

## Über die Herstellung von kratz- und abriebfesten Interferenzschichtpaketen auf Glas im Stackeinbrand

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

Institut für Neue Materialien gem. GmbH, Saarbrücken

### Einleitung

Interferenzschichtpakete auf Glas können als Antireflex-, Kaltlichtspiegel, Farbfilter oder NIR-Reflexionsfilter verwendet werden. Sie werden über plasmagestützte CVD (Schott) und Sputtertechnik (Trösch) hergestellt. Alternativ können auch hoch- und niedrigbrechende Beschichtungssole [1, 2], die über das Tauchverfahren appliziert werden, verwendet werden [3, 4]. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist, daß die einzelnen Schichten bei Temperaturen bis zu 450 °C verdichtet werden müssen, damit sie im nächsten Tauchbad nicht beschädigt werden [4]. Durch Verwendung von Solen aus SiO<sub>2</sub>- und TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln mit photopolymerisierbaren Liganden ist es möglich, den Zwischeneinbrand durch eine UV-Härtung zu ersetzen und das Interferenzschichtpaket am Ende im Stack einzubrennen, wie am Beispiel einer 3 fach-Entspiegelung auf Glas im Labormaßstab gezeigt werden konnte [5].

Das Ziel der Untersuchungen war es, die Methode des Stackeinbrands auf ein Paket aus 5 Einzelschichten zu erweitern. Als Beispiel wurde hierzu ein NIR-Reflexionsfilter am Ende des sichtbaren Spektralbereiches gewählt. Um eine möglichst große Bandbreite des Filters zu erzielen, wurde es mit Hilfe der winkelabhängigen Tauchbeschichtung (ADDC) [6, 7] realisiert.

### Experimentelles

Die nanopartikulären Beschichtungssole wurden durch sauer katalysierte Hydrolyse und Kondensation von Tetraethoxysilan bzw. Titanisopropylat hergestellt und die Oberfläche der so gebildeten Nanopartikel wurde mit Methacrylsäure modifiziert. Details sind in [8] beschrieben. Die Schichten wurden durch Tauchen unter einem festen Winkel von 4° zur Senkrechten mit Ziehgeschwindigkeiten zwischen 3...5 mm/s hergestellt und jeweils mit 2 J/cm<sup>2</sup>

UV gehärtet. Zum Stackeinbrand wurde das Glas (Floatglas, 2 mm) in 1 h auf 450 °C erhitzt, dort für 30 min getempert und anschließend an Luft abgekühlt. Die Beschichtungen wurden reflexionsspektroskopisch (Carry 5, 7°) charakterisiert. Die Abriebfestigkeit wurde mittels Taber-Abraser-Test (540 g/Rad, CS10 F, ASTM D 335978) und anschließender Streulichtmessung (Hazeguard Plus, BYK Gardner) bestimmt. Zur Bestimmung der hydrolytischen Beständigkeit wurden die Schichten einem Kochtest (95 °C) in 5%iger NaCl-Lösung (11 Tage) unterzogen und täglich auf Defektbildung lichtmikroskopisch untersucht. Die Oberflächenrauigkeit wurde mittels AFM bestimmt. Die Vergilbung der Schichten wurde im Sun-Test (760 W/cm<sup>2</sup>) über Gelbwertbestimmung Δg untersucht.

### Ergebnisse

Mit Hilfe des winkelabhängigen Tauchbeschichtungsverfahrens (ADDC = Angle Dependent Dip Coating) können auf Ober- und Unterseite eines planen Substrats Schichten unterschiedlicher Dicke hergestellt werden. Für die hier verwendeten Sole und Ziehgeschwindigkeiten konnte experimentell nachgewiesen werden, daß das Schichtdickenverhältnis auf Ober- und Unterseite von der Art des Sols und der Ziehgeschwindigkeit unabhängig und somit nur eine Funktion des Winkels ist. Deshalb kann bei Reflexionsfiltern, die eine alternierende Schichtfolge von hoch- und niedrigbrechenden λ/4-Schichten darstellen, bei ADDC mit einem festen Winkel gearbeitet werden, um auf Ober- und Unterseite zwei verschiedene Filter zu erzeugen, die sich bei geeignetem Design zu einem Breitbandreflexionsfilter überlagern. Über Computersimulation wurde ein Filter mit einem Reflexionsmaximum bei 930 nm (Unterseite) und eines mit dem Maximum bei 1200 nm gewählt. Diesem Wellenlängenverhältnis entspricht ein Winkel von 4° im ADDC [9]. Nach Stackeinbrand dieses Schichtpaketes aus 3 TiO<sub>2</sub>- und 2 SiO<sub>2</sub>-Schichten wurde eine defektfreie Beschichtung erhalten, deren Reflexionsspektrum in Bild 1 gezeigt ist. Die Kurven für die Ober- und Unterseite wurden gemessen, nachdem die jeweilige Gegenseite verkratzt und geschwärzt worden war.

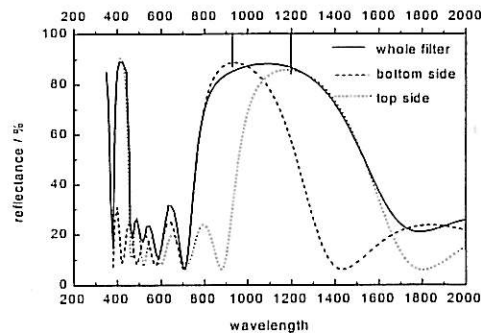


Bild 1: Reflexionsspektrum eines 5-Schicht NIR-Filters (ADDC 4°, Stackeinbrand bei 450 °C)

Man erkennt, daß die Vorgaben der Simulationsrechnung (Maxima bei 930 nm und bei 1200 nm) sehr gut erreicht wurden, so daß ein breitbandiges NIR-Filter mit  $R \geq 50\%$  im Bereich zwischen 770 nm und 1530 nm erzielt wird. Im für solare Anwendungen besonders interessanten Bereich bis 1200 nm werden sogar Reflexionsgrade  $\geq 80\%$  erzielt. Simulationsrechnungen zeigen weiter, daß man durch das ADDC gegenüber einem 5-Schichter, der über vertikale Tauchbeschichtung (Winkel =  $0^\circ$ ) hergestellt wird, etwa 200 nm an Bandbreite gewinnt, an Reflexionshöhe im Maximum (bei ca. 1000 nm) aber nur 5 % verliert. Im sichtbaren Bereich sind einzelne Reflexionspeaks zu erkennen, die dem Glas ein grünliches Aussehen verleihen und durch weitere Optimierung abgeschwächt werden müssen. Die Ergebnisse der Abriebtests mit Taber-Abraser sind in Bild 2 gezeigt.

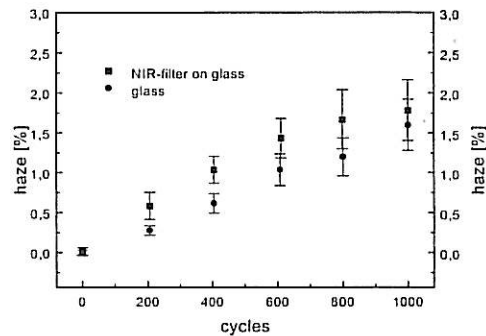


Bild 2: Streulichtverlust als Funktion der Zyklenzahl im Taber-Abraser-Test unbeschichtetes Glas und mit dem 5-Schicht NIR-Reflexionsfilter beschichtetes Glas.

Man erkennt, daß im Fall des unbeschichteten Glases der Streulichtverlust mit wachsender Zyklenzahl monoton steigt und nach 1000 Zyklen den literaturbekannten Rest von etwa 2 % erreicht. Im Rahmen der Meßgenauigkeit sind für das beschichtete Glas keine signifikanten Unterschiede feststellbar. Es wird vermutet, daß die hohe Abriebfestigkeit auf die sehr geringe Rauigkeit der Schichten und das vergleichsweise lange Tempern zurückgeführt werden kann. Mittels AFM wurden Rauigkeiten von nur  $\pm 6$  nm gemessen, was etwa der Partikelgröße der Nanoteilchen entspricht und daher für ein erstaunlich gutes Arrangement der Teilchen bei der Schichtausbildung spricht, die im Detail noch weiter untersucht werden muß.

Damit ist es im Labor gelungen, ein NIR-Reflexfilter für den solaren Bereich zu entwickeln, das aufgrund seiner guten optischen Eigenschaften und seiner hervorragenden Stabilität ein hohes Potential zur Anwendung auf Einscheibenverglasungen besitzt, die für die Architekturverglasung in warmen Ländern oder auch für Automobilanwendungen einsetzbar sind. Durch das ADDC wird mit nur 5-Schichten eine gute Breitbandwirkung erzielt und das Stackfiring kann einen Beitrag zu geringen Produktionskosten leisten.

#### Literatur

- [1] Dislich, H. Hinz, P. Kaufmann; R. Patent US 03847583
- [2] H. Dislich, Sol-Gel Technology, (1990) 50-79
- [3] E. K. Hussmann, Key Engineering Materials Vol. 150, pp. 49-66, 1998
- [4] H. Köstlin, G. Frank, G. Hebbinghaus, H. Auding, K. Denissen, J. of Non-Crystalline Solids 218 (1997) 347-353
- [5] P. W. Oliveira, M. Mennig, H. Schmidt, Interferenzschichten auf Glas auf Basis photopolymerisierbarer Nanomere, Konferenzbeitrag zur 72. Glastechnischen Tagung der DGG, Münster, Mai 1998
- [6] H. Schröder, Physics of Thin Films, Academic Press, New York - London, vol. 5 (1969), 87 - 141
- [7] N. J. Arfsten, A. Eberle, J. Otto, A. Reich, J. Sol-Gel Science and Technologies 8, 1099-1104 (1997)
- [8] P. W. Oliveira, H. Krug, A. Frantzen, M. Mennig, H. Schmidt: Generation of wet-chemical AR coatings on plastic substrates by use of polymerizable nanoparticles, SPIE Vol. 3136 „Sol-Gel Optics IV“, Editor: J. D. Mackenzie. SPIE, Bellingham/ Washington, 1997, 452-461
- [9] M. Mennig, P.W. Oliveira, H. Schmidt, Proc. 2<sup>nd</sup> Int. Conference Coatings on Glass, ICCG, Saarbrücken, 1998 to be published in Thin Solid Films