

# Zur Entwicklung von Mehrfach-Interferenzschichtpaketen auf Kunststoffolie über nasschemische Folienbeschichtungstechnik

M. MENNIG, P. W. OLIVEIRA, A. BERNI, M. JILAVI, D. ANSCHÜTZ, H. K. SCHMIDT  
Institut für Neue Materialien, gem. GmbH, Saarbrücken, Deutschland

## 1. Einleitung

Kunststofffolien mit optischen Beschichtungen werden in zunehmendem Maße als Laminierfolien für Flachglasprodukte eingesetzt. Auf diese Weise wird die Funktionalität von verbautem Glas erhöht. So ist z. B. eine breite Palette von absorbierenden und reflektierenden Sonnenschutzfolien für Architektur- und Automobilverglasungen am Markt verfügbar. Andere Beispiele sind Blendschutzfolien für Fenster in der Nähe von Computerarbeitsplätzen, Vandalismusfolien (Kratzschutzfolien) für Schaufenster und Fenster in S-Bahnwaggons oder holographische Diffusorfolien als Effektfolien zur blickwinkelabhängigen Transparenz von Schaufenstern. Ein weiterer großer Markt besteht bei low-E-beschichteten Folien, die in Kombination mit PVB-Folien für Verbundsicherheits-Automobilverglasungen verwendet werden.

Im Bereich der Laminierfolien besteht derzeit ein Defizit an Folien mit Mehrfach-Interferenzschichten, z. B. als Antireflex- oder NIR-Reflexionsfolie, die für elektromagnetische Strahlung durchlässig ist. Derartige Beschichtungen werden auf Kunststofffolien von nur relativ wenigen Firmen am Markt angeboten. Marktführer sind Southwall Technologies in U.S.A. und Deutschland sowie Flexproducts mit vakuumbeschichteten, hochpreisigen Produkten, sowie Sumitomo chemicals, die neben gesputterten auch nasschemisch hergestellte Antireflexfolien anbieten, deren Restreflex mit  $\leq 1\%$  pro Seite jedoch für viele Anwendungen zu hoch ist.

Die Zielstellung der Untersuchungen war daher, auf der werkstofflichen Grundlage bestehender Basispatente aufbauend, ein Verfahren zur nasschemischen Herstellung von Mehrfachinterferenzschichtpaketen auf Kunststoffolien zu entwickeln. Um die Gleichmäßigkeit des Schichtauftrags visuell einfach und sicher erkennen zu können, wurde ein grünes Reflexionsfilter- sowie ein Antireflexfilterdesign als Modell gewählt.

## 2. Experimentelles

Es wurden Beschichtungssole verwendet, die aus oberflächenmodifizierten  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln in Isopropanol bestehen und deren Herstellung in [1-3] beschrieben ist. Die Beschichtungssole wurden so modifiziert, dass Flammpunkte  $> 21^\circ\text{C}$  realisiert wurden, die aus Explosionsschutzgründen erforderlich sind. Zur Herstellung der Beschichtungen wurde eine Folienbeschichtungsanlage mit 65 cm breiten, polierten Edelstahlwalzen (Fa. Mathis, Schweiz) mit einem Offset-Reverse-Roll-Autragswerk unter Reinraumbedingungen verwendet. Nach dem Schichtauftrag durchlaufen die Schichten eine ca. 1 m lange Ablüfstrecke und gelangen dann in einen 2.5 m langen Trockner, der von  $800\text{ m}^3/\text{h}$  heißer Luft ( $120^\circ\text{C}$ ) durchströmt wird. Zuletzt wurden die Folien ohne Release-Folie aufgewickelt. Zur Beschichtung wurde eine  $100\text{ }\mu\text{m}$  dicke Triacetat- (TAC) Folie eingesetzt. Auf diese Weise wurden die einzelnen Interferenzschichten nacheinander aufgetragen. Am Ende (3 Schichten) wurde die gesamte Folienrolle für 30 min bei  $120^\circ\text{C}$  getempert.

Die optischen Eigenschaften der Folienbeschichtungen wurden mittels UV-vis-Reflexionsspektroskopie (Einfallswinkel 7 °) charakterisiert. Die Kratzfestigkeit wurde im Stahlwolletest (Stahlwolle 0000, 250 g/m<sup>2</sup> Last, 10 Zyklen; Beurteilung der Schädigung im Lichtmikroskop) erfasst. Die Bewitterungsstabilität wurde in einem Klimatest (60 ° C, 95 % rel. Luftfeuchte und 90 ° C, trocken) überprüft.

### 3. Ergebnisse

Das Offset-Reverse-Roll-Verfahren wurde gewählt, weil hier die abgeschiedene Nassfilmdicke von Substratdickenschwankungen unabhängig ist. Bei diesem Verfahren wird das Beschichtungssol von einer Tauchwalze aus einer Vorratswanne aufgenommen und über ein Meniskus-Verfahren auf eine gegenläufige Druckwalze übertragen, die den Nassfilm vollständig auf der Substratfolie ablegt. Auf diese Weise kann die Nassfilmdicke durch den Spalt zwischen Druck- und Tauchwalze sowie die Relativgeschwindigkeit zwischen beiden Walzen bestimmt werden und bleibt von Schichtdickenschwankungen der Substratfolie unabhängig.

Zur Herstellung des grünen Reflexionsfilters wurde ein 3-Schicht-Design über Computersimulation (TF-calc, 3.1) entwickelt. In Bild 1 sind die berechneten und gemessenen Reflexionsspektren dargestellt.

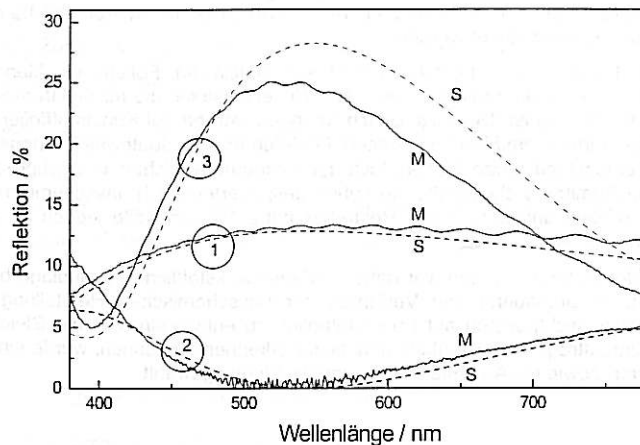


Bild 1: Durch Computersimulation berechnete (S) und gemessene (M) Reflexionsspektren eines 1-, 2-, und 3-fach Interferenzschichtsystems aus nanopartikulären TiO<sub>2</sub> ( $n_D = 1,93$ ,  $d = 71$  nm, für die erste und die dritte Schicht) und SiO<sub>2</sub>- ( $n_D = 1,495$ ,  $d = 92$  nm für die zweite Schicht)

Die erste Beschichtung aus TiO<sub>2</sub> ( $n_D = 1,93$ ,  $d = 71$  nm) erhöht die Reflexion im gesamten sichtbaren Spektralbereich von etwa 4 % (einseitig) auf ca. 10 % (einseitig). Durch die zweite Beschichtung aus SiO<sub>2</sub> ( $n_D = 1,495$ ,  $d = 92$  nm) entsteht ein V-förmiger Antireflexfilter mit einem Minimum von praktisch 0 % Reflexion bei etwa 550 nm. Durch die dritte Schicht (TiO<sub>2</sub> mit einer Dicke von 71 nm) wird die Reflexion im Grünen auf ca. 25 % (ein-

seitig) erhöht. Für den Ein- und Zweischichter stimmen die gemessenen Kurven mit den berechneten sehr gut überein. Beim Dreischichter ist die gemessene Reflexion im Langwelligen niedriger als die berechnete. Als Ursache wird eine etwas zu geringe Schichtdicke vermutet, was noch überprüft werden muss.

Die entscheidende Frage ist, ob es mit der nasschemischen Folienbeschichtungstechnik möglich ist, die für diese Verfahren ungewöhnlich dünnen Schichten mit oder für die Anwendung erforderlichen Schichtdickengleichmäßigkeit abscheiden kann. Der Feststoffgehalt der Beschichtungssole beträgt etwa 1 %, was bei 100 nm Trockenschichtdicke einer Nassfilmdicke von 10  $\mu\text{m}$  entspricht, was für das Offset-Revers-Roll-Verfahren im Rahmen des Üblichen liegt. Vor diesem Hintergrund wurden keine prinzipiellen Schwierigkeiten erwartet, Schichten mit gleichmäßiger Dicke herzustellen. Das Ergebnis ist in Bild 2 dargestellt.

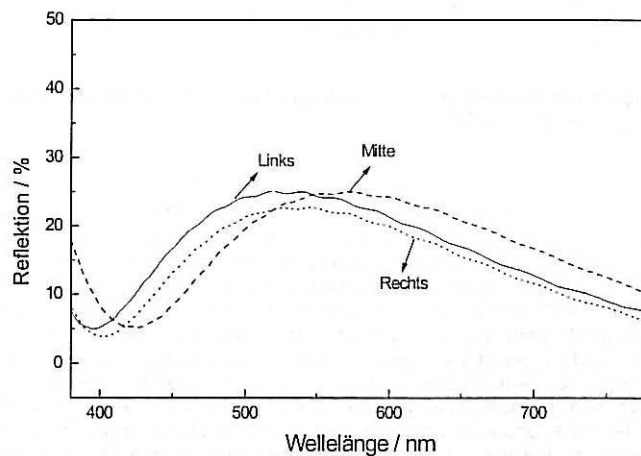


Bild 2: Reflexionsmessung links, rechts und in der Mitte mit einer 40 cm breiten mit einer 3-fach-Reflexionsschicht beschichteten TAC-Folie

Man erkennt, dass die Reflexionsspektren im linken und rechten Randbereich sowie in der Mitte der Folienbahn gut übereinstimmen. Aus den Maximumlagen der drei Spektren kann man abschätzen, dass die Schichtdickenunterschiede in der dritten Schicht bei etwa  $\pm 7$  nm liegen. Die Farbunterschiede sind visuell kaum zu erkennen. Durch weitere Optimierung der Beschichtungslage bzw. des Verfahrens sollten hier in der Zukunft noch weitere Verbesserungen erreicht werden.

In einem weiteren Anwendungsfall wurde ein 3-fach Interferenzschichtpaket als Antireflexbeschichtung im sichtbaren Spektralbereich auf TAC-Folie hergestellt. Das resultierende Reflexionsspektrum ist in Bild 3 dargestellt.

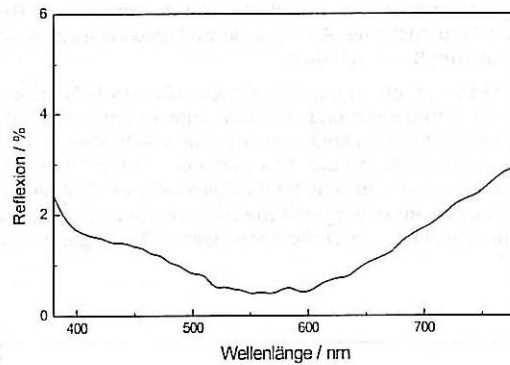


Bild 3: Reflexionsspektrum einer 3-fach Antireflexbeschichtung auf TAC-Folie (Solherstellung und Schichtdesign nach [4])

Das Reflexionsspektrum ist wellig. Dies rührt von einer nicht perfekt brechzahlangepassten Hartschicht auf der Trägerfolie her. Man erkennt, dass die Reflexion im sichtbaren Spektralbereich nur  $\leq 0,5\%$  beträgt, was der Qualität von gesputterten Antireflexschichten sehr nahe kommt. Die Beschichtungen sind resistent gegen organische Lösungsmittel sowie gegen sauren (5 % HCl-30 min, 10% CH<sub>3</sub>COOH-5 h, 50 %) und milden alkalischen Angriff (2 % Ammoniak-15 min). Wenn sie auf einer kratzfesten Grundierungsschicht abgeschieden wurden, sind sie selbst auch sehr kratzfest, da nach dem oben beschriebenen Stahlwolletest im Mikroskop keine Kratzer nachgewiesen werden können. Die hohe Kratzfestigkeit bleibt auch nach 500 h Klimatest bei 90 ° C (trocken) erhalten. Bei feuchter Hitze (60 ° C, 95 % rel. Feuchte) nimmt die Kratzfestigkeit nach etwa 200 h irreversibel ab. Dies wird auf die zu geringe hydrolytische Beständigkeit der außen liegenden SiO<sub>2</sub>-Schicht zurückgeführt. Künftige Arbeiten zielen darauf, diesen Mangel abzustellen, der einen Einsatz im Außenbereich behindert.

#### 4. Literatur

- [1] M. Mennig, P. W. Oliveira, H. Schmidt: Interference coatings on glass based on photopolymerizable nanomer material, *thin solid films* **351**, 99-102, 1999.
- [2] M. Mennig, P. W. Oliveira, A. Frantzen, H. Schmidt: Multilayer NIR reflective coatings on transparent plastic substrates from photopolymerizable nanoparticulate sols, *thin solid films* **351**, 225-229, 1999.
- [3] 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
- [4] M. Mennig, A. Berni, P. W. Oliveira, H. Schmidt, DE 10213036.1, Kunststoffe mit Mehrschicht-Interferenzbeschichtung