

# Zur Entwicklung nasschemischer MgF<sub>2</sub>-Schichten für die Entspiegelung von Glas

M. Mennig, H. Arndt, M. Jilavi, P. W. Oliveira, H. Schmidt

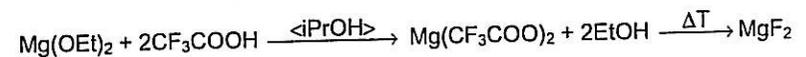
Leibniz Institut für Neue Materialien gem. GmbH, Saarbrücken

## 1. Einleitung

Über Aufdampfverfahren hergestellte MgF<sub>2</sub>-Schichten sind zur Vergütung (Entspiegelung) von optischen Linsen aus Glas seit langem bekannt. Ihr Nachteil besteht in ihrer relativ schlechten Kratz- und Abriebfestigkeit. Ihr Vorteil besteht in ihrer vergleichsweise niedrigen Brechzahl ( $n_{\Delta} \approx 1,38$ ) die dem für eine Einfachentspiegelung von Glas ( $n_{\Delta} = 1,5$ ) idealen Wert von etwa 1,23 wesentlich näher als z. B. SiO<sub>2</sub> ( $n_{\Delta} \approx 1,46$ ) kommt [1]. Noch niedrigere Werte sind nur von nanoporösen SiO<sub>2</sub>-Schichten bekannt [2,3] die aber Langzeitstabilitätsdefizite aufweisen. Aus der Literatur sind verschiedene Arbeiten zur Herstellung von MgF<sub>2</sub>-haltigen Solen nur eine ungenügende Entspiegelungswirkung erzielt [4,5] oder es wird mit toxischen [6,7] oder teuren Ausgangsstoffen gearbeitet [8,9]. Eine ungiftige und preiswerte Syntheseroute wird von S. Fujihara beschrieben, bei der entweder Magnesiumacetat [10] oder Magnesiummethanolat [11] mit Trifluoressigsäure umgesetzt werden. Dabei werden aber über Benetzungsprobleme [10] oder eine nur unzureichende Entspiegelung (maximale Transmission von 96,6 %) [11] berichtet. Systematische Untersuchungen fehlen hierzu noch. Der Ansatz von Fujihara wurde deshalb als Ausgangspunkt für erste, systematische Untersuchungen gewählt.

## 2. Experimentelles

Das MgF<sub>2</sub>-Sol wurde gemäß [10] durch Umsetzen von Magnesiummethanolat mit Trifluoressigsäure hergestellt:



Zusätzlich wurde ein SiO<sub>2</sub>-Sol aus einem Epoxy-silan (3-Glycidglyoxypropyltrimethoxysilan, GPTS) mittels saurer Katalyse (HCl) synthetisiert und am Rotationsverdampfer eingeengt. Beide Sole wurden in unterschiedlichen

Verhältnissen gemischt. Damit wurden gereinigte Glasobjektträger über das Tauchverfahren beschichtet. Nach Trocknung bei 90 °C wurden die Schichten bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen 300 und 550 °C verdichtet. Brechzahl und Schichtdicke wurden spektral-ellipsometrisch bestimmt (Spektralellipsometer, SOPRA). UV-Vis-Transmissionsspektren wurden mit einem Spektrometer (CARY-5E, Varian, Australia) aufgenommen. Die Beschichtungen wurden mittels hochauflösendem Rasterelektronenmikroskop (JEOL, JSM-6400F, Japan) sowie mittels Röntgendiffraktometrie (Siemens D-500) charakterisiert.

### 3. Ergebnisse

Es wurden klare und rissfreie Beschichtungen erhalten. Das Ergebnis der Brechzahlmessung (550 nm) ist in Bild 1 als Funktion der Verdichtungstemperatur für unterschiedliche GPTS-Gehalte dargestellt.

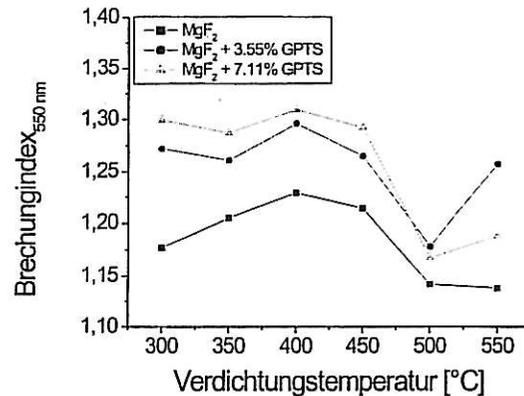


Bild 1: Brechungsindex der  $\text{MgF}_2$  und  $\text{MgF}_2\text{-SiO}_2$ -Beschichtungen als Funktion der Verdichtungstemperatur (GPTS-Gehalt in Gewicht % bezogen auf  $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ )

Man erkennt in Bild 1 deutlich, dass die Brachzahl der reinen  $\text{MgF}_2$ -Schicht mit wachsender Verdichtungstemperatur ansteigt und bei 400 °C ein Maximum von etwa 1,33 erreicht. Bei höheren Temperaturen sinkt sie auf Werte von ca. 1.14 ab. Die Kurven der mit  $\text{SiO}_2$  versetzten Schichten folgen prinzipiell dem gleichen Verlauf. Sie zeigen deutlich höhere Werte, was zu erwarten war. In keinem Fall wird aber der für  $\text{MgF}_2$  zu erwartende Wert von 1,38 erreicht, was auf einen nanoporösen Charakter der Beschichtungen hinweist und interessante Transmissionskurven verspricht, die in Bild 2 exemplarisch für den Fall ohne  $\text{SiO}_2$ -Zusatz gezeigt sind.

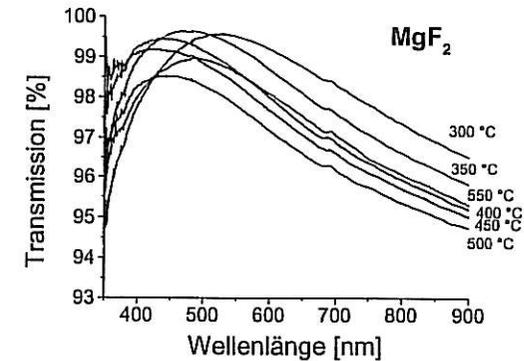


Bild 2: Transmissionsspektren von  $\text{MgF}_2$ -Schichten auf Glas für unterschiedliche Verdichtungstemperaturen

Man erkennt, dass man nach Verdichtung bei 400 °C bzw. 450 °C Transmissionskurven erhält, die im Maximum bei ca. 99,6 % Transmission liegen, was die Ergebnisse der Brechzahlmessungen (s. Bild 1) bestätigt. Die Schichtdicken betragen dabei ca. 95 nm, was durch die Lage der Transmissionsmaxima (ca. 400 nm) ebenfalls bestätigt wird ( $\lambda/4$ -Gesetz). Für die  $\text{SiO}_2$ -haltigen Schichten lagen die Transmissionskurven entsprechend etwas niedriger, was ebenfalls die Brechzahlmessungen bestätigt und hier nicht detaillierter diskutiert werden soll.

Die Oberflächenmorphologie der Beschichtungen wurde rasterelektronenmikroskopisch charakterisiert, wie aus den Bildern 3a, b, c (95.000 fache Vergrößerung, 450 °C) zu sehen ist.

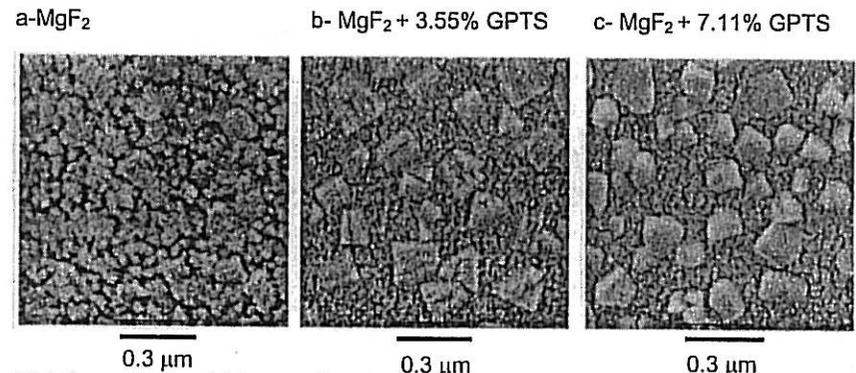


Bild 3a-c: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche von  $\text{MgF}_2$ -Schichten mit unterschiedlichem  $\text{SiO}_2$ -Anteil auf Glas nach thermischer Verdichtung bei 450 °C

Man erkennt im Fall der SiO<sub>2</sub>-freien MgF<sub>2</sub>-Schicht eine körnige Struktur im nm-Bereich, was die Annahme einer nanoporösen Schichtstruktur stützt. Weiterhin erkennt man, dass die Schichthomogenität durch die SiO<sub>2</sub>-Zugabe über GPTS deutlich gestört wird. Eine chemische Analyse der in Bild 3b und 3c zu erkennenden großen Partikel über EDX ist aufgrund der geringen Schichtdicke (SiO<sub>2</sub> im Untergrund) nicht möglich. Die Röntgendiffraktogramme zeigen mit steigender Verdichtungstemperatur immer deutlicher werdende kristalline Peaks, die sich, jedoch nur zum größten Teil, MgF<sub>2</sub> zuordnen lassen. Die Ausbildung dieser Peaks wird mit wachsendem SiO<sub>2</sub>-Gehalt unterdrückt, was jedoch noch weiter untersucht werden muss.

Die Beschichtungen zeigen sehr gute Haftung im Gitterschnitt-Tape-Test (GT/TT:0). Beim Reiben mit einem fusselfreien Tuch (TX<sup>TM</sup>2009, Beia Wipe, Fa. Texwipe USA) bleiben sie unversehrt. Gegenüber Stahlwolle sind sie jedoch noch nicht stabil und beim Kochtest in VE-Wasser ist bereits nach 5 Minuten ein deutlicher Transmissionsverlust zu beobachten. Künftige Untersuchungen zielen deshalb darauf, andere MgF<sub>2</sub>-Kompositssysteme zu erforschen, denn aufgrund ihrer optischen Eigenschaften verheissen diese ein interessantes Anwendungspotenzial.

- 
- [1] Hans-Joachim Gläser, Dünnschichttechnologie auf Flachglas, Verlag Karl Hoffmann, Schrondorf, 1999
  - [2] H. Li; A. E. Wang; S. K. Das, PPG Industries Inc., Coating composition and articles prepared therewith, US 5,744,243, 10.09.1996
  - [3] H. Li, A. E. Wang, S. K. Das, PPG Industries, Inc, Coating composition, process for producing antireflective coatings, and coated particles, US 5,580,819, 22.03.1995
  - [4] Y. Watanabe, Motoko Iijima, Y. Koyama, K. Suzuki, Nissan Chemical Ind. Ltd, Sol and fine powder of sodium magnesium fluoride and processes for their production, EP 0641739 A1, 31.08.1993
  - [5] N. Nakano, Catalysts & Chem. Ind. Co. Ltd, Magnesium fluoride sol and production, JP 2026824, 17.10.1985
  - [6] H. Ishizawa, T. Murata, Nikon Corporation, Method for forming optical thin film and optical element provided with optical thin film, EP 1315005 A1, 30.08.2001
  - [7] I.M. Thomas, Porous fluoride antireflective coatings, Applied Optics 27 (1988) 3356-3358
  - [8] O. Jean, C. Poncelet, Kodak-Pathé, Fr.; Eastman Kodak Company, Process for preparing metal halides by the sol-gel method, EP 0713480 A1, 23.11.1994
  - [9] P. J. Joosten, T.J. A. Popma, H. J. P. Nabben, H. A. M. van Hal, J. Haisa, US Philips Corporation, Method of providing magnesium fluoride layers, US 4492721A, 10.05.1983
  - [10] S. Fujihara, M. Tada, T. Kimura ; Controlling factors for the conversion of Trifluoroacetat sols into Thin Metal Fluoride Coatings, J. Sol-Gel-Sci. & Techn. 19 (2000) 311-314
  - [11] S. Fujihara, M. Tada, T. Kimura; Preparation and characterization of MgF<sub>2</sub> thin film by a trifluoroacetic acid method, Thin Solid Films 304 (1997) 252-255