



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 262 668 A1

 4(51) C 09 G 1/00
 B 24 D 3/00
 B 24 B 9/14

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 09 G / 303 820 7

(22) 15.06.87

(44) 07.12.88

(71) VEB Carl Zeiss JENA, Carl-Zeiss-Straße 1, Jena, 6900, DD

(72) Kriltz, Uwe, Dipl.-Chem.; Würdig, Max, Dipl.-Ing.; Stopsack, Christa, Dipl.-Ing.; Dunken, Helga, Prof. Dr. habil.; Blaszik, Christel, DD

 (54) Verfahren zur chemisch-mechanischen Sauberkeitspolitur von CaF_2 -Oberflächen

 (55) Sauberkeitspolitur von CaF_2 -Oberflächen, chemisch-mechanisch, Poliermittel, Polierwerkzeug, Umdrehungsgeschwindigkeit, chemische Politur

 (57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur chemisch-mechanischen Sauberkeitspolitur von CaF_2 , um optisch saubere, defektfreie CaF_2 -Oberflächen für Passen besser $\lambda 10$ zeitsparend und unter Verwendung kostengünstiger Poliermedien herzustellen. Das wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß Fe(III)-Verbindungen, die im Wasser hinreichend löslich sind und Fe(III)-Ionen freisetzen bei gleichzeitiger Zufuhr mechanischer Energie über ein Polierwerkzeug mit poriger Oberflächenhohlraumstruktur auf eine polykristalline Werkstückoberfläche einwirken, wobei die Polierleistung entscheidend durch die chemische Auflösung des CaF_2 und den Fe(III)-Ionenangriff bestimmt wird sowie durch die Wahl der Anpreßkraft des Werkzeuges, die Konzentration der Fe(III)-Ionenkonzentration im Wirkspalt, den verwendeten Poliermittelträger und den Zusatz von Tensidkomponenten steuerbar ist.

Patentanspruch:

1. Verfahren zur chemisch-mechanischen Sauberkeitspolitur von CaF_2 -Oberflächen, **dadurch gekennzeichnet**, daß Fe(III) -Ionen aus Salzlösungen oder durch Freisetzen mit Wasser aus mit sauren Fe(III) -Salzen gefüllten Poliermittelträgern unter gleichzeitiger mechanischer Einwirkung eines porösen, oberflächenstrukturierten Polierwerkzeuges eingesetzt werden und einen glättenden Abtrag auf geläpften, rauhen oder vorgepolierten CaF_2 -Oberflächen bewirken.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß durch eine konventionelle Vorpoltur oder im chemisch-mechanischen Polierprozeß durch Wahl der Polierbedingungen auf einkristallinen CaF_2 -Oberflächen eine polykristalline Oberflächenschicht erzeugt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Fe(III) -Verbindungen Salze eingesetzt werden, die bei Zugabe von Wasser Fe(III) -Ionen in einer Konzentration bis vorzugsweise 20 Mol/l im Wirkspalt der CaF_2 -Fläche kontinuierlich freisetzen.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Fe(III) -Salze entweder durch Zutropfen von Lösungen auf das Werkstück bzw. den Poliermittelträger oder durch Einbettung in fester Phase oder durch Tränken des Poliermittelträgers eingesetzt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß durch Zusatz grenzflächenaktiver Medien zum wäßrigen Poliermedium der chemische Angriff der Fe(III) -Verbindungen steuerbar wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Polierwerkzeuge natürliche und synthetische Materialien mit poriger oder meanderartiger Oberflächenhohlraumstruktur eingesetzt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß bei der chemisch-mechanischen Bearbeitung eine Werkstück- und Werkzeugdrehzahl insbesondere zwischen 1 bis 1000 U/min und eine Anpreßkraft zwischen 0 N/cm² und 20 N/cm² vorteilhaft variiert werden kann.
8. Verfahren nach Anspruch 1–7, **dadurch gekennzeichnet**, daß vorzugsweise Werkzeuge verwendet werden, deren wirksamer Durchmesser kleiner ist als der zu bearbeitende Durchmesser, wobei mit diesen Werkzeugen beliebige Oberflächenprofile erhalten werden können.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur chemisch-mechanischen Sauberkeitspolitur von CaF_2 -Oberflächen, die für Hochleistungsoptiken verwendet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, mechanische, chemische, elektrochemische, plasmachemische und physikalische Verfahren zur Präzisionspolitur anorganischer Festkörperoberflächen einzusetzen. Bei der Erzeugung hochgenauer und sauberer Polierflächen auf CaF_2 ergeben sich wegen mechanischer und chemischer Anisotropie der zu bearbeitenden Kristallflächen Probleme, deren Ursachen einmal in der geringen Wasserlöslichkeit von $2,3 \cdot 10^{-4}$ g/l des CaF_2 und dem damit verbundenen geringen chemischen Abtrag in wäßrigen Poliersuspensionen, zum anderen in der Härteanisotropie der CaF_2 -Flächen und der damit bedingten Erzeugung von Kratz- und Rißspuren mit Vorzugsrichtung bei Einwirkung von Feststoffsuspensionen als Poliermedien liegen. Die für Hochleistungsoptiken wichtigen CaF_2 -Bauteile mit optischen Funktionsflächen werden herkömmlich durch mechanische Politur hergestellt, wobei wäßrige Poliermittelsuspensionen aus anorganischen Oxiden, insbesondere Cr_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 und SiO_2 , teilweise auch Diamantpulver zum Einsatz kommen (Physikalische Chemie der Glasoberfläche, Leipzig, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1981). Diese Poliermedien besitzen im mechanischen Polierprozeß eine meist kraft- bzw. energieübertragende Funktion vom Polierwerkzeug (Poliermittelträger, Maschine) auf die zu bearbeitende CaF_2 -Fläche, sie greifen aber chemisch nur mittelbar in den Abtragvorgang ein, wobei als Poliermittelträger Peche verschiedener Härtezahl, synthetische Polymere auf Polyurethan-, Polyethylen- oder Epoxidbasis verwendet werden, die ebenso wie die kinematischen Bedingungen (Anpreßkraft, Umfangsgeschwindigkeit von Werkzeug und Werkstück) Einfluß auf die Poliertrate nehmen. Die mechanische Politur mit diesen Poliermedien und -bedingungen gestattet keine effiziente Sauberkeitspolitur von CaF_2 und erzeugen keine hinreichend defektfreien optischen Oberflächen. Hartkornfreie chemisch-mechanische Polierverfahren für CaF_2 sind nicht bekannt. Es sind weiterhin eine Reihe von Verfahren bekannt, die eine Erhöhung der chemischen Auflösungsrate von CaF_2 betreffen, die aber nicht mit dem Ziel einer CaF_2 -Poltur entwickelt wurden. Die chemische Auflösungsrate von CaF_2 kann dabei erhöht werden, wenn Angriffsmedien zum Einsatz kommen, die die Fluoridionen entweder komplex markieren oder sie in Form von HF aus der Reaktionsmischung entfernen. So ist es bekannt, daß Beryllium- und Eisen-III-Verbindungen sehr stabile Fluoroberyllate bzw. Fluoroferrate bilden, mit Komplexbildungskonstanten, die größer als das Löslichkeitsprodukt von CaF_2 sind. Auf diese Weise kann die Auflösungsrate von CaF_2 bis zu drei Größenordnungen erhöht werden. In der US-PS 4157377 wird die Auflösung von CaF_2 in Mischungen von HF und Borsäure unter Bildung von Ca-Fluoroborat und in der SU-PS 539835 die Erhöhung der Auflösungsrate von CaF_2 durch Zusätze von HCl und SiO_2 beschrieben. Es ist auch die CaF_2 -Auflösung in Schwefelsäure oder Schwefelsäure/HF-Mischungen mit dem Ziel der HF-Gewinnung bekannt (US-PS 4299289, DE-PS 2634498).

und 2544572, FR-PS 1343841). Die Kinetik der CaF_2 -Auflösung in H_2SO_4 wird hauptsächlich durch die Bildung und Ablagerung von CaSO_4 bzw. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Schichten auf CaF_2 und den damit verbundenen diffusionskontrollierten Angriff der Säure bestimmt. Alle diese genannten Verfahren haben nur eine Steigerung der CaF_2 -Auflösung zum Ziel, nicht aber eine Anwendung der Medien zur Politur. Eine Kombination von chemischer und mechanischer Politur zur Erzeugung sauberer Oberflächen bei gleichzeitig hoher Poliertrate ist hauptsächlich für anorganische Gläser, Halbleitermaterialien und Alkalihalogenidkristalle bekannt. Bei der chemischen Politur ist die chemische Auflösung dominant zur Entfernung von Reaktionsprodukten, zum Abtransport von frischer Angriffslösung sowie zur Steuerung der Formbildung, dabei ist eine begleitende mechanische Einwirkung erforderlich. In der SU-PS 907046 wird eine CaF_2 -Polutur mit einer Mischung aus Wasser, SiO_2 -Ölsäure, Ethanol und NH_3 beschrieben, mit einer Suspensionsdichte von $0,947 \text{ g/cm}^3$. Mit dieser Suspension sollen nach 2 h Polierzeit Rauhtiefen von $0,008 \mu\text{m}$ auf CaF_2 -Oberflächen erreichbar sein. Neben den langen Polierzeiten ist die geforderte Teilchengröße für SiO_2 (Durchmesser rund $0,27 \mu\text{m}$) nachteilig.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, eine chemisch-mechanische Sauberkeitspolitur für CaF_2 -Oberflächen zu erhalten, die es gestattet, unter Verwendung kostengünstiger Ausgangsstoffe optisch saubere, defektfreie CaF_2 -Oberflächen zeitsparend und mit hoher Oberflächensauberkeit zu erhalten.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein hartkornfreies chemisch-mechanisches Polierverfahren für CaF_2 -Oberflächen mit guten poliertechnischen Eigenschaften zu entwickeln, das außer einer gezielten Steuerung der chemischen Angriffsrate bei der mechanischen Politur auch die Angriffslösung speichern und Auflösungsprodukte aufnehmen kann. Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur chemisch-mechanischen Sauberkeitspolitur von CaF_2 -Oberflächen erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß durch eine mechanische Vorpolutur mit einer geeigneten Festkörpersuspension (beispielsweise Cr_2O_3) eine polykristalline Oberflächenschicht erzeugt wird, die durch eine anschließende Feinpolitur mit einer sauren Fe(III) -Salzlösung ohne Feststoffzusatz sauber und anisotropiefrei chemisch-mechanisch auspoliert wird. Die Grundlage dafür ist die große Komplexbildungskonstante von Fe(III) -Fluorkomplexen, die die Löslichkeit von CaF_2 im Vergleich zu reinem Wasser um zwei bis fünf Größenanordnungen steigern kann, weil die Fe(III) -Ionen die Fluoridionen sofort aus dem Lösungsgleichgewicht entfernen und dadurch auch die Auflösungsgeschwindigkeit von CaF_2 um den Faktor 10^{+3} gesteigert wird. Andererseits ist auch bekannt, daß ein statischer Angriff derartiger Lösungen auf poly- oder einkristalline CaF_2 -Flächen bereits nach kurzer Einwirkungszeit infolge chemischer Anisotropie, d. h. Flächenspezifität des chemischen Angriffs, zur Bildung von Ätzfiguren auf der Oberfläche führt. Deshalb müssen die flächenspezifischen Auflösungsraten durch eine begleitende mechanische Bewegung über ein vermittelndes Polierwerkzeug nivelliert werden. Dabei ist es vorteilhaft, wenn die chemisch-mechanische Politur auf der polykristallinen CaF_2 -Fläche erfolgt. Diese Oberflächenschicht kann durch eine herkömmliche Vorpolutur mit einer Feststoffpoliersuspension erzeugt und während einer anschließend chemisch-mechanischen Politur durch ein geeignetes Polierwerkzeug erhalten werden. Durch die Wahl der Lösungskonzentration der Fe(III) -Salzlösung und durch Zusatz grenzflächenaktiver Medien, wie Alkoholen, ist eine Steuerung der chemischen Angriffsrate möglich, wobei die Tensidzusätze besonders reaktive Ätzzentren der Oberfläche (Kratzer, Risse) durch Bildung adsorptiver Deckschichten schützen. Die anschließende mechanische Politur erfolgt vorzugsweise mit einem Polierwerkzeug, daß die Angriffslösung speichert und gleichzeitig die Auflösungsprodukte aufnimmt. Als besonders geeignet sind Poliermittelträger mit definierter Hohlraumstruktur, beispielsweise natürliche oder synthetische Filze (Pechpoliermittelträger mit Polierkruste, eingelagerte Oxide) oder feinporige, für Lösungen aufnahmefähige synthetische Poliermittelträger. Das Fe(III) -Salz kann auch in einem synthetischen Poliermittelträger eingebunden und durch Wasserzufuhr im Prozeß freigesetzt werden. Die durch die gewählten kinematischen Polierbedingungen erzeugte mechanische Energie wird durch das Polierwerkzeug auf die CaF_2 -Oberfläche übertragen und wirkt auflösungsfördernd auf die Berührungsflächen. Mit steigender Anpresskraft des Werkzeuges erhöht sich die Abtragsleistung proportional. Der Anpreßdruck kann vorteilhaft zwischen $0,2 \text{ N/cm}^2$ und $2,0 \text{ N/cm}^2$ variiert werden. Die übertragene mechanische Energie bedingt als freie Energie im Wirkspalt zwischen CaF_2 -Oberfläche, Werkzeug und Angriffsmedium zum einen eine Verschiebung des Auflösungsgleichgewichtes, zum anderen eine Erhöhung der Auflösungsrate. Dadurch werden Oberflächenerhebungen schneller auflösend abgetragen und eine Glättung erreicht.

Als Fe(III) -Salz sind vorzugsweise Verbindungen mit guter Wasserlöslichkeit (FeCl_3 , $\text{Fe(NO}_3)_3$) einsetzbar, deren Anionen mit Ca^{2+} -Ionen keine schwerlöslichen Verbindungen bilden. Mit steigender Konzentration der Fe(III) -Salzlösung nimmt die Auflösungsrate annähernd linear zu. Günstige Lösungskonzentrationen liegen im Bereich zwischen $0,02 \text{ Mol/l}$ und 1 Mol/l (bezogen auf Fe(III) -Ionen). Zusätze von primären, sekundären und tertiären Alkoholen, Diolen oder Triolen und Kohlenstoffzahlen n-5 vermindert gezielt die Abtragsrate für CaF_2 , wobei günstige Zusatzmengen $25 \text{ Mol-\%}$ nicht überschreiten sollten. Die Fe(III) -Salzlösung kann in einer Umlaufzuführung in die Polierzone gefördert werden. Der Verbrauch der Lösung ist an ihrer Entfärbung colorimetrisch quantitativ bestimmbar. Bei Verwendung synthetischer Poliermittelträger mit eingebettetem Fe(III) -Salz ist die einzubringende Menge so zu dosieren, daß die durch Wasserzufuhr entstehende Lösungskonzentration im Wirkspalt die o. g. Wirkmenge an Fe(III) -Ionen von 1 Mol/l nicht übersteigt. Es können hier ebenfalls zur Steuerung der chemischen Angriffsrate Alkohol/Wassermischungen zugesetzt werden. Als Fe(III) -Salze können auch basische Fe(III) -Sulfate in synthetische Poliermittelträger als Füllstoff eingebracht werden. Durch Zufuhr von H_2O werden diese im Wirkspalt unter partieller Bildung von Fe(III) -Ionen zerstört und wirken wie beschrieben als Fluorid-Ionenfänger. Das erfindungsgemäße Verfahren hat gegenüber den bisher bekannten mechanischen Polierverfahren für CaF_2 -Oberflächen Vorteile hinsichtlich des Kostenaufwandes zur Herstellung des Poliermittels, der problemlosen Umlaufzufuhr (Absatzerscheinungen treten nicht auf) und der gezielten Steuerbarkeit des Glättungsvorganges der CaF_2 -Flächen. Weiterhin

lassen sich mit dem neuen Verfahren sehr saubere Oberflächen an sphärischen und ebenen Bauteilen mit anisotropiefreien Passen besser als $\lambda/15$ erzeugen, die im elektronenmikroskopischen Bild im Gegensatz zu mechanisch unter Verwendung von Polieroxiden polierten Flächen keine Defekte und Ablagerungen aufweisen. Dieser zweistufige Polierprozeß mit mechanischer Vorpolitur und einer chemisch-mechanischen Feinpolitur ist vorteilhaft, weil der Übergang von der Vorpolitur in die Feinpoliturphase ohne Unterbrechung oder Werkzeugwechsel möglich ist. Die Fe(III)-Salze sind außerdem wesentlich kostengünstiger als die Ausgangsstoffe für die Polieroxide. An die Reinheit der Fe(III)-Salze werden keine besonderen Anforderungen gestellt, es können auch Mutterlaugen verwendet werden, die bei der Fe(III)-Salzherstellung anfallen. Damit entfallen aufwendige Präparationstechniken zur Herstellung von Poliermitteln (Cr_2O_3 , ZrO_2 usw.) mit bestimmter Konstruktural- und Größenverteilung.

Ausführungsbeispiele

Nachstehend soll die Erfindung an 4 Beispielen näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiel 1

Eine CaF_2 -Planfläche (Durchmesser 50 mm) wird auf einer Hebelmaschine mit einer Cr_2O_3 -Wassersuspension mit einem Poliermittelträger (Härtezahl $\text{H}: 25 \leq \text{H} \leq 30$) 1,5 h vorpoliert (Anpreßkraft $p = 0,5 \text{ N/cm}^2$; Umdrehung des Werkstückes $U = 75 \text{ min}^{-1}$) und dabei eine polykristalline Oberflächenschicht erzeugt. Anschließend erfolgt eine chemisch-mechanische Politur durch tropfenweise Zugabe einer 0,3 molaren FeCl_3 -Lösung (Tropfgeschwindigkeit 20 ml/h) bei verringerter Werkstückumdrehung ($U = 50 \text{ min}^{-1}$) und gleicher Anpreßkraft. Nach 30 min chemischer Politur verbleibt eine sehr saubere, kratzer- und rißfreie Oberfläche mit einer Passe von $\lambda/15$.

Ausführungsbeispiel 2

Eine sphärische CaF_2 -Fläche ($d = 80 \text{ mm}$, $R = 225 \text{ mm}$) wird wie im Ausführungsbeispiel 1 vorpoliert. Die chemisch-mechanische Politur erfolgt mit einer 1 molaren FeCl_3 -Lösung mit 5 Vol.-% Isopropanol (Tropfgeschwindigkeit 30 ml/h; $U = 13 \text{ min}^{-1}$; $p = 0,75 \text{ N} \cdot \text{cm}^2$). Nach 15 min ergibt sich eine sehr saubere Oberfläche mit einer Passe von $\lambda/15$.

Ausführungsbeispiel 3

Eine entsprechend dem Ausführungsbeispiel 1 vorpolierte Planfläche von CaF_2 ($d = 50 \text{ mm}$) wird auf einem mit basischem Fe(III)-Sulfat [$\text{K Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$] gefüllten Pech-Poliermittelträger (Füllstoffmenge 10%) durch Zugabe von Wasser poliert ($U = 35 \text{ min}^{-1}$; $p = 1 \text{ N/cm}^2$) und nach 1 h eine sehr saubere Oberfläche (Passe: $\lambda/10$) erreicht.

Ausführungsbeispiel 4

Eine entsprechend dem Ausführungsbeispiel 1 vorpolierte sphärische CaF_2 -Fläche ($d = 80 \text{ mm}$; $R = 225 \text{ mm}$) wird mit einer synthetischen Polierfolie (poröse OF-Struktur) unter Zugabe einer 0,3 molaren FeCl_3 -Lösung auf einer Hebelmaschine chemisch-mechanisch poliert ($p = 0,55 \text{ N/cm}^2$; $U = 23 \text{ min}^{-1}$). Nach 1 h erhält man eine sehr saubere Oberfläche (Passe: $\lambda/17$).