMURA, T.: Sol-gel processing and characterization of alkaline earth and rare-earth fluoride thin films. In: *Journal of Materials Research* 14 (1999), Nr. 4, S. 1610–1616.
- [39] MELLING, P. J. ; THOMSON, M. A.: Sol-Gel Preparation of Amorphous ZBLA Heavy-Metal Fluoride Powders. In: *Journal of Materials Research* 5 (1990), Nr. 5, S. 1092–1094.

- [40] RYWAK, A. A. ; BURLITCH, J. M.: Sol-gel synthesis of nanocrystalline magnesium fluoride: Its use in the preparation of MgF<sub>2</sub> films and MgF<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composites. In: *Chemistry of Materials* 8 (1996), Nr. 1, S. 60–67.
- [41] CHOI, J.-B. ; RHO, J.-S.: A Study on Preparation of MgF<sub>2</sub> Thin Film by Sol-Gel Process. In: *Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry* 11 (2000), Nr. 8, S. 969–973.
- [42] RUDIGER, S. ; ELTANANY, G. ; GROSS, U. ; KEMNITZ, E.: Real sol-gel synthesis of catalytically active aluminium fluoride. In: *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 41 (2007), Nr. 3, S. 299–311.
- [43] AHRENS, M. ; SCHOLZ, G. ; FEIST, M. ; KEMNITZ, E.: Application of an alkoxide sol-gel route for the preparation of complex fluorides of the MAIF<sub>4</sub> (M = K, Cs), M<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> (M = Li, Na, K), and Na<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>F<sub>14</sub> type. In: *Solid State Sciences* 8 (2006), Nr. 7, S. 798–806.
- [44] AHRENS, M. ; SCHUSCHKE, K. ; REDMER, S. ; KEMNITZ, E.: Transparent ceramics from sol-gel derived elpasolites by cold pressing. In: *Solid State Sciences* 9 (2007), Nr. 9, S. 833–837.
- [45] SCHMIDT, H.: Thin-Films, the Chemical-Processing up to Gelation. In: *Structure and Bonding* 77 (1992), S. 119–151.
- [46] SAKKA, S. ; YOKO, T.: Sol Gel-Derived Coating Films and Applications. In: *Structure and Bonding* 77 (1992), S. 89–118.
- [47] BRINKER, C. J. ; HURD, A. J. ; SCHUNK, P. R. ; FRYE, G. C. ; ASHLEY, C. S.: Review of Sol-Gel Thin-Film Formation. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 147 (1992), S. 424–436.
- [48] EMSLIE, A. G. ; BONNER, F. T. ; PECK, L. G.: Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk. In: *Journal of Applied Physics* 29 (1958), Nr. 5, S. 858–862.
- [49] BORNSIDE, D. E. ; MACOSKO, C. W. ; SCRIVEN, L. E.: Spin Coating - One-Dimensional Model. In: *Journal of Applied Physics* 66 (1989), Nr. 11, S. 5185–5193.
- [50] BIRNIE, D. P. ; HAU, S. K. ; KAMBER, D. S. ; KAZ, D. M.: Effect of ramping-up rate on film thickness for spin-on processing. In: *Journal of Materials Science-Materials in Electronics* 16 (2005), Nr. 11-12, S. 715–720.

- [51] MEYERHOFER, D.: Characteristics of Resist Films Produced by Spinning. In: *Journal of Applied Physics* 49 (1978), Nr. 7, S. 3993–3997.
- [52] ACRIVOS, A. ; SHAH, M. J. ; PETERSEN, E. E.: On the Flow of a Non-Newtonian Liquid on a Rotating Disk. In: *Journal of Applied Physics* 31 (1960), Nr. 6, S. 963–968.
- [53] MILLER, K. T. ; LANGE, F. F. ; MARSHALL, D. B.: The Instability of Polycrystalline Thin-Films - Experiment and Theory. In: *Journal of Materials Research* 5 (1990), Nr. 1, S. 151–160.
- [54] SCHUBERT, D. W. ; DUNKEL, T.: Spin coating from a molecular point of view: its concentration regimes, influence of molar mass and distribution. In: *Materials Research Innovations* 7 (2003), Nr. 5, S. 314–321.
- [55] BORNSIDE, D. E. ; BROWN, R. A. ; ACKMANN, P. W. ; FRANK, J. R. ; TRYBA, A. A. ; GEYLING, F. T.: The Effects of Gas-Phase Convection on Mass-Transfer in Spin Coating. In: *Journal of Applied Physics* 73 (1993), Nr. 2, S. 585–600.
- [56] KERN, W. ; PUOTINEN, D. A.: Cleaning Solutions Based on Hydrogen Peroxide for Use in Silicon Semiconductor Technology. In: *Rca Review* 31 (1970), Nr. 2, S. 187–206.
- [57] ERICSSON, P. ; BENGTTSSON, S. ; SODERVALL, U.: Influence of Pre-bonding Cleaning on the Electrical-Properties of the Buried Oxide of Bond-and-Etchback Silicon-on-Insulator Materials. In: *Journal of Applied Physics* 78 (1995), Nr. 5, S. 3472–3480.
- [58] VERDONCK, P. ; HASENACK, C. M. ; MANSANO, R. D.: Metal contamination of silicon wafers induced by reactive ion etching plasmas and its behavior upon subsequent cleaning procedures. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B* 14 (1996), Nr. 1, S. 538–542.
- [59] STEDILE, F. C. ; BAUMVOL, I. J. R. ; OPPENHEIM, I. F. ; TRIMAILLE, I. ; GANEM, J. J. ; RIGO, S.: Thickness of the SiO<sub>2</sub>/Si interface and composition of silicon oxide thin films: Effect of wafer cleaning procedures. In: *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* 118 (1996), Nr. 1-4, S. 493–498.
- [60] MIKI, K. ; SAKAMOTO, K. ; SAKAMOTO, T.: Surface preparation of Si substrates for epitaxial growth. In: *Surface Science* 406 (1998), Nr. 1-3, S. 312–327.

- [61] FUJIWARA, H.: *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*. 1st ed. John Wiley & Sons Ltd., 2007. – ISBN 0–470–01608–6.
- [62] WOOTEN, F.: *Optical Properties of Solids*. 1st ed. Academic Press, 1972. – ISBN 0127634509.
- [63] JELLISON, G. E. ; MODINE, F. A.: Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region. In: *Applied Physics Letters* 69 (1996), Nr. 3, S. 371–373.
- [64] WETHKAMP, T. ; WILMERS, K. ; COBET, C. ; ESSER, N. ; RICHTER, W. ; AMBACHER, O. ; STUTZMANN, M. ; CARDONA, M.: Dielectric function of hexagonal AlN films determined by spectroscopic ellipsometry in the vacuum-uv spectral range. In: *Physical Review B* 59 (1999), Nr. 3, S. 1845–1849.
- [65] MANN, G. ; VOGEL, J. ; PREUSS, R. ; VAZIRI, P. ; ZOHEIDI, M. ; EBERSTEIN, M. ; KRUGER, J.: Nanosecond laser damage resistance of differently prepared semi-finished parts of optical multimode fibers. In: *Applied Surface Science* 254 (2007), Nr. 4, S. 1096–1100.
- [66] *ISO 11254-1:2000: Laser and Laser-Related Equipment - Determination of Laser-Induced Damage Threshold of Optical Surfaces - Part 1: 1-on-1 Test*. Oktober 2000.
- [67] *ISO 11254-2:1999: Laser and Laser-Related Equipment - Determination of Laser-Induced Damage Threshold of Optical Surfaces - Part 2: S-on-1 Test*. März 2000.
- [68] *ISO/TC 201/SC7 2001: Working Draft (2) ISO Standard: Surface Chemical Analysis - X-Ray Photoelectron Spectrometers - Calibration of Energy Scales*. Juni 1996.
- [69] PALIK, E. D.: *Handbook of Optical Constants of Solids*. 1st ed. Academic Press, 1985. – ISBN 0–12–544420–6.
- [70] POPOV, D. Y.: Optical properties of oxides and fluorides with a rutile-type structure in terms of the point-dipole model. In: *Crystallography Reports* 47 (2002), Nr. 5, S. 829–831.
- [71] PALIK, E. D.: *Handbook of Optical Constants of Solids II*. 1st ed. Academic Press, 1991. – ISBN 0–12–544422–2.

- [72] THOMAS, R. ; DUBE, D. C.: Optical properties of sol-gel processed amorphous and crystalline SrTiO<sub>3</sub> thin films. In: *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* 39 (2000), Nr. 4A, S. 1771–1775.
- [73] SHAN, F. K. ; LIU, G. X. ; LEE, W. J. ; LEE, G. H. ; KIM, I. S. ; SHIN, B. C. ; KIM, Y. C.: Transparent conductive ZnO thin films on glass substrates deposited by pulsed laser deposition. In: *Journal of Crystal Growth* 277 (2005), Nr. 1-4, S. 284–292.
- [74] GOSPODYN, J. ; SIT, J. C.: Characterization of dielectric columnar thin films by variable angle Mueller matrix and spectroscopic ellipsometry. In: *Optical Materials* 29 (2006), Nr. 2-3, S. 318–325.
- [75] FUJIHARA, S. ; NAITO, H. ; TADA, M. ; KIMURA, T.: Sol-gel preparation and optical properties of MgF<sub>2</sub> thin films containing metal and semiconductor nanoparticles. In: *Scripta Materialia* 44 (2001), Nr. 8-9, S. 2031–2034.
- [76] LIU, F. M. ; WANG, T. M.: Surface and optical properties of films grown by radio frequency nanocrystalline anatase titania reactive magnetron sputtering. In: *Applied Surface Science* 195 (2002), Nr. 1-4, S. 284–290.
- [77] OH, S. H. ; KIM, D. J. ; HAHN, S. H. ; KIM, E. J.: Comparison of optical and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by electron-beam evaporation and sol-gel dip-coating. In: *Materials Letters* 57 (2003), Nr. 26-27, S. 4151–4155.
- [78] FERNANDEZ-RODRIGUEZ, M. ; RAMOS, G. ; MONTE, E. del ; LEVY, D. ; ALVARADO, C. G. ; NUNEZ, A. ; ALVAREZ-HERRERO, A.: Ellipsometric analysis of gamma radiation effects on standard optical coatings used in aerospace applications. In: *Thin Solid Films* 455-56 (2004), S. 545–550.
- [79] BRÄUER, G. ; RUSKE, M. ; SZCZYRBOWSKI, J. ; TESCHNER, G. ; ZMELTY, A.: Mid frequency sputtering with TwinMag (R) - a survey of recent results. In: *Vacuum* 51 (1998), Nr. 4, S. 655–659.
- [80] SZCZYRBOWSKI, J. ; BRÄUER, G. ; RUSKE, M. ; TESCHNER, G. ; ZMELTY, A.: Some properties of TiO<sub>2</sub>-layers prepared by mid-frequency and dc reactive magnetron sputtering. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 218 (1997), S. 262–266.

- [81] LANGLET, M. ; BURGOS, M. ; COUTIER, C. ; JIMENEZ, C. ; MORANT, C. ; MANSO, M.: Low temperature preparation of high refractive index and mechanically resistant sol-gel TiO<sub>2</sub> films for multilayer antireflective coating applications. In: *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 22 (2001), Nr. 1-2, S. 139–150.
- [82] GHAMSARI, M. S. ; BAHRAMIAN, A. R.: High transparent sol-gel derived nanostructured TiO<sub>2</sub> thin film. In: *Materials Letters* 62 (2008), Nr. 3, S. 361–364.
- [83] SAINI, K. K. ; SHARMA, S. D. ; CHANDERKANT ; KAR, M. ; SINGH, D. ; SHARMA, C. P.: Structural and optical properties of TiO<sub>2</sub> thin films derived by sol-gel dip coating process. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 353 (2007), Nr. 24-25, S. 2469–2473.
- [84] KIM, D. J. ; HAHN, S. H. ; OH, S. H. ; KIM, E. J.: Influence of calcination temperature on structural and optical properties of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel dip coating. In: *Materials Letters* 57 (2002), Nr. 2, S. 355–360.
- [85] DI CLAUDIO, D. ; PHANI, A. R. ; SANTUCCI, S.: Enhanced optical properties of sol-gel derived TiO<sub>2</sub> films using microwave irradiation. In: *Optical Materials* 30 (2007), Nr. 2, S. 279–284.
- [86] MAHLTIG, B. ; BOTTCHER, H. ; RAUCH, K. ; DIECKMANN, U. ; NITSCHE, R. ; FRITZ, T.: Optimized UV protecting coatings by combination of organic and inorganic UV absorbers. In: *Thin Solid Films* 485 (2005), Nr. 1-2, S. 108–114.
- [87] TANEMURA, S. ; MIAO, L. ; JIN, P. ; KANEKO, K. ; TERAJ, A. ; NABATOVA-GABAIN, N.: Optical properties of polycrystalline and epitaxial anatase and rutile TiO<sub>2</sub> thin films by rf magnetron sputtering. In: *Applied Surface Science* 212 (2003), S. 654–660.
- [88] KLOCEK, P.: *Handbook of Infrared Optical Materials*. 1st ed. Taylor & Francis Ltd, 1991. – ISBN 978-0-8247-8468-3.
- [89] INGERSON, E. ; MOREY, G. W.: Double Fluorides of Zinc. In: *American Mineralogist* 36 (1951), Nr. 9-10, S. 778–780.
- [90] XU, H. Y. ; LIU, Y. C. ; MU, R. ; SHAO, C. L. ; LU, Y. M. ; SHEN, D. Z. ; FAN, X. W.: F-doping effects on electrical and optical properties of ZnO nanocrystalline films. In: *Applied Physics Letters* 86 (2005), Nr. 12, S. 123107.

- [91] YLILAMMI, M. ; RANTAAHO, T.: Metal Fluoride Thin-Films Prepared by Atomic Layer Deposition. In: *Journal of the Electrochemical Society* 141 (1994), Nr. 5, S. 1278–1284.
- [92] VAN OVERSCHELDE, O. ; SNYDERS, R. ; WAUTELET, A.: Crystallisation of TiO<sub>2</sub> thin films induced by excimer laser irradiation. In: *Applied Surface Science* 254 (2007), Nr. 4, S. 971–974.
- [93] VAN OVERSCHELDE, O. ; DINU, S. ; GUISEBIERS, G. ; MONTEVERDE, F. ; NOUVELLON, C. ; WAUTELET, M.: Excimer laser ablation of thin titanium oxide films on glass. In: *Applied Surface Science* 252 (2006), Nr. 13, S. 4722–4727.
- [94] ZHENG, H. Y. ; QIAN, H. X. ; ZHOU, W.: Analyses of surface coloration on TiO<sub>2</sub> film irradiated with excimer laser. In: *Applied Surface Science* 254 (2008), Nr. 7, S. 2174–2178.
- [95] PROTOPAPA, M. L. ; DE TOMASI, F. ; PERRONE, M. R. ; PIEGARI, A. ; MASETTI, E. ; RISTAU, D. ; QUESNEL, E. ; DUPARRE, A.: Laser damage studies on MgF<sub>2</sub> thin films. In: *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* 19 (2001), Nr. 2, S. 681–688.
- [96] REICHLING, M. ; SILS, J. ; JOHANSEN, H. ; MATTHIAS, E.: Nanosecond UV laser damage and ablation from fluoride crystals polished by different techniques. In: *Applied Physics a-Materials Science & Processing* 69 (1999), S. S743–S747.
- [97] SCHULZ, U. ; MUNZERT, P. ; KAISER, N.: Surface modification of PMMA by DC glow discharge and microwave plasma treatment for the improvement of coating adhesion. In: *Surface & Coatings Technology* 142 (2001), S. 507–511.
- [98] GYNANE, M. J. S. ; HARRIS, D. H. ; LAPPERT, M. F. ; POWER, P. P. ; RIVIERE, P. ; RIVIEREBAUDET, M.: Subvalent Group-4B Metal Alkyls and Amides .5. Synthesis and Physical-Properties of Thermally Stable Amides of Germanium(II), Tin(II), and Lead(II). In: *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* (1977), Nr. 20, S. 2004–2009.
- [99] GOEL, S. C. ; CHIANG, M. Y. ; BUHRO, W. E.: Preparation of 6 Lead(II) Dialkoxides, X-Ray Crystal-Structures of [Pb(Mu-Eta-1-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe)<sub>2</sub>] Infinity and [Pb<sub>3</sub>(mu-O-tBu)<sub>6</sub>], and Hydrolysis Studies. In: *Inorganic Chemistry* 29 (1990), Nr. 23, S. 4640–4646.



- [100] BRADLEY, D. C. ; MEHROTRA, R. C. ; WARDLAW, W.: Hafnium Alkoxides. In: *Journal of the Chemical Society* (1953), Nr. May, S. 1634–1636.
- [101] ALAM, M. J. ; CAMERON, D. C.: Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> thin films by sol-gel method. In: *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 25 (2002), Nr. 2, S. 137–145.



# Anhang C

## Abkürzungen

Abkürzung	Erklärung
ACF	Aluminiumchlorofluorid
AFM	atomic force microscopy, Rasterkraftmikroskop(ie)
$\alpha$	Absorptionskoeffizient
AR	anti reflective, antireflektierend
CVD	chemical vapor deposition, chemische Gasphasenabscheidung
$\Delta$	Phasenverschiebung
k	Extinktionskoeffizient
EA	Elementaranalyse
EDX	energie-dispersive Röntgenspektroskopie
EELS	electron energy loss spectroscopy, Elektronenenergieverlustspektroskopie
FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoff
FIB	focused ion beam
HR	high reflective, hoch reflektierend
<i>HS</i> -AlF <sub>3</sub>	high surface AlF <sub>3</sub>
ISO	International Standards Organisation
$\lambda$	Wellenlänge
MSE	mean squared error, mittlere quadratische Abweichung
n	Brechungsindex
NIR	nahes Infrarot (780 nm - 1400 nm)
NMR	nuclear magnetic resonance, Kernspinresonanz
$\Psi$	Amplitudenverhältnis
PDF	power diffraction file, Datenbank für Diffraktogramme

Abkürzung	Erklärung
PE	Polyethylen
PMMA	Polymethylmethacrylat
p-Pol	parallele Polarisatation
PTFE	Polytetrafluorethen, Teflon
PVD	physical vapor deposition, physikalische Gasphasenabscheidung
$R_a$	avarage roughness, mittlere Rauheit
REM	Rasterelektronenmikroskop(ie)
$R_{max}$	Rautiefe (maximale Auslenkung in z-Richtung)
s-Pol	senkrechte Polarisatation
STEM	scanning transmission electron microscope, Rastertransmissionselektronenmikroskop
TEM	Transmissionselektronenmikroskop(ie)
TFA	trifluoro acetic acid, Trifluoressigsäure
U/min	Umdrehungen pro Minute
UV	Ultraviolett (400 nm - 1 nm)
vis	visible, sichtbarer Bereich (400 nm- 700 nm)
VUV	Vakuum UV (200 nm - 10 nm)
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy, röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie
XRD	X-ray diffraction, Röntgenbeugung

# Anhang D

## Danksagung

Mein erster Dank gilt meinen beiden Betreuern Herrn Prof. Dr. E. Kemnitz (in der Universität) und Dr. U. Beck (in der BAM) für die Möglichkeit zur Bearbeitung dieses interessanten und interdisziplinären Themas, für die sehr gute Betreuung und für zahlreiche sowohl interessanten als auch hilfreichen Diskussionen.

Ein besonderer Dank geht auch an Dr. A. Hertwig, der mir viele Hinweise und Ideen gegeben und mich mit den zum Teil recht physikalischen Charakterisierungsmethoden vertraut gemacht hat.

Des weiteren danke ich allen Kollegen in meinen beiden Arbeitskreisen für die freundliche Aufnahme und das sehr angenehme Arbeitsklima. Besonders hervorheben will ich dabei diejenigen, die mit mir Tag ein Tag aus Mittagessen gegangen sind und so für eine kleine Ablenkung im Arbeitstag gesorgt haben. Des weiteren sind noch die vielen netten Ausflüge und Feiern zu erwähnen

Mein nächster Dank geht an die vielen fleißigen Mitarbeiter beider Institute (HU Berlin und BAM) ohne die eine Vielzahl an Messungen nicht möglich gewesen wäre: Dr. U. Hartmann und U. Kätel für die zahlreichen Elementaranalysen (HU), B. Muschik und S. Plötschke für die UV-vis Transmissionsmessungen (BAM), S. Bäßler für die Fluoranalysen (HU), Dr. W. Österle und Dr. I. Dörfel für die TEM-Messungen (BAM), W.-D. Bloedorn und A. Thiesies für die NMR-Messungen (HU), B. Strauß für die REM/EDX-Messungen (BAM), M. Sahre für die AFM-Messungen (BAM), O. Netzband, M. Lagleder, M. Weise für die Präparation der REM-Proben und I. Buchem für die XPS-Messungen (HU + BAM).

Mein nächster Dank geht an meine Freunde, die mir den nötigen Abstand zur Chemie gaben und mich in den nicht ganz so produktiven Zeiten aufmunterten und ablenkten.

Mein letzter und auch größter Dank geht an meine Familie und an meine Freundin, die mir das alles möglich machten, mich in jeder Situation unterstützten und mir den nötigen Halt gaben.