Dissertation

Florian Eder

Neue Konzepte für funktionelle Beschichtungen durch strukturgebende Verfahren

Universität Ulm

Anorganische Chemie

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades Dr. rer.nat.

der Fakultät für Naturwissenschaften

von
Florian Eder
Erlangen
2008

Amtierender Dekan:	Prof. Dr. Peter Bäuerle
Erstgutachter:	Prof. Dr. Nicola Hüsing
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Dieter Kolb
Tag der Promotion:	09.07.2009

INHALT

1 EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG 1

2 STRUKTURIERTE BESCHICHTUNGEN 4

2.1 NOTWENDIGKEIT VON STRUKTUREN FÜR FUNKTIONELLE SCHICHTEN 5
2.2 MÖGLICHKEITEN DER STRUKTURGEBUNG 7

3 ANTIREFLEKTIVE BESCHICHTUNGEN 14

3.1 PROBLEMATIK & ANFORDERUNGEN 15
3.2 KONZEPTE FÜR AR-SCHICHTEN 16
3.3 VORVERSUCHE UND BEWERTUNG 22
3.4 KONZIPIERUNG EINES NEUEN AR-SYSTEMS 26
3.5 DESIGN OF EXPERIMENT (DOE) 28
3.5.1 FUNKTIONSPRINZIP 28
3.5.2 PARAMETER UND VERSUCHSREIHEN 29
3.6 MESSMETHODEN UND CHARAKTERISIERUNGSVERFAHREN 36
3.7 ERGEBNISSE UND AUSWERTUNG 38
3.8 DISKUSSION 62
3.9 NEUE ANWENDUNGSFELDER FÜR PORÖSE SiO_x-SCHICHTEN 72

4 THERMISCH SELBSTREINIGENDE BESCHICHTUNGEN 78

4.1 ANFORDERUNGEN 79
4.2 KONZEPTE UND MECHANISMEN FÜR SC-SCHICHTEN 80
4.3 GRUNDLEGENDE VERSUCHE 82
4.4 MESSMETHODEN UND CHARAKTERISIERUNGSVERFAHREN 85
4.5 KONZIPIERUNG EINER THERMISCH-SELBSTREINIGENDEN SCHICHT 89
4.6 ERGEBNISSE UND AUSWERTUNG 91
4.7 DISKUSSION 94

5 ZUSAMMENFASSUNG 98

6 LITERATURVERZEICHNIS 100

7 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS 103

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Die Veredelung von Oberflächen mit Beschichtungen bietet heute einen großen industriellen Markt, um die Eigenschaften vielfältigster Produkte zu verbessern und damit deren Wert zu steigern.
Schon seit über 10 Jahren stellt die Firma Villeroy & Boch Waschbecken her, die mit einer „easy-to-clean“ Beschichtung versehen sind, so dass nur noch ein Minimum an Reinigungsaufwand und Reinigungsmitteln erforderlich ist. Grundlage hierfür waren Beobachtungen Mitte der siebziger Jahre an verschiedenen Pflanzen, welche kaum zu verschmutzen scheinen. Dies führte zur Entdeckung des Lotus-Effekts. Heute ist bekannt, dass dieser von der Natur genutzte Effekt, bestehend aus einer Kombination aus Oberflächenrauigkeit und chemischer Funktionalität, nicht nur von anderen Pflanzen wie Kohl oder Schilf, sondern auch von Tieren wie Libellen und Schmetterlingen genutzt wird. Auch für den Menschen steht der Nutzen von hydrophob beschichteten Produkten außer Frage. So sind beispielsweise entsprechend beschichtete Dachpfannen (Fa. Erlus), Fensterscheiben, oder Fassadenfarben (Sto AG) mit wasserabweisenden Eigenschaften erhältlich.

Dank weiterer Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der funktionellen dünnen Schichten ist es nun auch möglich, verschiedenste Gläser und Kunststoffe zu entspiegeln (vgl. Kap. 3.2). Die 2005 gegründete Firma Centrosolar Glas, eine Kooperation der Merck AG und der Flabeg AG, produziert im großen Maßstab entspiegelte Glasscheiben für die Abdeckung von Photovoltaikmodulen. Durch die verringerten Lichtreflexionen an der Glasfläche und die damit einhergehende Transmissionserhöhung kann die Energieausbeute derartig beschichteter Anlagen um bis zu 5% gesteigert werden. Moderne optische Geräte, wie Mikroskope oder Kameras, verdanken ihre Leistungsfähigkeit in großem Maße antireflektiven (AR) Beschichtungen. Insbesondere bei Videokameras muss das einfallende Licht oftmals zehn oder sogar mehr Linsen passieren, bis es auf den optischen Detektor trifft. Ohne entsprechende reflexionsmindernde Beschichtungen würden im Strahlengang mehr als die Hälfte des eingestrahlten Lichts durch Reflexionen verloren gehen. Doch auch bei optisch weniger komplexen Systemen ist der Einsatz entspiegelnder Beschichtungen wünschenswert, wie z. B. bei Brillengläsern. Dadurch werden störende Reflexionen nahezu unsichtbar und der Sehkontrast verbessert.
In den beschriebenen Beispielen kommen je nach Anwendung unterschiedliche, auf Metalloxiden basierende, Schichtmaterialkombinationen zum Einsatz, die dem

Verwendungsgebiet entsprechend charakteristische Vor- und Nachteile aufweisen. Bisherige AR-Lösungen können eine preisgünstige, wirtschaftliche Substratbeschichtung und eine gute mechanische Beständigkeit, die zum Beispiel beim Abwischen bei der Reinigung erforderlich ist, nicht in Einklang bringen. Daher blieben entspiegelnde Beschichtungen bisher nur hochpreisigen Bauteilen oder Produkten vorbehalten, obwohl sich beispielsweise im Automobilsektor, man denke an Instrumentenabdeckungen oder Infotainmentsysteme, eine Vielzahl von Anwendungen anbieten würde. Bedienelemente wie Flachbildschirme, insbesondere bei industriellen Steuerungsanlagen oder medizinischen Großgeräten, könnten ebenfalls durch eine AR-Ausstattung von einer verbesserten Les- und Bedienbarkeit profitieren.
Es stellt sich somit die Aufgabe, ein Schichtsystem zu entwickeln, welches die oben genannten Probleme überwindet und auf unterschiedlichen Substratmaterialien aufbringbar ist.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung von thermo-katalytischen Beschichtungen. In diesem Fall handelt es sich um Materialien, die bei erhöhter Temperatur in der Lage sind, organische Verunreinigungen abzubauen.
Bei vielen Anwendungen in der Automobil- und Kraftwerkstechnik beeinträchtigen Schmutzablagerungen (Kohlenwasserstoffe, Öle, Staub, organische Verunreinigungen, Ruß, Schlacken) nachhaltig die Funktion von Komponenten, wie z. B. Kfz-Sensoren (z. B. Luftmassenströmungssensoren), Kraftstoffinjektoren (z. B. für Dieselmotoren), Motormanagement-Systemen (z. B. Abgasrückführungsventile), Turbinen-Kompressoren sowie Gas- und Luftverdichtern. Durch Ausrüstung derartiger Bauteile, die im Betrieb typischerweise Temperaturen von 200°C - 600°C ausgesetzt sind, mit einer Beschichtung, die eine thermisch-induzierte Selbstreinigungswirkung aufweist, können deutliche Verbesserungen in Bezug auf Zuverlässigkeit, Lebensdauer, Verringerung von Schadstoff-Emissionen und Erhöhung des Wirkungsgrades realisiert werden. Beschichtungen, die einen thermisch-induzierten Abbau von organischen Ablagerungen bewirken (Selbstreinigungseffekt), sind für die genannten Anwendungen derzeit nur bedingt verfügbar.
Neben Edelmetallen wie Rhodium oder Platin werden in der Patentliteratur Übergangsmetalloxide wie Mangan-, Cobalt-, Cer- oder Vanadiumoxid beschrieben, die selbstreinigend wirken sollen. Die bisher verfügbaren Systeme weisen spezifische Nachteile auf, wie beispielsweise eine schwierige Aufbringbarkeit auf enge oder komplexe Geometrien, geringe mechanische Festigkeit oder hohe

Material- und Prozesskosten. Dies erschwert eine Übertragung der bekannten Lösungen auf Anwendungen in der Automobiltechnik und Kraftwerkstechnik. So sind auf Edelmetallverbindungen basierte Schichten auf einen mehrere 100 µm dicken keramischen Träger, einen sogenannten Washcoat, aufgebracht, der die Bauteilabmessungen stark beeinflusst. Zudem muss dieser Washcoat bei Temperaturen von 700°C und mehr eingebrannt werden. Stahl, welcher häufig als Substrat dient, widersteht im Allgemeinen diesen Temperaturen. Allerdings kann das Einbrennen der Schicht je nach Stahl eine nicht tolerierbare Abnahme der Härte bzw. eine Veränderung der Geometrie (Maßhaltigkeit, Verzug) nach sich ziehen.
Die Beschichtung von Substraten mit Übergangsmetalloxiden erfolgt meist über Sputter-Verfahren (PVD), erfordert also einen hohen Anlagenaufwand und muss in Vakuumkammern durchgeführt werden. Eine Beschichtung großer Bauteile erscheint schwierig und teuer. Bei geometrisch komplexen Teilen kann es zu einer ungleichmäßigen Abscheidung oder sogar Abschattung bestimmter Bereiche kommen. Häufig müssen solche Substrate aufwändig in der Vakuumkammer bewegt werden. Insbesondere feine Kanäle oder Hinterschneidungen können über Gasphasendeposition nicht beschichtet werden.
In dieser Arbeit werden neue katalytisch aktive Beschichtungen konzipiert und untersucht. Diese bilden, aus Lösung abgeschieden, wenige Mikrometer dünne Filme auch auf komplex geformten Substraten aus und können unter moderaten Temperaturen verfestigt werden.

Oft ist die Wirkungsweise einer funktionellen Beschichtung mit einer Oberflächenstruktur oder Porosität verknüpft. Dies gilt in vielen Fällen auch für Schichten mit optischen Eigenschaften und fast immer für katalytisch aktive Filme. Im Hinblick auf eine wirtschaftliche Herstellung und Integration in Massenproduktionsprozesse stehen chemische Verfahren der Strukturgebung im Fokus. Für auf diese Weise hergestellte Schichten besteht zudem auch ein großes Anwendungspotential in der Sensorik und Biologie- oder Medizintechnik.

Diese Arbeit wurde von der Europäischen Union im Rahmen des 6. Rahmenprogramms für Forschung und technische Entwicklung, dem Napolyde-Projekt (NMP2-CT-2005-515846) unterstützt.

2 Strukturierte Beschichtungen

Die Abscheidung von Schichten aus der Flüssigphase, beispielsweise über Tauchbeschichten, Schleudern, Sprühen oder Fluten, bietet gegenüber konventionellen PVD-Verfahren bezüglich Bauteilgrößen, Geometriekomplexitäten oder Anlagenkosten große Vorteile. Zur Herstellung von Lösungen zur Abscheidung keramikähnlicher Filme wurde auf das Sol-Gel-Verfahren zurückgegriffen. Hier wird, anders als bei der klassischen Keramikherstellung aus einem Schlicker mit anschließender Sinterung, aus einem gelösten Precursor über Hydrolyse- und Kondensationsschritte eine beschichtungstaugliche Lösung hergestellt, die nach der Auftragung auf das Substrat trocknet und bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen ohne Umweg über die Schmelzphase zur Keramik wird. Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens ist die Möglichkeit der Herstellung von neuen Materialkombinationen (z. B. Piezokeramiken) die auf dem klassischem Weg der Keramikherstellung aus einem Schlicker nur schwer zu erzeugen sind.
Beschichtungen, die über den Sol-Gel-Prozess hergestellt wurden, besitzen meist keine ausgeprägte Oberflächenstruktur. Oftmals ist jedoch eine gewisse Rauigkeit des Films wünschenswert um die funktionellen Eigenschaften zu verbessern oder überhaupt zu ermöglichen. Im Allgemeinen muss unterschieden werden, ob diese Wirkungsweise auf einem Oberflächeneffekt, also einer periodischen oder stochastischen Rauigkeit beruht, oder auf einem Volumeneffekt, also einer starken Vergrößerung der Oberfläche, in Form einer porösen Schicht basiert (Abb. 1).

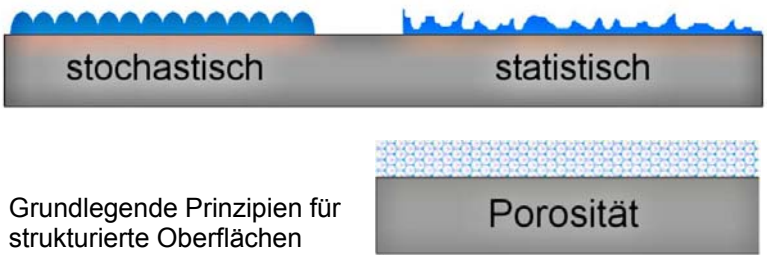


Abb. 1: Grundlegende Prinzipien für strukturierte Oberflächen

2.1 Notwendigkeit von Strukturen für funktionelle Schichten

Die Veränderung der Rauigkeit einer Oberfläche erlaubt die Kontrolle über das Benetzungsverhalten. Dies kann sowohl in hydrophiler wie auch hydrophober Richtung, abhängig von der chemisch bedingten Oberflächenenergie der glatten Schicht, erfolgen (Abb. 2).

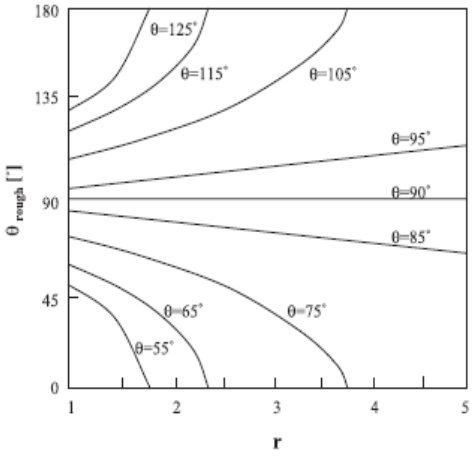


Abb. 2: Abhängigkeit des Kontaktwinkels Θ von der Oberflächenrauigkeit r [1]

Wie eingangs erwähnt, nutzen einige Pflanzen und Tiere die Kombination von strukturierten Oberflächen und einem wachsähnlichen Überzug aus, um bei Regen einen selbstreinigenden Effekt zu erzielen (Abb. 3). Das abperlende Wasser nimmt Staub- und Schmutzpartikel an der Oberfläche auf.

Für „anti-icing"-Anwendungen, die auf besonderes Interesse im Luftfahrtsektor stoßen, werden ähnliche Prinzipien beschrieben, welche die Bildung und Anhaftung von Eis an den Flügeln und Scheiben verhindern sollen [4-6].

Um auf transparenten Substraten die Beschlagsbildung durch Tröpfchenkondensation von Wasser (z. B. bei Helmvisieren) zu vermindern, kommen hydrophile Oberflächen zum Einsatz.

Im Bereich des Markenschutzes können mit Hilfe oberflächenstrukturierter Beschichtungen charakteristische Lichtstreueigenschaften erzeugt werden, um Originale leichter von Plagiaten unterscheiden zu können [7].

Weitere optische Anwendungen bieten sog. Gradientenschichten. Diese sind aufgrund ihrer Struktur (z. B. pyramidal) in der Lage die Lichteinkopplung in das Substrat zu erhöhen [8].

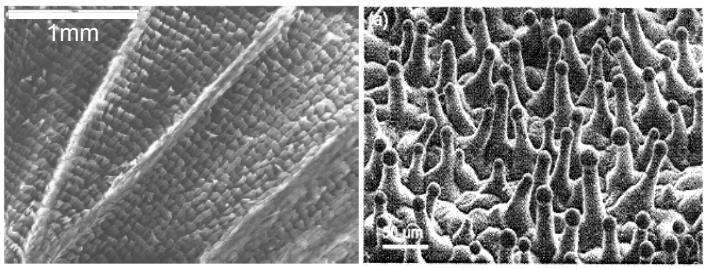


Abb. 3: Beispiele für mikrostrukturierte Oberflächen aus der Natur;
links: Schmetterlingsflügel [2]
rechts: Magnolienblatt [3]

Von vielen Beschichtungen wird für eine zufriedenstellende Funktion mehr als nur ein Oberflächeneffekt gefordert. Durch die Erzeugung einer gewissen Porosität im Schichtmaterial wird eine größere Fläche in Kontakt mit der Umgebung gebracht und somit die Beschichtung den Anforderungen angepasst.

Für den biologisch-medizinischen Bereich interessante antibakterielle Beschichtungen sind durch Ausstattung einer Eisen-dotierten Titanoxid-Beschichtung mit definierter Porosität herstellbar [9] und müssen nicht mehr durch silberhaltige Oberflächen realisiert werden [10]. Eine Alternative hierzu bieten Schichten, die unter Freisetzung geringer Mengen NO_x aus dem Schichtvolumen die Ansiedlung von Bakterien verhindern sollen [11].

Biosensoren für Glukose wurden auf Basis poröser Vanadium-Pentoxid-Filme demonstriert [12]. Doch auch die Detektion von Gasen oder Feuchtigkeit über entsprechend strukturierte Filme aus Titan- [13], Zink- [14] oder Siliciumoxid [15] wird beschrieben.

Aus der Katalysatortechnik für Gase sind hochporöse Trägerschichten aus verschiedenen Metalloxiden nicht mehr wegzudenken. Sie senken nicht nur die Menge der oft teuren aktiven Katalysatormaterialien auf ein Minimum, sondern erlauben aufgrund ihrer hohen Oberfläche von mehreren 100 m^2g^{-1} die geometrischen Abmaße dieser Systeme gering zu halten.

Wie 1987 von John [16] und Yablonovitch [17] entdeckt wurde, lassen sich spezielle optische Eigenschaften durch hochorientierte Poren- oder Strukturgeometrien (vgl. Abb. 4) in photonischen Kristallen herstellen. Ein periodisch variierender Brechungsindex beeinflusst Lichtwellen derart, dass beispielsweise negative Brechungsindizes oder eine vollständige Photonenbandlücke entsteht [18]. Einsatz könnten diese sogenannten

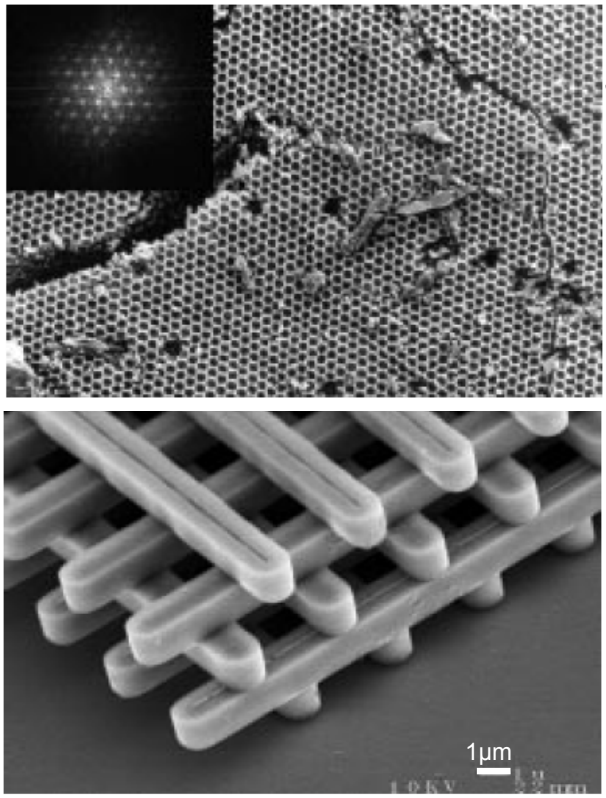


Abb. 4: REM-Aufnahmen photonischer Kristalle
Oben: Regelmäßige Lufthohlräume in TiO_2, sog. „inverse opals“, Porendurchmesser 0,24 µm
Unten: sog. „Holzstapel“ aus regelmäßigen Polysilziumstreifen

Metamaterialien in neuen Superlinsen für Mikroskope bieten, die genauer als die Wellenlänge des verwendeten Lichts auflösen sollen [19].

Wie die angeführten Beispiele zeigen, bietet die Verbindung von funktionellen Schichten mit Rauigkeiten oder Porositäten viele Möglichkeiten deren Eigenschaften zu verbessern bzw. diese überhaupt erst zu ermöglichen. Die Erzeugung von Strukturen durch Abscheidung aus der Gasphase (bspw. mittels PVD) ist durch die ausgereifte Anlagen- und Prozesstechnik für verschiedenste Materialien relativ einfach möglich (vgl. Abb. 5) [21-23]. Für nasschemische Depositionsverfahren, wie Sol-Gel-Prozesse, müssen diese Morphologien durch zusätzliche Schritte (z. B. Ätzen) oder strukturgebende Komponenten noch ins Material eingebracht werden. Einen Überblick darüber soll der folgende Abschnitt liefern.

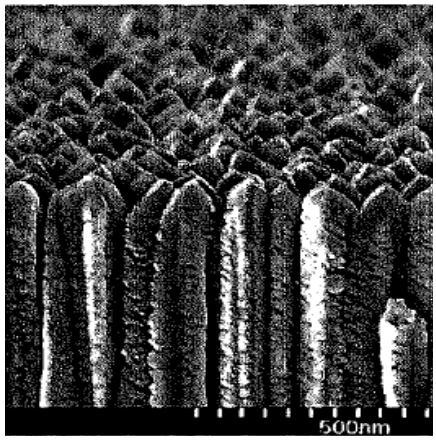


Abb. 5: Mottenaugenstruktur aus TiAlN; hergestellt über Magnetron-Sputtern [21]

2.2 Möglichkeiten der Strukturgebung

Basiert die Funktionalität einer Beschichtung auf einem Oberflächeneffekt, also einer periodischen oder stochastischen Rauigkeit, so bestehen verschiedene Möglichkeiten und Verfahren um diese zu erzeugen.

Als einfachstes bietet sich die Versetzung der funktionellen Beschichtungslösung mit strukturgebenden Partikeln an, die, abhängig von Konzentration und mittlerem Durchmesser, eine zufällige, statistische Rauigkeit (vgl. Abb. 6) bewirken [1, 24]. Als Partikeladditive eignen sich neben Dispersionen verschiedenster pyrogener Kieselsäuren (bspw. Aerosile und Aeroxide der Fa. Degussa) auch monodisperse sphärische Silica-Kolloide, deren Herstellung bereits 1968 von Stöber beschrieben wurde [25].

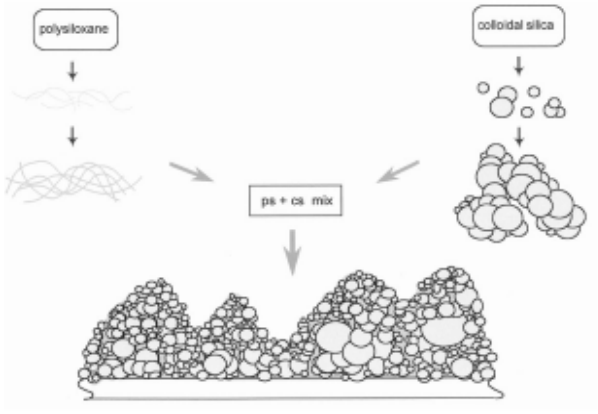


Abb. 6: Erzeugung einer Oberflächenrauigkeit durch Einarbeitung von Partikeln in die Beschichtungslösung [24]

Letztere erlauben, wenn sie ohne weitere Zusätze aufgetragen werden, die Ausbildung einer Oberfläche mit periodischer Rauigkeit (vgl. Abb. 7). Nachfolgend kann die so generierte Struktur mit einer funktionellen Komponente überzogen werden [24]. Für einen hydrophoben Effekt kann es sich dabei um Alkyl- oder Fluorsilan-basierte Systeme handeln, welche durch Kondensationsreaktionen auf der Partikeloberfläche verankert werden.

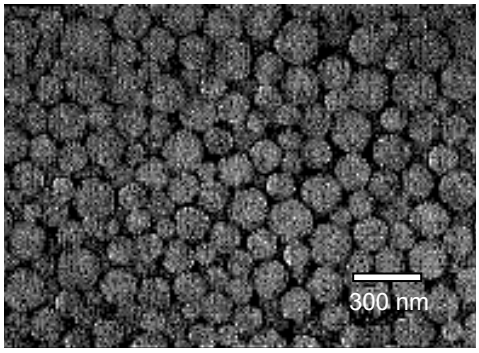


Abb. 7: Schicht aus SiO_2-Nanopartikeln mit periodischer Rauigkeit [26]

Alternativ kann eine Rauigkeit im Gegensatz zur direkten Strukturgebung über Partikel auch indirekt durch das Herauslösen von Fragmenten aus einer mehr oder weniger dichten, glatten Schicht erfolgen. Tadanaga und Minami beschreiben die Herstellung sog. „flower-like alumina“ (vgl. Abb. 8), Aluminiumoxidschichten, die nach der thermischen Härtung durch Immersion in kochendem Wasser fragmentweise angelöst werden, und so ihre charakteristische Oberfläche mit mittleren Rauigkeiten von 30-50 nm und hohen Aspektverhältnissen erhalten [27-29]. Eine ähnliche Vorgehensweise, jedoch für Silicium-Titanoxid-basierte Schichten, wird von Matsuda verfolgt [30]. Strukturell sehr ähnliche Schichten können auf Metallen über Ätz- und Anodisierungsprozesse hergestellt werden [31].

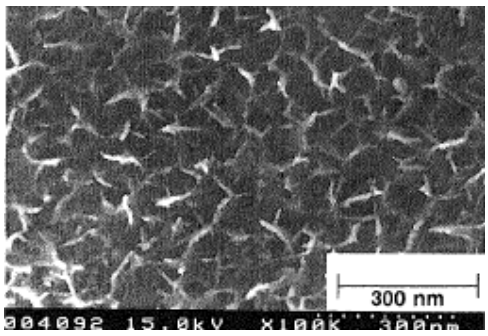


Abb. 8: „flower-like“ alumina [27]

Am Rande sei auch die Möglichkeit der Strukturierung über photolithographische Prozesse mit anschließender Funktionalisierung genannt [32]. Obwohl mittels dieses Verfahrens Oberflächen mit extrem gleichmäßigen und exakten Strukturen versehen werden können (vgl. Abb. 9), so bleibt es aufgrund der hohen Kosten und der geringen prozessierbaren Substratgrößen nur Nischenanwendungen vorbehalten.

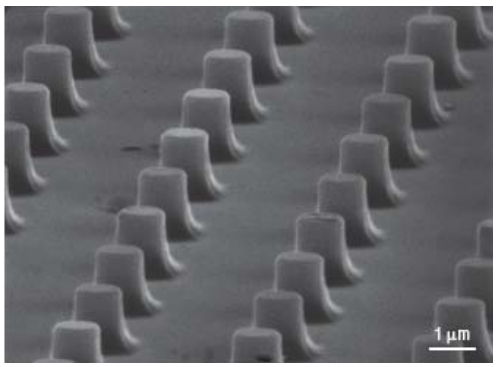


Abb. 9: „Fakir-Teppich“-Strukturen durch Trockenätzen in Si-Wafer [32]

Eine etwas schlechtere Auflösung beim direkten Abbilden von strukturierten Oberflächen wird über Präge- oder sogenannte Embossingverfahren erzielt [33-35]. Entsprechende Prägestempel können beispielsweise über holographische Masken von Laserlicht erzeugt und anschließend trockengeätzt werden. Im Prägeschritt werden die Stempel auf ein zuvor beschichtetes Substrat aufgedrückt und übertragen das Positivbild der Struktur (Abb. 10). Anschließend wird die Beschichtung, die beispielsweise eine acrylat-modifizierte Polysiloxankomponente enthält, unter UV-Licht ausgehärtet. Mit dieser Methode wurden bereits Auflösungen unterhalb der Wellenlänge des sichtbaren Lichts realisiert. Somit können Prägeprozesse mit der Photolithographie durchaus verglichen werden, sind kostengünstiger und erlauben die Strukturierung größerer Oberflächen, jedoch sind sie weiterhin auf planare Substrate und geringe Stückzahlen beschränkt.

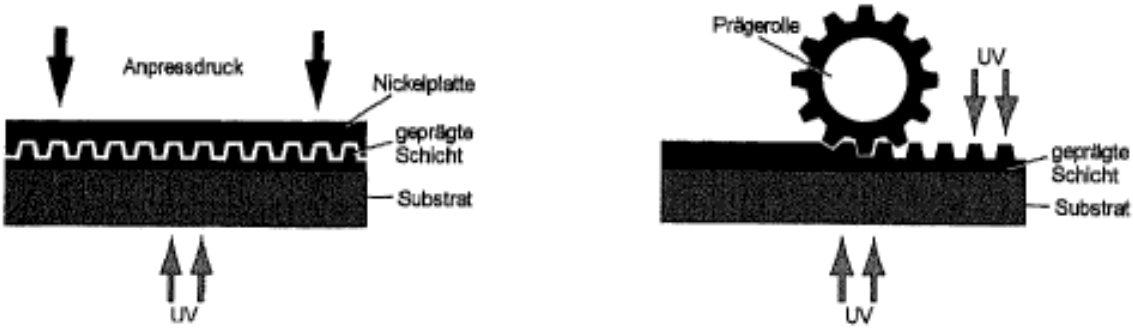


Abb. 10: Platten- und Walzenprägung von hybriden Schichten [35]

Eine sehr gleichmäßige Oberflächentopologie kann bei der Verwendung von Templatbildnern, die in einer Emulsion vorliegen, erzeugt werden (emulsion templating) [36, 37]. Nachdem diese herausgelöst oder ausgebrannt sind, bleiben Strukturen zurück, die an eine Bienenwabe (Abb. 11) erinnern. Yabu et al. beschreiben eine Methode, bei der von einer derartigen Schicht mittels eines Klebebandes die obere Hälfte der honeycomb-Struktur entfernt und somit eine „Nadelkissen-ahnliche“ Struktur (pincushion) zurückbleibt (Abb. 12) [38].

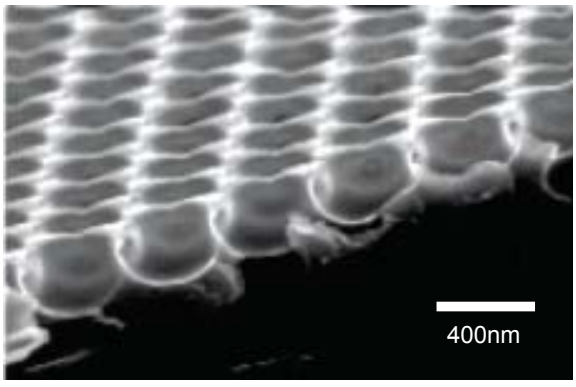


Abb. 11: “honeycomb”-Struktur [37]

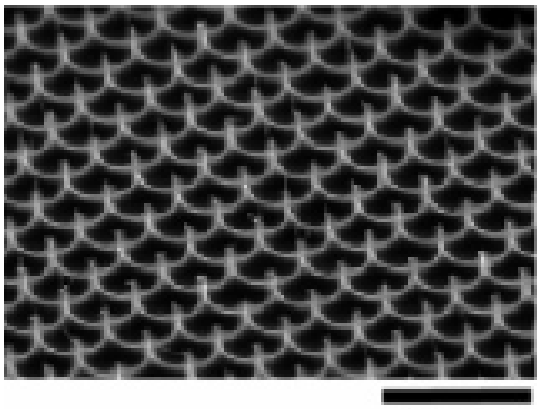


Abb. 12: „pincushion“ [38]

In vielen Fällen beruht die Wirksamkeit einer funktionellen Beschichtung auf einem Volumeneffekt. Für die nasschemische Herstellung poröser keramischer Filme sind in der Literatur eine Vielzahl von Verfahren und Mechanismen beschrieben. Je nach Porengröße können diese in die Klassen „mikroporös“ (< 2 nm), „mesoporös“ (2-50 nm) und makroporös (> 50 nm) eingeteilt werden.

Die meisten zeolithischen Strukturen, bestehend aus einem mikroporösen kristallinen Aluminosilikat-Netzwerk, zeigen sehr eng verteilte Porenradien von 0,3 bis 1 nm Durchmesser und Porenvolumina von 0,1 bis 0,35 cm^3g^{-1} [39, 40]. Die Herstellung im Labor erfolgt meist über Hydrothermalverfahren aus Wasser, einer Silica- und Alumina-Quelle und strukturbildenden sowie Mineralisierungszusätzen [41].

Mesoporöse Materialien mit geordneter Porenstruktur werden durch den Einbau von Tensid-ähnlichen Stoffen, sog. „Surfactants“ (Seifen) realisiert. Diese amphiphilen Materialien bestehen aus zwei Teilen mit unterschiedlicher Polarität, einer Kohlenwasserstoffkette (hydrophob) und einem polaren Teil (hydrophil). In einer wässrigen Lösung, in der Tenside oberhalb der kritischen Mizellenkonzentration (cmc) vorliegen, bilden diese sphärische Anordnungen, wobei ihr hydrophober Teil ins Mizelleninnere und der hydrophile Teil der wässrigen Seite zugewandt ist. Bei weiterer Erhöhung des Tensidanteils formen sich die kugelförmigen Strukturen um zu zylindrischen Strukturen bzw. zu periodischen hexagonalen oder kubischen und schließlich zu lamellaren flüssig-kristallinen Anordnungen (vgl. Abb. 13) [42, 43]. Der entscheidende Schritt in Richtung eines synthetischen

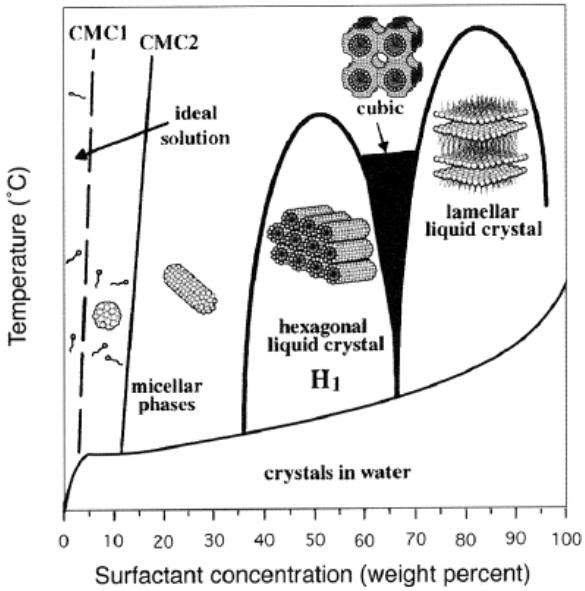


Abb. 13: Phasendiagramm eines kationischen Tensids in Wasser [43]

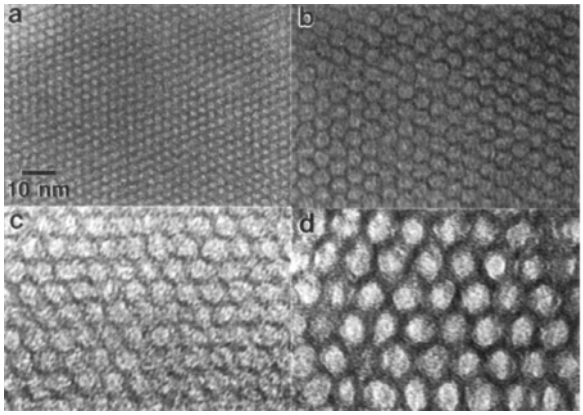


Abb. 14: TEM-Aufnahmen verschiedener MCM-type Materialien [45]

mesoporösen Metalloxids wurde 1992 von Kresge [44] und Beck [45] beschrieben, die entdeckten, dass eine Selbstorganisation von Tensiden in wässrigen kolloidalen Silica-Lösungen zu einer kooperativen Selbstorganisation beider Materialien führt (MCM-Materialien). Nachdem der organische Tensidanteil thermisch entfernt ist, bleibt mesoporöses Siliciumoxid zurück. Mit dieser Methode können Materialien mit Porendurchmessern von 3 bis einigen 10 Nanometern erzeugt werden, die oft große Porositäten von bis zu 70% und eine spezifische Oberfläche von 700 m²/g und mehr aufweisen (Abb. 14). Zudem erlaubt das Verfahren eine gute Kontrolle über die sich bildenden Porendimensionen (1-, 2-, 3-D).
Bei der Erstellung mesoporöser Schichten, beispielsweise durch Tauchbeschichten, bewirkt das abdampfende Lösemittel einen Konzentrationsanstieg des Tensids im Nassfilm, welches sich nach Erreichen der cmc spontan orientiert und so durch den oben beschriebenen Selbstorganisationsprozess eine strukturgebende Wirkung hat. Das Matrixmaterial geliert dabei und „friert“ die gebildete Morphologie ein.
Porenbildende Moleküle können in vier Klassen unterteil werden:

- kationische Tenside: z. B. Cetyl-trimethyl-ammoniumbromid/chlorid (CTAB/CTAC)
- anionische Tenside: z. B. Sulfat- oder sulfonatbasierte Verbindungen, wie z. B. R-OSO_3-Na und R-SO_3Na mit R = Alkylkette mit einer CH_2-Länge von 11-21
- nichtionische Tenside: z. B. Brij 56/92, Pluronics P123/F127; sie bilden beim Lösen Wechselwirkungen über Wasserstoffbrückenbindungen aus; Hydrophilie wird durch Alkohol-, Ether-, Amin- oder Carbonylgruppen erreicht
- amphotere Tenside: z. B. Betaine oder Phospholipide; sie besitzen ähnliche Eigenschaften wie nichtionische Tenside

Bis zum heutigen Tag wurden eine Vielzahl von Kombinationen an Matrixmaterialien und Templatbildnern untersucht. Bereits 1992 beschreiben Nakanishi und Soga die Herstellung eines makro-porösen monolithischen Körpers via des Sol-Gel-Prozesses mittels Phasenseparation. Ausgehend von einer Siliciumoxidquelle (TEOS, MTES), Wasser, Ethanol,

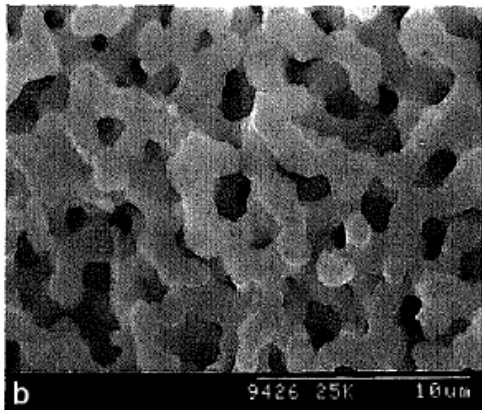


Abb. 15: Macropor. SiO_2-Netzwerk [46]

Salpetersäure und Polyacrylsäure als Templatbildner wird der durch die Gelierung des Materials erhaltene Körper mit Wasser und Ethanol vom Polymer befreit und weist nach der Trocknung die in Abb. 15 gezeigte makroporöse Struktur mit zusammenhängenden Poren im Mikrometerbereich auf [46]. Des Weiteren stehen die Menge des zugegebenen Polymers und die Lösungsmittelzusammensetzung in engem Zusammenhang mit der sich bildenden SiO_2-Morphologie, Porengröße und offener oder geschlossener Porosität. In folgenden Arbeiten beschreiben die Autoren die Einflüsse von Reaktionstemperatur (vgl. Abb. 16) und Molmasse des Polymers (vgl. Abb. 17) auf die sich bildenden Strukturen. So bewirkt eine Erhöhung der Reaktionstemperatur aufgrund der schneller ablaufenden Polymerisationsreaktionen eine Abnahme der Domänengrößen [46]. Nakanishi berichtet auch von einem Einfluss der Molmasse der Polyacrylsäure auf die porösen Strukturen (Abb. 17). So ist beispielsweise, abhängig von der Molmasse, eine gewisse Mindestmenge an Polymer erforderlich, um eine zusammenhängende, offenporige Struktur zu generieren.

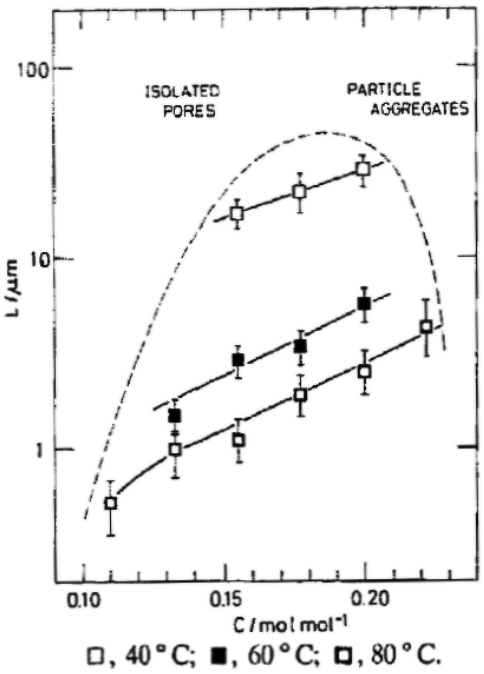


Abb. 16: Abhängigkeit der mittleren Domänengröße L von der Polyacrylsäurekonzentration (m_w ~ 90000) bei verschiedenen Reaktionstemperaturen [47]

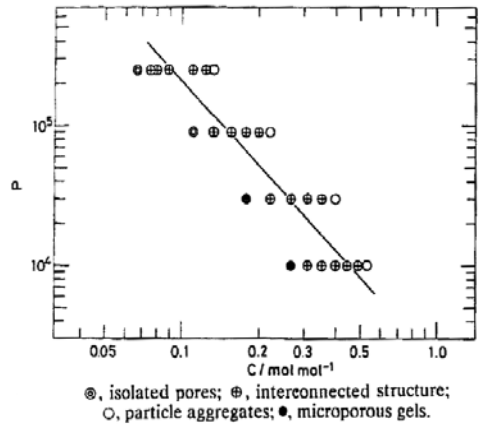


Abb. 17: Einfluss der Polym.-Molmasse und Konzentration auf die sich bildenden Strukturen [47]

Nakanishi bringt auch den Einfluss des Katalysators (pH-Wert) in Zusammenhang mit den Porengeometrien und stellt fest, dass dessen Konzentration hautsächlich durch Veränderung der Gelierungsgeschwindigkeiten Einfluss nimmt [48]. Prinzipiell ist jedoch die Herstellung offenporiger Silica-Netzwerke sowohl links als auch rechts des isoelektrischen Punkts möglich.

Weitere Experimente mit Lösemittelzusätzen wie Formamid zeigten, dass auch diese Einfluss auf die Porenmorphologien nehmen. Die Zusätze können durch Verbesserung der Löslichkeit des Polymers und eine Erhöhung der Kondensationsrate der Silanolgruppen

zu feineren Strukturen führen. Gegenteiliges gilt für Zusätze, welche die Löslichkeit des Polymers verschlechtern [49]

Zusammengefasst existieren zwei Möglichkeiten für den Aufbau einer porösen Struktur: Zum einen kann das Beschichtungsmaterial, wie beschrieben, mit „Platzhaltern“ versehen werden. Diese besetzen zunächst die späteren Porenvolumina und werden anschließend entfernt. Sie können durch self-assembly-Prozesse in der Lösung entstehen oder bereits in ihrer fertigen Form zur Lösung gegeben werden, beispielsweise als Polystyrol-Beads oder Stöber-Silica. Anschließend führt eine Entfernung durch Erhitzen, Herauslösen oder Ätzen (bspw. mit HF oder Trockenätzen) zur gewünschten Struktur. Auch die direkte Einbringung von Luftblasen über sog. Bubbling-Verfahren (Aufschäumen der Sol-Zubereitung) wird in der Literatur beschrieben [50-53], ist jedoch nur zur Herstellung monolithischer Körper geeignet.

Die zweite Möglichkeit zur Herstellung poröser Schichtstrukturen besteht darin, diese direkt aus einzelnen Partikelbausteinen aufzubauen, die sich bei der Abscheidung, vorzugsweise unter gezielter Verwendung von Filmbildnern (geeignete Polymeradditive) auf dem Substrat mehr oder weniger dicht aneinanderlagern und so Hohlräume bilden (vgl. Abb. 18).

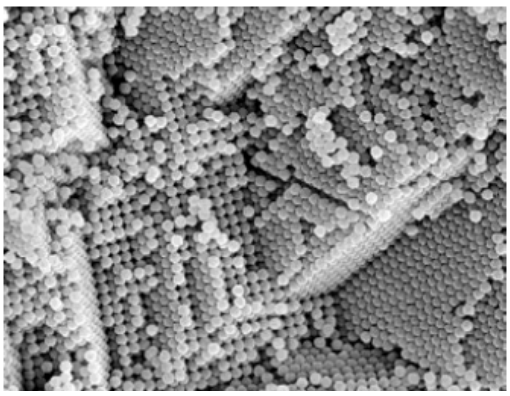


Abb. 18: Dicht gepackte, poröse Schicht aus Silica-Partikeln [54]

Ebenso ist die Verwendung von Partikeln denkbar, welche bereits in ihrer ursprünglichen Form eine poröse Struktur aufweisen. Diese müssen in einer geeigneten Binderphase dispergiert werden und können anschließend als Schicht aufgetragen werden.

Eine Sonderstellung unter den porösen Metalloxid-basierten Materialien nehmen die Aerogele ein. Bei der Herstellung dieser monolithischen hochporösen Materialien muss das Lösungsmittel in der Regel mittels überkritischer Trocknungsprozesse entfernt werden, so dass als Endprodukt das Netzwerk eines gelierten Sols ohne das normalerweise eingelagerte Lösungsmittel zurückbleibt. Diese Materialien weisen faszinierende Eigenschaften auf (z. B. sehr hohe thermische Isolationswirkung, sehr hohe spezifische Oberfläche), sind jedoch nur unter speziellen Bedingungen herzustellen, die derzeit eine großtechnische Herstellung und Anwendung erschweren.

3 Antireflektive Beschichtungen

Reflexion von Licht tritt immer dann auf, wenn dieses auf ein Medium mit unterschiedlichem Brechungsindex trifft. Im Falle der Durchstrahlung einer Glasplatte also an der Grenzfläche Luft/Glas beim Eintritt und an der Grenzfläche Glas/Luft beim Wiederaustritt. Entscheidend für den Grad der Reflexion ist der Brechungsindexunterschied beider Medien, beschrieben für senkrechten Lichteinfall in der Fresnel-Gleichung:

$$R_{(\alpha=0)} = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 (I)$$

Wird als Umgebungsmedium Luft angenommen, so hängt der Anteil des reflektierten Lichts nach (*I*) vom Brechungsindex des durchstrahlten Materials wie in Abb. 19 dargestellt ab. Ab einem Brechungsindex von etwa 1,2 steigt dieser Anteil stark an. Heute erhältliche transparente Werkstoffe besitzen ausnahmslos einen höheren Brechwert (vgl. Tab. 1) und reflektieren dementsprechend stark (Fensterglas ~ 8%, PET sogar 10%). Das menschliche Auge nimmt das rückgestreute Licht mit einer logarithmischen Empfindlichkeit wahr, so dass schon eine Restreflexion von < 2% ausreichend sein kann um störend zu wirken oder die Durchsicht zu verschlechtern.

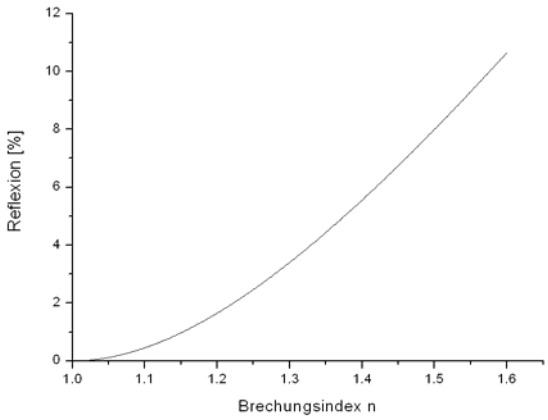


Abb. 19: Anteil des reflektierten Lichts (Ein- u. Austritt) in Abhängigkeit von n_1

Material	*Brechungsindex*
Luft	1.000292
Wasser	1.33
PET	1.58 - 1.64
PMMA	1.49
Polycarbonat	1.585
Quarzglas	1.46
Floatglas	1.52
Kronglas	1.46 - 1.65
Glas	1.45 - 2.14

Tab. 1: Brechungsindices gängiger transparenter Werkstoffe

3.1 Problematik & Anforderungen

An industriell verfügbare wie auch künftige AR-Lösungen werden neben der selbstverständlichen Funktionstüchtigkeit, also der Verminderung der Reflexionen auf ein Minimum, zunehmend weitere Anforderungen bezüglich mechanischer Belastbarkeit und Beständigkeit gegenüber Umwelteinflüssen gestellt, um deren Dauergebrauchseigenschaften zu gewährleisten. Für Anwendungen im Innenbereich kann bereits eine Wischbeständigkeit gegen das feuchte Abreiben mit einem Tuch und die chemische Beständigkeit gegen Glasreiniger, die üblicherweise neben Wasser und Alkohol noch anionische Tenside enthalten, ausreichend sein. Für Außenanwendungen ist eine gesteigerte mechanische Festigkeit der Beschichtungen erforderlich, da neben einer erhöhten Belastung durch Reinigung (bedingt durch die stärkere Verschmutzung) auch Witterungseinflüsse wie Regen, Schnee und Hagel, wechselnde Temperaturen, insbesondere Frost, und starke Sonneneinstrahlung die dünnen Filme beschädigen können. Auch Industrieabgase können beispielsweise in Form von saurem Regen zu einer Zerstörung der Beschichtungen führen. Der Einsatz derartiger Schichten in einer Freibewitterung stellt sehr hohe Anforderungen an die verwendeten Schichtmaterialien und deren Härtungsverfahren.

Die Verfestigung der aufgetragenen Beschichtungen spielt auch die entscheidende Rolle bei der Auswahl der in Frage kommenden Substratmaterialien. Erfolgt eine Abscheidung dieser aus der Flüssigphase, also über Sol-Gel-Prozesse, so ist in der Regel ein Temperschritt von mehreren hundert Grad (typischerweise 400°C) erforderlich, um eine dichte, mechanisch stabile Struktur zu erzeugen. Deshalb erlaubt die Sol-Gel-Route bisher lediglich die Aufbringung auf anorganische Gläser. Polymere können aufgrund ihrer geringen Temperaturbeständigkeit ausschließlich in teueren PVD-Verfahren entspiegelt werden, da hier Temperaturen in der Regel deutlich unter 100°C auftreten. Leider bringt diese Beschichtungstechnologie im Vergleich zur Nassbeschichtung auch deutlich höhere Anlagen- und Prozesskosten, so dass entspiegelte Kunststoffe nur in teueren Produkten eingesetzt werden (man vergleiche die Mehrkosten beim Optiker für entspiegelte Kunststoffgläser). Zudem ist die Beschichtung größerer Teile schwierig bis unmöglich.

3.2 Konzepte für AR-Schichten

Grundsätzlich muss unterschieden werden zwischen Streuschichten und echten AR-Beschichtungen.
Das Prinzip der Streuschichten basiert auf einer diffus reflektierenden Oberfläche, so dass die Konturen des ursprünglichen Reflexionsbildes für den Betrachter nicht mehr scharf wahrnehmbar sind. Die Menge des rückgestreuten Lichts bleibt demnach gleich, nur dessen Rückstreuwinkel wird auf einen Bereich von etwa ± 2,5° aufgeweitet. Durch Prägen makroskopischer Strukturen im µm-Bereich in Kunststofffolien wird diese Lichtstreuung beispielsweise in die transparenten Abdeckungen von Schreibtischunterlagen eingebracht, um so den darunter liegenden Kalender oder Notizen besser lesbar zu machen. Auch moderne TFT-Bildschirme für Computer besitzen eine ähnliche matte Oberfläche um störende Reflexionen weniger stark wirken zu lassen. Kommerziell sind auch Klebefolien für PDA´s oder Navigationssysteme erhältlich, die einen ähnlichen Effekt aufweisen. Die „Entspiegelung“ über Lichtstreuung funktioniert jedoch nur, wenn die Streufolie in direktem Kontakt mit der Bildebene ist. Bei echter Transmission, also beim Einsatz einer derartigen Folie auf einer Fensterscheibe, würde diese als matt und trüb erscheinen. Zudem schwächen derartige Lösungen im „Kontaktbetrieb“ die Menge des transmittierten Lichts und damit den Kontrast. Dennoch bieten sie eine Möglichkeit im Niedrigpreissegment störende Reflexionen zuverlässig und kostengünstig zu mindern.

Die echte Entspiegelung kann aufgrund des physikalischen Gesetzes „Eingestrahltes Licht = Transmission + Reflexion“ nur durch eine Erhöhung der Transmission realisiert werden. Hierfür sind zwei Ansätze bekannt: Zum einen besteht die Möglichkeit, das Problem der Reflexion in seinem Ursprung zu bekämpfen, nämlich der abrupten Änderung des Brechungsindex an der Grenzfläche Substrat-Luft. Ein „weicher Übergang“ lässt sich durch Gradientenstrukturen realisieren. Dabei durchläuft das Licht an der Grenzfläche einen kontinuierlich zunehmenden Brechungsindex, so dass praktisch keine Reflexion auftritt. Über Prägeprozesse (vgl.

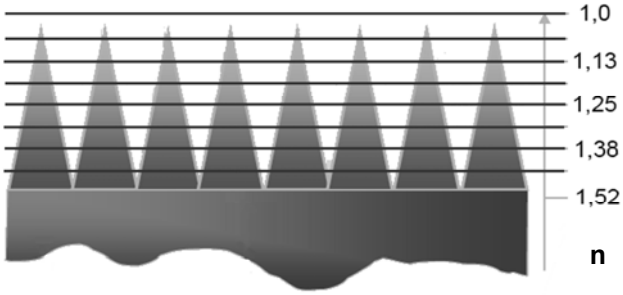


Abb. 20: Prinzipieller Aufbau einer entspiegelnden Gradientenschicht auf Glas

Abb. 10) kann eine wie in der Prinzipskizze Abb. 20 dargestellte Struktur in eine Beschichtung übertragen werden. Erste Demonstratoren wurden vom Fraunhofer-Institut für Silikatforschung im Jahr 2001 erstellt (vgl. Abb. 21) [55]. Anwendung finden derartig strukturierte Beschichtungen in der transparenten Abdeckung des Projektors des Head-Up-Displays des aktuellen 5er BMWs. Allerdings kann aufgrund der schlechten mechanischen Stabilität der Schicht nur die dem Fahrer abgewandte Seite beschichtet werden.

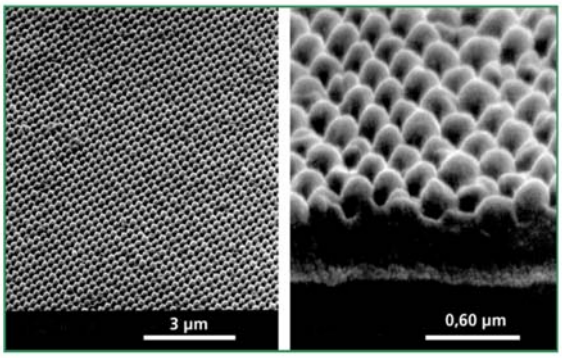


Abb. 21: Aufnahme einer „Mottenaugen-Struktur“, erzeugt über Prägeprozesse [55]

Eine andere Möglichkeit für die Erstellung von Gradientenstrukturen zur Verbesserung der Ein- und Auskopplung von Licht beschreibt Yamaguchi [56]. Er verzichtet auf die aufwändige lithographische Herstellung von Prägemasken und setzt auf einen kontrollierten Auswaschprozess (vgl. S.8). Auf diese Weise entfernt er aus einer anfangs unstrukturierten porösen Aluminiumoxid-Schicht einzelne Bereiche. Da dieser Vorgang erst an der Oberfläche der Beschichtung stattfindet und durch die teilweise Entfernung des Materials erst später in tiefere Bereiche vordringen kann, generiert Yamaguchi eine Struktur, die sich von deren Oberfläche zum Substrat hin verdichtet (vgl. Abb. 22). Eine technische Verwendung dieser Beschichtungen ist bisher nicht bekannt.

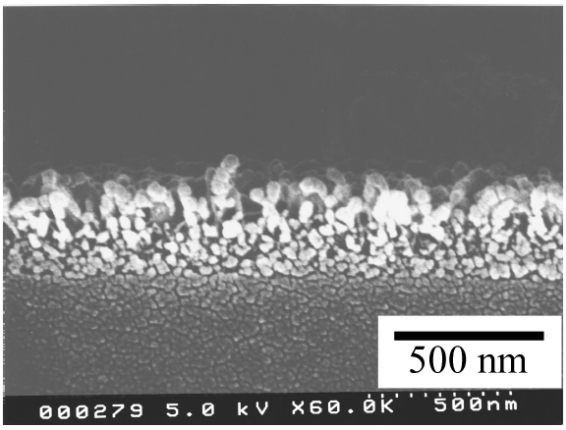


Abb. 22: Poröses Al_2O_3 („flowerlike alumina“) nach Immersion in 100°C heissem Wasser [56]

Die zweite Möglichkeit, eine „echte“ Entspiegelung auf transparenten Substraten zu realisieren, ist, das reflektierte Licht durch destruktive Interferenz auszulöschen (vgl. Abb. 23). Während auf unbeschichteten Substraten (Fall 1) in etwa 4% des Lichts je Grenzfläche reflektiert werden, erfährt im Fall 2 das Licht beim Passieren der

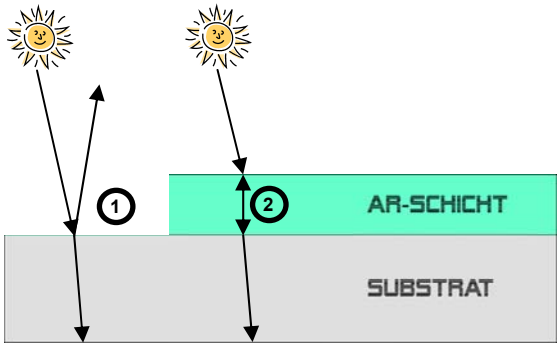


Abb. 23: Prinzipielle Wirkungsweise einer AR-Beschichtung

Beschichtung einen Phasensprung, nämlich um das Doppelte der Dicke der Beschichtung. Ist die Dicke entsprechend gewählt, so trifft eine am Substrat reflektierte Phase (bspw. ein Wellental) auf eine an der AR-Schicht reflektierte Phase (einen Wellenberg) und es erfolgt Auslöschung. Die Reflexion verschwindet. Somit ist die Funktion einer derartigen Schicht stets mit an eine bestimmte Dicke geknüpft. Dass dieses Prinzip zudem nur für eine einzige Wellenlänge perfekt gilt und auch noch der Brechungsindex der Beschichtung bei der Ermittlung der richtigen Schichtdicke eine Rolle spielt (er beeinflusst schließlich den Brechwinkel und damit den zurückgelegten Weg in der Beschichtung) wird aus nachfolgender Formel zur Berechnung der Dicke der AR-Schicht ersichtlich:

$$d = \frac{(2m+1)}{4} * \frac{\lambda}{n} (II)$$

m = natürliche Zahl; n = Brechungsindex der AR-Schicht; λ = Wellenlänge des Lichts

Der optimale Brechungsindex der Beschichtung lässt sich aus der Fresnel-Gleichung (I) ableiten. (Zum Verständnis: Um eine vollständige Auslöschung der Wellentäler und Berge zu erhalten, ist es erforderlich, dass diese dieselbe Intensität besitzen.) Für eine System mit zwei Grenzflächen (Luft-AR und AR-Substrat) gilt dann:

$$\left(\frac{n_{AR} - n_{Luft}}{n_{AR} + n_{Luft}} \right)^2 = \left(\frac{n_{Substrat} - n_{AR}}{n_{Substrat} + n_{AR}} \right)^2 (III)$$

oder vereinfacht:

$$n_{AR} = \sqrt{n_{Substrat}} (IV)$$

Im Falle eines gewöhnlichen Fensterglassubstrates mit Brechungsindex 1,52 müsste der Brechungsindex der Beschichtung etwa 1,23 betragen. Wie Gleichung II zeigt, wird das Gesetz der vollständigen destruktiven Interferenz nur für eine (von der Schichtdicke abhängigen) Wellenlänge des eingestrahlten Lichts erfüllt. Daher scheint es zweckmäßig, die Dicke der Beschichtung so einzustellen, dass die Auslöschung der Reflexionen möglichst in dem spektralen Bereich erfolgt, der für das menschliche Auge am empfindlichsten ist. Im Falle des Tagsehens ist dies bei etwa 550 nm (vgl. Abb. 24) der Fall, so dass nach Gleichung II eine Schichtdicke von 112 nm zu wählen wäre. Dies gilt für den senkrechten Lichteinfall; bei schrägem

Lichteinfall jedoch muss das Licht in der Beschichtung einen längeren Weg zurücklegen, so dass mit zunehmender Schrägeinstahlung diese Bedingung immer schlechter erfüllt wird und die Wirksamkeit der Beschichtung nachlässt. Um dies zu umgehen, wird die Dicke der AR-Beschichtung etwas unter der errechneten eingestellt, etwa 100-105 nm, so dass zwar im Falle der senkrechten Einstrahlung eine minimale Verschlechterung der antireflektiven Eigenschaften zu verzeichnen ist, also eine Verschiebung des Transmissionsmaximums zu kürzeren Wellenlängen, jedoch bei schrägem Einfall, auch bei 50°, noch die Eigenschaften im Wesentlichen erhalten bleiben.

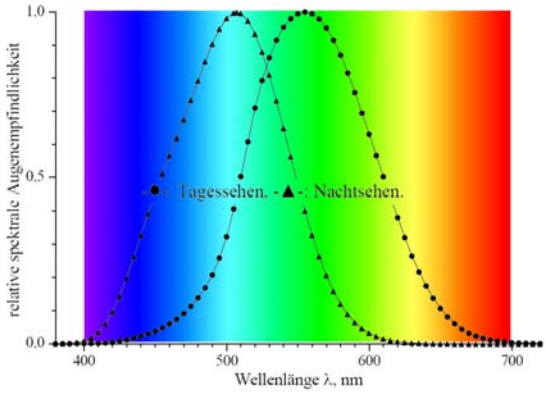


Abb. 24: Relative spektrale Lichtempfindlichkeit des menschlichen Auges [57]

Die technische Umsetzung einer derartigen Entspiegelung erfolgte durch die Fa. Merck. Als Hauptproblem galt es ein Beschichtungsmaterial zu finden, welches den erforderlichen niedrigen Brechungsindex aufwies. Da es keine Reinstoffe mit derartigen Eigenschaften gibt, entschied man sich dafür, den geforderten Brechwert durch die optische Mischung von Luft (n ~ 1) und Siliciumdioxid (n ~ 1,5) zu realisieren. Man bediente sich des von Stöber [25] beschriebenen Verfahrens zur Herstellung monodisperser Siliciumoxidpartikel in einer ammonialkalischen Lösung und brachte diese auf Glassubstrate durch Tauchbeschichten auf [58]. Beim Abtrocknen des Nassfilms ordneten sich diese in einer Art dichtesten Packung an, so dass sich ein Kugelnetzwerk mit Lufteinschlüssen bildete (vgl. Abb. 25), welches den geforderten Brechungsindex aufwies. Die Synthese-bedingungen der Partikel mussten so gewählt werden, dass deren Durchmesser (20-50 nm) deutlich unter der Wellenlänge des sichtbaren Lichts lag um Lichtwechselwirkung (z. B. Streuung, Trübung) zu vermeiden. Die Einstellung der finalen Schichtdicke wurde

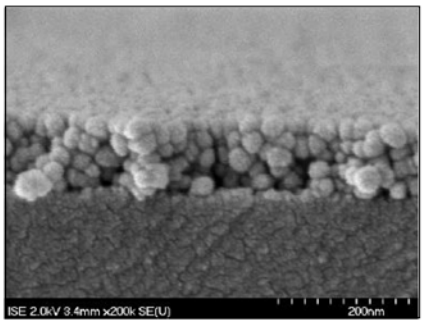


Abb. 25: Stöber-Partikel als AR-Schicht auf Glas [58]

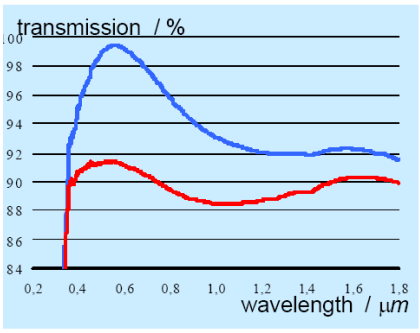


Abb. 26: Erhöhung der Transmission beschichtet / unbeschichtet [58]

über den Partikelgehalt der Beschichtungslösung und die Ziehgeschwindigkeit beim Tauchen gesteuert. Abschließend wurde die Schicht bei etwa 400°C getempert, um eine Festigkeitssteigerung zu erreichen. Heute wird das System zur Erhöhung der Lichteinkopplung (vgl. Abb. 26) in Photovoltaikanlagen verwendet.

Nach demselben physikalischen Prinzip, der destruktiven Interferenz, arbeiten auch die Beschichtungen, die von den Firmen Schott, Tegla und Prinz Optics vertrieben werden. Allerdings setzt man hier aufgrund der besser einstellbaren Entspiegelungseigenschaften und der erhöhten Kratzfestigkeit der Beschichtungen auf Multilayer-Systeme. Diese bestehen im einfachsten Fall aus drei Einzelschichten (vgl Abb. 27), welche unterschiedliche Dicken und Brechungsindizes aufweisen. In der Regel sind dies **Si-Ti-Mischoxid (80 nm)**, **TiO_2 (130 nm)** und **SiO_2 (90 nm)**. Aufgrund der vielfachen Reflexionen zwischen den einzelnen Grenzflächen kommt es zu einer komplexen Überlagerung einzelner verschobener Phasen, so dass Reflexionsbilder, wie in Abb. 28 dargestellt, entstehen. Durch die Variation der einzelnen Schichtdicken kann das Reflexionsspektrum angepasst werden (vgl. Abb. 28; leicht bläulich bzw. grünlich gefärbtes Reflexionsbild). Prinzipiell wäre auch eine Beschichtung ohne Reflexionsfarbe herstellbar, doch würden bei geringsten Schichtdickenschwankungen Farbschleier in der Substratoberfläche auftauchen, so dass man aufgrund einer höheren Produktionssicherheit den Nachteil einer schwachen Restreflexion in Kauf nimmt. Vergleicht man nun die Spektren einer Ein- (Abb. 26) und einer Drei- oder Mehrschichtentspiegelung (Abb. 28), so wird deutlich, dass die Transmissionskurven von Multilayersystemen nur zwei oder mehr überlagerte Kurven von Einschichtsystemen darstellen. Da für Mehrschichtentspiegelungen keine niedrigbrechenden Materialien erforderlich sind, können diese aus dichten keramischen Materialien bestehen und weisen daher eine

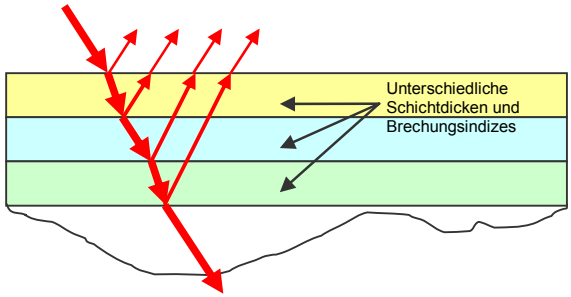


Abb. 27: Aufbau einer Multilayer AR-Schicht

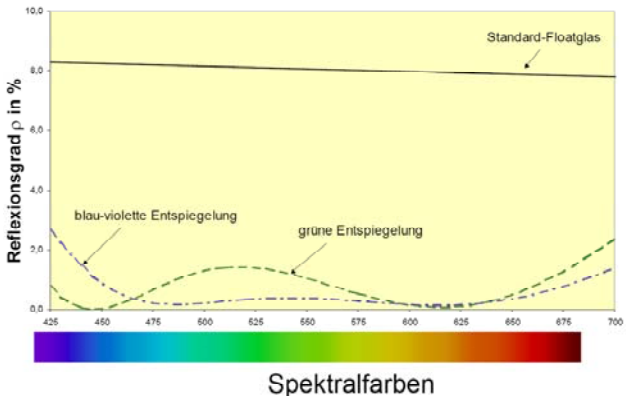


Abb. 28: Reflexionsspektrum einer 3-Schicht-Entspiegelung (Fa. Tegla) [59]

sehr hohe mechanische Belastbarkeit auf. Wichtig für die Funktionsweise der Systeme ist zudem die Einhaltung eines relativ hohen Brechungsindexunterschieds zwischen der SiO_2 und TiO_2-Schicht, so dass nach der Auftragung auf nasschemischem Weg eine Temperung bei etwa 450°C erforderlich ist, um das Titanoxid in die entsprechende kristalline Modifikation zu überführen und damit dessen Brechwert zu justieren. Daher eignet sich das Verfahren fast ausschließlich für die Veredelung von Gläsern, die z. B. als teuere Schaufensterscheiben (Conturan® der Fa. Schott) oder als Abdeckung für Anzeigeninstrumente in Autos, Lastwagen oder Anzeigentafeln (vgl. Abb. 29) Einsatz finden. Neben der Applikation aus Sol-Gel-Lösungen ist bei Multischichtentspiegelungen auch die Aufbringung über PVD-Prozesse möglich. Diese gestatten aufgrund der niedrigen Prozesstemperaturen und der nicht mehr erforderlichen thermischen Härtung die Verwendung von polymeren Substraten und werden daher für die Beschichtungen von Brillengläsern eingesetzt. Aufgrund des im Vergleich zum Tauchbeschichten ungleichmäßigeren Schichtauftrags bei der PVD sind meist 7-Schicht-Verbunde (oder noch mehr) erforderlich, um optisch gleichwertige Eigenschaften zu erzeugen.



Abb. 29: AR-Multilayer-beschichtetes Glas zur verbesserten Lesbarkeit [60]

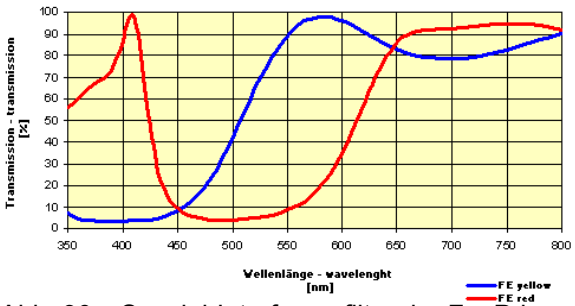


Abb. 30: Spezial-Interferenzfilter der Fa. Prinz Optics [61]

Prinzipiell kann die Anzahl der Interferenzschichten beliebig gesteigert werden um immer komplexere optische Systeme zu generieren. Die Firma Prinz Optics bietet neben konventionellen AR-Lösungen auch komplexe Farbfilter auf Gläsern an (vgl. Abb. 30), die aus 10 oder mehr Einzelschichten bestehen können. Neben dekorativen Anwendungen als Blickfang in Schaufenstern oder Show-Beleuchtungen werden diese auch als Filter in Solarien eingesetzt [61].

Um den Stand der Technik nachvollziehen und besser mit den erarbeiteten Ergebnissen vergleichen zu können, sollen im Folgenden eine Reihe von Vorversuchen inkl. Bewertung die Ausgangsbasis dieser Arbeit bilden.

3.3 Vorversuche und Bewertung

Alle in den Versuchen verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen Aldrich, Fluka und ABCR bezogen und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Die benötigten Lösungsmittel entsprachen der Reinheitsklasse p.A., Wasser wurde einer Millipore-Reinstwasserfilteranlage der Klasse 2 entnommen. Als Substrate wurden, wenn nicht anders erwähnt, Glas-Mikroskop-Objektträger verwendet, die in Aceton im Ultraschallbad gereinigt, mit Wasser gespült und anschließend bei 100°C im Ofen getrocknet worden waren. Soweit nicht anders beschrieben, erfolgte der Schichtauftrag über Tauchbeschichtung. Hierfür stand eine Sonderanfertigung in geschlossener Ausführung der Fa. „T_O_P Oberflächen GmbH“ mit HEPA-Umluftfilterung zur Verfügung, welche eine digitale, hochpräzise Steuerung der Herausziehgeschwindigkeit im Bereich von 1-600 mm/min erlaubte und somit die exakte Justierbarkeit und Reproduzierbarkeit von Schichtdicken garantierte.



Abb. 31: Labortauchbeschichter

Im Vorfeld wurden einige kommerziell erhältliche Systeme nach Kriterien wie Entspiegelungswirkung, mechanischer Festigkeit und Prozessierbarkeit miteinander verglichen. Als Muster wurden verschiedene Materialien mit lichtstreuenden Eigenschaften (Marnot®XL-Folie der Fa. Tekra, Vikuiti®-Folie von 3M und verschiedene Polycarbonat-Instrumentenabdeckungen (Siemens VDO) und eine Glasscheibe mit Dreischichtentspiegelung (Schott AG) beschafft. Eine Gradientenschicht wurde mittels eines Auswaschprozesses hergestellt, eine poröse Einschichtentspiegelung aus einer Dispersion von Stöberpartikeln durch Tauchbeschichtung.
Weitere Informationen und Daten zu den Systemen, die weder als Muster vorlagen, noch selbst hergestellt werden konnten, wurden aus den jeweiligen Produktbroschüren und Datenblättern entnommen.

Die Herstellung der Gradientenschicht erfolgte in Anlehnung an Yamaguchi und Tadanaga [56, 62, 63].

1/50 mol Aluminium-sec-butoxid (ASB) wurde in einem abgedeckten Becherglas unter Rühren in 16/50 mol Isopropanol (IPA) gelöst und 1h gerührt. Anschließend wurde unter weiterem Rühren 1/50mol Ethylacetoacetat hinzugegeben und eine weitere Stunde gerührt. In einem separaten Becherglas wurden je 4/50 mol IPA und Wasser vermischt und unter Rühren zur ersten Lösung getropft. Diese wurde noch eine weitere Stunde gerührt. Der Schichtauftrag erfolgte bei einer Herausziehgeschwindigkeit von 100 mm/min, so dass nach Lufttrocknung und einer Ofenlagerung von 10 min bei 400°C das Glassubstrat mit einer etwa 100 nm dicken Aluminiumoxidschicht bedeckt war. Der Auswaschvorgang erfolgte im siedenden Wasserbad für 60 Sekunden. Danach wurde die Probe mit Stickstoff trockengeblasen und abschließend für 5 min bei 400°C gelagert. Die Messung für die Restreflexion wurde bei Saint Gobain Recherche in Frankreich durchgeführt, da keine geeignete Apparatur zur Verfügung stand. Durch die Beschichtung kann die Reflexion von im Mittel 8% auf knapp 1% reduziert werden (vgl. Abb. 32). Der entspiegelnde Effekt ist deutlich sichtbar (Abb. 33). Beim Versuch einen typischen Reinigungsvorgang (Abreiben mit weichem Tuch und alkoholischer Lösung) zu simulieren, wird die Schicht fast vollständig entfernt, der AR-Effekt geht verloren. Diese geringe mechanische Stabilität lässt sich mit der feinen säulenförmigen Struktur des Films (Abb. 22) erklären; die Säulen knicken bei Reibbelastung aufgrund ihres relativ hohen Aspektverhältnisses einfach um und werden abgetragen. Daher ist der Einsatz dieses AR-Konzepts vorerst nur in gekapselten Systemen zu sehen, auf die keine äußeren Einflüsse wirken.

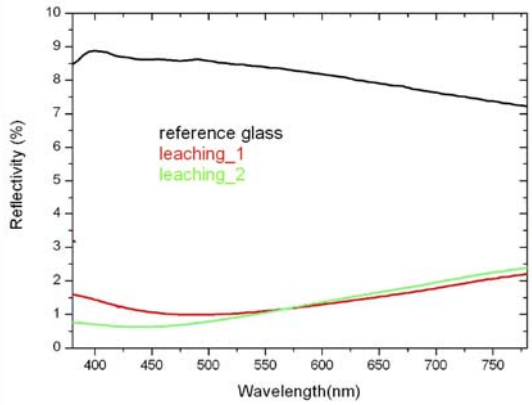


Abb. 32: Reflektionsspektrum von „geleachten“ Böhmit-AR- Gläsern



Abb. 33: AR-Effekt einer Gradientenschicht auf Glas; linke Hälfte beschichtet

Für die Herstellung der porösen Einschichtentspiegelung wurde basierend auf den Versuchen von Stöber [25] und Hong [24] eine alkoholische Dispersion von ca. 50 nm großen SiO_2-Partikeln erstellt.

Eine Lösung aus 50ml Ethanol und 3ml Tetraethoxysilan (TEOS) wurde unter Rühren auf 60°C erwärmt. Unter Rühren wurden 3ml wässrige Ammoniaklösung

(25%) hinzugetropft, nach einer Stunde die Heizung abgestellt und die Lösung bis zum nächsten Tag unter Luftabschluss gerührt. Nach dem Schichtauftrag über Tauchbeschichtung (v = 340 mm/min) erfolgte eine thermische Härtung bei 400°C für 10 min. Dem leichten Reiben mit einem alkoholgetränkten Tuch konnte auch diese Beschichtung nicht standhalten. Grund hierfür ist, dass die Partikel bei den für Flachgläser verträglichen thermischen Bedingungen keine ausreichende Vernetzungsdichte durch Sinterhalsbildung erzeugen können und daher Anhaftung und Zusammenhalt der Partikellagen zu schwach sind. Durch Einlegen des beschichteten Glassubstrats nach dem Beschichten in eine konzentrierte Ammoniaklösung kann eine Verbesserung des Schichtzusammenhalts erzielt werden; diese ist jedoch nicht ausreichend, um typischen Belastungen, die bei der Reinigung auftreten, zu widerstehen.

Die Transmission der Probe und aller o.g. weiteren Vergleichsmuster wurde im UV-Vis-Spektrometer (Lambda 2 von Perkin Elmer) vermessen. Im Vergleich zeigt die aufwändige 3-Schichtentspiegelung von Schott eine bessere, weitgehend wellenlängenunabhängige, Reflexionsminderung im sichtbaren Bereich als das Einschichtsystem aus Stöbersilica. Dieses erhöht dafür auch im UV- und IR-Bereich die Transmission, was für den Einsatz auf Photovoltaikmodulen Vorteile bietet (Abb. 34).

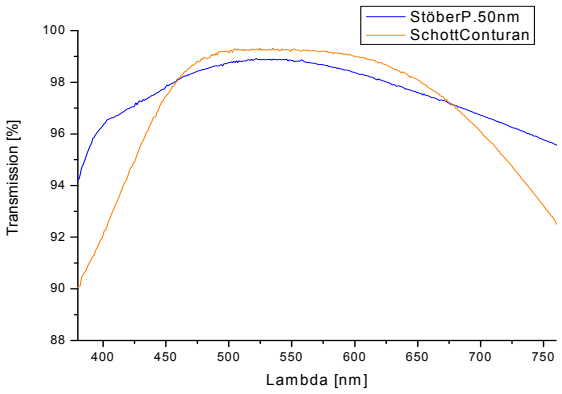


Abb. 34: Transmissionsvergleich 1-Schicht (Stöber) / 3-Schichtenspiegelung (Conturan) auf Glas

Die untersuchten Materialien, deren AR-Wirkung auf einer diffusen Lichtstreuung beruhte, waren zum einen einbaufertige Instrumentenabdeckungen (Quelle: Siemens VDO) für den automobilen Bereich, deren Oberflächenstruktur entweder beim Spritzguss mit einer sandgestrahlten Form entstand oder anschließend matt geätzt wurde bzw. kommerziell erhältliche Laminierfolien mit Mattierungseffekt (Tekra [64]) oder kombinierter Transmissionserhöhung und Mattierung (3M [65]). Die Systeme, die ausschließlich auf eine diffuse Streuung

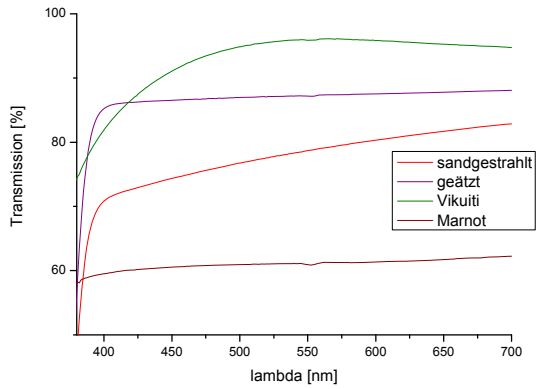


Abb. 35: Transmissionsvergleich verschiedener reflexionsmindernder Konzepte für polymere Substrate

setzen, zeigen relativ schlechte Transmissionswerte (<< 90%, vgl. Abb. 35) und nehmen bei leichter mechanischer Belastung keinen sichtbaren Schaden. Eine Sonderstellung nimmt die Folie von 3M ein, die für den Einsatz auf Computerdisplays gedacht ist. Trotz mattierter Oberfläche kann sie aufgrund einer Zusatzschicht die Transmission leicht erhöhen (knapp 5%), ist aber relativ kratzempfindlich. Der Vorteil, den diese vier Systeme beim Einsatz in Kraftfahrzeugen oder Anzeigentafeln bieten, ist relativ gering, da sie zwar das Auftreten scharfer Reflexionsbilder unterdrücken aber keinen echten Schutz vor Blendung von Sonnenlicht oder eine verbesserte Ablesbarkeit bewirken. Zudem sind die Folien sehr teuer und kaum auf gekrümmte Oberflächen applizierbar.

In nachfolgender Tabelle (Tab. 2) sind die Eigenschaftsprofile verschiedener kommerziell erhältlicher und in der Entwicklung befindlicher Systeme zusammengefasst.

	Streuende Oberfläche	Gradientenschicht		Poröse Ein-schichtentspieg.	Multilayer Entspiegelung	
		Prägen	Leaching		nasschemisch	PVD
mittlere Reflexion (400-700nm)	- - > 10%	++ < 1%	+ ~ 1%	+ < 2%	+ ~ 1%	+ ~ 1%
Transmission wellenlängenabhängig	nein	nein	nein	ja	etwas	etwas
Mechanische Festigkeit	+	- -	- -	o	++	++
Substratgröße/Geometrie	++	- -	o	+	+	-
Substratvielfalt	++	++	o	-	-	++
Schichtanzahl	1	1	1	1	3+	7+
Anlagen-/Prozessaufwand	++	- -	o	+	o	- -

Tab. 2: Vergleich verschiedener AR-Systeme bzgl. Effizienz und Gebrauchseigenschaften

Im Vergleich wird ersichtlich, dass die perfekte Entspiegelung nicht existiert. Je nach System bestehen Limitationen bezüglich Wirksamkeit, mechanischer Festigkeit, verwendbarer Substrate oder Beschichtungskosten, so dass jedes Material seine Berechtigung findet, bei weitem aber nicht alle Produkte und Anwendungen bedienen kann. Festzustellen ist auch, dass bisher keine Lösung existiert, mittelgroße, komplexer geformte Kunststoffbauteile kostengünstig mit einer reflexionsmindernden Beschichtung auszustatten. Derzeit wird an der FH Heilbronn und am Fraunhofer IOF in Jena im Rahmen des BMBF-Projekts „InnoProfile“ die Möglichkeit der Aufbringung einer Gradientenstruktur auf Kunststoffe direkt beim Spritzguss über eine entsprechend vorstrukturierte Gießform erprobt (sog. Nanoreplikation). Angaben über mechanische Belastbarkeiten oder Prozesskosten sind bisher nicht bekannt.
Es erscheint, als würde ein poröses Einschichtsystem (angelehnt an das Merck-Vorbild) den vielversprechendsten Ansatz bieten, ein massenproduktionstaugliches AR-coating auf Kunststoffen wie z. B. PC, PMMA oder PET zu entwickeln. Bei dessen Konzipierung muss vor allem auf eine Niedertemperaturprozessierbarkeit und eine ausreichende mechanische Belastbarkeit geachtet werden.

3.4 Konzipierung eines neuen AR-Systems

Als Hauptgrund für die unzureichende Festigkeit der porösen Stöbersilica-Schichten wird die geringe, fast punktförmige Kontaktfläche einer Kugel zum Nachbarn bzw. zum Substrat gesehen. Es kann in der Regel davon ausgegangen werden, dass eine poröse Struktur meist eine schlechtere Kratzfestigkeit aufweist als ein keramisch dichtes System, doch steht außer Frage, dass durch geeignete Anpassung der porösen Mikrostruktur mechanische Eigenschaften verändert und verbessert werden können. Als maßgebliches Kriterium hierfür wird eine Art „Vernetzungsdichte“, also die Anzahl der Bindungen der kleinsten Schichtbausteine untereinander, angenommen. Eine Veränderung deren Größe und Morphologie könnte zu einer Erhöhung der Vernetzungsdichte beitragen.

Aus diesen Überlegungen entstand die Idee, ein System zu entwickeln, welches seine Poren nicht durch Leerräume zwischen Kugelpackungen erhält (vgl. Abb. 36/1), sondern, quasi wie ein inverses System, Platzhalter in Kugelform im Matrixmaterial einschließt, die anschließend entfernt werden können (Abb. 36/2). Um eine hohe mechanische Stabilität zu erhalten, sind neben den Porendurchmessern die Porosität möglichst klein zu halten. Da für die optische Wirksamkeit der Schicht aber ein definierter Brechungsindex von etwa 1,2 – 1,25 zwingend erforderlich ist und dieser durch die optische Mischung von Luft und Matrixmaterial entsteht, gilt es den Brechwert der Matrix durch eine geeignete Materialauswahl so niedrig wie möglich zu halten. Deshalb scheiden Aluminium-, Titan- oder Zirkonoxide aus. In Frage kommt nur ein Siliciumoxid-basiertes Netzwerk (n~1,5), welches nach einer einfachen Mischungsregel eine Porosität von etwa 50% aufweisen sollte um die geforderten Werte (n ~ 1,25) zu erreichen.

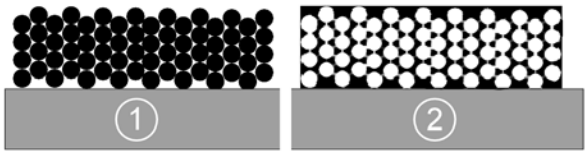


Abb. 36: Schematische Darstellung kommerzieller AR-Schichten (1) und eines Konzeptmodells (2)

Bei der Wahl eines geeigneten Platzhalterpolymers muss beachtet werden, dass dieses gut in Wasser oder Alkohol löslich ist. Andere Lösungsmittel würden beim späteren Schichtauftrag aufgrund schnellerer Verdampfungsgeschwindigkeiten die gleichzeitige Ausbildung der Poren- und Matrixstruktur beeinflussen oder sogar die Bildung von Polymereinformungen ganz verhindern. Zudem ist ein Polymer zu finden, welches leicht wieder aus der Struktur entfernt werden kann.

Dies kann einerseits durch einen Temperschritt erfolgen. Das Polymer sollte hierfür thermisch gut in leichtflüchtige Bestandteile zerlegbar sein und dabei keine schwer entfernbaren Reaktionsprodukte (Verkokungen) bilden oder gar Verfärbungen hinterlassen. Für eine alternative Entfernung über einen Niedertemperaturprozess (bspw. durch Auswaschen) ist auf eine gute Löslichkeit in Wasser, Alkohol oder Ähnlichem zu achten.
Aufgrund dieser Kriterien fiel die Wahl des Templatpolymers auf Polyethylenglykol (PEG), welches kostengünstig in verschiedenen Molmassen erhältlich ist. Aufgrund der Löslichkeitsüberlegungen wurden nur Molmassen unter 100.000 g/mol ins Auge gefasst.

Für die Herstellung einer ersten Beschichtungslösung wurden folgender Verfahrensablauf festgelegt:

- Lösen einer Siliciumoxidquelle (TEOS) in Ethanol (Lösung 1)
- Lösen des Polymers in Alkohol unter Zugabe von Wasser + HCl (Lösung 2)
- Zugabe von Lösung 2 zu Lösung 1 mit anschließend ablaufender Hydrolyse, Kondensation und Alterung (mindestens 1 Tag)
- Weitere Zugabe geringer Mengen von Wasser im Falle von Polymerausfällungen

3.5 Design of Experiment (DOE)

Aufgrund der großen Anzahl an Einflussgrößen bei der Materialsynthese und der Prozessierung der Beschichtungen und der Möglichkeit von Wechselwirkungen dieser Größen untereinander war es erforderlich, vor Erstellung der Versuchsreihen besonderen Wert auf eine sinnvolle Planung der Experimente zu legen. Betreibt man diese im klassischen Sinn, so lässt man alle Variablen fest bis auf eine einzige, die in kleinen Schritten variiert wird. Nach jedem Versuch wird die abhängige Größe gemessen. Ist ein Optimum erreicht, wird nun dieser Faktor festgehalten und der nächste variiert. Probleme bei dieser Vorgehensweise können entstehen, weil bei zu vielen Faktoren der Aufwand zu groß wird, Wechselwirkungen zwischen einzelnen Faktoren bestehen können, diese nicht berücksichtigt werden oder wenn nur eine begrenzte Anzahl von Versuchen zur Verfügung steht. Gerade im Falle der Untersuchung optischer Beschichtungen, bei denen neben der Zusammensetzung und Herstellung des Beschichtungsmaterials auch Folgeprozesse wie Temper- oder Auswaschschritte eine Rolle spielen, steigt im Falle einer klassischen Versuchsplanung die Probenanzahl in astronomische Höhen. Daher bietet sich hier eine statistische Versuchsplanung an.

3.5.1 Funktionsprinzip

Da eine Vielzahl von Faktoren bei der Herstellung der Schichten deren optische Eigenschaften beeinflusst und aufgrund komplexer Entmischungsvorgänge beim Schichtauftrag auch mit Überlagerungen verschiedener Effekte zu rechnen ist, ist es sinnvoll, zwecks besserer Verständlichkeit und Zuordnung der Versuchsergebnisse eine DOE-Software bei der Planung und Auswertung der Versuche zu Hilfe zu nehmen.

Bei dieser Vorgehensweise werden zunächst die Ausgangsfaktoren (factors), deren Grenzen und die Zielgrößen (responses) festgelegt. An den Grenzen der Ausgangsfaktoren werden die Zielgrößen ermittelt und durch multiple lineare Regression und Varianzanalyse statistisch ausgewertet. Zusätzlich zu den Randgrößen werden sog. Center Points, also Proben mit einem Mittelwert der festgelegten Ausgangsfaktoren, gemessen, um Informationen über die Reproduzierbarkeit des Gesamtprozesses (Probenherstellung, Präparation, Messmethoden usw.) zu erhalten [66]. Liegen komplexere Abhängigkeiten der

Zielgrößen von den Faktoren vor, so können nachträglich weitere Experimente eingefügt werden, um ein aussagekräftigeres Modell entwickeln zu können.

Vorteile von DOE sind neben der Minimierung der Zahl von Experimenten die Bestimmung der Wechselwirkungen zwischen Faktoren und die quantitative Analyse der relativen Faktorbedeutung. Des Weiteren gibt DOE Auskunft über die Eigenschaften der Probe im Volumen des gesamten Parameterraums. DOE ist ein Standardverfahren bei der Prozesskontrolle und Prozessoptimierung in der Industrie (chem. Industrie, Chipherstellung). Für die Auswertung der Versuche wurde das Softwarepaket Design-Expert 7 verwendet. Grundsätzlich ersetzt DOE nicht die Experimente, sondern erleichtert lediglich die Auswertung experimenteller Daten.

3.5.2 Parameter und Versuchsreihen

Es erschien sinnvoll, vor der Untersuchung verschiedener Niedertemperaturprozesse zur Templatentfernung zunächst grundlegende Auswirkungen von Molmasse und Gewicht des eingesetzten Polymers auf die Schichteigenschaften zu untersuchen. Daher wurden erste Versuche auf Glassubstraten (Objektträger Fa. Marienfeld) bzw. p-dotierten <100>-Wafern (Wacker Siltronic) mit anschließender thermischer Entfernung des PEG durchgeführt.

A:PEG-amount weight %	B:PEG-mw molar weight
2.00	10000.00
4.00	10000.00
6.00	10000.00
8.00	10000.00
10.00	10000.00
0.50	20000.00
1.00	20000.00
1.50	20000.00
2.00	20000.00
2.50	20000.00
3.00	20000.00
3.50	20000.00
4.00	20000.00
5.00	20000.00
6.00	20000.00
6.00	20000.00
6.00	20000.00
6.00	20000.00
7.00	20000.00
8.00	20000.00
9.00	20000.00
10.00	20000.00
2.00	35000.00
4.00	35000.00
6.00	35000.00
8.00	35000.00
10.00	35000.00

Tab. 3: Probenübersicht Serie 1

Serie 1: Poröse AR-Schichten mit Hochtemperaturbehandlung

-Synthese der Beschichtungslösung (Basisrezeptur):
PEG (vgl. Tab. 3) wurde in 31,6g Ethanol, 1,4g Wasser und 0,1g 1N HCl erst 30min unter Rühren, dann im 40°C warmen Ultraschallbad, evtl. unter weiterer tropfenweiser Zugabe von Wasser, vollständig gelöst. Die Prozentangabe des PEG bezieht sich auf den Gewichtsanteil des Polymers in der finalen Beschichtungslösung. In einem weiteren Gefäß wurden 4g TEOS in 7,9g Ethanol gelöst (Silanlösung) und anschließend die Polymerlösung hinzugegeben. Die Mischung wurde 2 Tage unter Rühren bei Raumtemperatur in einem

geschlossenen Gefäß aufbewahrt und im Falle von Eintrübungen durch PEG-Ausfällungen tropfenweise Wasser zugegeben, bis wieder eine klare Lösung erhalten wurde.

- Schichtauftrag und Härtung:
Die Beschichtung erfolgte über Tauchbeschichten bei 100mm/min. Nach dem Abwandern der Lösemittelfront erfolgte eine thermische Härtung für 15min bei 400°C. Der Brechungsindex der beschichteten Wafer wurde ellipsometrisch bestimmt. Nach Auswahl geeigneter Material- und Beschichtungsparameter zur Einstellung der gewünschten Brechwerte und Schichtdicken folgten Transmissionsmessungen auf beschichteten Glassubstraten.

- Mechanische Belastbarkeit der Beschichtungen:
Die Widerstandsfähigkeit der Beschichtungen gegen Reiben mit einem alkoholgetränkten Tuch wurde in Abhängigkeit der Härtungsbedingungen (Zeit und Temperatur) untersucht. Um eine höhere mechanische Belastung zu simulieren, wurden Taber-Abraser-Tests vorgenommen. Da nach wenigen Testzyklen bereits das Glassubstrat Schaden nahm und zerkratzt wurde, musste die Abrasionskraft des Geräts verringert werden. Dies geschah durch einen Austausch der Reibrollen gegen einen handelsüblichen Radiergummi (vgl. Kap. 3.6). Zur Bestimmung der Schichthärte wurden Ritztests mit verschieden harten Bleistiften durchgeführt.

Um die Härte der AR-Schichten zu steigern, wurde versucht, Titanoxid mit in die Beschichtungen einzubauen. Die 6-fach Koordination des Titans sollte zu einem höheren Vernetzungsgrad in der Schicht führen.
Hierzu wurde eine entsprechende Menge Titanisopropoxid mit der 1,5 fachen molaren Menge Ethylacetoacetat in 10g Isopropanol gelöst. Zum gebildeten Titankomplex wurde nach 10 min die auf S.30 beschriebene Silanlösung gegeben und verrührt. Sehr langsam wurde unter weiterem Rühren die wasserhaltige Polymerlösung (4%ig, vgl. S. 29) zugegeben, so dass sich keine Titanoxid-ausfällungen bildeten. Die molaren Verhältnisse der Ausgangsstoffe für Titan- und Siliciumoxid wurden von 1:20 bis 1:2,5 variiert. Nach einer thermischen Behandlung eines beschichteten Substrats bei 400°C wurde die Härte in einem modifizierten Taber-Abraser-Versuch (s. Kap. 3.6) geprüft.

Als Alternative zur Härtung mittels Einbau von Titanzentren in die Schicht wurde gefunden, dass die Zugabe von Phosphorsäure zur Beschichtungslösung (vgl. S 29,

4% PEG) eine deutliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften bewirkt. Diese wurde in 85%iger Form als Ersatz für die Salzsäure gewählt und in verschiedenen Abstufungen (molares Verhältnis H_3PO_4:TEOS), bis zu einem Wert von 1:5, variiert. Die getemperten Schichten wurden bezüglich Härte und Transmission geprüft.

- Beständigkeitstests gegen Säuren, Laugen, Lösungsmittel und Feuchte

Objektträger mit einer transmissionsoptimierten AR-Beschichtung (5,5% PEG, vgl. S. 29) wurden auf ihre Beständigkeit gegen aggressive Medien, Feuchte und Temperatur geprüft. Nach dem Schichtauftrag erfolgte eine Härtung bei 300°C bzw. 400°C für 10 min.. Anschließend wurden die Proben im UV-Vis-Spektrometer vermessen und für die in Tab. 4 angegebenen Zeiten (meist 1 Woche) in verschiedenen Medien gelagert, bzw. mit Feuchte und/oder Temperatur beaufschlagt.

Testzweck	Versuchsbeschreibung	Dauer	Probenanzahl	
			300°C	400°C
Beständigkeit gegen Säuren	Lagerung in 0.1N HCl	1w@RT	1	3
	Lagerung in 0.1N H2SO4	1w@RT	1	3
Beständigkeit gegen Laugen	Lagerung in 0.1N NaOH	1w@RT	1	3 + Ref.
Beständigkeit gegen Tenside	Lagerung in 50ml Wasser mit 1 Tr. Spüli	1w@RT	1	3
Beständigkeit gegen Wasser	Lagerung in dest. Wasser	1w@RT	1	3
Beständigkeit gegen Alkohol	Lagerung in IPA	1w@RT	1	3
Beständigkeit gegen Lösungmittel	Lagerung in 2Methoxy-1Propyl-Acetat	1w@RT	1	3
Temperaturlagerung	bei 160°C	1w	1	3
		6w	1	3
Temperaturschock	-40°C/100°C	500 cycl	3	5
Schwitzwassertest	85/85	1w	3	5

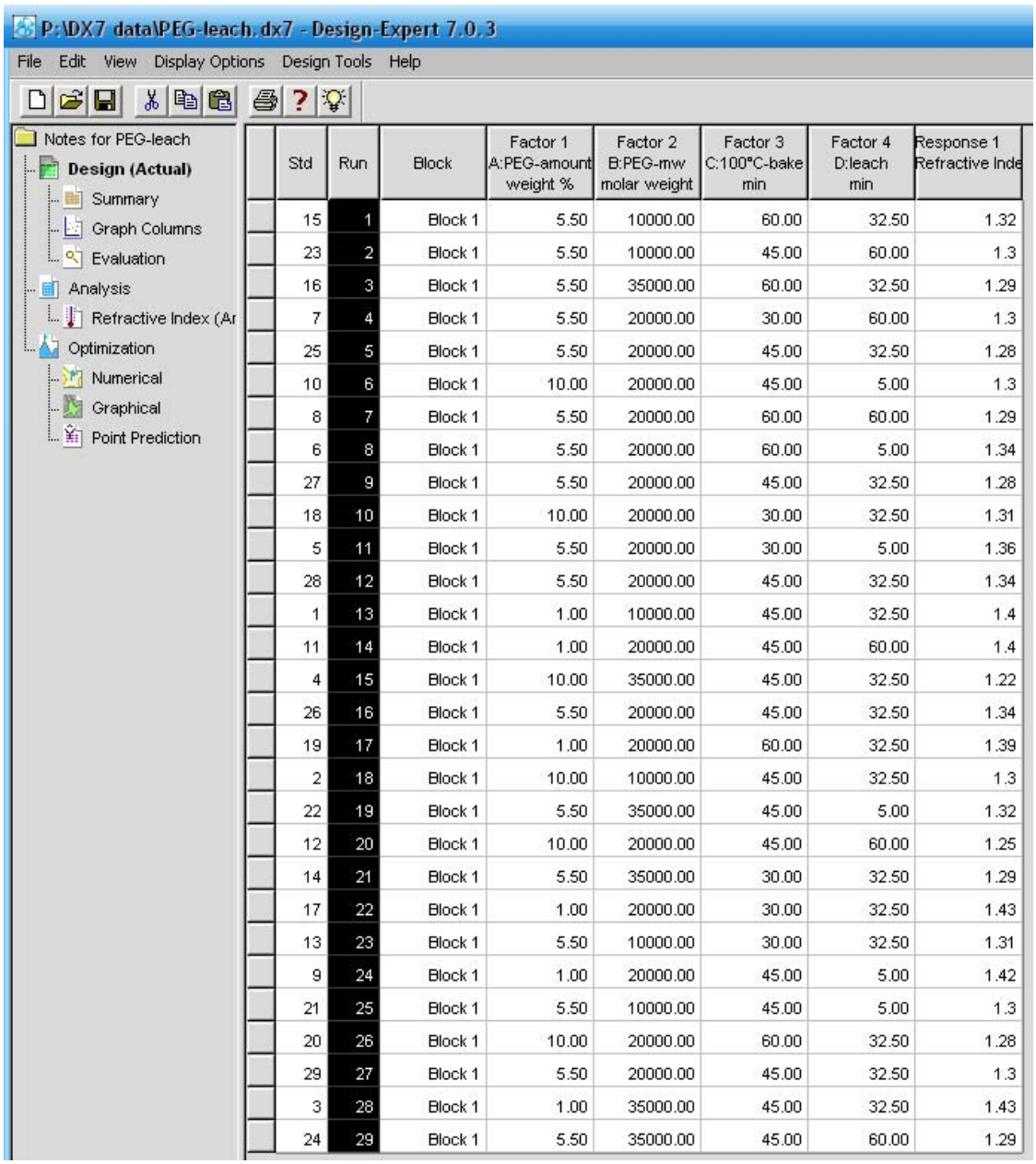
Tab. 4: Versuchsübersicht Beständigkeitstest gegen aggressive Medien und Feuchte

Anschließend wurden die Proben abermals optisch vermessen und die Abnahme der antireflektiven Wirksamkeit der Beschichtung berechnet.

Serie 2: Poröse AR-Schichten mit Templatentfernung über Auswaschprozesse

Im Hinblick auf einen Transfer der gewonnenen Erkenntnisse auf temperatursensible Substrate galt es einen alternativen Prozess für die Templatentfernung zu entwickeln. Aufgrund der guten Wasserlöslichkeit war es naheliegend, das in die Schichten eingebaute Polymer einfach auszuwaschen. Auf die Beschichtung von Kunststoffen wurde in dieser Phase der Arbeit aber noch verzichtet, da diese eine

Reihe von Unbekannten und Problemen mit sich bringen; z. B. schlechtere Benetzung und Schichtanhaftung, ungleichmäßigere Oberflächen als Glas, Wasseraufnahme und Quellverhalten oder statische Aufladung und damit Staubanziehung, um nur einige zu nennen. Die Experimente wurden also weiterhin auf Objektträgern und Si-Wafern mit der Basisrezeptur durchgeführt, nur, dass anstelle des Hochtemperaturprozesses bei 400°C ein Niedertemperaturschritt von 100°C trat. Anschließend wurde die Probe für eine bestimmte Zeit (vgl. Tab. 5) in siedendes Wasser gelegt, trockengeblasen, abermals für 5min bei 100°C getrocknet und optisch (Transmission und Ellipsometrie) vermessen. In Tab. 5 ist ein Auszug aus der Versuchplanung mittels DOE dargestellt.



Std	Run	Block	Factor 1 A:PEG-amount weight %	Factor 2 B:PEG-mw molar weight	Factor 3 C:100°C-bake min	Factor 4 D:leach min	Response 1 Refractive Inde
15	1	Block 1	5.50	10000.00	60.00	32.50	1.32
23	2	Block 1	5.50	10000.00	45.00	60.00	1.3
16	3	Block 1	5.50	35000.00	60.00	32.50	1.29
7	4	Block 1	5.50	20000.00	30.00	60.00	1.3
25	5	Block 1	5.50	20000.00	45.00	32.50	1.28
10	6	Block 1	10.00	20000.00	45.00	5.00	1.3
8	7	Block 1	5.50	20000.00	60.00	60.00	1.29
6	8	Block 1	5.50	20000.00	60.00	5.00	1.34
27	9	Block 1	5.50	20000.00	45.00	32.50	1.28
18	10	Block 1	10.00	20000.00	30.00	32.50	1.31
5	11	Block 1	5.50	20000.00	30.00	5.00	1.36
28	12	Block 1	5.50	20000.00	45.00	32.50	1.34
1	13	Block 1	1.00	10000.00	45.00	32.50	1.4
11	14	Block 1	1.00	20000.00	45.00	60.00	1.4
4	15	Block 1	10.00	35000.00	45.00	32.50	1.22
26	16	Block 1	5.50	20000.00	45.00	32.50	1.34
19	17	Block 1	1.00	20000.00	60.00	32.50	1.39
2	18	Block 1	10.00	10000.00	45.00	32.50	1.3
22	19	Block 1	5.50	35000.00	45.00	5.00	1.32
12	20	Block 1	10.00	20000.00	45.00	60.00	1.25
14	21	Block 1	5.50	35000.00	30.00	32.50	1.29
17	22	Block 1	1.00	20000.00	30.00	32.50	1.43
13	23	Block 1	5.50	10000.00	30.00	32.50	1.31
9	24	Block 1	1.00	20000.00	45.00	5.00	1.42
21	25	Block 1	5.50	10000.00	45.00	5.00	1.3
20	26	Block 1	10.00	20000.00	60.00	32.50	1.28
29	27	Block 1	5.50	20000.00	45.00	32.50	1.3
3	28	Block 1	1.00	35000.00	45.00	32.50	1.43
24	29	Block 1	5.50	35000.00	45.00	60.00	1.29

Tab. 5: Übersicht statistische Versuchsplanung für Auswaschprozesse

Serie 3: Übertragung der Ergebnisse von Serie 2 auf polymere Substrate

Für die erste Demonstration der Machbarkeit einer AR-Schicht auf Kunststoffen wurden 3mm dicke Polycarbonatplatten (PC; Makrolon® der Bayer AG) als Testsubstrate ausgewählt. Mit den gewonnen Erkenntnissen aus den Versuchsserien 1 und 2 wurde die Zusammensetzung der Beschichtungslösung auf den Brechungsindex von PC (n ~1,58) angepasst, indem der Polymeranteil auf 8% eingestellt wurde.
Bei längeren Waschzeiten (< 5min) im heißen Wasser waren auf beschichteten Kunststoffen Unregelmäßigkeiten (Schlierenbildung, Flecke) oder sogar eine teilweise Schichtablösungen zu beobachten. Daher erschien es als grundlegend für gute Beschichtungsergebnisse neben einer Modifikation der Härtungs- und Auswaschbedingungen, besonderen Wert auf eine sorgfältige Vorreinigung der Substrate zu legen. Diese wurde wie folgt festgelegt:

- 10 minütige Reinigung der PC-Platte mit IPA im Ultraschall
- Spülen mit IPA
- Einlegen der noch nassen Platte in dest. Wasser (10 min)
- Spülen mit Wasser
- Trockenblasen mit Stickstoff
- Trocknen im Ofen bei 100°C für 30 min
- Unmittelbar vor dem Beschichten Abblasen mit ionisierter Luft

Das Abblasen mit ionisierter Luft erfolgte mit einer speziellen Druckluftpistole (Static Line LC, Fa. Dr. Escherich) und diente der Neutralisation der Partialladungen auf der Polymeroberfläche. Dies ist eine effektive Möglichkeit Partikel zu entfernen, die sich aufgrund statischer Aufladungen im Ofen am PC angelagert haben und sonst bei der Beschichtung die Ausbildung des dünnen Nassfilms (<< 1 µm) stören und zu Schichtdefekten führen würden.
Zur Verbesserung des Benetzungsverhaltens beim Schichtauftrag und zur Erhöhung der Schichtanhaftung wurde die Kunststoffoberfläche mit einem Flammbeschichtungsgerät (Pyrosil FB 25 der Fa. Sura Instruments) vorbehandelt. Bei diesem Verfahren wird per Handbewegung eine Flamme aus Brenngas-Silanmischung (Flammsilanisierung) in geringem Abstand über das zu beschichtende Substrat geführt und so eine wenige Atome dicke, amorphe Siliciumoxidschicht erzeugt. Die Geschwindigkeit der schlangenlinienförmigen Bewegung war so zu

wählen, dass keine thermische Schädigung des Kunststoffs eintritt, der Abstand zum Substrat war so einzustellen, dass der innere hellblaue Saum der Flamme dieses gerade nicht mehr berührte. Mit dieser Vorbehandlungsmethode konnte der Kontaktwinkel von PC gegen Wasser von 93° auf fast 0° gesenkt und die Oberflächenenergie von 36 auf 68 mN/m erhöht werden.

Anschließend erfolgten weitere Optimierungsarbeiten an den Schichteigenschaften und der Prozessierung. Aufgrund der zuvor erwähnten Beständigkeitsprobleme der AR-Filme wurden Waschwassertemperatur, Waschzeit und Polymerkonzentration angepasst. Da bei längerer Lagerung im 100°C heißen Wasser langsame Schichtauflösung, Schlierenbildung oder sogar eine teilweise Ablösung der Beschichtung auftraten, wurde versucht, durch eine weitere Erhöhung der Polymerkonzentrationen (bis zu 14%) die Verweilzeit im Wasserbad zu reduzieren. Hierfür wurde in Kauf genommen, dass ein wesentlicher Teil des PEGs, welches z.B. in geschlossenen Poren vorlag, nicht entfernt werden konnte.
Insbesondere wurde später die Möglichkeit der Templatauswaschung bei niedrigeren Temperaturen untersucht. Die Versuche wurden mit Wassertemperaturen von RT bis 60°C durchgeführt.

Von Bayer MaterialScience wurden 125 µm dicke PC-Folien (Bayfol DP 1202) bezogen, die eine Temperaturbeständigkeit von knapp 200°C aufwiesen. Diese wurden nach Reinigung und Flammvorbehandlung mit einer 5,5%-PEG-AR-Beschichtung versehen (diese Beschichtung hatte in den Auswaschversuchen (Serie 2) auf Glas in 60°C warmem Wasser die besten Ergebnisse gezeigt). Die beschichtete Folie konnte ohne Schrumpf- oder Verzugserscheinungen bei 160°C im Ofen gehärtet werden. Anschließend erfolgte der Auswaschprozess.

Ähnliche Experimente wurden mit vorgeschrumpften PET-Folien durchgeführt. Die Härtungs- und Auswaschbedingungen konnten aufgrund der höheren Temperaturbeständigkeit des Polymers (bis 160°C für 1h) in größeren Bereichen variiert und optimiert werden. Aufgrund ihrer geringen Dicke von unter 100 µm konnte eine Vorbehandlung mittels Flammsilanisierung nicht mehr durchgeführt werden, da dabei der lokale Temperatureintrag einen starken Verzug und eine Wellenbildung des Kunststoffes zur Folge hatte. Stattdessen wurde eine APD-Behandlung (vgl. Serie 4) durchgeführt.

Serie 4: Neue Vorbehandlungs- und Templatentfernungsverfahren

Alternativ kann zur Vorbehandlung von schlecht benetzenden Substraten und zur Erzeugung von Hydroxygruppen auch eine Plasmabehandlung eingesetzt werden. Da diese in der Regel in Vakuum/Niederdruck stattfinden muss, sind derartige Verfahren meist Batch-Prozesse und für eine Massenfertigung eher kontraproduktiv. Seit wenigen Jahren besteht jedoch die Möglichkeit diese Verfahrensschritte mit Plasmen auch unter Normaldruck-Bedingungen ablaufen zu lassen mittels sog. Atmosphärendruck-Plasma- (ADP) Geräte. ADP wurde ursprünglich entwickelt, um großflächige Substrate vorzubehandeln um bspw. ihre Verklebbarkeit durch Bildung von Hydroxygruppen auf der Oberfläche zu verbessern. Auf PC-Substraten bewirkt der nachfolgend beschriebene Standardprozess die Abnahme des Kontaktwinkels gegen Wasser von 93 auf 37° und die Zunahme der freien Oberflächenenergie von 36 auf 59 mN/m; dies reicht für eine gute Benetzung der Beschichtungslösungen aus.

Beim ADP wird das Plasma, anders als bei herkömmlichen Verfahren, nicht über eine Hochfrequenz- oder Mikrowellenquelle, sondern durch einen gepulsten Lichtbogen (300 V), welcher im Inneren der Plasmakanone gezündet wird, erzeugt. Dieser wird mit Druckluft durch die am Ende der Kanone befindliche, rotierende Düse gepresst, ionisiert dabei die Gasmoleküle und bildet Radikale welche dann auf das Substrat einwirken. Mittels einer Positionierrobotik konnten genaue, reproduzierbare Prozessschritte festgelegt werden.

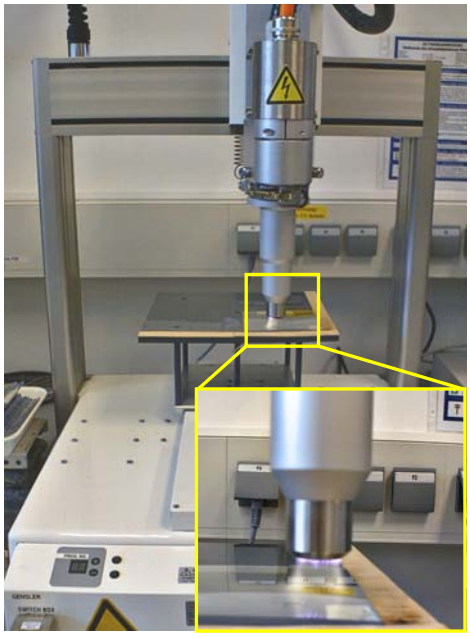


Abb. 37: ADP-Kanone mit Robotik

Das verwendete ADP-System (Laborgerät der Fa. Plasmatreat mit einem Hochfrequenzgenerator FG3001 und einer Rotationsdüse RD1004) war mit einem Düsenkopf Typ AGR123 bestückt. Aufgrund des relativ hohen Energieeintrags (etwa 150 W/cm²) mussten der Abstand zur Probe und die Verfahrgeschwindigkeit des Kopfes an die jeweilige thermische Belastbarkeit des Kunststoffes anpasst werden. Für Polycarbonat erwiesen sich ein Abstand von 8mm und eine Geschwindigkeit von 40 (max. 20) mm/sec als optimal. Als Abstand zwischen den einzelnen Verfahrlinien wurden 3mm eingestellt. Das Prozessgas Luft lag mit einem Druck von 4,5 bar an der Düse an.

In späteren Versuchen konnte gezeigt werden, dass mittels dieses Verfahrens auch eine Entfernung des Templatpolymers PEG anstatt des zuvor beschriebenen Auswaschprozesses erfolgen konnte. Hierfür mussten die ADP-Parameter entsprechend angepasst und eine geeignete Beschichtungslösung ermittelt werden.

Des Weiteren wurde der Einfluss der Behandlung auf die allgemeine Härtung von Sol-Gel-Beschichtungen untersucht. Als Testsubstrate wurden Objektträger und Si-Wafer verwendet, die bei einer Tauchgeschwindigkeit von 100 mm/min mit einem Titanoxidsol (H9005 der Fa. FEW Chemicals) beschichtet wurden. Anschließend erfolgte eine 20 minütige Lagerung bei Raumtemperatur, bzw. 100°C, bzw. 100°C mit anschließender ADP-Behandlung. Als Indikator für eine Härtung der Beschichtungen wurden deren Brechungsindex ellipsometrisch und deren Kratzfestigkeit im sog. „Hammertest“ (vgl. Kap. 3.6) durch Trübungsmessung (Haze-Messung vgl. Kap. 3.6) bestimmt.

3.6 Messmethoden und Charakterisierungsverfahren

Zur mikrostrukturellen Untersuchung der erzeugten Beschichtungen stand ein Rasterelektronenmikroskop (Leo Gemini) bzw. ein FE-SEM (Hitachi S4800) zur Verfügung. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen, teilweise mit EDX-Auswertung, wurden an den Geräten Phillips CM30 T/STEM bzw. CM200 ST angefertigt. Die Probenpräparation erfolgte durch Ionendünnen bzw. FIB-Schneiden von beschichteten Wafer-Stücken. Die Aufnahmen wurden unter Stickstoffkühlung des Probenhalters durchgeführt.
Die Messung von Brechungsindizes wurde am Ellipsometer SE800 der Fa. Sentech durchgeführt. Zusätzlich konnten über das EU-Projekt „Napolyde“ Messreihen über sog. „Porosimetry via Ellipsometry“ (Gerät EP 12) bei Sopra in Paris erstellt werden. Mittels dieses neu entwickelten Verfahrens kann über eine Kombination von Toluol-Sorption und Ellipsometrie neben Brechungsindex und Schichtdicke vor allem Porosität und mittlerer Porendurchmesser eines Dünnfilms bestimmt werden. Dies ist eine gute Möglichkeit genaue Aussagen über die Mikrostruktur der Beschichtungen im gesamten untersuchten Parameterfeld zu erhalten und gleichzeitig die Anzahl der aufwändigen TEM-Präparationen gering zu halten.

Zur Ermittlung der Transmission der beschichteten Glassubstrate wurde das UV-Vis-Spektrometer „lambda 2“ von Perkin Elmer verwendet. Die Messung einer echten Reflexion war mit diesem Gerät nicht möglich. Alle aufgenommenen Transmissionskurven sind um die Eigenabsorption des Glases verfälscht.

Zur Kontrolle der Dicke der einzelnen Beschichtungen auf Kunststoff- oder Glassubstraten wurden die Profilometer Dektak 8 (Fa. Veeco) und Alphastep (Fa. Tencor) zu Hilfe genommen.

Die mechanische Festigkeit und Abriebbeständigkeit wurde mit einem modifizierten Taber-Abraser-Versuch geprüft. Die Reibrollen des Abraser 5135 (Taber Industries) wurden gegen einen mittelweichen Radiergummi ausgetauscht (vgl. Abb. 38) um eine moderatere Abriebbeanspruchung auf die Beschichtung zu simulieren. Dies war erforderlich, da selbst die weichsten verfügbaren Reibrollen (TYP CS 10) nach wenigen Umdrehungen auf einer unbeschichteten Glasplatte deutlich sichtbare Kratzer hinterließen.

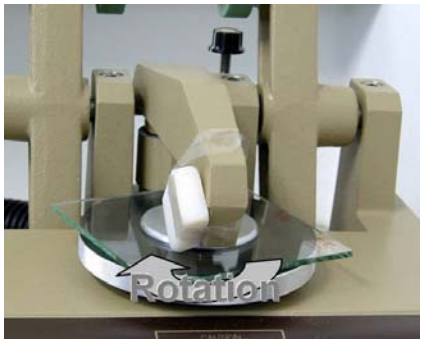


Abb. 38: Modifizierter Taber-Test

Besonders auf Kunststoffen war für ein gutes Beschichtungsergebnis die Ermittlung einer geeigneten Vorreinigung und einer anschließenden Vorbehandlung von grundlegender Wichtigkeit. Ihre Auswirkung auf die Substratoberfläche wurde mittels Kontaktwinkelmessungen am „DSA 100“ (Fa. Krüss) mit Wasser, Ethylenglycol und Dijodmethan gemessen.

Um alternative Härtungs-/Templatentfernungsprozesse für temperatursensitive Substrate zu erarbeiten, wurden die verwendeten Polyethylenglykole thermogravimetrisch charakterisiert („SCC 5200“, Seiko Instruments und „Q500“, TA Instruments).

Eine Untersuchung des nach dem thermischen Härtungsprozess in der Schicht verbliebenen Kohlenstoffs wurde mittels XPS-Analyse (Phi-5800 von Physical Electronics) an der Universität Ulm durchgeführt.

3.7 Ergebnisse und Auswertung

Serie 1: Poröse AR-Schichten mit Hochtemperaturbehandlung

Die statistische Auswertung der ellipsometrisch ermittelten Brechungsindizes der Proben aus Serie 1, getempert bei 400°C für 15min, lieferte die in Gleichung V dargestellte Abhängigkeit.

$$n = 4{,}34E\text{-}3\ A^2 - 0{,}064\ A - 4{,}65E\text{-}4\ AB + 2{,}96E\text{-}3\ B + 1{,}38 \quad (V)$$

mit A=Polymermenge[%] und B=Molmasse[1000]

Demnach ist die Menge des zugegebenen Polymers der Haupteinflussfaktor für den sich einstellenden Brechungsindex. Offenbar bestehen neben quadratischen Einflüssen der Templatbildnermenge auch direkte Wechselwirkungen zwischen den Parametern A und B. In einer graphischen Darstellung (vgl. Abb. 39) wird die Komplexität des Systems deutlich. Demnach erlaubt die Erhöhung des PEG-Gehalts die Einstellung von Brechwerten bis etwa 1,12. Die Molmasse hingegen nimmt nur geringen Einfluss.

Um nachzuprüfen, ob die gemessenen Werte einen stabilen Endzustand der Proben darstellten, wurde eine nachträgliche thermische Alterung für 17 Tage bei 160°C durchgeführt. Die ellipsometrische Charakterisierung zeigte im Wesentlichen nur geringe Veränderungen (vgl. Abb. 40).

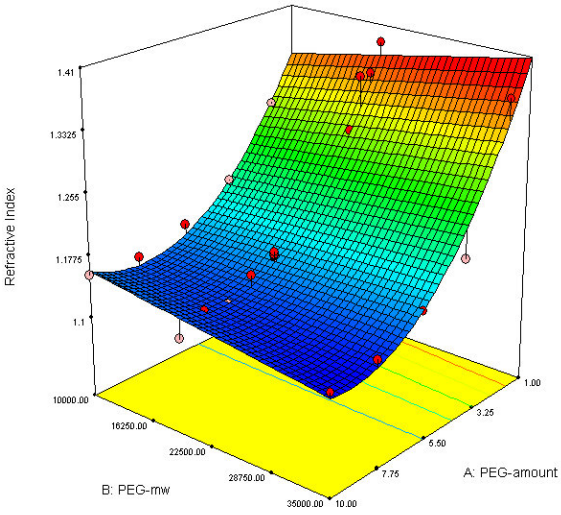


Abb. 39: Auswirkung von Molmasse und Gewichtsanteil des Templatbildners auf den Brechungsindex

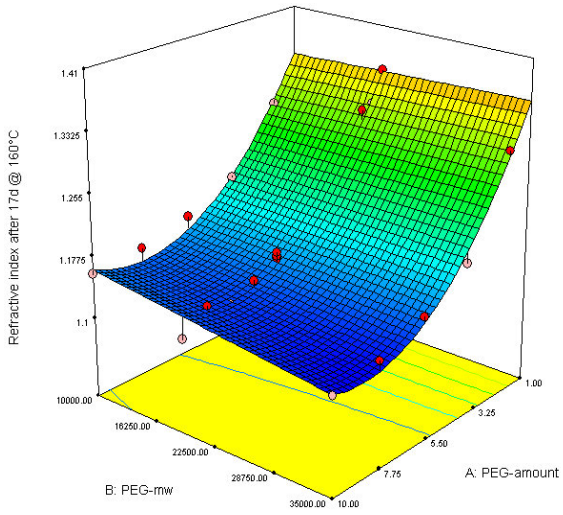


Abb. 40: Brechungsindexabhängigkeit nach thermischer Alterung, 160°C/17d

Nach einer einfachen Mischungsformel (VI) lässt sich aus den gemessenen Brechungsindizes die Porosität der Beschichtungen abschätzen:

$$Porosität[\%] = \frac{1{,}52 - n}{0{,}52} * 100 \quad \text{(VI)}$$

mit n = Brechungsindex der Beschichtung

Demnach variiert der Porenanteil im untersuchten Probenraum (vgl. Abb. 39+40) im Bereich von 20 (n=1,42) bis knapp 80% (n=1,12). Die Volumenverhältnisse Polymer/SiO_x im ungetemperten Film stellen sich jedoch etwas anders dar: Anhand der eingewogenen Ausgangsstoffe und der Dichte der Materialien in der Schicht kann für einen Film, hergestellt aus einer Lösung mit 1% PEG ein Polymeranteil von 46 vol%, für eine Lösung mit 5% PEG ein Polymeranteil von 81 vol% und für eine Lösung mit 10% PEG ein Polymeranteil von 89 vol% berechnet werden. In der getemperten Beschichtung nehmen die Poren jedoch nur noch 20, bzw. 65 bzw. 77 vol% ein. Offenbar schrumpft das Siliciumoxidnetzwerk beim thermischen Härten, so dass nicht das gesamte vom Templat belegte Volumen in Porosität umgewandelt werden kann.

Genaue Auskünfte über die Porenverhältnisse in den Schichten liefern die Messergebnisse der „Porosimetry via Ellipsometry“ von Sopra. Die in Abb. 41 gezeigten Zusammenhänge der via Toluol-Sorption gemessenen Porosität zeigen eine inverse Abhängigkeit zu den in Abb. 39 dargestellten Brechungsindizes. Im Allgemeinen bewirkt die Erhöhung der zugegebenen Polymermenge eine Steigerung

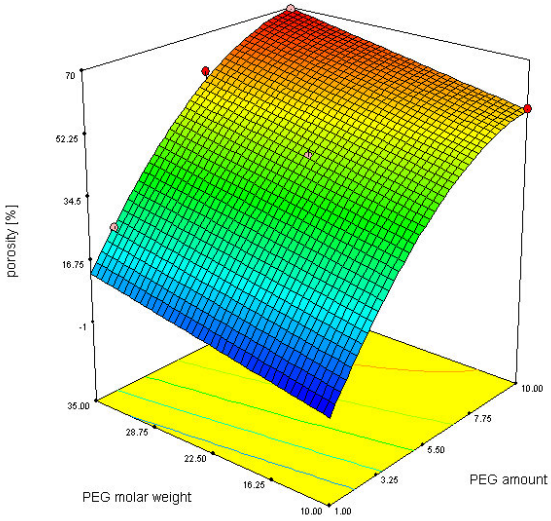


Abb. 41: Auswirkung von Molmasse und Gewichtsanteil des Templatbildners auf die Porosität

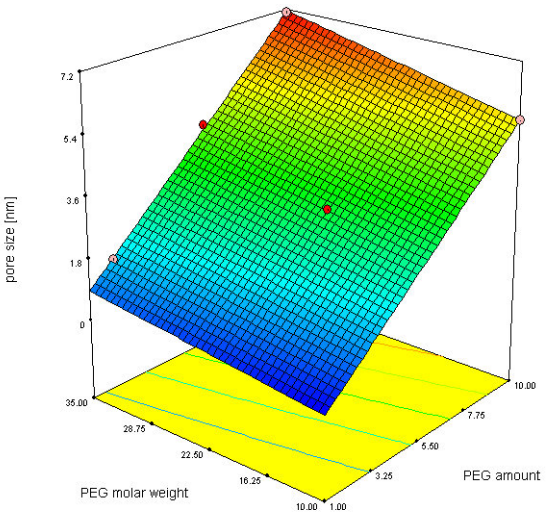


Abb. 42: Auswirkung von Molmasse und Gewichtsanteil des Templatbildners auf den Porendurchmesser

der Porosität. Die berechneten Porengrößen reichen, je nach Zusammensetzung der Beschichtungslösung, von 0,5 nm bis zu 7 nm (vgl. Abb. 42). Die Steuerung der mittleren Porendurchmesser scheint über lineare Abhängigkeiten im untersuchten Parameterraum relativ genau einstellbar. Ein Quervergleich mit mikroskopisch untersuchten Dünnfilmen bestätigt dies. Abb. 43 zeigt eine REM-Aufnahme einer porösen Schicht (5,5% PEG, 20k g/mol). Es ist eine statistisch verteilte, regelmäßige Porenstruktur mit Durchmessern von etwa 3 nm (weiße Bereiche) in einer SiO_x-Matrix zu sehen.

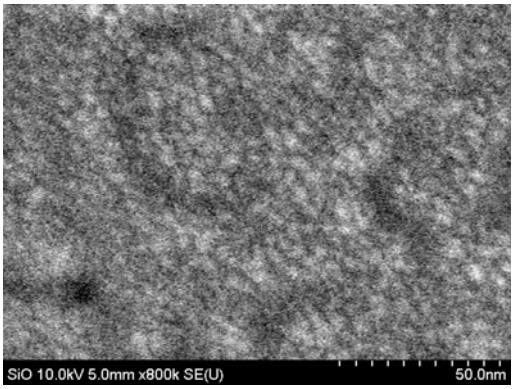


Abb. 43: REM-Aufnahme einer por. SiO_x-Schicht; 5,5% PEG, 20k g/mol

Leider wurden die untersuchten Beschichtungen vom Elektronenstrahl sehr schnell abgetragen, so dass für aussagekräftigere Bilder Aufnahmen in Transmission angefertigt wurden. Zur Darstellung der Porenstruktur war eine starke Unterfokussierung (-2,5 µm) erforderlich. In der Vergrößerung (Abb. 44, l.o.) wird wieder eine sehr gleichmäßige Porenstruktur (Pore = dunkler Bereich) mit Porendurchmessern von etwa 3 nm sichtbar.

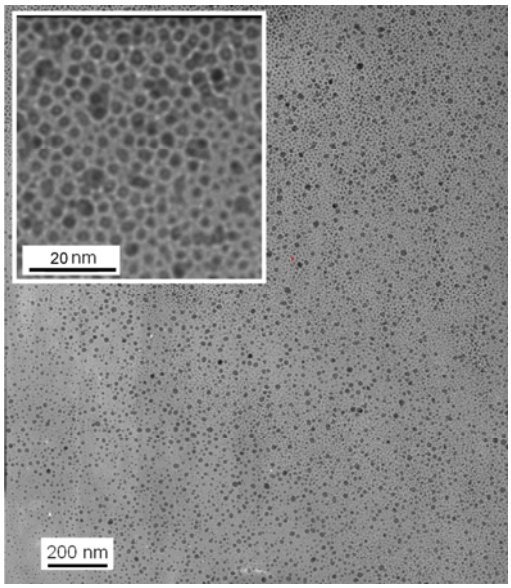


Abb. 44: TEM-Aufnahme einer por. SiO_x-Schicht; 5,5% PEG, 20k g/mol

Im FIB-Schnitt (Abb. 45) wird erkennbar, dass die Porengeometrie über die gesamte Schichtdicke von knapp 100 nm konstant bleibt. Es liegt ein weitgehend homogenes Material vor.

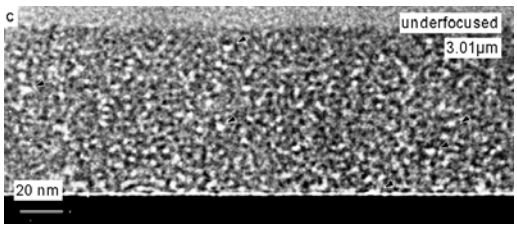


Abb. 45: CS-TEM-Aufn. einer por. SiO_x-Schicht; 5,5% PEG, 20k g/mol

Im Folgenden werden die ellipsometrisch/porosimetrisch ermittelten Porendurchmesser (Abb. 42) mit den entsprechenden TEM-Aufnahmen (unterschiedliche Templatbildnerkonzentrationen und Molmassen) korreliert (Abb. 46). Auf eine Darstellung der einzelnen Schnittbilder wird verzichtet, da alle eine homogene Porenverteilung im Schichtmaterial aufweisen.

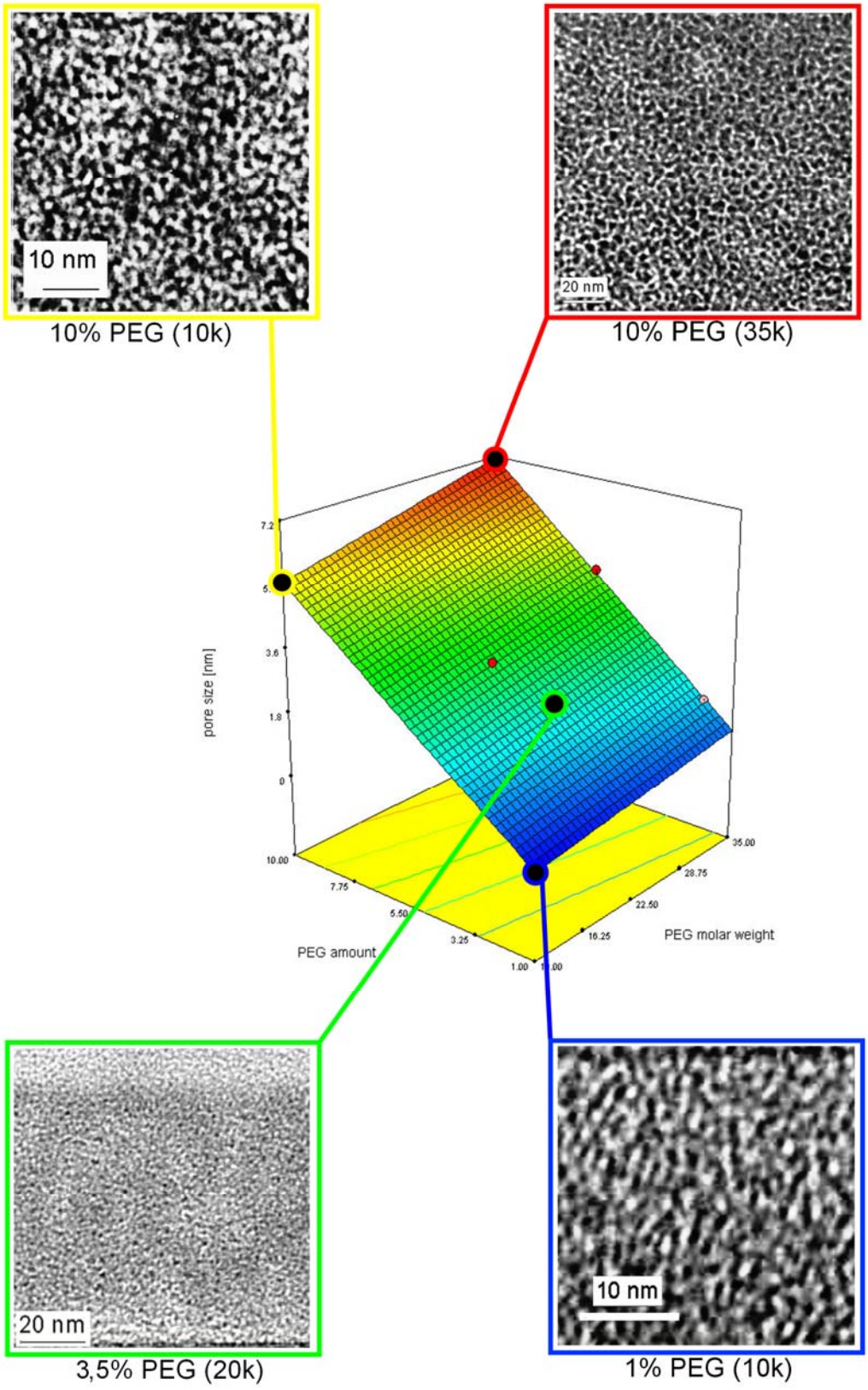


Abb. 46: TEM-Übersichtsbild; Mittlerer Porendurchmesser in Abhängigkeit des Polymertemplats

Es ist in Abb. 46 klar ersichtlich, dass sowohl eine zunehmende Menge als auch Molmasse des PEG-Templatbildners die Zunahme der Porosität und der Porendurchmesser bewirkt. Ein Ausmessen der TEM-Aufnahmen bzgl. der Porendurchmesser ist nur sehr ungenau möglich, da die TEM-Bilder, bedingt durch Fokussierungsprobleme, etwas unscharf sind. Dennoch stimmen bei einem Vergleich (Abb. 47) die aus den Bildern ermittelten Werte (grün) mit den statistisch errechneten (gelb) gut überein.

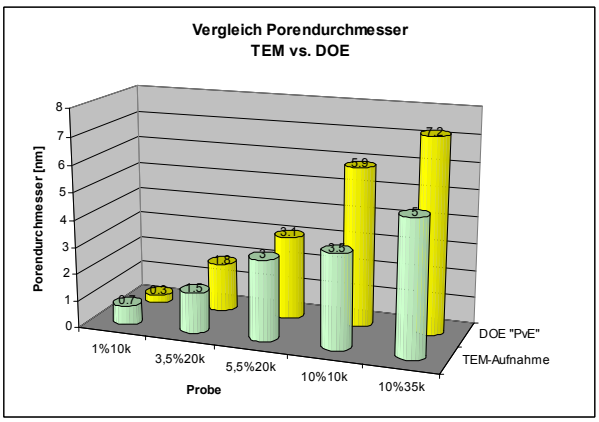


Abb. 47: Vergleich der Porendurchmesser

Um ein Glassubstrat zu entspiegeln, ist die Dicke der aufgebrachten Beschichtung von entscheidender Bedeutung. Die nach Gl. 2 erforderlichen 110 nm Schichtdicke lassen sich gut über eine Anpassung des Feststoffgehalts und die entsprechende Herausziehgeschwindigkeit beim Tauchbeschichten einstellen. Grundlage hierfür liefert die von Landau und Levich entdeckte Gesetzmäßigkeit (Gl. VII), welche den Einfluss von Viskosität und Herausziehgeschwindigkeit beim Tauchbeschichten auf den sich bildenden Nassfilm beschreibt [67]. Diese lautet in vereinfachter Form:

$$FT \approx (\eta * v)^{\frac{2}{3}} \quad \text{(VII)}$$

mit FT=Nassfilmdicke, η=Viskosität der Lösung und v=Herausziehgeschwindigkeit

Aufgrund des für eine AR-Schicht auf Glas erforderlichen Brechungsindex von etwa 1,23 (s. Gl. IV) wurde basierend auf den Ergebnissen der statistischen Versuchsauswertung (Abb. 39) eine modifizierte Basisrezeptur (S. 29) mit 3,5% PEG mit Molmasse 20000 als optimale Lösung ermittelt. Diese wurde unter verschiedenen Tauchgeschwindig-

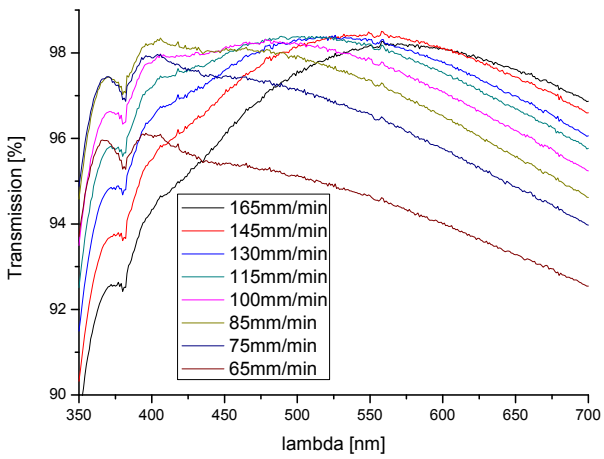


Abb. 48: Transmissionsspektren unterschiedlich schnell beschichteter Glassubstrate

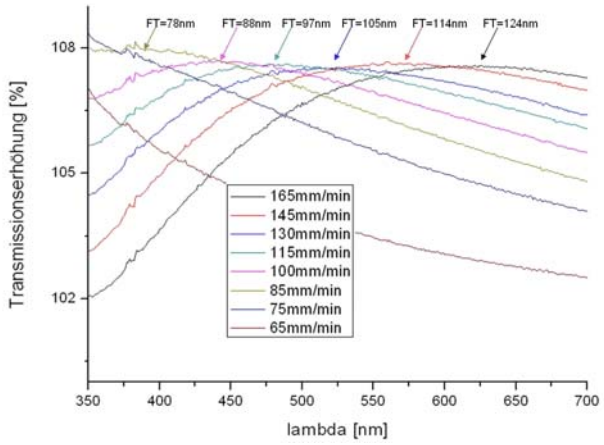


Abb. 49: Transmissionsspektren unterschiedlich schnell beschichteter Glassubstrate gemessen gegen Glas

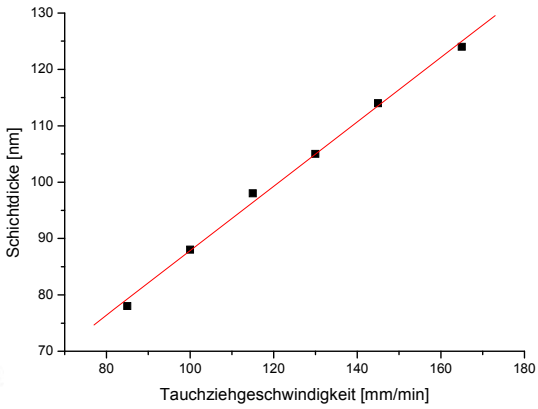


Abb. 50: Auswirkung der Tauchgeschwindigkeit auf die Filmdicke

keiten (75 – 185 mm/min) auf Glasobjektträger aufgetragen und anschließend bei 400°C für 15 min im Ofen gehärtet. Transmissionsmessungen (Abb. 48) zeigen eine Verschiebung des Transmissionsmaximums hin zu größeren Wellenlängen bei steigender Tauchgeschwindigkeit. Die passende Tauchgeschwindigkeit, um eine Schichtdicke von etwa 110 nm einzustellen, betrug 130 mm/min. Dies wird deutlicher, wenn man die beschichteten Glasproben gegen eine unbeschichtete Glasreferenz vermisst (Abb. 49). Es ist eine wellenlängenabhängige Verbesserung der Transmission um bis zu 8% zu sehen. Die bei 130 mm/min gezogene Probe (blau) hat die optimale Lage des Transmissionsmaximums (knapp 550 nm) für auf das menschliche Auge angepasste AR-Beschichtungen. Nach Gleichung II (S. 18) lässt sich für die in Abb. 49 dargestellten Kurven die jeweilige Schichtdicke anhand der Transmissionsmaxima berechnen. Diese beträgt für die blaue Kurve 105 nm. Das Gesetzt von Landau und Levich gilt für die untersuchten Tauchgeschwindigkeiten (vgl. Abb. 50; gemessen mit Tencor Alphastep) sehr gut.

Die mit den Parametern PEG (3,5%, 20k) und Tauchgeschwindigkeit 130 mm/min hergestellten Proben wiesen, je nach Dicke des verwendeten Substratglases eine maximale Transmission von nahe 99% auf (Abb. 50, grüne Kurve), jedoch war nach wenigen Wochen eine Verschlechterung um 1% und mehr zu bemerken (blaue Kurve). Zudem verschob sich das Transmissions-

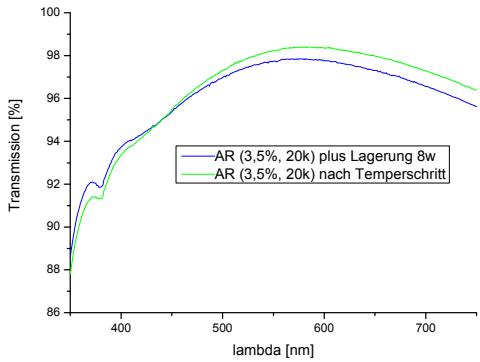


Abb. 50: Veränderung der Transmission einer AR-(3,5%, 20k) Schicht nach 8 Wochen Lagerung unter Umgebungsbedingungen

maximum hin zu kürzeren Wellenlängen. Dies ist mit Veränderungen im Schichtmaterial zu erklären, einerseits mit einer Porositätsverringerung (dadurch geringere Transmission) und andererseits mit einem Schichtdickenschrumpf (Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen). Um diese Alterung der Beschichtung auszugleichen, wurde der Templatbildneranteil erhöht. Es stellte sich heraus, dass 5,5% PEG in der Beschichtungslösung erforderlich waren, um einen langzeitstabilen AR-Effekt zu erzeugen. Mit diesen Parametern hergestellte Proben weisen auch nach knapp 12 Monaten Lagerung unter Umgebungsbedingungen noch identische Transmissionsspektren auf, wie kurz nach der Aufbringung.

Zur Demonstration der Wirksamkeit der Beschichtung wurden etwa 100 µm dünne Glasplättchen, die eine weitgehend wellenlängenunabhängige Transmission aufwiesen (s. rote Kurve in Abb. 51), beschichtet. Da diese aufgrund der geringen Dicke kaum selbst absorbieren, können maximale Transmissionen von 99,89% (schwarze Kurve in Abb. 51) gemessen werden.

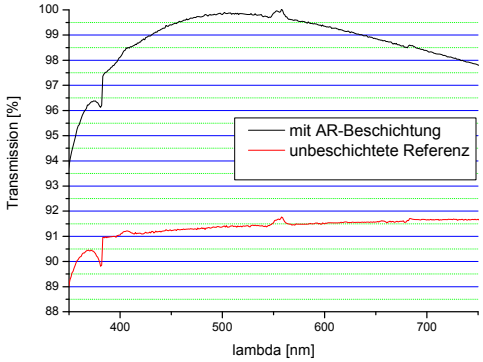


Abb. 51: Transmissionsrhöhung einer nach optimierten Parametern (5,5%, 20k) entspiegelten Glasprobe

Zur Untersuchung der mechanischen Festigkeit der AR-Beschichtungen wurden zunächst einfache Reinigungsvorgänge mit einem Tuch (Absormat, Fa. Clear Clean), welches mit Sidolin (Fa. Henkel) getränkt war, durchgeführt. Dabei zeigten bereits Proben, die bei 300°C für 10 min im Ofen gehärtet worden waren keine sichtbaren Beschädigungen der Oberfläche nach mehrmaligem Abwischen. Wurde der Reibdruck stark erhöht, so zeigten die bei 400°C und 500°C gehärteten Proben weiterhin wenig bzw. keine Schichtdefekte, wobei die länger gehärteten Proben (30 min) am besten abschnitten. An der 300°C-Probe konnte durch längeres Reiben die Beschichtung entfernt werden. Um derartige Belastungen besser reproduzierbar und quantifizierbar zu machen, wurden Radiergummi-modifizierte Taber-Versuche (Abb. 38, Kap. 3.6) angestellt. Dabei wurde die bei 500°C gehärtete Beschichtung schon nach vier Umdrehungen komplett abradiert (s. Abb. 52).

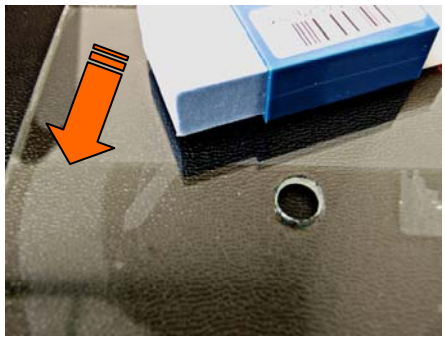


Abb. 52: AR-Schicht (5,5%, 20k) bei 500°C/30min gehärtet nach 4 Umdrehungen im Taber

Durch den Einbau von unterschiedlichen Mengen TiO_2 in die Beschichtung sollte durch eine höhere Vernetzungsdichte die mechanische Stabilität verbessert werden. Der Einfluss auf die verbesserte Schichthärte und die resultierende Transmission lässt sich in Abhängigkeit des molaren Ti/Si-Anteils in drei Bereiche unterteilen (s. Tab. 5):

Ti/Si-Verhältnis	Härtesteigerung	AR-Wirkung
bis 1:20	keine	bleibt fast vollständig erhalten
1:20 bis 1:7,5	keine	beeinträchtigt; steigender Ti-Gehalt verschlechtert die AR-Wirkung
ab 1:7,5	ja	AR-Wirkung verschwindet fast vollständig

Tab. 5: Einfluss des Ti-Gehalts auf Härte und AR-Wirkung der porösen SiOx-Schichten

Bei Ti/Si-Verhältnissen ab 1:7,5 war eine deutliche Steigerung der Härte zu verzeichnen. Eine „1:7“-Probe überstand 32 Taber-Umdrehungen ohne Schaden zu nehmen, erst dann waren erste Defekte in der Beschichtung zu erkennen. Leider ist bei so hohen Ti-Gehalten auch die entspiegelnde Wirkung fast vollständig verschwunden. Eine weitere Steigerung des Ti-Anteils in der Beschichtungslösung führte zu leicht trüben Schichten, welche zwar sehr hart waren, jedoch eine noch schlechtere Transmission als unbeschichtetes Glas aufwiesen.
Alternativ wurde 85%ige Phosphorsäure als härtender Zusatz zu den Beschichtungslösungen gegeben. Sie ersetzte die Salzsäure und diente gleichzeitig als Katalysator für die Sol-Gel-Reaktion. Auf den Versuchen basierend lassen sich folgende grundlegende Feststellungen treffen:

- Phosphorsäurezusätze bewirken ab geringen Mengen eine Härtesteigerung
- mehr Phosphorsäure bewirkt eine höhere Härte
- diese kann durch längere Härtungszeiten und höhere Härtungstemperaturen nochmals gesteigert werden

So blieben Gläser, welche mit einer AR-Lösung (H_3PO_4/Si = 1:5) beschichtet waren auch nach weit über 100 Taber-Umdrehungen visuell vollkommen unversehrt (Abb. 53). Selbst das Schaben mit einer Rasierklinge konnte der Beschichtung keinen Schaden zufügen. Die

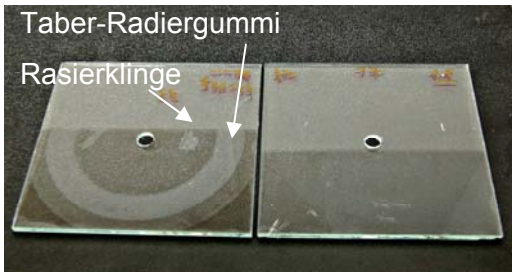


Abb. 53: Härtevergleich AR-Schichten links: ohne Härtungszusätze nach 4 Taber-Umdrehungen rechts: Phosphorgehärtet (1:5) nach 170 Umdrehungen

beobachteten Trends der Härtungssteigerung durch Phosphorsäure konnten durch Bleistiftritztests untermauert werden. Schichten ohne Härtungszusatz wurden von einem gespitzten Bleistift der Härte 2B (weich zu hart: 6B 5B 4B 3B 2B B HB F H 2H 3H 4H 5H 6H 7H 8H 9H) durchritzt, geringe Zugaben Härter (bis 1:15 H_3PO_4/Si) erhöhten die Festigkeit auf 2H, während ab einer Einwaage von 1:5 selbst ein 9H-Bleistift keine Beschädigungen mehr verursachen konnte.

Wie bereits zuvor bei den Ti-gehärteten Proben festgestellt, bewirkt auch die Zugabe von Phosphorsäure, wenn auch in deutlich geringerem Maße, eine Verschlechterung der AR-Wirkung. Da die UV-Vis-Vermessung an den Taber-Substraten erfolgte, welche eine Dicke von 3 mm und damit eine relativ hohe Absorption besaßen, wurde die Transmission gegen ein Referenzglas gemessen. Abb. 54 zeigt die Abnahme der Transmissionserhöhung abhängig von der Menge der zugegebenen Phosphorsäure. Vergleicht man eine Beschichtung ohne Härtungszusatz (schwarze Kurve) mit einer „1:4,9“-Schicht, so ist für eine starke Erhöhung der Kratzfestigkeit nur ein Rückgang der Transmissionserhöhung von knapp 2% in Kauf zu nehmen.

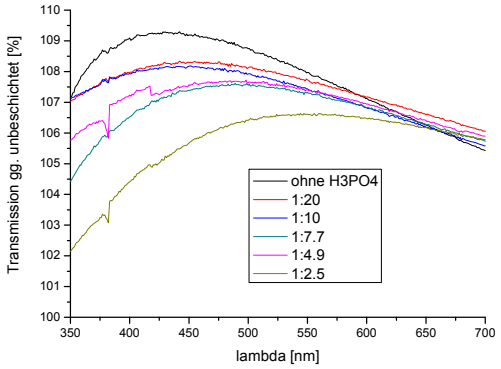


Abb. 54: Einfluss des H_3PO_4-TEOS-Verhältnisses auf die Transmission

Um dem Nebeneffekt der Transmissionsminderung durch Härtungszusätze entgegenzusteuern, wurde der Anteil des Templatbildners auf 8% bei Beibehaltung der H_3PO_4/Si-Verhältnisses von 1:7 erhöht. Direkt nach der thermischen Härtung zeigten beschichtete Glasscheiben eine maximale Transmissionserhöhung von etwa 5% (schwarze Kurve in Abb. 55), welche nach Abspülen mit Wasser und Trockenblasen mit Stickstoff auf etwa 7% (rote Kurve) anstieg. Nach weiterer 8 -tägiger Lagerung unter Umgebungsbedingungen stieg diese auf über 8% an und erreichte damit fast den Wert einer AR-Schicht ohne Härtungszusätze. Die mechanischen Eigenschaften der Beschichtung, bestimmt im Taber- und Bleistiftritztest, blieben

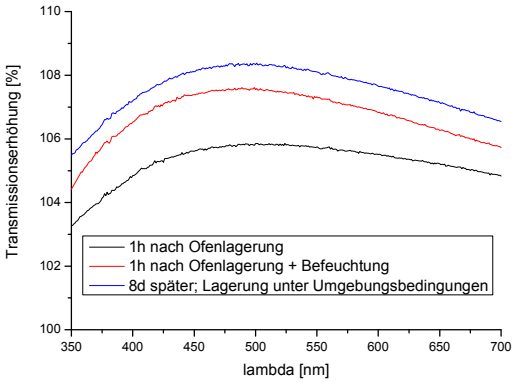


Abb. 55: Einfluss von Luftfeuchte auf die Transmission einer AR-Schicht mit 8% PEG und Härterverhältnis von 1:7

dabei erhalten.

Für die Erstellung erster großflächiger Demonstratoren wurde, aufgrund der trotz erfolgter Optimierung immer noch leichten Transmissionsminderung durch Härtungszusätze, eine phosphorsäurefreie Beschichtungslösung erstellt. Um ein Fensterglassubstrat der Größe 40 x 30 cm zu beschichten, mussten knapp 10 Liter Beschichtungslösung (5,5% PEG, 20k) hergestellt werden. Diese Hochskalierung war problemlos ohne weitere Zusatzmaßnahmen zu bewerkstelligen. Während der Hydrolyse-Kondensationsreaktion stieg die Temperatur der Lösung nur um wenige Grad über Raumtemperatur an, so dass das Arbeiten unter Rückflusskühlung nicht nötig war. Abb. 56 zeigt einen großflächigen AR-Demonstrator (rechts) im Vergleich zu einer unbeschichteten Glasscheibe (links). Im Reflexionsbild der Referenz ist deutlich eine Gebäudefassade mit weißen Fensterrahmen zu sehen. Die AR-Schicht auf der rechten Seite mindert das rückgestrahlte Licht so stark, dass die Gebäudefassade nur noch ansatzweise wahrzunehmen ist und ein ungehinderter Blick durch die Scheibe möglich wird.

Bemerkenswert ist, dass die verwendete Beschichtungslösung auch noch nach über einem halben Jahr Lagerung unter Raumtemperatur identische Entspiegelungsergebnisse lieferte. Die großen Glassubstrate wurden von der Firma Berliner Glas bezogen und zeigten anfangs unbefriedigende Beschichtungsergebnisse. So wirkte trotz penibler Vorreinigung die aufgebrachte Schicht schlierig und ungleichmäßig. Dieses Problem konnte erst durch 5-minütiges Spülen der Gläser vor der Beschichtung mit 0,2%iger Flusssäure behoben werden.



Abb. 56: Großflächiger AR-Demonstrator 30x40cm
links: unbeschichtete Referenz
rechts: AR-Coating mit 5,5% PEG, 20k

Die beschichtete Glasscheibe aus Abb. 56 wurde im UV-Vis-Spektrometer vermessen und mit einer kommerziell erhältlichen 3-Schichtentspiegelung „Conturan“ der Fa. Schott verglichen. Die Dicke der beiden Glassubstrate betrug 2mm. Abb. 57 zeigt, dass im sichtbaren Bereich von 400-700 nm, insbesondere im Bereich von 450-650 nm, in dem das menschliche Auge besonders empfindlich reagiert, die transmissionserhöhende und damit die Antireflexwirkung gleichwertig ist. Die

neuentwickelte Beschichtung bietet zusätzliche Vorteile bei der Reflexionsminderung im tiefblauen Bereich (< 450 nm) sowie im IR-Bereich.

Für die Auswertung der Proben, welche aggressiven Medien ausgesetzt, bzw. mit Temperatur oder Feuchte beaufschlagt worden waren, wurde das Integral der Transmissionserhöhung (von 400-700 nm) nach der Herstellung mit dem nach den entsprechenden Testzyklen verglichen.

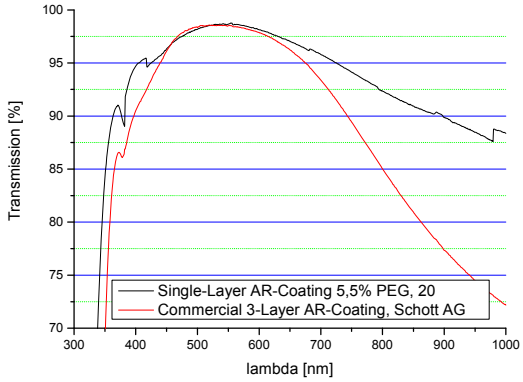


Abb. 57: Vergleich der AR-Wirkung mit einer kommerziellen Beschichtung

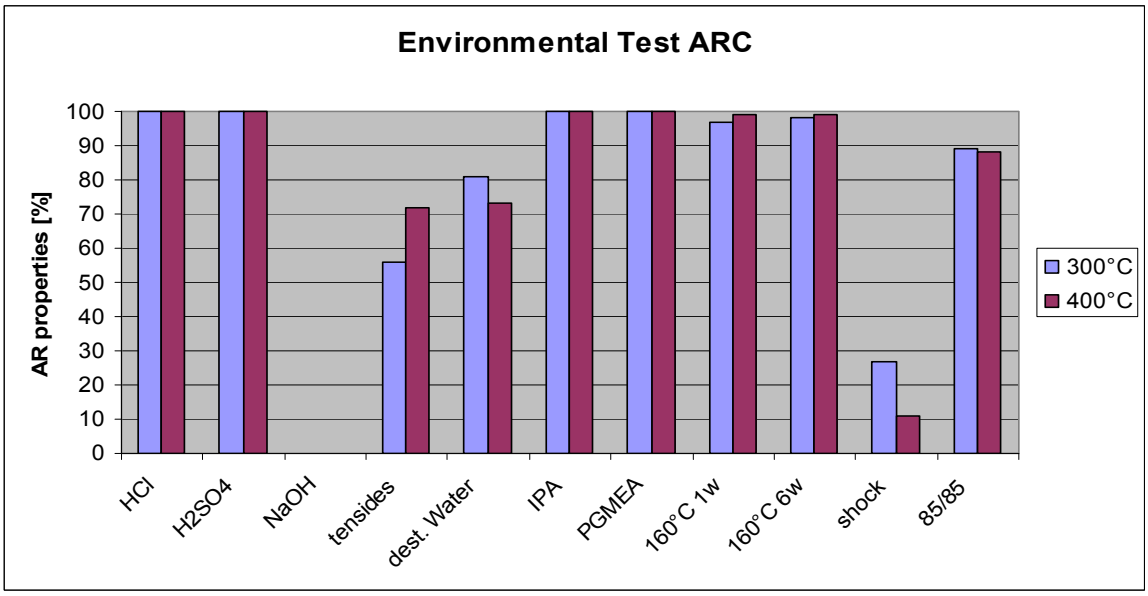


Abb. 58: Einfluss von aggressiven Medien und Temperatur/Feuchte-Beaufschlagung auf die Entspiegelungseigenschaften einer AR-Beschichtung (5,5%PEG, 20k), gehärtet bei 300/400°C für 10 min

Abb. 58 bietet eine Übersicht über den Einfluss der entsprechenden Medien auf die Entspiegelungseigenschaften der beschichteten Glasproben. Ein Wert von 100% bedeutet, dass die entspiegelnde Wirkung voll erhalten bleibt, während ein Wert von 50% gleichbedeutend ist mit dem Rückgang der mittleren Transmission von etwa 98% auf 94%. Saure Medien und organische Lösungsmittel können die Beschichtung offenbar nicht beschädigen, während pH-neutrale oder gar alkalische, wässrige Medien einen starken Rückgang der AR-Eigenschaften, bzw. ein vollkommenes Verschwinden dieser bewirken. Zu bemerken ist, dass im Falle der einwöchigen Lagerung der Gläser in Natronlauge bereits das Glassubstrat angegriffen und matt geworden war. Ebenso beeinträchtigen die 160°C-Temperaturlagerung sowie der

durchgeführte Temperaturwechsel- und 85/85-test die Wirksamkeit der Entspiegelungsschichten. Ein deutlicher Unterschied der Beständigkeit der Proben in Abhängigkeit der Härtungstemperatur ist nicht festzustellen.

Serie 2: Poröse AR-Schichten mit Templatentfernung über Auswaschprozesse

Um auch temperaturempfindliche Substrate mit einer Antireflexionsbeschichtung ausstatten zu können, wurde der Weg der Templatentfernung über Auswaschprozesse untersucht. Neben den beiden Polymerparametern Menge und Molmasse wurden auch die Einflussgrößen Aushärtezeit der aufgetragenen Beschichtung bei 100°C (5 - 60min) sowie die anschließende Auswaschdauer [min] in 100°C heissem Wasser untersucht. Die Aushärtezeit nahm keinen Einfluss auf den sich in der Schicht einstellenden Brechungsindex. Anhand der statistischen Auswertung der gemessenen Brechungsindizes (vgl. Tab. 5) konnte folgende Abhängigkeit berechnet werden:

$$n = 1{,}73E\text{-}3\ A^2 - 2{,}34E\text{-}2\ A - 5{,}11E\text{-}6\ AB + 2{,}12E\text{-}5\ B - 6{,}36E\text{-}4\ D + 1{,}42 \quad \text{(VIII)}$$

mit A=Polymermenge[%], B=Molmasse[1000] und D=Waschzeit bei 100°C[min]

Der Einfluss der Polymermenge und –molmasse auf den Brechungsindex verändert sich gegenüber der aus Serie 1 bekannten Abhängigkeit (V) nur unwesentlich. Der neue Faktor D (Auswaschzeit) bestimmt bei dieser Art der Templatentfernung maßgeblich den Brechwert des Dünnfilms. Es liegt eine lineare Abhängigkeit im untersuchten Zeitfenster vor. Dieser Zusammenhang wird von den DOE-Diagrammen in Abb. 59 näher dargestellt. Eine Erhöhung der Verweilzeit im heißen Wasser bewirkt eine Verschiebung des von Polymermenge und –molmasse aufgespannten Brechungsindexfeldes hin zu niedrigeren Werten und damit zu höheren Porositäten hin.

Die bei 100°C gehärteten Beschichtungen konnten nicht länger als eine Stunde im Wasser belassen werden, da sonst Beschädigungen in Form von starker Abnahme der Schichtdicke bzw. Schichtunregelmäßigkeiten oder sogar Ablösungen auftraten.

In Abb. 60 (links) ist das Prozessfenster, welches aus den Ergebnissen der statistischen Versuchsauswertung erstellt wurde, bei einer Waschzeit von 1h in 100°C heißem Wasser für die Entspiegelung eines Glassubstrats dargestellt. Um den gewünschten Brechungsindex von ca. 1,23 zu erreichen, ist demnach ein PEG-Templat mit hoher Molmasse (ab 30k) und eine hohe Konzentration (< 7%) zu verwenden.

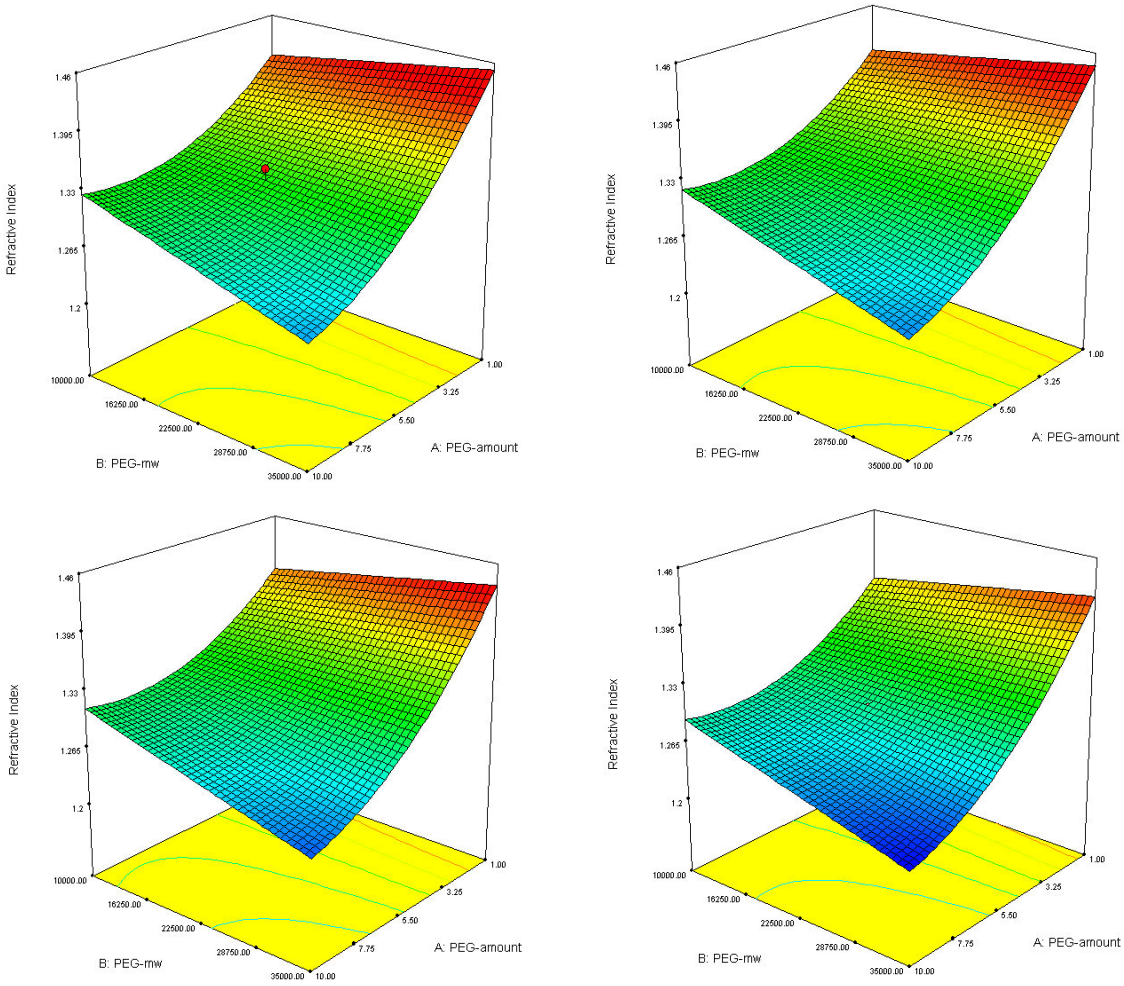


Abb. 59: Auswirkung von Molmasse und Gewichtsanteil des Templatbildners auf den Brechungsindex einer in heißem Wasser (100°C) ausgewaschenen Schicht Waschzeit: 5min (o.l.), 15min (o.r.), 30min (u.l.) und 60min (u.r.)

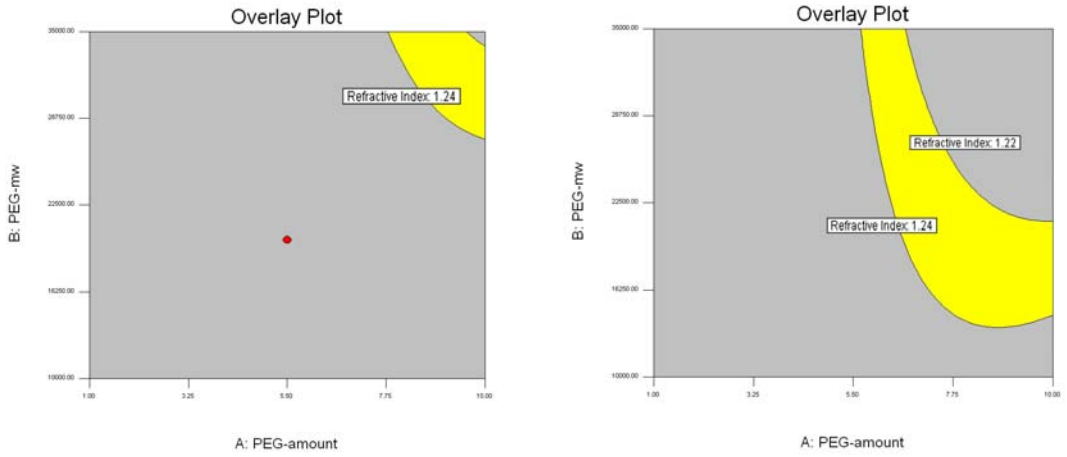


Abb. 60: Prozessfenster (gelb) für eine AR-Schicht auf Glas mit einem Brechungsindex 1,22<n<1,24; links: Waschzeit 1h@100°C, rechts: Waschzeit 2h@100°C

Während die Polymerparameter für eine optimale Entspiegelungswirkung im Falle des Ausbrennens des Templats mit etwa 5,5%, 20k angesetzt wurden, sind beim Auswaschen (1h, 100°C) etwa 9%, 35k erforderlich. Würde die Waschzeit auf 2h erhöht (Abb. 60, rechts), so wären etwa 6,5% PEG, 20k ausreichend.

Um die Beständigkeit der Beschichtung bei Wasserlagerung zu verbessern, wurde die Härtungstemperatur auf bis zu 160°C angehoben. Es wurde gefunden, dass ab einer einstündigen Ofenhärtung bei 120°C die Beschichtung deutlich beständiger gegenüber dem Auswaschprozess ist. So sind zwei Stunden und mehr problemlos möglich. Auch das Auswaschverhalten des Polymers ändert sich in Abhängigkeit zu den Temperbedingungen. Abb. 61 vergleicht vier identisch beschichtete Glassubstrate (PEG 5,5%, 20k), die 1h bei unterschiedlichen Temperaturen gebacken und anschließend 1h in 60° heißes Wasser gelegt worden waren. Beträgt die Härtungstemperatur 140°C oder mehr, so können mittels dieses Prozesses gleichwertige Transmissionswerte wie beim Hochtemperaturausbrennprozess (Serie 1) erzielt werden. Die verwendete Beschichtungslösung ist dieselbe.

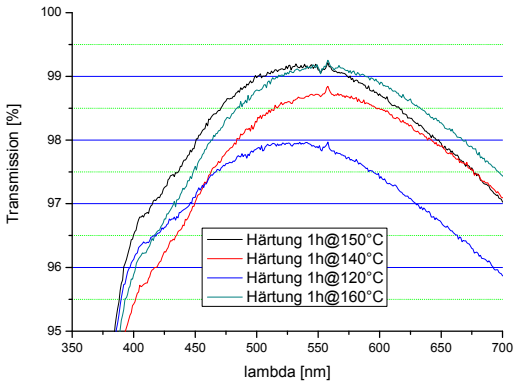


Abb. 61: Einfluss der Härtungstemperatur auf die Transmission einer AR-Schicht (5,5% PEG, 20k), 1h@60°C gewaschen

Den Einfluss der Waschzeit zeigt Abb. 62 am Beispiel einer für 1h bei 150°C gehärteten Probe. So ist eine Mindestwaschzeit für die Entfernung des Polymers einzuhalten. Kurzes Spülen mit kaltem Wasser (blaue Kurve) bewirkt nur eine unwesentliche Transmissionssteigerung. Nach einstündigem Waschen bei 60°C (rot) ist jedoch keine weitere Transmissionserhöhung mehr zu verzeichnen (vgl. maximale Transmission schwarz/rot). Trotz der erhöhten Härtungsbedingungen (150°C) bewirkt der Waschprozess einen langsamen Abtrag der Schicht. Dies kann an der Linksverschiebung des Transmissionsmaximums mit zunehmender Waschzeit in Abb. 62 festgestellt werden. Dieser Abtrag kann jedoch durch eine Veränderung der Beschichtungsparameter (Ziehgeschwindigkeit) ausgeglichen werden.

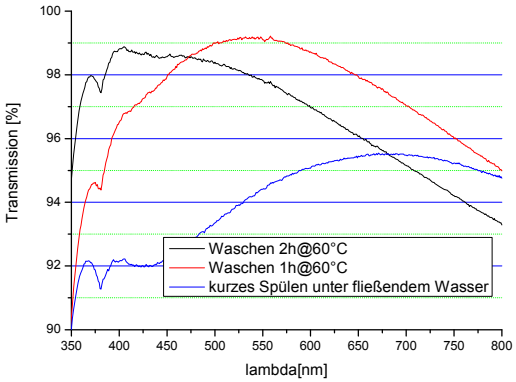


Abb. 62: Einfluss der Waschzeit auf die Transmission einer AR-Schicht (5,5% PEG, 20k), 1h@150°C gehärtet

Die Auswirkung einer einwöchigen Wasserlagerung bei Raumtemperatur auf eine durch Waschprozesse hergestellte AR-Beschichtung zeigt Abb. 63. Der transmissionserhöhende Effekt (rot) geht hierdurch fast wieder auf die ursprüngliche Transmission des Glassubstrats zurück. Die Beschichtung wird aufgelöst.

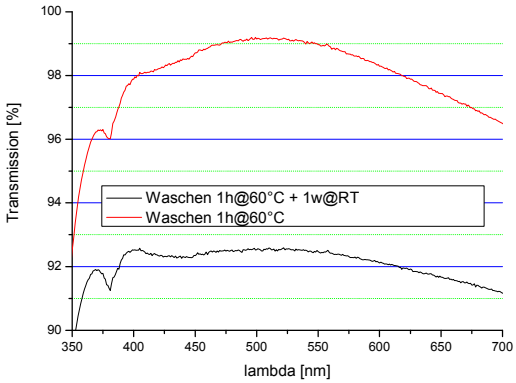


Abb. 63: Einfluss einer zusätzlichen Wasserlagerung auf die AR-Schicht (5,5% PEG, 20k), 1h@150°C gehärtet

Da sich dieser Abschnitt mit der Niedertemperaturentfernung des Templatpolymers befasst, erscheint folgende Seiteninformation wichtig: Obwohl das reine Polymer bei einer isothermen Lagerung bei 160°C (vgl. Abb. 64) nach gut 10h fast vollständig verdampft ist, bewirkt die Lagerung einer mit dem selben Polymer gefüllten AR-Schicht bei 160°C keine Transmissionssteigerung; auch nicht nach einer einwöchgen Lagerung. Das Polymer kann in diesem Fall offenbar nicht so einfach entfernt werden, da es in der umgebenden Matrix „gefangen“ ist..

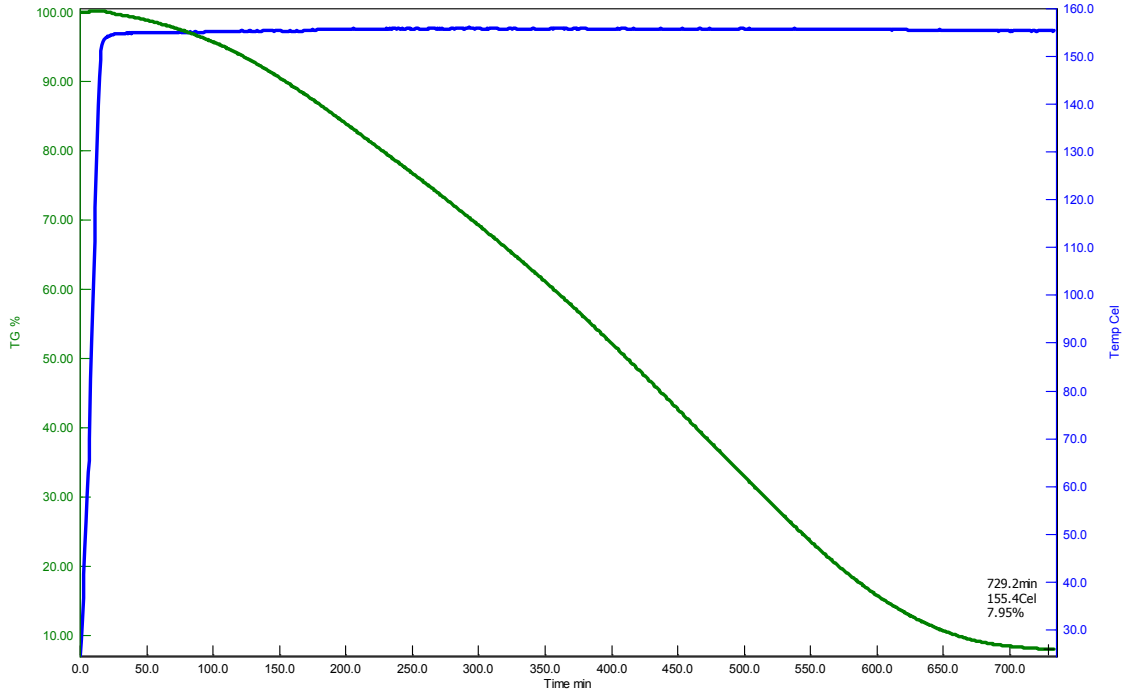


Abb. 64: Isotherme TGA eines Polyethylenglykols, Molmasse 20000

Serie 3: Übertragung der Ergebnisse von Serie 2 auf polymere Substrate

Die Aufbringung der AR-Beschichtungen erfolgte zunächst auf PC- und PMMA-Platten (10 x 10 cm), wobei Polycarbonat aufgrund seiner etwas besseren thermischen Belastbarkeit bevorzugt verwendet wurde. Zudem verlangt Polycarbonat aufgrund seines etwas höheren Brechungsindexes (n~1,58) für eine wirkungsvolle Entspiegelung nach einer Beschichtung mit Brechwert ~ 1,26 (PMMA benötigt 1,22), so dass bei der Auswahl des Beschichtungsmaterials und beim anschließenden Waschprozess nicht im äußersten Prozessfenster (vgl. Abb. 65 mit Abb. 66) gearbeitet werden musste und dadurch die Gefahr von Schichtab- oder gar –auflösung verringert werden konnte. Ohne entsprechende Oberflächenaktivierung der

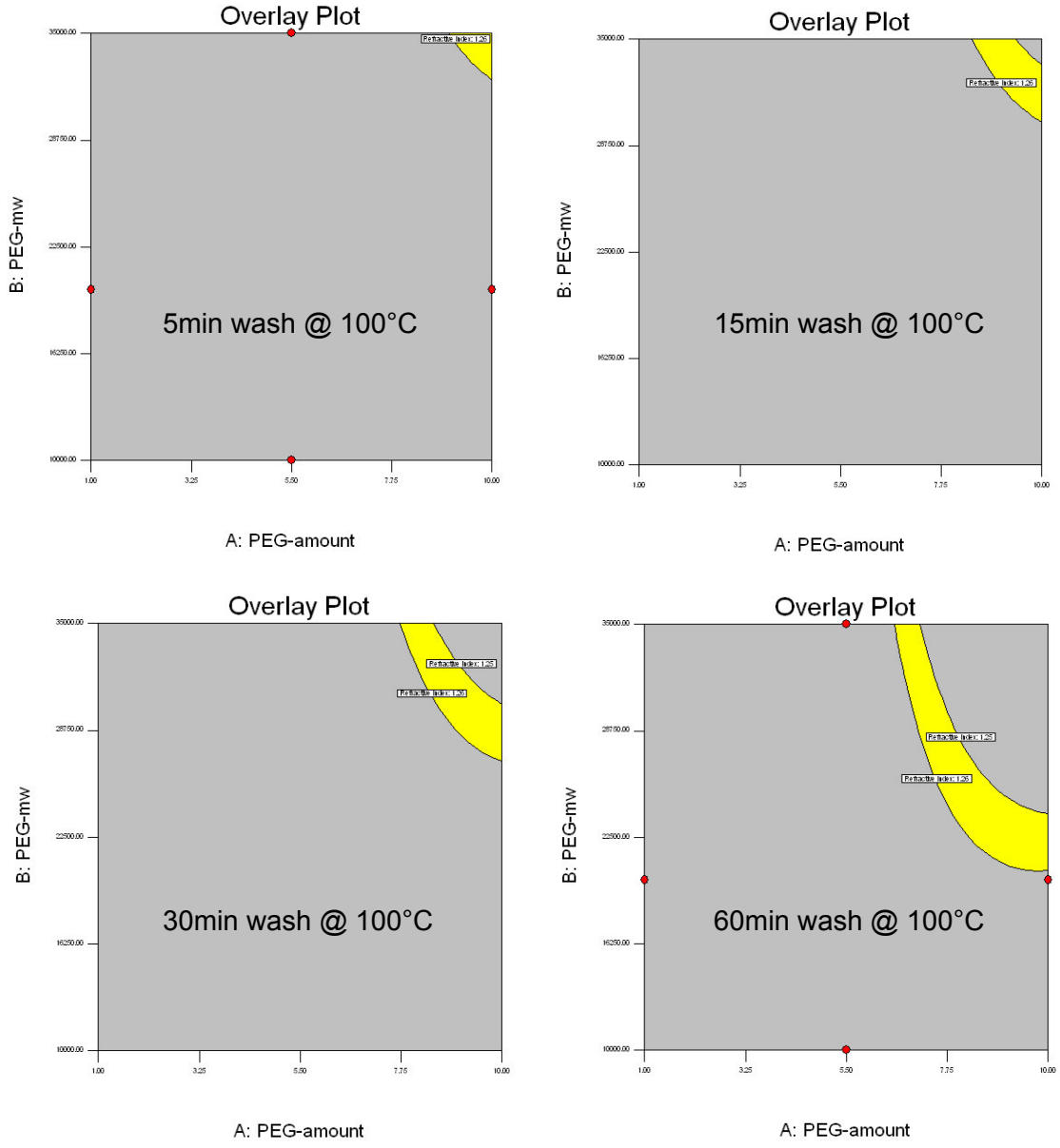


Abb. 65: Prozessfenster (gelber Bereich = optimale Entspiegelungswirkung) für die Materialauswahl einer Entspiegelungsschicht für PC mit Brechungsindex 1,25<n<1,27, entwickelt aus den Messwerten der Serie 2.

Substrate war aufgrund deren schlechten Benetzungsverhaltens eine gleichmäßige Beschichtung nicht möglich.

Bereits in den ersten Versuchen fiel die vergleichsweise schlechte Beständigkeit der bei 100°C gehärteten Beschichtungen auf PC im Vergleich zu Glassubstraten auf. Während AR-Filme auf Glas problemlos 30 min und länger in 100°C heißem Wasser gelagert werden konnten, ohne dass anschließend Unregelmäßigkeiten in der Beschichtung sichtbar waren, erwies sich Polycarbonat als Substratmaterial deutlich problematischer (Abb. 67). Die prinzipielle Machbarkeit einer aus Flüssigkeit abgeschiedenen AR-Beschichtung auf Kunststoffen wurde damit aber grundsätzlich gezeigt.

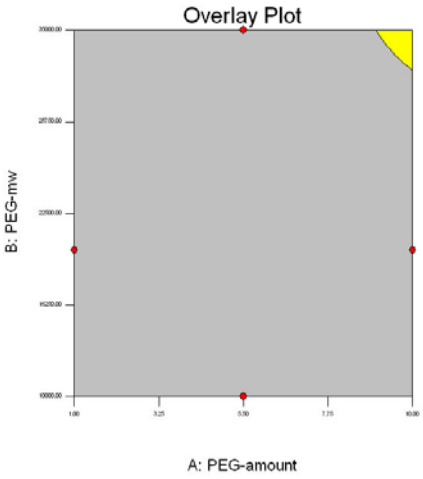


Abb. 66: Prozessfenster für die Auswahl einer Entspiegelungsschicht auf PMMA mit 1,21<n<1,23 und einer Waschzeit von 60min@100°C

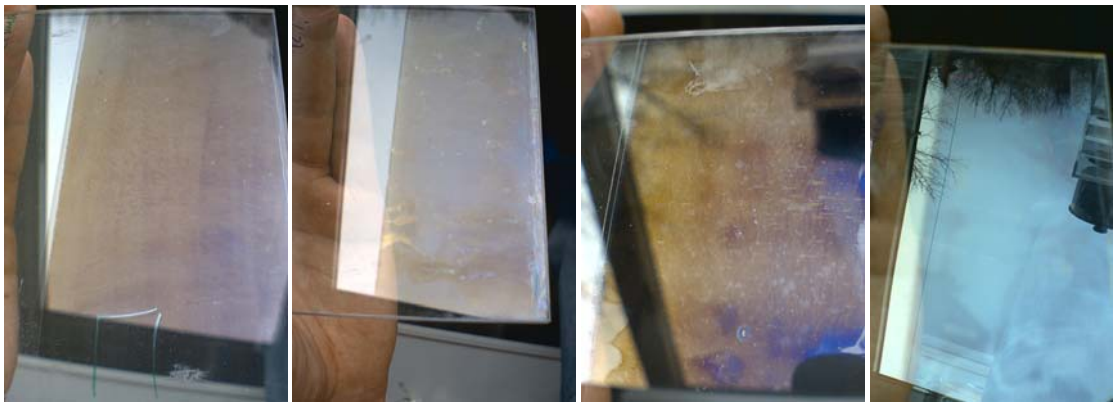


Abb. 67: Schadensbilder – AR-Beschichtungen (8% PEG, 35k) auf Polycarbonatsubstraten nach Waschprozess 20min@100°C
v.l.n.r: Bildung von kleinen Rissen; Schichtdickenunregelmäßigkeiten; punktuelle Ablösungen; großflächige Schichtablösungen

In weiteren Versuchen wurde versucht, die Belastung auf die Beschichtung durch eine Verkürzung der Waschzeit zu reduzieren. Dies ist nach Abb. 59 + 65 unter Beibehaltung der optischen Eigenschaften durch eine Erhöhung der Polymerkonzentration und dessen Molmasse möglich. Es wurden Beschichtungslösungen mit bis zu 14% (35k) PEG hergestellt. Die antrocknenden Nassfilme (PEG > 10%) bildeten aber kurz nach dem Herausziehen aus der Beschichtungslösung Polymerausfällungen, welche die Schicht stark eintrübten.

Auch Gehalte <10% mussten nach der Beschichtung innerhalb weniger Minuten im Ofen gehärtet werden, da auch hier der Kunststoff auskristallisierte und sich entmischte.

Aufgrund der Annahme, dass das in die Schicht eingebundene Polymer sich bei hoher Waschwassertemperatur schneller herauslösen lasse, wurde dessen Temperatur anfangs auf 100°C festgesetzt. In vergleichenden Versuchen stellte sich heraus, dass eine Waschwassertemperatur von 60°C oder bis hin zu RT ebenfalls ausreicht, um das Templatpolymer zu entfernen und dabei die Beschichtung weniger stark belastet.

Basierend hierauf wurden folgende optimierten Parameter für eine AR-Beschichtung auf Polycarbonat gefunden:

- Je nach Waschzeit ist eine Polymerkonzentration von 6,5% - 8% (bevorzugt 7%) zu wählen
- Vor dem Waschprozess ist eine thermische Härtung der Beschichtung von 20min@100°C durchzuführen. Eine höhere Temperatur führt zu Rissen in der Schicht. Eine längere Zeit bewirkt keine Erhöhung der Waschresistenz
- Bevorzugt wird in 40°C warmem Wasser ausgewaschen. Eine Waschzeit von 30 min ruft in der Beschichtung keine Unregelmäßigkeiten oder Defekte hervor. 45 min sollten nicht überschritten werden. Bevorzugt werden 20 min.

Abb. 68 zeigt die Transmission einer AR-beschichteten PC-Platte während der einzelnen Prozessschritte. Neben einer Transmissionssteigerung von etwa 8% im Mittel (vgl. schwarze und grüne Kurve) ist vor allem ein starker Einfluss der Luftfeuchtigkeit zu verzeichnen. Die Transmission steigt vom ofentrockenen zum an die Umgebung angepassten Zustand um über 3%, was auf eine starke Einlagerung von Wasser schließen lässt. Im Fall dieser Probe wurden die Prozessierungsparameter derart gewählt, dass im Endzustand die bestmögliche Transmission erreicht wird. Die im Vergleich zu Glas relativ schlechten absoluten Transmissionswerte sind mit der Eigenabsorption des PCs (etwa 2%) zu erklären.

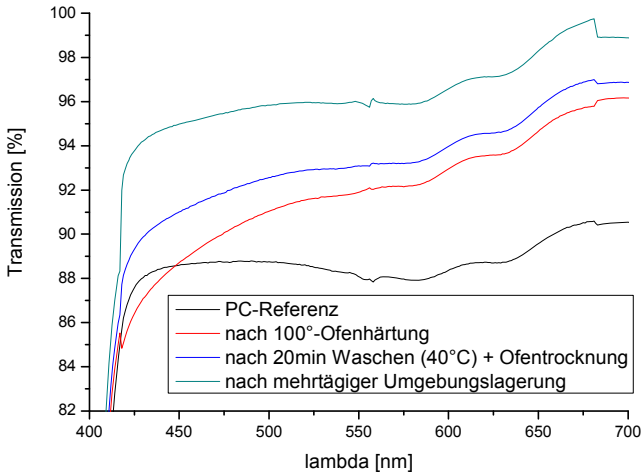


Abb. 68: Transmission einer AR-beschichteten PC-Platte (7% PEG, 35k)

Nach Gl. I (S. 14) beträgt der Anteil des reflektierten Lichts auf PC etwa 10,1%. Eine Verringerung auf etwa 2% war in den Experimenten mittels Auswaschen der PEG-haltigen Schichten realisierbar. Eine weitere Optimierung erfordert aufgrund der im Vergleich zum Hochtemperaturprozess sehr komplexen Versuchsdurchführung und vielfältigen Einflussgrößen einen großen Aufwand.
Die auf diese Weise hergestellten Beschichtungen sind mechanisch ähnlich belastbar, wie das Substrat. Ein Abwischen mit Wasser oder Alkohol ist problemlos möglich. Starkes Scheuern mit einem Tuch oder gar Kratzen beschädigt die dünne Schicht.

Abb. 69 zeigt die Entspiegelungsergebnisse (5,5% PEG, 20k) auf den temperaturbeständigen Bayfol-Polycarbonatsubstraten. Aufgrund der thermischen Härtung, die bei 160°C (1h) erfolgte, war eine längere Wasserlagerung (60°C) von 45 min möglich, ohne dass die Beschichtung Schaden nahm. Die mittlere Transmission der beschichteten Folie beträgt im sichtbaren Bereich etwa 96% und liegt damit um mehr als 7% höher als der Referenzwert der unbeschichteten Probe (vgl. Abb. 70). Die beschichtete Folie kann feucht abgewischt und gebogen werden, ohne dass die Beschichtung beschädigt wird.

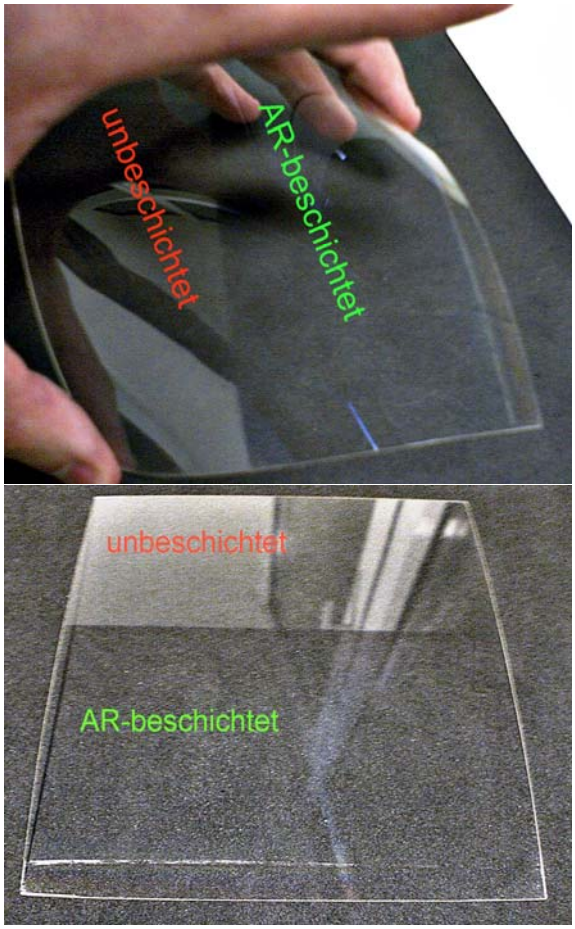


Abb. 69: AR-beschichtetes Bayfol DP 1202 Substrat; 5,5%PEG; 1h-bake @ 160°C, 45 min gewaschen @ 60°C

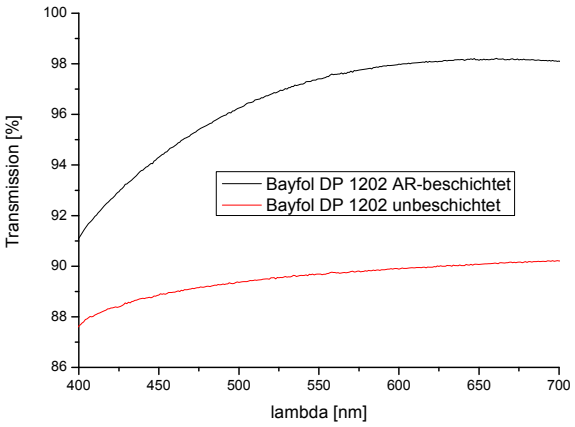


Abb. 70: Transmission einer Bayfol DP 1202-Folie mit/ohne durch Auswaschen hergestellter AR-Beschichtung

Erste Feldversuche für den Einsatz einer AR-Beschichtung in anwendungsnahen

Bauteilen wurden an PET Foliensubstraten für den Aufbau von elektrochromen Displays angestellt. Hier sollte eine verbesserte Lesbarkeit durch Minimierung von Streulicht und damit eine Kontrastverbesserung erzielt werden. Nach Aufbringung der AR-Schicht sollten die transparente ITO-Elektrode und die weiteren Lagen aufgebracht werden.

Die 50 µm dicken Substrate der Größe 15 x 15 cm konnten jedoch nicht mehr mittels Flammsilanisierung vorbehandelt werden, da die dünne Folie aufgrund des Hitzeeintrags sofort zusammenschrumpfte. Stattdessen wurde die Aktivierung des Materials mit dem in Serie 4 näher beschriebenen Atmosphärendruckplasma durchgeführt. Ein weiteres Problem, welches aufgrund der geringen Dicke der Folie entstand, war die schlechte Handhabbarkeit beim Tauchbeschichten. Um ein gleichmäßiges Beschichtungsergebnis zu erhalten, wurde das Substrat nach der Reinigung auf einen Halterahmen aus Metall gespannt, anschließend 1h bei 160°C vorgeschrumpft und nach der Aktivierung beschichtet. Nach entsprechender Temperung (160°C, 1h), Auswaschen (45 min @ 60°C) und anschließender Trocknung wurde die Folie vom Rahmen abgenommen. Die Abb. 71 + 72 zeigen das Beschich-tungsergebnis bzw. die Resultate der optischen Vermessung. Mit einer maximalen Transmission von 98,3% liegt die beschichtet Folie um mehr als 11% über der unbeschichteten Referenz. Dieser Wert kommt einer fast vollständigen Auslöschung des reflektierten Lichts (etwa 12% bei PET) sehr nahe. Im sichtbaren Bereich wird die Transmission von etwa 87,5% auf 95,7% erhöht.

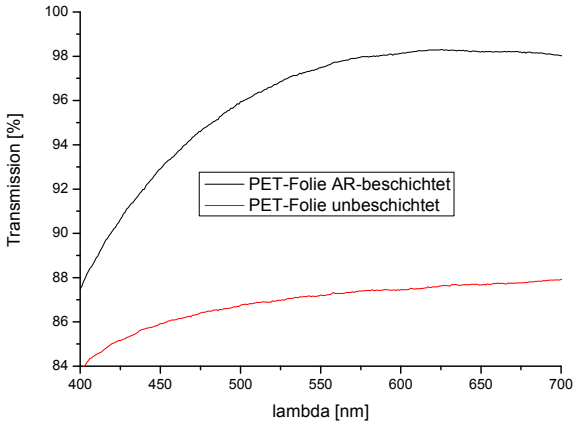


Abb. 71: Transmission einer 50 µm dicken PET-Folie mit/ohne durch Auswaschen hergestellter AR-Beschichtung

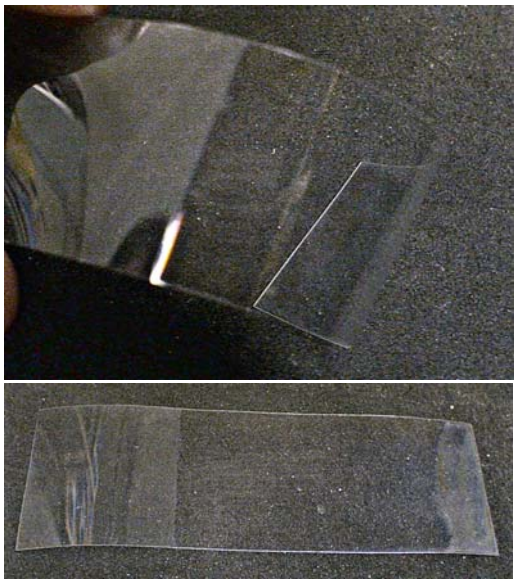


Abb. 72: PET-Folie, rechter Teil jeweils entspiegelt

Serie 4: Neue Vorbehandlungs- und Templatentfernungsverfahren

Wie in Kap. 3.5/Serie 4 beschrieben, ist die Oberflächenvorbehandlung mittels Atmosphärendruckplasma mittlerweile ein industriell etabliertes Verfahren zur Verbesserung der Benetzbarkeit und Erhöhung der Haftfestigkeit von Beschichtungsmaterialien auf verschiedenen Kunststoffen. Grund hierfür ist unter anderem, dass im Gegensatz zu klassischen Plasmaprozessen, die überlicherweise im Vakuum stattfinden, bei diesem Verfahren kaum Beschränkungen hinsichtlich Bauteilgröße oder Geometrien bestehen. Die Möglichkeit einer kontinuierlichen Behandlung, bspw. von ganzen Folienrollen, eröffnet neue Dimensionen bzgl. Durchsatzraten oder Stückzahlen.

Es wurde gefunden, dass mittels ADP eine Entfernung des Templatpolymers aus den vorgetemperten (100°C) AR-Schichten erfolgen kann, ähnlich wie aus der Literatur Sauerstoffplasma-Ätzprozesse bspw. zum Strukturieren dielektrischer Polymerschichten bekannt sind. Hierzu wurden die ersten Versuche wieder auf Glassubstraten durchgeführt, da in diesem Fall keine besondere Rücksicht auf die Substrateigenschaften oder eine Vorbehandlung genommen werden musste.

Es stellte sich heraus, dass auf Glas für den Fall einer ADP-Behandlung ein Polymergehalt von 8% (20k) die besten Transmissionsergebnisse lieferte. Die gemessenen Werte (vgl. Abb. 73) sind nur minimal schlechter als bei einer Polymerentfernung über den in Serie 1 beschriebenen Hochtemperaturprozess. Durch zusätzliche Plasmabehandlung konnte die Transmission nicht weiter verbessert werden, es war lediglich eine Verschiebung des Maximums zu kürzeren Wellenlängen hin zu beobachten, was auf einen langsamen Schichtabtrag hindeutet.

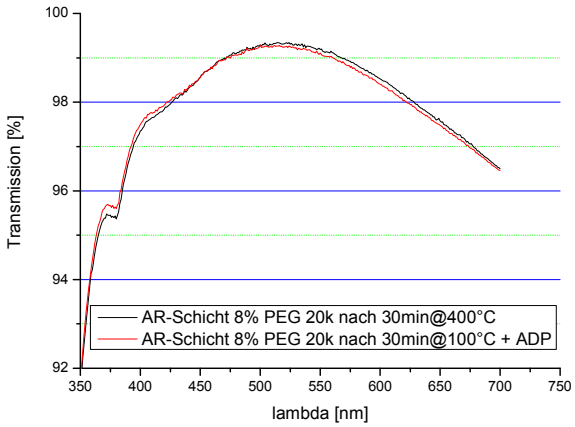


Abb. 73: Transmissionvergleich AR-Beschichtung mit 8% PEG 20k nach Ausbrenn- bzw. ADP-Prozess

Für die antireflektive Ausrüstung der PC-Substrate wurde ADP sowohl zur Vorbehandlung als auch zur Templatentfernung eingesetzt. Die 8%ige (PEG) Beschichtungslösung musste aufgrund der durch den hohen Polymeranteil gestiegenen Viskosität im Gewichtsverhältnis 2:1 mit Ethanol verdünnt werden, um

im Hinblick auf die Zielschichtdicke von 100 nm weiterhin mit den angestrebten Tauchziehgeschwindigkeiten um 100 mm/min arbeiten zu können. Diese Verdünnung schien keinen Einfluss auf das Gleichgewicht der Beschichtungslösung auszuüben, da weder Ausfällungen zu beobachten waren (auch nicht nach Wochen) noch die Schichtqualität sich verschlechterte. Eine Tauchziehgeschwindigkeit von 115 mm/min lieferte die gewünschte Schichtdicke auf den PC-Substraten. Nach der Trocknung des Gelfilms bei 100°C konnte das Polymer mittels Plasma entfernt werden. Hierbei ist zu erwähnen, dass bei diesem Prozess sehr wohl ein thermischer Energieeintag in das Substrat erfolgt; das Plasma hat an der Austrittsöffnung der Düse eine Temperatur von fast 600°C, die mit zunehmender Entfernung auf etwa 130°C bis zum Auftreffen auf die Probe abfällt. Daher wurde besonderer Wert auf die Anpassung des Düsenabstands und der Verfahrparameter der Düse gelegt. Für Polycarbonat erwiesen sich ein Abstand von 8mm und eine Geschwindigkeit von 40 (max. 20) mm/sec als optimal. Als Abstand zwischen den einzelnen Verfahrlinien wurden 3mm eingestellt. Eine Erhöhung des Prozessgasdrucks auf 4,5 statt üblicherweise 3 bar bewirkte einen zusätzlichen kühlenden Effekt und verminderte das Risiko der Spannungsrissbildung.

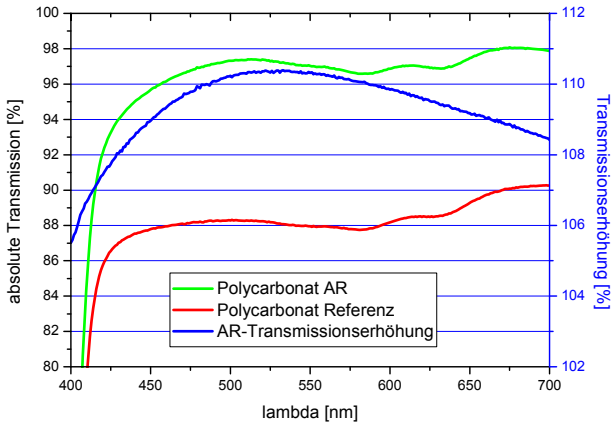


Abb. 74: Transmissionsvergleich einer unbeschichteten PC-Probe mit einer AR-beschichteten (8% PEG (20k), ADP-Behandlung)

Die deutliche Transmissionssteigerung von mehr als 8% (s. Abb. 74) macht sich in einem wirkungsvollen AR-Effekt (Abb. 75) bemerkbar. Bei Beschichtungen, die mittels der Plasmamethode hergestellt worden waren, fiel der Einfluss der Luftfeuchte auf die Entspiegelungswirkung besonders auf. So verringerte sich die Transmission einer mit 6% PEG

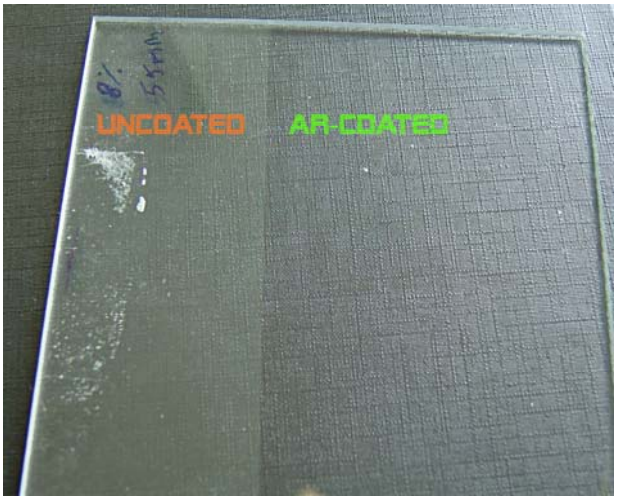


Abb. 75: Entspiegelungswirkung der APD-behandelten AR-Schicht auf PC-Substrat (links unbeschichtet / rechts beschichtet)

(20k) hergestellten Probe nach einer mehrtägigen Lagerung unter Umgebungsbedingungen um etwa 2%, während eine mit 11,5% Polymer hergestellte Probe sogar leicht (knapp 1%) an Transmission gewann. Die besten Werte im stabilisierten Zustand wurden mit der in Abb. 74 dargestellten 8%-Mischung erzielt. Die mechanische Stabilität der Beschichtungen reichte aus, um einer normalen Reinigungsprozedur zu widerstehen. Des Weiteren schien bei leichter Erhöhung des Reibdrucks beim Abwischen die Schicht beständiger zu sein, als die über Auswaschen hergestellten AR-Systeme. Die Vermutung liegt nahe, dass das ADP einen zusätzlich härtenden Einfluss auf die Beschichtung ausübt.

Um diese Vermutungen zu untersuchen wurden Glasobjektträger und Si-Wafer über Tauchbeschichten mit einer Titanoxidschicht (Titanoxid-Sol H9005 der Fa. FEW Chemicals) beschichtet. Die Härtung der Beschichtung geschah wie folgt:

Probe 1: Lufttrocknung
Probe 2: 20 min @100°C
Probe 3: 20 min @ 100°C + ADP-Behandlung
Probe 4: 20 min @ 400°C

Anschließend wurde der Brechungsindex ellipsometrisch ermittelt. Die Härte der entstandenen Schichten wurde mittels definiertem Kratztest mit Stahlwolle und anschließender Lichttrübungsmessung (Haze-Wert) verglichen. Die Messergebnisse sind nachfolgend in Tab. 6 dargestellt.

		Probenhärtung			
		Probe1 Air	Probe 2 20min@100°C	Probe 3 20min@100°C+ADP	Probe 4 20min @400°C
Messung	Brechungsindex Erhöhung Brechungsindex	1.676 Ref.	1.844 +10%	1.91 14%	2.083 24%
	Transmission	85.1	86.8	86.7	90.3
	Haze	22.7	15	8.49	1.68

Tab. 6: Ergebnisübersicht der Härtungsbedingungen auf die TiO_2-Schichtparameter

Die plasmabehandelte Probe 3 zeigt einen um etwa 0,06 höheren Brechwert als die ohne Plasma hergestellte Probe 2. Nach dem Kratztest weist Probe 3 auch einen geringeren Haze-Wert auf (knapp halb so hoch), da ihre Oberfläche dabei weniger stark beschädigt wurde. Dies deutet auf einen materialverdichtenden, schichthärtenden Einfluss der Atmosphärendruck-Plasmabehandlung hin. Mit dem ADP-Verfahren eröffnen sich somit neue Möglichkeiten zur Herstellung entspiegelter Kunststoffteile.

Die Ausrüstung eines Kunststoffsubstrats mit einer 3-Schichtentspiegelung (vgl. Kap. 3.2), die bei Glassubstraten den Stand der Technik darstellt, war bisher technisch nicht möglich, da zur Verfestigung der Einzelschichten Temperaturen bis 450°C erforderlich waren. Eine nachträgliche ADP-Behandlung könnte nun den bei niedrigen Temperaturen (etwa 100°C) vorvernetzten Schichten die abschließende erforderliche Härte und Dichte geben, so dass ihre mechanische Belastbarkeit für viele Anwendungen ausreichen und damit die teueren Sputterverfahren (s. Kap. 3.2) ablösen könnte.

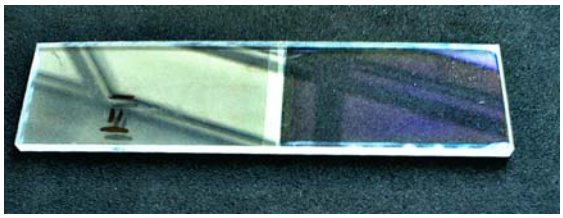


Abb. 76: PC-Plätten mit 3-Schichtentspiegelung auf der rechten Hälfte

Es wurde auf vorgereinigten und plasmaaktivierten PC- und PMMA-Plättchen ein 3-Schichtverbund $SiTiO_2$, TiO_2, SiO_2 mit den finalen Schichtdicken 80 nm / 130 nm / 90 nm über Tauchbeschichten abgeschieden. Hierfür wurden das von der Fa. FEW Chemicals vertriebene Siliciumoxid-Sol H2000 und das Titanoxid-Sol H9005 sowie eine 1:1(vol.)-Mischung der beiden Komponenten verwendet. Nach jedem einzelnen Schichtauftrag wurde die Probe 20 min bei 100°C gelagert und anschließend im ADP behandelt. Auf diese Weise konnte nasschemisch eine 3-Schichtentspiegelung auf Kunststoff abgeschieden werden (s. Abb. 76), die eine gute mechanische Abriebbeständigkeit aufwies. Ohne entsprechende Plasmaschritte waren die Schichten mit einem alkoholgetränkten Tuch unter minimalem Druck abzureiben. Der transmissionssteigernde Effekt beträgt etwa 6%, von 88% auf 94% (vgl. Abb. 77). Grund für die im Vergleich zu den zuvor entspiegelten Kunststoffen eher geringen Transmissionssteigerungen liegt am, im Vergleich zur Einschichtentspiegelung, doch relativ komplexen 3-Schichtaufbau begründet. Es musste ein Aufbau (Schichtdicke und Brechungsindex) verwendet werden, welcher auf die Parameter eines Glassubstrats abgestimmt war. Eine Anpassung an die Kunststoffeigenschaften erfolgte nicht.

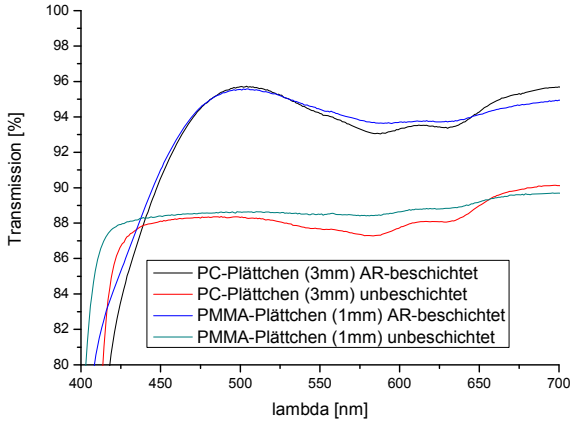


Abb. 77: Transmissionsteigerung von PC und PMMA durch Aufbringen einer plasmabehandelten 3-Schichtentspiegelung

3.8 Diskussion

Die Aufbringung von porösen Siliciumoxidbeschichtungen aus der Flüssigphase bietet eine Vielzahl von Möglichkeiten, die optischen Eigenschaften verschiedenster Substratmaterialien auf Reflexionsminderung hin zu verbessern. Dies ist zum einen möglich, da je nach den maximalen Gebrauchstemperaturen der einzelnen Werkstoffe die Rezepturen, Verfahren und Bedingungen zur Schichtbildung und Härtung angepasst und verschiedene Verfahren für die Entfernung des Templatpolymers entwickelt und untersucht wurden, zum anderen, weil die optischen Eigenschaften des entwickelten AR-Films über gezielte Veränderung der Polymerkomponente in der Beschichtungslösung an die Optikparameter des Substratmaterials angepasst werden können.

Serie 1: Poröse AR-Schichten mit Hochtemperaturbehandlung

Diese breite Anpassbarkeit des Brechungsindexes der Beschichtungen wird in Abb. 39 deutlich und maßgeblich von der Menge des zugegebenen Polymers beeinflusst. Da dieses vermutlich im selben Verhältnis, wie es in der Beschichtungslösung vorliegt, in die Beschichtung mit eingebaut wird, wäre zunächst ein linearer Einfluss der Polymereinwaage (Faktor A) auf den Brechungsindex anzunehmen. Tatsächlich ist dieser Faktor (s. Gl. V) auch der bestimmende, scheint jedoch bei Werten ab etwa 7% PEG in eine Sättigung überzugehen. So wurde neben dem linearen brechungsindexsenkenden Einfluss A auch ein quadratischer Einfluss A^2 festgestellt, welcher A entgegenwirkt. Vermutlich setzt nach dem thermischen Entfernen des Polymers bei 400°C ein sinterähnlicher Prozess im Schichtmaterial ein, welcher umso ausgeprägter stattfindet, je mehr Poren vorhanden sind. Bei einem Brechungsindex von etwa 1,1 und einer damit gleichbedeutenden Porosität von knapp 80% scheint ein nicht mehr weiter steigerbarer Endwert erreicht zu sein.
Im Vergleich zu Parameter A ist der Einfluss der Polymermolmasse auf den Brechwert beim Ausbrennverfahren verschwindend gering. Beim Vergleich von Abb. 39 + 40 fällt jedoch auf, dass bei Schichten, welche aus Lösungen mit niedrigem Polymergehalt mit hoher Molmasse hergestellt worden waren, eine zusätzliche thermische Nachbehandlung von mehreren Tagen bei 160°C den Brechungsindex weiter senkt. Dies kann nur geschehen, wenn dabei weiteres Polymer entfernt wird. Das Vorhandensein von kohlenstoffhaltigen Verbindungen konnte noch in

Beschichtungen, welche für 30 min bei bis zu 500°C getempert worden waren, mittels XPS nachgewiesen werden (6-10 at% Kohlenstoff). Da keine Abhängigkeiten von Lagerzeit und Temperatur im Ofen ersichtlich waren, wurde auf eine Darstellung verzichtet. Erklärbar wird der Unterschied von Abb. 39 + 40 durch folgende Annahme: Die Polymere größerer Molmasse sind beim 400°C-Schritt schwieriger vollständig aus dem Si-Netzwerk zu entfernen, da einige von ihnen nicht in offenporiger Form vorliegen. Betrachtet man Abb. 42, so fällt auf, dass im Bereich um 1% PEG erhebliche Unterschiede bei den vorhandenen Porendurchmessern bei Verwendung unterschiedlicher Molmassen vorliegen. Da jedoch die finale Porosität (Abb. 40) für weitgehend unabhängig von der Polymermolmasse ist, muss davon ausgegangen werden, dass mit zunehmender Molmasse und damit zunehmendem Porendurchmesser die Anzahl der im Schichtmaterial vorliegenden Poren abnimmt. Je geringer deren Anzahl, umso geringer die Wahrscheinlichkeit, dass diese miteinander verbunden sind, umso schwieriger ist die vollständige Entfernung des darin befindlichen Polymers.

Da die in den TEM-Aufnahmen Abb. 43-46 dargestellten Mikrostrukturen der bei 400°C getemperten AR-Dünnschichten eine kugelförmige Porenstruktur aufweisen, kann auch davon ausgegangen werden, dass das ursprünglich darin eingelagerte Polymer in einer ähnlichen Morphologie ins Silanolnetzwerk eingebettet vorlag. Derartige Strukturen können durch Phasenseparationsvorgänge entstehen, bei denen bedingt durch Konzentrationsänderungen Ausfällungen entstehen. Im Falle des hier vorliegenden Systems dampft nach dem Auftrag über Tauchbeschichtung das Lösungsmittelgemisch aus Ethanol und Wasser ab. Ab einem gewissen Punkt ist keine vollständige Löslichkeit der Polymer- und Siloxanmoleküle mehr ineinander gegeben, so dass Polymerkeime ausfallen und bei weiterer Verringerung des Lösemittelanteils zu wachsen beginnen. Gleichzeitig bildet sich, bedingt durch einen Anstieg der Säurekonzentration beim Abdampfen des Lösungsmittels das Siloxannetzwerk durch Kondensationsprozesse aus und umschließt die Polymeraggregate, so dass deren Wachstum eingefroren wird.
Dass die Größenverhältnisse der Poren im abgetrockneten Film sich deutlich von denen im getemperten Zustand unterscheiden, soll durch folgende Überlegung veranschaulicht werden: In einer Schicht, welche aus einer „5,5%igen“ Lösung hergestellt wurde, liegt ein Volumenverhältnis Siloxan/PEG von etwa 5 zu 1 vor. Nach dem 400°C-Schritt wurde eine Porosität von etwa 50%, also ein „Volumenverhältnis“ von 1 zu 1 gemessen. Dies belegt, dass eine große Veränderung in der Schicht stattgefunden hat. In Anbetracht des Schrumpfgrades

erscheint es als unwahrscheinlich, dass die in den Aufnahmen sichtbaren Poren von 1 bis 8 nm Durchmesser von der Einlagerung eines einzelnen Polymermoleküls herrühren.
Inwieweit von der thermisch verursachten Schrumpfung der Schichten die parameterabhängige Porengrößenverteilung aus Abb. 42 beeinflusst oder verändert wird, kann nicht ausgesagt werden. Tendenziell sind die ermittelten Porendurchmesser auf jeden Fall sinnvoll und wie folgt zu deuten: Ein Molekül mit geringerer Molmasse belegt bei der Einlagerung ins Netzwerk weniger Platz und wird daher eine kleinere Pore generieren. Für den Einfluss der PEG-Konzentration gelte folgende Annahme: Der Zeitpunkt, welcher die Aggregatbildung des Polymers beendet, wird im Wesentlichen von der Gelierzeit des Siloxannetzwerks bestimmt, welches die Partikel umschließt und am weiteren Wachsen behindert. Dieser Zeitpunkt ist für den untersuchten Parameterraum als weitgehend identisch anzunehmen. Die Polymerkonzentration hingegen beeinflusst bei der Phasenseparation den Zeitpunkt der Keimbildung und die Geschwindigkeit des Keimwachstums. Liegt viel Polymer vor, so setzt die Keimbildung bei einer höheren Lösungsmittelkonzentration, also früher, ein. Die Wachstumszeit wird dadurch länger. Des Weiteren ist anzunehmen, dass dieser Wachstumsprozess diffusionsgesteuert abläuft, so dass bei höheren PEG-Konzentrationen die Moleküle, welche als nächste zum Keimwachstum beitragen, einen kürzeren Weg zurücklegen müssen und schneller ins Aggregat aufgenommen werden können. Die Wachstumsgeschwindigkeit nimmt also bei höherer PEG-Konzentration zu. Die eingelagerten Polymereinformungen sind in Folge dessen größer und damit auch die finalen Poren.

Aufgrund des Porendurchmessers im Nanometerbereich, der je nach Herstellungsparametern doch beträchtlichen Porosität von bis zu 80% und der damit einhergehenden hohen spezifischen Oberfläche der AR-Beschichtungen, die geschätzte 100m²/g oder mehr betragen könnte, verwundert es nicht, das ofentrockene poröse SiO_2-Filme Wasser der Luft entziehen und einlagern. Molsiebe arbeiten, obgleich deren Porendurchmesser etwa um den Faktor 10 kleiner sind, nach dem selben Prinzip und dienen als Trockenmittel.
Im Falle einer AR-Beschichtung für Floatglas, deren Polymerparameter im Hinblick auf den optimalen Brechungsindex von 1,23 mit 3,5% PEG (20k) (s. Abb. 39) ermittelt wurden, ließ der entspiegelnde Effekt nach einer Lagerung von wenigen Stunden unter atmosphärischen Bedingungen deutlich nach. Die maximale Transmission von über 99% sank um mehr als 1%, begründet durch die Einlagerung

von Wasser in die Schicht und eine damit verbundene Änderung des Brechungsindexes. Wo vorher Luft (n ~ 0) die Porenräume füllte, wurde teilweise Wasser (n ~ 1,33) eingelagert und damit der gesamte Brechungsindex der Schicht erhöht, so dass die Bedingungen für eine vollständige destruktive Interferenz (s. Gl. III + IV) nicht mehr erfüllt waren. Da diese Einlagerung von Wasser unter Umgebungsbedingungen fast unvermeidlich ist, musste die durch das Wasser bedingte Erhöhung der Brechzahl durch die Schaffung größerer Porenräume kompensiert werden. Es wurde eine Erhöhung des Polymergehalts von 3,5% auf 5,5% als optimale Lösung ermittelt, was gleichbedeutend ist mit einer Erhöhung der Porosität von 56% (3,5% PEG) auf etwa 67% (5,5% PEG).
Geht man nun davon aus, dass eine ofentrockene 3,5%-Schicht denselben Brechungsindex aufweist, wie eine atmosphärenstabilisierte 5,5%-Schicht, so kommt man zu dem Schluss, dass (67-56)/1,33% also rund 8 vol.% Wasser in die Beschichtung aufgenommen werden.

Dass dieses poröse SiO_2-Netzwerk nach der Standardtemperaturbehandlung (400°C, 30 min) noch nicht in einem endgültigen Zustand vorliegt, zeigt der in Abb. 50 dargestellte Einfluss einer Umgebungslagerung auf die Lage des Transmissionsmaximums. Dieses wird um etwa 30 nm zu kürzeren Wellenlängen hin verschoben, was einem Schrumpf der Schichtdicke von etwa 7 nm (vgl. Gl. II), vermutlich bedingt durch Kondensation im Material verbliebener Hydroxygruppen, gleichkommt. Dieser Wert mag nicht dramatisch erscheinen, doch ist für das menschliche Auge ein derartiger Unterschied im direkten Vergleich zweier beschichteter Glasplatten durchaus sichtbar.
Sinn dieser Ausführungen ist es, klarzustellen, dass weitgehend unabhängig vom Aufwand, der für die thermische Nachbehandlung dieser Schichten betrieben wird, man stets ein System vorliegen hat, welches, bedingt durch Umwelteinflüsse, weiteren Veränderungen wie Schrumpfungserscheinungen oder Wassereinlagerung unterworfen ist. Daher ist es schwierig, die Parameter dieser Dünnfilme derart einzustellen, dass sie bei stark unterschiedlichen Umgebungsbedingungen stets gleiche Entspiegelungswirkung zeigen. In gleichbleibender Umgebung, sowohl im Trockenschrank als auch unter normaler Atmosphäre, konnte nach einer gewissen Anpassungszeit eine hohe Stabilität des antireflektiven Effekts nachgewiesen werden (S. 44). Ist jedoch bspw. der Einsatz unter sehr feuchten Bedingungen angedacht, so muss eine Neuanpassung der porösen Schicht durch geänderte Syntheseparameter erfolgen.

Eine wesentliche Voraussetzung für die Verwendbarkeit von Beschichtungen aller Art ist deren mechanische Belastbarkeit. So besitzen die beschriebenen porösen Systeme zwar eine gewisse Grundstabilität (vgl. Reinigungsversuche mit einem Tuch), können jedoch ohne größeren mechanischen Aufwand beschädigt oder zerstört werden. Mit diesen Eigenschaften kann daher nur an eine Anwendung im Innenbereich gedacht werden.

Abhilfe schafft der Einbau von Phosphorsäure (vgl. Abb. 53), welche im Temperschritt zu Polyphosphaten umgewandelt wird und zu einer merklichen Verbesserung der Ritzhärte und der Abrasionsbeständigkeit der Beschichtung beiträgt. Bereits die Zugabe geringer Mengen zur Beschichtungslösung ruft einen härtesteigernden Effekt hervor, welcher bei weiterer Erhöhung der Phosphorsäuremenge auf ein Verhältnis (H_3PO_4/Si = 1:5) zu einer mechanisch extrem stabilen, kratzfesten Schicht führt (Abb. 53). Dies liegt an den guten glasbildenden Eigenschaften des Phosphats. Durch den Einbau der Phosphorsäure kann eine vollständigere Vernetzung der entstandenen Siloxane erfolgen. In der Literatur wird ein nahezu hydroxygruppenfreies Netzwerk auf Basis von TMOS und Methyltrimethoxysilan bei einem molaren Verhältnis von 4:1 beschrieben [68]. In jedem Fall erhöht sich, bedingt durch die Vernetzung, jedoch der Brechungsindex der AR-Schichten, so dass der antireflektive Effekt mit steigender Phosphorsäuremenge abnimmt. Die Ursache ist in der Bildung eines dichteren Netzwerks in der Schicht zu sehen. Je nach den Erfordernissen an die mechanische Belastbarkeit kann die H_3PO_4-Konzentration eingestellt werden. Für sehr widerstandsfähige Schichten sind jedoch Einbußen in der transmissionserhöhenden Wirkung von bis zu einem Viertel hinzunehmen (s. Abb. 54, Verhältnis 1:4,9).

Der Brechungsindexerhöhung durch H_3PO_4-Zugabe kann jedoch durch die Erhöhung des Templatbildneranteils auf 7% entgegengewirkt werden. Auf diese Weise wird mehr Polymer ins Silikatnetzwerk eingebaut und erzeugt nach dem Ausbrennen mehr Porenvolumen, welches die Brechungsindexerhöhung des Phosphats, welche wie oben beschrieben in einer Erhöhung des Vernetzungsgrades begründet ist, kompensiert. Auf diese Weise können maximale Transmissionserhöhungen von 108,5% im Vergleich zu unbeschichtetem Referenzglas erzielt werden (s. Abb. 55), ohne dass die Schichtfestigkeit beeinträchtigt wird.

Auch der Einbau von Titan in das Schichtnetzwerk bewirkte eine Härtungssteigerung bedingt durch die 6-fach Koordination der Ti-Zentren. Allerdings trat dieser Effekt erst ab einem Ti/Si-Verhältnis von 1:7,5 langsam ein. Bedingt durch den hohen Brechungsindex von Titanoxid (je nach Modifikation > 2) stieg der gesamte

Brechwert der AR-Schicht so stark an, dass ihr Effekt fast vollständig verschwand. Als festigkeitssteigernder Zusatz ist Titanisopropoxid demnach ungeeignet.
Insgesamt ist die Ausstattung einer AR-Schicht mit entsprechender mechanischer Widerstandskraft als ein entscheidender Punkt für eine Umsetzbarkeit in ein Produkt zu sehen. Dabei ist für einige Anwendungen, wie z. B. dem Einsatz auf Scheinwerfergläsern oder Straßenlaternenverglasungen (und damit verbunden geringeren Energiekosten), eine vollständige Auslöschung der Reflexionen keine zwingende Bedingung. Vielmehr ist eine mechanisch extrem belastbare, langzeitstabile Oberfläche gefragt.

Daher wurde auch der Einfluss aggressiver Medien sowie Feuchte- und Temperaturbeaufschlagung auf die Entspiegelungseigenschaften untersucht (s. Abb. 58). Ein vollständiger Rückgang dieser wurde durch einwöchige Lagerung in 1N NaOH bewirkt. Dies verwundert kaum, da starke Basen glasartige Substanzen auslaugen und auflösen. Sie sind ein gutes Medium, um fast alle Sol-Gel-basierten Beschichtungen zu entfernen. Dass die Beschichtung hinsichtlich ihrer Hydrolysestabilität noch verbessert werden kann, beweisen die Ergebnisse der Lagerungstests in destilliertem Wasser und der Tensidlösung. Der AR-Effekt wird um etwa ein Drittel reduziert, da einerseits die Schichtdicke abnimmt, andererseits Material aus der Schicht herausgewaschen wird und dadurch der Brechungsindex sinkt. Ähnlich ist auch die Verringerung des AR-Effekts um etwa 10% beim 85/85-Test zu deuten. Besonderen Schaden fügte den Dünnfilmen auch der etwa dreiwöchige Temperaturschocktest zu. Es war eine deutliche Abnahme der Schichtdicke zu sehen. Hier wird durch die wiederkehrende Kondensation und Verdampfung von Wasser das Schichtnetzwerk angelöst und abgetragen.
Ein Unterschied der Härtungstemperatur (300°C/400°C) konnte nicht ermittelt werden. Inwieweit eine Härtung bei 500°C, eventuell auch für längere Zeiten (> 30 min) die Beständigkeit der Schichten verbessern kann, ist noch zu klären, ebenso wie die Verbesserung durch den Einbau von Phosphor.

Serie 2: Poröse AR-Schichten mit Templatentfernung über Auswaschprozesse

Die mittels Auswaschen hergestellten porösen Silikatschichten zeigen tendenziell ähnliche Abhängigkeiten der Brechungsindizes von den Polymerparametern wie die mittels Ausbrennen hergestellten Filme aus Serie 1. So bewirken höhere Polymerzugaben und höhere Molmassen einen niedrigeren Brechwert. Besonders

bei hohen Molmassen und Polymermengen (blaue Bereiche in Abb. 59) werden niedrige Brechungsindizes erreicht. In diesem Fall belegt das Polymer einen Großteil des Schichtvolumens und liegt zusätzlich im Wesentlichen in miteinander verbundenen Porenräumen vor, so dass der ungehinderte Zugang von Waschwasser und damit ein besserer Abtransport des Templatpolymers gewährleistet sind. Der finale Brechungsindex wird durch den zusätzlichen Parameter Auswaschzeit festgelegt. Die Brechungsindexfelder in Abb. 59 werden bei zunehmender Waschzeit in Richtung der hohen Molmassen/Polymermassen verkippt. Dies bestätigt die vorherige Annahme der besseren Auswaschbarkeit der offenporigen Schichtsysteme.

Ein bedeutender Einfluss ist auch der Härtungstemperatur beizumessen. Da diese Untersuchungen im Hinblick auf den Einsatz der AR-Beschichtung auf PC und PMMA als vorbereitende Untersuchungen gedacht waren, wurde die Großzahl der Untersuchungen mit einer Härtungstemperatur von 100°C durchgeführt. Es stellte sich jedoch heraus, dass bei einer Härtungstemperatur von 120°C, besonders ab 140°C in der Schicht Veränderungen stattfinden, welche ein vollkommen anderes Auswaschverhalten des Polymers und eine verbesserte Waschstabilität des Matrixmaterials bewirken. So ist für eine bei 100°C gehärtete Schicht eine Polymerkonzentration von 7-8% (20k) bei einer Waschzeit von 2h (s. Abb. 60 rechts) erforderlich, um eine optimal entspiegelnde Schicht für Glas herzustellen. Wird diese Härtungstemperatur auf 150°C angehoben, so ist ein Polymeranteil von nur 5,5% (20k) bei einer einstündigen Waschzeit ausreichend (Abb. 61). Dieser höhere Temperschritt bedingt offenbar eine höhere Vernetzung des Silikatnetzwerks (daher auch verbesserte Waschstabilität) und eine verbesserte Herauslösbarkeit des Polymers. Durch die stärkere Vernetzung tritt der Effekt der Phasenseparation noch ausgeprägter in Kraft, da die Anzahl der am Silikat befindlichen Hydroxygruppen reduziert werden und damit die Anbindung des Polyethylenglykols, bspw. über Wasserstoffbrückenbindungen, erschwert ist. Das Polymer wird entkoppelt und kann leichter vom Matrixnetzwerk getrennt werden. Dies erfolgt in einem derart hohen Maße, dass bei 160°C gehärtete und anschließend ausgewaschene Proben eine ähnlich hohe Transmission aufweisen, wie bei 400°C ausgebrannte Proben, die mit der selben Lösung beschichtet wurden.

Serie 3: Übertragung der Ergebnisse von Serie 2 auf polymere Substrate

Die Aufbringung einer AR-Schicht über Auswaschprozesse für PC-Substrate ist an ein sehr enges Prozessfenster gebunden. Zum einen ist die Waschzeit möglichst kurz zu halten, da sonst die in Abb. 67 dargestellten Schadensbilder auftreten können. Offenbar kann trotz Vorbehandlung mittels Flammsilanisierung nicht die gleiche Anhaftung der Schichten wie zum Glassubstrat erreicht werden. Zum anderen müssen bei kurzer Waschzeit extreme Polymerparameter gewählt werden, um den gewünschten Brechungsindex einzustellen (s. Abb. 65). Wird PMMA als Substrat verwendet, so wird aufgrund des niedrigen Brechungsindexes des Kunststoffes die Wahl der Templatparameter noch zusätzlich eingeengt (Abb. 66). In jedem Fall ist davon auszugehen, dass ein nicht geringer Teil des Templatbildners in der Schicht verbleibt. Dies bewirkt auch eine große Empfindlichkeit des Entspiegelungseffekts auf die Luftfeuchte der Umgebung, da das Polymer Wasser speichert und somit den Brechungsindex der Schicht erhöht (s. Abb. 68). Eine Optimierung der Parameter auf maximale Transmission erscheint aufgrund der Vielzahl von Einflussgrößen und deren komplexen Abhängigkeiten untereinander schwierig.

Anders verhalten sich die bei 160°C getemperten Beschichtungen, die natürlich nur auf entsprechend temperaturstabilen Substraten aufgebracht werden können. Die Ergebnisse aus Serie 2 konnten problemlos auf Bayfol DP 1202 und vorgeschrumpfte PET-Substrate transferiert werden. Die gemessenen Transmissionen (Abb. 70 + 71) beweisen in beiden Fällen, dass Lichtverluste durch Reflexion fast vollständig eliminiert wurden und zeigen eine deutliche Verbesserung gegenüber den bei 100°C gehärteten Beschichtungen (Abb. 68).

Serie 4: Neue Vorbehandlungs- und Templatentfernungsverfahren

Für temperaturempfindlichere Substrate wie PC oder PMMA bietet die Templatentfernung mittels ADP eine ausgezeichnete Möglichkeit das PEG zu einem hohen Maße und ohne übermäßige thermische Belastung zu entfernen.
Da bei Verwendung von Glassubstraten in den Vorversuchen die besten Transmissionswerte bei einer Templatbildnermenge von 8% gemessen wurden (bei der thermischen Templatentfernung lag das Optimum bei 5,5% PEG), ist davon auszugehen, dass auch bei dieser Methode das Polymer nicht ganz vollständig

entfernt werden kann (wenn auch deutlich besser als beim Waschen mit vorangegangener 100°C-Härtung). Zwei Proben, hergestellt mit 8% PEG (20k), die eine bei 400°C getempert, die andere bei 100°C und anschließend plasmabehandelt zeigten dennoch identische Transmissionskurven (Abb. 73), welche im stabilisierten Zustand, also nach einer Einlagerung von Wasser aus der Luft, aufgenommen wurden.

Das Phänomen der Wasseraufnahme konnte auch bei Verwendung von PC-Substraten beobachtet werden. So war das Polymer stets so zu wählen, dass der Brechungsindex der Beschichtungen unmittelbar nach der Behandlung zu niedrig war und erst durch die Feuchtigkeitsaufnahme den gewünschten, stabilen Endwert erreichte.

Die Templatentfernung über ADP bietet gegenüber der zuvor beschriebenen Auswaschmethode einige Vorteile. So können neben verbesserten Transmissionseigenschaften eine gesteigerte Festigkeit der Beschichtung und eine optisch sehr homogene Oberfläche erreicht werden. Trotzdem birgt das Plasmaverfahren ähnliche Probleme wie der Auswaschvorgang, jedoch in geringerem Maße. Es ist weiterhin eine prozessabhängige Abnahme der Schichtdicke zu beobachten, so dass dieser Schwund bei der Wahl der Tauchziehgeschwindigkeit mit einberechnet werden muss, um das Interferenzgesetz (s. Gl. II) zu erfüllen. Zudem verhalten sich die optischen Eigenschaften der Proben deutlich empfindlicher gegenüber der Luftfeuchte. Eine derart große Veränderung der Transmission wie bei den ADP-Proben ist beim 400°C-Temperschritt nicht zu bemerken. Da auch plasmabehandelte AR-Schichten Systeme sind, welche im Gegensatz zu den ausgebrannten Schichten in einem eher metastabilen Zustand vorliegen und ihre Wirkung einer Vielzahl von Einflussgrößen unterliegt, muss der gesamte Prozess für jedes neue Substratmaterial neu angepasst werden. Eine exakte Vorhersage der AR-Wirkung aufgrund der Versuchs- und Prozessparameter ist schwierig.

Genauere Informationen über die Auswirkungen des ADPs auf Sol-Gel-Beschichtungen lieferten die Untersuchungen an Titanoxidschichten (Tab. 6). Die Erhöhung des Brechungsindexes durch die Plasmabehandlung (vgl. Probe 2 + 3, Tab. 6) liefert den Beweis, dass nach diesem Verfahrensschritt ein dichteres Material vorliegt. Dies kann nur durch die Kondensation von Hydroxygruppen und die Austreibung von in der Schicht verbliebenem Lösungsmittel herrühren. Auch die Verbesserung der Kratzfestigkeit, bestimmt anhand einer geringeren Eintrübung der Schicht nach Kratzen mit Stahlwolle, bestätigt diese Vermutung. Zu diesen Effekten

tragen wohl einerseits die kurzzeitige Einbringung von thermischer Energie, andererseits die Reaktion der Schicht mit den im Plasma befindlichen Sauerstoffradikalen bei. Auf diese Weise werden durch Kondensationsprozesse die im Schichtmaterial verbliebenen Hydroxygruppen in ein oxidisches Netzwerk umgewandelt.

Einen weiteren Nachweis für den festigkeitssteigernden Einfluss des Atmosphärendruckplasmas liefern die Versuche, eine 3-Schichtentspiegelung auf ein Kunststoffsubstrat aufzubringen. Da hierfür drei Tauchbeschichtungsschritte in unterschiedlichen Lösungsbädern erforderlich sind, muss die jeweils zuvor aufgetragene Schicht eine gewisse Festigkeit aufweisen, um nicht in der Lösung wieder teilweise entfernt zu werden. Andernfalls kommt es zu Schlierenbildung und Farbverläufen. Wird zusätzlich zur 100°C-Härtung ein Plasmaschritt durchgeführt, so tritt dieses Problem nicht auf. Des Weiteren ist für das richtige Zusammenspiel der Interferenzeigenschaften der Einzelschichten ein möglichst großer Brechungsindexunterschied (SiO_2 zu TiO_2) nötig, welcher durch den Plasmaschritt (s. Tab. 6) erreicht wird.

3.9 Neue Anwendungsfelder für poröse SiO_x-Schichten

In diesem Kapitel wurde hauptsächlich die Verwendung poröser SiO_2-Filme via Templatverfahren als Interferenzschichten für reflexionsmindernde Anwendungen betrachtet. Aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse über deren Morphologie und vor allem der breiten Einstellbarkeit von Porosität und Porengröße bietet sich dieses System als transparente Trägerschicht für Katalysatormaterialien geradezu an.
Im Folgenden wird ein typischer Anwendungsfall beschrieben, zu dessen Problemlösung eine katalytisch aktive, in diesem Fall selbstreinigende Beschichtung einen großen Beitrag leisten kann. In Automobilen, Bussen oder LKWs bilden sich im Laufe der Zeit Ablagerungen auf den Scheiben und Instrumentenabdeckungen im Fahrzeuginneren durch Zigarettenrauch oder andere Luftverunreinigungen, Fingerabdrücke und weitere Körperflüssigkeiten. Diese Verschmutzungen können neben einem unschönen optischen Erscheinungsbild ab einem gewissen Grad die Sicht auf die Straße oder die Instrumente behindern. Hinzu kommt, dass diese Ablagerungen die Blendwirkung der Sonne verstärken und somit im schlimmsten Fall zu gefährlichen Situationen im Straßenverkehr führen können. Somit besteht der dringende Bedarf nach der Ausrüstung bestimmter Fahrzeuginnenteile mit einer Beschichtung, welche die Bildung der oben erwähnten Schmutzfilme unter normalen Umgebungsbedingungen aktiv verhindert, ohne selbst die optischen Eigenschaften der Bauteile zu beeinträchtigen.

Seit längerer Zeit ist die besondere Eigenschaft des kristallinen Titanoxids bekannt, allein durch das Vorhandensein von Sauerstoff, Wasser (in Form von Luftfeuchte) und (UV)-Licht organische Moleküle durch Oxidation in flüchtige Bestandteile zu zerlegen und diese damit abzubauen [69-73]. Diese Erkenntnis nutzt beispielsweise die Firma Pilkington Glas, die Fensterscheiben durch einen Sputterprozess mit einer wenige Nanometer dünnen Titanoxidbeschichtung ausstattet um somit dem Glas selbstreinigende/photokatalytische Eigenschaften zu verleihen (Handelsname: activ clean). Das Titanoxid, welches für den Effekt verantwortlich ist, bringt gerade beim Ausrüsten optischer Bauteile einen gravierenden Nachteil mit sich. Aufgrund des hohen Brechungsindex von über 2,5 verstärkt es auf Substraten wie Glas oder Kunststoff in hohem Maße die Reflexion, so dass derartige Bauteile ab einer gewissen Schichtdicke des TiO_2 wie ein Spiegel wirken und nur noch eine begrenzte Menge Licht durchlassen. Hierdurch wird die Verwendbarkeit dieser Beschichtungen auf transparenten Substraten deutlich eingeschränkt, so dass man sich bisher auf

einen Kompromiss einigen musste: Die Dicke der Beschichtung wurde auf wenige Nanometer verringert, so dass die o.g. optischen Nachteile nicht auftraten. Hierdurch wurde neben aber auch die katalytische Aktivität auf eine „theoretische Wirksamkeit“ reduziert, so dass die Reinigungswirkung bei den kommerziell erhältlichen Produkten die Anforderungen insbesondere für eine Anwendung im automobilen Sektor nicht erfüllen kann [74], da hier im Gegensatz zu Aussenanwendungen ein Teil des für die Zersetzung erforderlichen UV-Lichts bereits durch die Aussenverglasung absorbiert/reflektiert wird.

In diesem Fall könnte die zuvor besprochene poröse SiO_2-Schicht als Träger mehrere Probleme auf einmal lösen. Zunächst bietet diese aufgrund ihrer hohen Porosität eine gute Möglichkeit, katalytisch aktive Partikel mit einer guten Zugänglichkeit von allen Seiten einzulagern. Zum anderen ist bekannt (s. Kap. 3.7), dass derartige Schichten Wasser aus der Luft einlagern, welches für die katalytische Umsetzung erforderlich ist. Zuletzt besitzen diese Schichten, je nach Herstellungsparametern, einen sehr niedrigen Brechungsindex, so dass je nach Anteil des Katalysatormaterials in der Schicht, dessen hoher Brechungsindex zumindest kompensiert werden könnte und so durch die Aufbringung dieser selbstreinigenden Schicht keine zusätzliche Lichtreflexion zu erwarten wäre.

Als Auswahlkriterien für ein geeignetes Katalysatormaterial dienten neben einer möglichst kleinen Primärpartikel-/Agglomeratgröße (ab etwa 100 nm entstehen Streueffekte) eine gute Dispergierbarkeit in Alkohol und das Vorhandensein eines gewissen kristallinen Anteils (bevorzugt Anatase-Modifikation), da dieser für den Photoeffekt erforderlich ist. Die Wahl fiel auf das Material Hombikat XXS 100 der Fa. Sachtleben, welches in einer etwa 18%igen hochviskosen salpetersauren, weitgehend monodispersen Lösung vorlag.

Das Titanoxid wurde im Ultraschall in 20ml IPA dispergiert und anschließend zu 25g einer zuvor (Kap. 3.5.2) beschriebenen AR-Beschichtungslösung (9% PEG 35k) gegeben und weitere 5 min im Ultraschall behandelt. Die Menge des Hombikats wurde so gewählt, dass in der finalen Beschichtungslösung TiO_2-Anteile (bezogen auf das SiO_2) von 10, 20, 30, 40, 50 und 66% vorlagen. Nach einer Auftragung der Lösung über Tauchbeschichten wurde diese bei 100°C getrocknet und je nach Substrat im Ofen bei 400°C bzw. mittels ADP vom Templatbildner befreit. Die Dicke der so hergestellten Filme betrug etwa 300 nm.

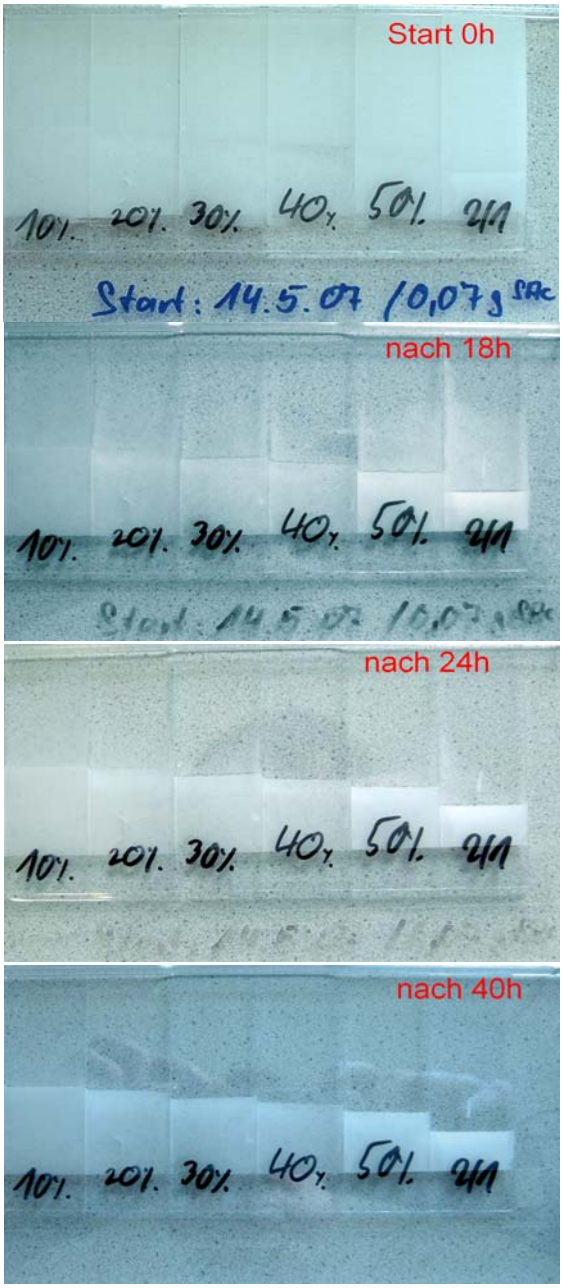


Abb. 78: Abbaufortschritt von Stearinsäure durch photokat. Reaktion Oberer Teil der Glasplättchen trägt die aktive Beschichtung

Die Wirksamkeit der Beschichtungen wurde im Labor durch den Abbau von Stearinsäure nachgewiesen. Dazu wurden die jeweils zur Hälfte beschichteten Substrate mit der Säure bedampft, so dass eine deutlich sichtbare, weißliche Verunreinigung zu sehen war. Die Schichtdicke der aufgedampften Stearinsäure betrug in grober Näherung etwa 2 µm und war damit etwa 10 mal so dick wie die katalytisch aktive Beschichtung. Anschließend wurden die Proben im Sun-Tester (Fa. Atlas) gelagert, um die



Abb. 79: Abbaufortschritt von Stearinsäure auf beschichtetem PC v.l.n.r: nach 18, 24 und 40h

Bestrahlung mit Sonnenlicht (ca. 2 mW/cm²) zu simulieren. Zu Beginn, nach 18h, 24h und 40h wurden Fotos zur Dokumentation des Abbaufortschritts aufgenommen (vgl. Abb. 78 auf Glas (bei 400°C ausgebrannt) und Abb. 79 auf PC (ADP-Behandlung)).

Alternativ zur Templatentfernung mittels ADP bietet sich auch die Möglichkeit einer kurzen Behandlung mit Atmosphärendruckplasma, nur um die Beschichtung anzuhärten. Das in der Schicht verbliebene PEG kann im UV-Licht durch die

Selbstreinigungseigenschaften der Schicht abgebaut und somit die Porosität erzeugt werden.

Weitere Abbauversuche wurden mit Schweißproben, sog. Normschweiß, durchgeführt. Diese bestehen aus einem Gemisch verschiedener organischer Substanzen und stellen eine Verschmutzungssituation nach, welche deutlich mehr einer realen Verunreinigung entspricht. Zu dessen Auftragung wurde ein Finger mit Aceton entfettet und anschließend mit der Schweißprobe ein Fingerabdruck auf ein entsprechend photoaktiv beschichtetes Probensubstrat aufgetragen. Die UV-Bestrahlung erfolgte analog zu den zuvor durchgeführten Versuchen. Die Abbauresultate der einzelnen Proben sind in Abb. 80 dargestellt. Auf der unbeschichteten Referenz ist keine Entfernung des Abdrucks zu verzeichnen, während auf den katalytisch beschichteten Substraten mit zunehmender Bestrahlungszeit ein Rückgang der Organik sichtbar ist.

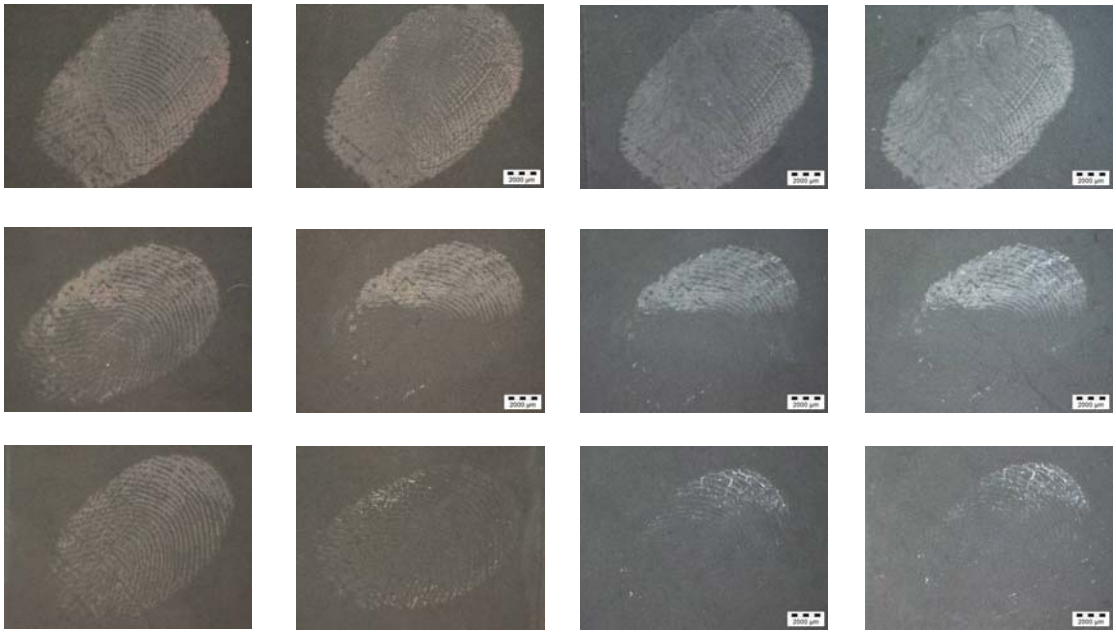


Abb. 80: Abbaufortschritt von Normschweiß unter Lichteinwirkung
v.o.n.u: unbeschichtete Referenz, Glas mit 50% TiO_2, PMMA mit 50% TiO_2
v.l.n.r: Ausgangszustand, nach 2d, 6d und 8d Belichtung

Je nach Anwendungsgebiet ist auch die Kombination eines selbstreingenden Effekts mit einer AR-Wirkung möglich. Hierbei ist auf die entsprechende Schichtdicke von etwa 100 nm und eine etwas geringere Titanoxidbeimischung zu achten, damit der Brechungsindex der Beschichtung vom optimalen Wert für ein Glassubstrat (etwa 1,23) nicht allzu stark abweicht. Hierfür muss jedoch ein Rückgang der katalytischen Aktivität und damit der Abbaugeschwindigkeit in Kauf genommen werden. Einen guten Kompromiss liefert eine Zugabe von 20% Hombikat. Das

Transmissionsspektrum einer derartigen Schicht ist in Abb. 81 dargestellt. Im Vergleich zu einer 300 nm dicken Schicht mit Hombikatbeimischung von 50% muss in diesem Fall mit einer etwa dreimal längeren Abbauzeit gerechnet werden. Im Gegenzug steigt die maximale Transmission um fast 8%, die mittlere Transmission im Sichtbaren um etwa 6%.

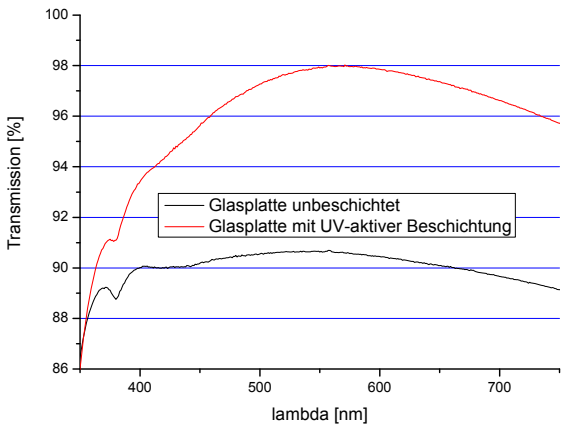


Abb. 81: Transmissionsspektrum einer photokatalytisch beschichteten Glasscheibe (9% PEG 35k, 20% Hombikat, Schichtdicke 105 nm)

Poröse Siliciumoxidschichten bieten somit ein hervorragendes Basismaterial für die Einlagerung katalytischer Partikel. In diesem Fall konnte zudem die Kombination von optischen und katalytischen Eigenschaften wirkungsvoll demonstriert werden. Eine Modellvorstellung über die vorherrschenden Schichtstrukturen und die darin eingebauten Partikel soll Abb. 82 liefern. Im porösen Matrixmaterial (blau-grün) liegen die Hombikat-Partikel (rot) weitgehend unbedeckt vor. Unterstützt wird diese Modellvorstellung von folgendem Versuchsergebnis: Proben, welche mit einem gealterten Siliciumoxidsol, also einem, welches schon mehrere Wochen unter Rühren im Labor gelagert war, hergestellt wurden, zeigten

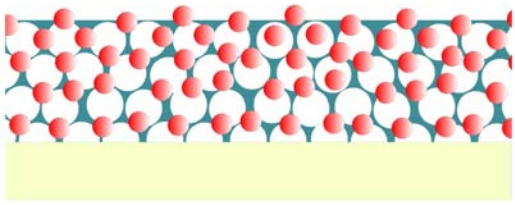


Abb. 82: Modellvorstellung der beschriebenen photoakt. Beschichtung

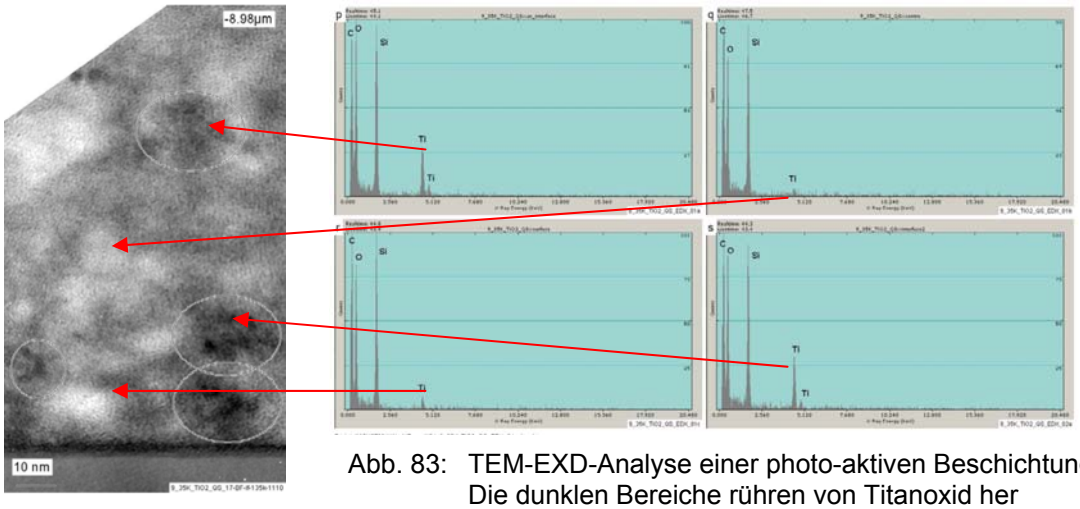


Abb. 83: TEM-EXD-Analyse einer photo-aktiven Beschichtung Die dunklen Bereiche rühren von Titanoxid her

einen deutlich schnelleren Abbau (etwa 3-5 mal so schnell) als Proben, welche mit einem zwei Tage alten Sol hergestellt worden waren. Vermutlich bedeckt das bei der Beschichtung kondensierende Silan einen Teil des Hombikats und beschränkt so dessen aktive Oberfläche. Im gealterten Sol ist der Kondensationsprozess schon weiter fortgeschritten, so dass die Inaktivierung des Titanoxids weniger stark erfolgt.
Der Einbau des nicht agglomerierten Titanoxids konnte in TEM-EDX-Untersuchungen nachgewiesen werden (s. Abb. 83).

Für die hier hergestellten photoaktiven Beschichtungen bleibt abschließend noch zu klären, weshalb diese eine derart hohe Aktivität und Abbaurate aufweisen. Zum einen kann dies in der stark erhöhten Oberfläche des Titanoxids im Vergleich zur beschichteten Substratfläche begründet sein. Des Weiteren besteht, bedingt durch die poröse Struktur des Trägermaterials, ein weitgehend unbehinderter An- und Abtransport der Reaktionskomponenten. Ebenso kann die ständige Bereitstellung von Wasser, man erinnere sich an die Eigenschaft des Matrixmaterials Wasser einzulagern, ein reaktionsbeschleunigender Faktor sein.
Einen interessanten Ansatzpunkt für weitere Arbeiten bietet die Tatsache, dass bei 400°C ausgebrannte Beschichtungen eine höhere Abbaurate aufweisen, als die im ADP behandelten. Es liegt nahe zu vermuten, dass der Grund hierfür in einer vollständigeren Entfernung des Polymers und damit in einer Generierung einer höheren Porosität begründet ist, doch ist auch der Schluss zulässig, dass beim Ausbrennen des Templats eine Kohlenstoffdotierung des Hombikats stattfindet, so dass dessen Bandabstand verändert und so die Aktivität gesteigert wird. Kohlenstoffdotierte Titanoxide sind in den letzten Jahren Gegenstand von Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Photokatalyse.

4 Thermisch selbstreinigende Beschichtungen

In der modernen industrialisierten Welt wäre eine Vielzahl von Rohstoffen und Produkten ohne den Einsatz von Katalysatoren gar nicht herstellbar. So durchlaufen etwa 85% aller chemischen Produkte während ihrer Gewinnung oder Aufbereitung mindestens einen katalytischen Schritt [85]. Mehrheitlich findet Katalyse in chemischen oder petrochemischen Polymerisationsprozessen Anwendung, jedoch auch bei der selektiven Oxidation von Alkanen, Aromaten oder aber der Reduktion umweltschädlicher Industrieabgase wie Stickoxiden [86].
In Folgenden sollen Katalysatoren, die thermooxidative Eigenschaften aufweisen hergestellt und untersucht werden. Angesichts des sehr umfangreichen heutigen Wissensstands auf diesem Gebiet soll es jedoch nicht Aufgabe dieser Arbeit sein, ein Teilgebiet der heterogenen Katalyse wissenschaftlich aus der Sicht eines Katalytikers zu erörtern oder unfassend zu behandeln, sondern vielmehr das Potential aufzuzeigen, das Sol-Gel-Verfahren zur Herstellung thermisch selbstreinigender Beschichtungen bieten.

Oxidationskatalyse läuft, wie alle anderen Katalyseprozesse auch, selektiv ab. Das bedeutet in diesem Fall, dass eine Beschichtung, welche eine gute Abbauwirkung bei einem bestimmten Öl aufweist, ein Fett oder Ruß nicht ebenso gut in flüchtige Bestandteile zerlegen können muss. Im realen Einsatz eines derartigen Katalysators liegen keine Reinstoffe als zu zersetzende Materialien vor, sondern meist komplexe Stoffgemische von Kohlenwasserstoffverbindungen, die auf unterschiedliche Art bei unterschiedlichen Temperaturen zersetzt werden müssen.
Daher bestand die Aufgabe zu Beginn der Arbeiten darin, ein geeignetes organisches Testmaterial zu finden, welches erste vergleichende Aussagen über unterschiedliche katalytische Schichtmaterialen zulässt. Folgende beiden Bedingungen wurden an das Testmaterial gestellt: Erstens kein oder möglichst geringes Verdampfen oder Selbstzersetzen in gasförmige Produkte bei der geplanten Einsatztemperatur und zweitens die Bildung von Verkokungserscheinungen nach etwa 10–30-minütiger Lagerzeit bei der entsprechenden Einsatztemperatur, sichtbar durch bräunliche Verfärbung des aufgetragenen Materials.
Da für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Einsatzgebiete zunächst die Reaktionstemperatur auf 300-400°C fokussiert war, später jedoch eine Anwendung

bei 200°C im Vordergrund stand, wurde mit zwei unterschiedlichen Testsubstanzen gearbeitet: zu Beginn mit Alvania RL3 (Shell AG) [77], einem zweikomponentigen Wälz- und Gleitlagerschmierfett mit hoher Temperaturbeständigkeit und einem Tropfpunkt von 190°C, später mit einem hochraffinierten Mineralöl, Gravex 942 (Shell AG) [78], einem additiv-freien Produktionsöl für die Kunststoffproduktion, mit Siedepunkt größer 280°C.

4.1 Anforderungen

Die grundlegende Anforderung an die selbstreinigenden Beschichtungen bestand darin, das aufgetragene organische Material durch katalytische Zersetzung zu entfernen bevor dieses temperaturbedingte bräunliche Verfärbungen oder gar Verkokungen zeigt. Letztere bestehen meist aus polyaromatischen Verbindungen und können, wenn sie erst einmal gebildet sind, nur sehr langsam, meist bei deutlich höheren Temperaturen (ab etwa 500°C) abgebaut werden. Daher beschränken sie die Wirksamkeit des Katalysators, da sie das Vordringen von weiterer abzubauender Organik zur Katalysatorgrenzfläche behindern. Auf diese Weise kann eine Schicht auf dem jeweiligen Bauteil aufwachsen und dessen Abmessungen, mechanische Leichtgängigkeit oder Funktion beeinträchtigen.
Je nach Einsatzbedingungen, also zulässiger Abbautemperatur, Art der Verschmutzung und Gasatmosphäre, müssen der Aufbau und die Materialzusammensetzung der Beschichtung derart gewählt sein, dass eine möglichst hohe Aktivität erreicht wird. Dies beginnt mit der Wahl der Härtungstemperatur, welche eine gute mechanische Festigkeit des aktiven Films auf dem Substrat und des Films in sich gewährleisten soll. Diese ist besonders bei Bauteilen, welche Vibrationen, thermischen Schwankungen oder gar leichter Reibung ausgesetzt sind, von Bedeutung. In der Regel wirkt sich eine höhere Härtungstemperatur/-zeit bis zu einem gewissen Maß festigkeitssteigernd auf Sol-Gel-Beschichtungen aus. Oftmals ist sogar eine Mindesttemperatur zur Bildung gewünschter kristalliner Anteile im Material nötig. In vielen Fällen ist bei der Temperung der Beschichtungen die hierfür erforderliche Mindesttemperatur nicht erreichbar, da viele Substmaterialien wie Metalle und Legierungen bspw. durch Kornwachstum mechanische Eigenschaften verlieren können oder in manchen Fällen sogar durch Verzug die Geometrieabmessungen beeinflusst werden.

Die besondere Herausforderung für die Erstellung einer selbstreinigenden Schicht besteht darin, den Spagat zwischen einer guten Aufbringbarkeit, auch auf komplex geformten, kleinen Geometrien mit geringer Beeinflussung der Abmessungen, bei hoher mechanischer Festigkeit und ausreichender Wirksamkeit (bei limitierter Aushärtungstemperatur) zu meistern.
Einflussgrößen für die Wirksamkeit sind neben der Auswahl eines geeigneten Katalysatormaterials die aktive Oberfläche der Schicht, festgelegt durch deren Dicke und Porosität. Leider sind poröse und vor allem dicke Schichten meist durch schlechte mechanische Eigenschaften gekennzeichnet. Eine Ausstattung von engen Geometrien ist kaum denkbar.

4.2 Konzepte und Mechanismen für Self-Cleaning-Schichten

Katalytisch aktive Beschichtungen finden heute breiten Einsatz in der Technik. So haben bspw. Katalysatoren in Abgasreinigungsanlagen von Kraftwerken und Fahrzeugen die Aufgabe, Kohlenmonoxid und Stickoxide in umweltverträglichere Stoffe wie CO_2 oder N_2 umzuwandeln. Sogenannte Doppelbett-Katalysatoren, welche zur Abgasreinigung verwendet werden, basieren auf einer mehrere 100 µm dicken porösen keramischen Trägerschicht, die aus einem Schlicker aufgetragen und anschließend bei 700– 800°C eingebrannt wird. Dieser sogenannte Washcoat ist an der Oberfläche mit einer Platin-Rhodium-Verbindung beschichtet. Die Edelmetalle sind verantwortlich für die thermische Reduktion der Stickoxide bzw. die Oxidation der Kohlenmonoxide.
Moderne Backöfen sind häufig mit einer Beschichtung versehen, die in der Lage ist, Fettreste ohne Hochtemperaturpyrolyse bei relativ niedrigen Temperaturen (typischerweise 250°C) zu zersetzen (Markenname „ActiveClean“ der Firma BSH Bosch Siemens Hausgeräte). Der Selbstreinigungseffekt ist Folge der etwa 250 µm dicken hochporösen Struktur der Keramik-Beschichtung. Organische Ablagerungen werden durch die hochporöse Schicht aufgesogen und somit auf eine deutlich größere Substratoberfläche verteilt. Die thermische Zersetzung eines derart dünnen Ablagerungsfilms gelingt dann bereits bei moderaten Temperaturen von 300°C [79].
Beschichtungen zur Desodorierung (d.h. Reduzierung störender Gerüche) werden ebenfalls in der Patentliteratur beschrieben [80]. Die Materialien enthalten katalytisch wirksame Übergangsmetalloxide (wie z. B. Manganoxid, Cobaltoxid, Ceroxid), die als Partikel oder vordispergiert einer Sol-Gel-Matrix zugesetzt werden.

Vanadiumoxid-basierte Schichten sind als katalytisch wirkende Coatings für z. B. Einlassventile in Verbrennungsmotoren ebenfalls bekannt [81]. Im Einsatz sollen diese Schichten Verkokungserscheinungen minimieren und die mechanische Leichtgängigkeit der Ventile gewährleisten. Die Abscheidung erfolgt durch Plasma- und/oder ionengestützte Verfahren, wie z. B. Physical Vapour Deposition.

Die genannten Anwendungsbeispiele sind im Falle der Gasphasenbeschichtungen relativ teuer und im Falle der dotierten keramischen Trägerschichten auf Washcoat-Basis sehr dick und brüchig, so dass bisher viele Anstrengungen unternommen wurden, um sowohl die Grundlagen [82, 83] wie auch spezielle Anwendungsfälle Sol-Gel-basierter Beschichtungen zu untersuchen. Aufgrund des starken Einflusses des Trägermaterials [84] wird besonderer Wert auf die Kombination verschiedener Metalloxide gelegt. Eine systematische Herangehensweise bezüglich der Zusammensetzung des Katalysatormaterials erscheint schwierig, da Wirkungsweise und vor allem das Zusammenspiel der einzelnen Metalloxide untereinander noch nicht vollständig geklärt sind. Oft wird Aluminiumoxid als Basismaterial verwendet und in Kombination mit Pt und Ce zur Kohlenmonoxidumsetzung [85] oder mit Ti [86] oder Zr [87] zur NO-Reduktion genutzt. Auch Zirkonoxid dient als Träger für Ceroxid zur CO-Oxidation [88]. Als Trägermaterialien für Edelmetalle finden poröse Oxide von Si, Zr, Ti und Al Anwendung [89], wobei in edelmetallfreien Beschichtungsmaterialien sowohl von CeO_2 als auch TiO_2 eine Eigenaktivität berichtet wird.
Zurückgeführt wird diese Eigenschaft der Übergangsmetalloxide einerseits auf die Rekombination von thermisch angeregten Elektronen aus dem Leitungsband ins Valenzband und einer damit frei werdenden Energie, welche für Redoxreaktionen zur Verfügung steht [90], andererseits ist, bedingt durch die Bildung substöchiometrischer Oxide bei erhöhten Temperaturen und die damit bedingte Bildung von Sauerstoffleerstellen im Material ein Wiederanbinden von Sauerstoff oder der zu zersetzenden Organik denkbar, so dass im Falle des Sauerstoffs Radikale, im Falle der Organik niedermolekulare Verbindungen gebildet werden. Ein vergleichbarer Vorgang erfolgt an einer Platinoberfläche bei Oxidation von Kohlenmonoxid.

4.3 Grundlegende Versuche

Aufgrund der breiten kommerziellen Verfügbarkeit verschiedenster TiO_2-Pulver (v.a. für photokatalytische Anwendungen) wurden Vorversuche zum prinzipiellen Nachweis von deren thermokatalytischer Eigenaktivität mit folgenden Katalysatormaterialien durchgeführt:

- Mesoporöses TiO_2 der Bar Ilan Universität Israel (nach eigenen Angaben weitgehend amorph mit einer BET-Oberfläche von etwa 700 m^2g^{-1})
- Aeroxide P25 und P90 der Fa. Evonik Degussa (ein pyrogenes TiO_2 mit hohem kristallinen Anteil und einer BET-Oberfläche von 25 bzw. 90 m^2g^{-1})
- Hombikat UV 100 und XXS 100 der Fa. Sachtleben (TiO_2-Partikel mit etwa 10 nm Durchmesser und Anatas-Anteilen)
- Si-Ti 4286, 4289 und 4292, ein Versuchsprodukt der Fa. Evonik Degussa (ein pyrogenes Si-Ti-Mischoxid mit TiO_2-Anteilen von 70, 50 und 25 at% und einer BET-Oberfläche von 90 m^2g^{-1})

Die Materialien wurden in gleichen Mengen in Quartz-Glas-Tiegel gegeben und mit je zwei Tropfen einer 17%igen Shell Alvania-Lösung (Chloroform, Aceton, IPA) verunreinigt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels erfolgte eine Auslagerung bei 300°C (s. Abb. 84).

Bereits nach wenigen Minuten im Ofen waren bei allen Proben dunkle, bräunliche Verfärbungen zu sehen. Bei einigen Materialien verschwand diese Einfärbung im Laufe der Lagerung wieder, als erstes beim XXS 100 (nach etwa 2h), es folgten UV 100, P90, P25 und das mesoporöse TiO_2. Die Mischoxide zeigten auch nach 18h Temperaturlagerung keine Entfärbung.

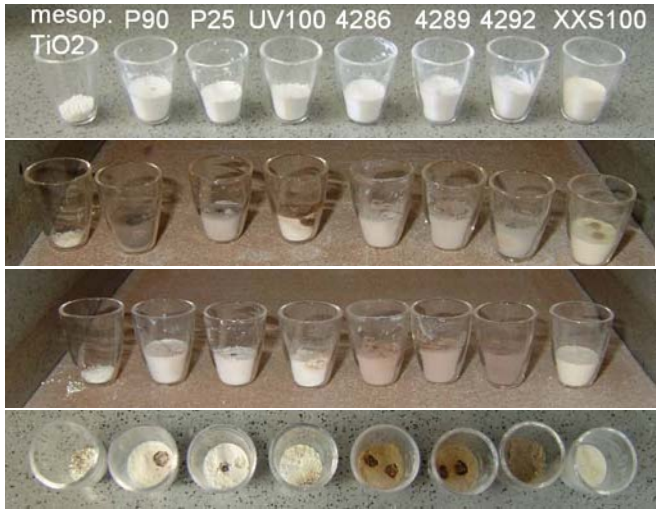


Abb. 84: Thermisch unterstützter Abbauversuch von Shell Alvania auf verschiedenen TiO_2-Pulvern.
v.o.n.u: Pulver vor der Lagerung; nach 25 min @ 300°C; nach 18h @ 300°C; Ansicht von oben nach 18h @ 300°C

Dies lässt den Schluss zu, dass neben einer hohen spezifischen Oberfläche, wie beim mesoporösen TiO_2 vor allem die

kristallinen Anteile (Anatase) die katalytische Wirksamkeit bedingen (P90, P25, XXS 100 und UV 100).

Erste Versuche zur Aufbringung einer TiO_2-Beschichtung wurden nach folgendem Rezept durchgeführt:

1/50 mol Titan-iso-propoxid wurde bei Raumtemperatur in 16/50 mol Isopropanol (IPA) gelöst und 1h gerührt. 0,5g Brij 56 wurden in 2/50 mol IPA im Ultraschallbad gelöst und in die Lösung langsam eingerührt. Nach 3h Rühren wurde eine Lösung aus 4g 5M HCl und 4/50 mol IPA unter Rühren eingetropft und eine weitere Stunde gerührt.

Die erhaltene Lösung wurde anschließend mittels Tauchbeschichten (100 mm/min) auf vorgereinigte Edelstahlplättchen aufgebracht und für 30 min bei 400°C im Ofen eingebrannt. Dabei wurde nicht nur das Brij 56-Polymer entfernt, sondern auch ein gewisser Teil des amorphen TiO_2-Schichtmaterials in eine kristalline Modifikation überführt. Dies konnte anhand von abgekratztem Material mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) nachgewiesen werden. So ist in Abb. 85 bei Untersuchung der 400°C-Probe (schwarze Kurve) ein Reflex bei etwa 25,5° (2-Theta) zu sehen, welches auf das Vorhandensein der Anatasmodifikation hinweist. Deren Anteil im untersuchten Material steigt bei Erhöhung der Einbrenntemperatur weiter an. Ab etwa 700°C tritt ein weiterer Reflex bei etwa 27,5° (2-Theta) auf, welcher der Rutilmodifikation zuzuordnen ist.

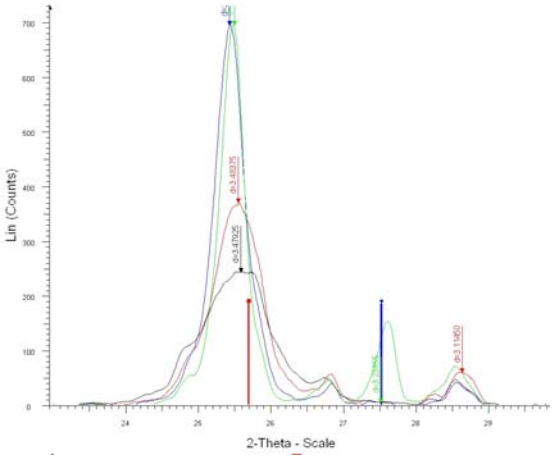


Abb. 85: XRD-Diffraktogramm der abgekratzten TiO_2-Schicht, getempert bei 30 min @ 400°C, 1h @ 500°C, 1h @ 600°C, 1h @ 700°C

Für den folgenden Abbautest wurde eine bei 400°C (30 min) getemperte Probe verwendet. Auf diese wurden zwei Tropfen der 17%igen Alvania Lösung aufgetragen und nach Abdampfen des Lösungsmittels für 10 min bei 400°C ausgelagert. Ein unbeschichtetes Metallplättchen, welches auf dieselbe Weise verunreinigt wurde, diente als Referenz. Nach der Lagerung sind auf dieser (neben den typischen Anlassfarben) deutliche braunschwarze Verkokungen zu sehen (Abb. 86 links),

während das TiO_2-beschichtete Substrat (rechts) keine sichtbaren Organikrückstände aufweist.

Dieser Versuch konnte auf der TiO_2-Oberfläche mehrmals wiederholt werden, ohne dass eine Verminderung der katalytischen Wirksamkeit der Beschichtung festzustellen war.

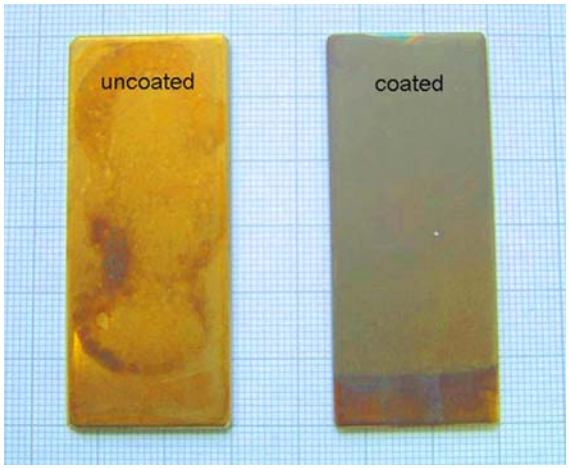


Abb. 86: Thermisch-induzierte Zersetzung organ. Verunreinigungen nach 10 minütiger Lagerung bei 400°C
Links: unbeschichteter Stahl
Rechts: TiO_2-Beschichtung

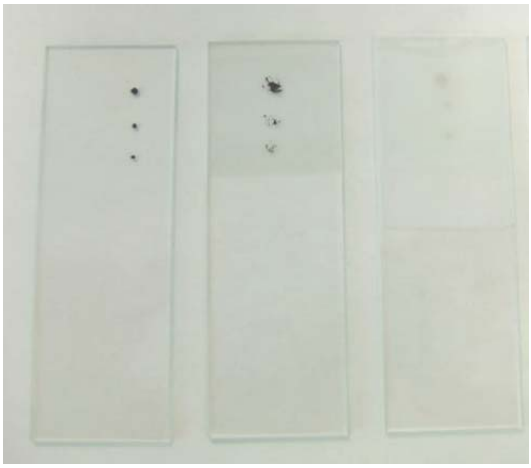


Abb. 87: Thermisch-induzierte Zersetzung organ. Verunreinigungen nach 10 minütiger Lagerung bei 400°C
v.l.n.r.: unbesch. Referenz; TiO_2-Beschichtung; TiO_2-Beschichtung auf einer Stöber-Partikel-Schicht

In einem Versuch, in dem Glas-Objektträger anstelle der Stahlplättchen als Substrate verwendet wurden, zeigte die TiO_2-Schicht nur eine geringe Reinigungswirkung (Abb. 87 Mitte). Erst die Erzeugung einer gewissen Struktur/Porosität in der Beschichtung bewirkte eine ähnliche Wirksamkeit wie auf dem beschichteten Stahlsubstrat (rechts), so dass nur noch die anorganischen Bestandteile der Testsubstanz erhalten blieben.

Diese Struktur wurde wie folgt erzeugt:

Das gereinigte Glasplättchen wurde mittels Tauchbeschichten mit einer Schicht aus Stöber-Partikeln [25] überzogen. Zur Erzeugung der 300 nm großen Partikel wurden 50 ml EtOH, 6 ml 25%ige Ammoniaklösung und 6 ml TEOS verwendet [25]. Nach dem Trocknen des beschichteten Plättchens im Ofen (5 min @ 400°C) wurde diese poröse Kugelstruktur mit der o.g. TiO_2-Beschichtungslösung über einen erneuten Tauchprozess infiltriert, luftgetrocknet und anschließend thermisch gehärtet (30 min @ 400°C).

Abb. 88 zeigt ein Schnittbild einer derartigen Schicht an einer Bruchkante. Gut zu sehen ist Titandioxid, welches die Freiräume zwischen den Silicapartikeln belegt hat. Die ursprünglich zwischen den Partikeln vorliegenden Poren und Kanäle wurden jedoch durch das Titanoxid nicht vollständig geschlossen und können zum An- und Abtransport der bei der Reaktion beteiligten Stoffe genutzt werden.

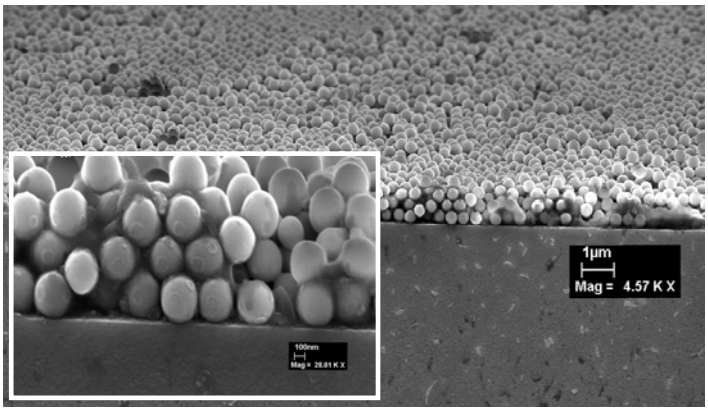


Abb. 88: Poröse Schicht aus Stöber-Silica, mit TiO_2 in den Zwischenräumen

Im Vergleich zu Katalysatorsystemen, die auf Wash-Coat-Basis hergestellt sind, nutzt dieser Aufbau den Volumeneffekt der Beschichtung relativ schlecht aus, so dass darüber nachgedacht werden muss, eine hochporöse kristalline TiO_2-Beschichtung nach ähnlichem Vorbild der in Kap. 3 vorgestellten AR-Beschichtungen zu erzeugen. Dieser Idee steht entgegen, dass die für die kristalline Umwandlung erforderliche Temperatur von mindestens 315°C einen Sintervorgang im Schichtmaterial hervorruft. Dieser würde zu einer starken Verringerung der Porosität und damit der für die Katalyse zur Verfügung stehenden Oberfläche bedeuten.

4.4 Messmethoden und Charakterisierungsverfahren

Zusätzlich zu den in Kap 3.4 beschriebenen Analyseverfahren wurden folgende Messmethoden und Geräte verwendet:
Die Untersuchung des kristallinen Charakters des Katalysatormaterials wurde mit einem Röntgendiffraktometer Typ D500 der Fa. Siemens mit einer Cu-Anode durchgeführt. Für die Ermittlung der mechanischen Festigkeiten der Beschichtungen wurden Biege- und Wischversuche angestellt. Beim Biegetest wurde ein beschichtetes Metallplättchen der Stärke 500 µm in den einseitig beweglichen Schlitten einer hierfür konstruierten Apparatur eingespannt. Dieser wurde, von einem Exzentermotor getrieben, derart verfahren, dass am Plättchen ein Biegeradius von etwa 1,5 cm entstand (s. Abb. 89). Es wurden 1000 Biegezyklen durchgeführt, die Beschichtung anschließend visuell begutachtet und die Festigkeit im Biegebereich

mit der einer unbelasteten Referenzprobe verglichen. Hierfür wurde ein Test durchgeführt, der im Folgenden als „Hammer-Wisch-Test“ bezeichnet wird. Dabei wurde ein Stück eines weichen Cordstoffes mit einer Schlauchschelle am stumpfen Ende eines 500 g schweren Hammers befestigt. Dieser wurde mit etwa 5 cm/s^{-1} von Hand derart über die Probe gezogen (vgl. Abb. 90), dass dessen Holzstiel parallel zur Probenfläche ausgerichtet war.

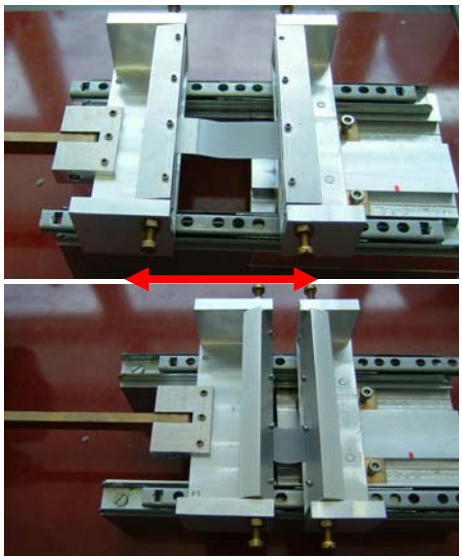


Abb. 89: Versuch zur Ermittlung der Biegebelastbarkeit der Beschichtungen

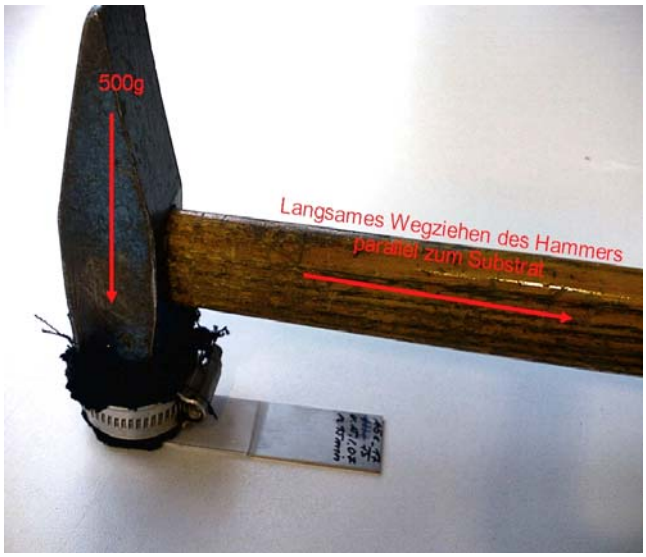


Abb. 90: Ermittlung der Abriebbeständigkeit einer Beschichtung im „Hammer-Wisch-Test“

Dabei wirkte nur das Eigengewicht des Metallstücks auf die Beschichtung und erzeugte durch die Struktur des Stoffs eine konstante und reproduzierbare Reibbelastung. Es wurden jeweils fünf Reibzyklen durchgeführt. Beim Anbringen des Stoffes am Hammer war zu beachten, dass die Faserrichtung des Stoffes nicht entgegen der Abzugsrichtung gerichtet war, da sich dieser sonst verhakte und keine gleichmäßige Bewegung des Hammers mehr möglich war.

Da aus TGA-Daten bekannt war, dass beim Durchführen der thermischen Abbauversuche ein nicht unerheblicher Teil des Testmaterials durch Verdampfen verloren ging, gestaltete es sich schwierig, die Aktivität unterschiedlicher Proben über eine Massenabnahme der Organik zu vergleichen. Es wurde versucht durch Wiegen des verunreinigten Plättchens vor und nach dem Abbau eine Zersetzungsrate zu ermitteln. Leider waren die Ergebnisse nicht reproduzierbar. Ebenso wenig lieferte die visuelle Begutachtung des zersetzten Materials auf der Probe Aussagen über eine Aktivität der Beschichtung. Mit keiner der beiden Methoden konnte eine

Trennung von Verdampfen der Organik zu einer echten katalytischen Aufspaltung vorgenommen werden.

Den Nachweis einer Zersetzung des Testöls durch die aktive Beschichtung sollte eine Apparatur bringen, welche das Reaktionsprodukt CO_2 nachweisen und quantifizieren sollte. Diese bestand aus einem geschlossenen Kreislauf, in den ein beheizbarer Reaktor in Form eines Aluminiumwellschlauchs in einem Rohrofen eingebracht war (vgl. Abb. 91). In diesen wurde die Probe mit der organischen Verunreinigung eingebracht, aufgeheizt und die entstehnden Gase mittels einer Membranpumpe weiter zu einer im Kreislauf befindlichen Gaszelle transportiert, die sich im Strahlengang des IR-Spektrometers (Fa. Bruker, Vector 22 mit Opus 6)

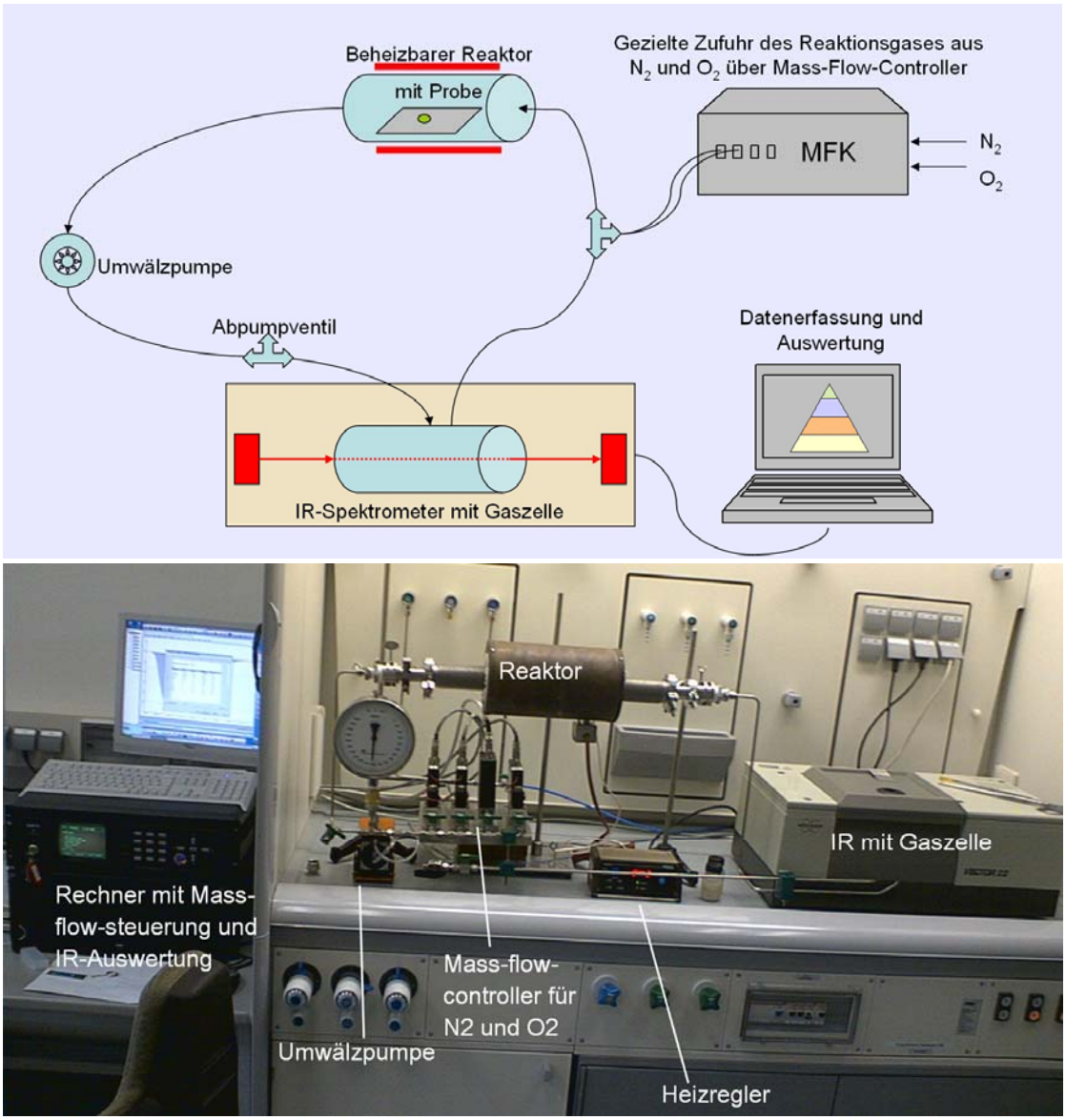


Abb. 91: Versuchsaufbau zum Nachweis und zur Quantifizierung eines thermisch – induzierten Abbaus
Oben: Prinzipskizze
Unten: Versuchsanordnung im Labor

befand. Des Weiteren bestand die Möglichkeit, den Kreislauf über die Membranpumpe zu evakuieren und anschließend mittels eines Mass-Flow-Controllers (Fa. MKS) mit einer gezielten Mischung aus Stickstoff und Sauerstoff zu befüllen, welche 78% / 22% wie in der Umgebungsluft enthielt und v.a. frei von CO_2-Verunreinigungen war, so dass eine hinreichend genaue Messung möglich war.

Die Vermessung einer Probe geschah wie folgt:

Nach der Auftragung von 2500 nl Shell Gravex 942 mittels einer Nanoliterpipette wurde die Probe in den Reaktor eingeschleust, der Kreislauf luftdicht verschlossen und mehrfach über eine Pumpe evakuiert und anschließend bis zum Normaldruck wieder mit o.g. Gasmischung befüllt, bis in den Messwerten für den CO_2-Gehalt keine Veränderungen mehr messbar waren, also der CO_2-Gehalt im Kreislauf unter der Auflösungsgrenze des Gerätes lag.
Nachfolgend wurde der Reaktor auf die gewünschte Temperatur (i.d.R. 200°C) geheizt und gleichzeitig die Messung gestartet. Durch die erhöhte Temperatur sollte die katalytisch aktive Beschichtung die Fettverunreinigung langsam zu CO_2 oxidieren, so dass mit fortlaufender Zeit der CO_2-Gehalt im Kreislauf stetig zunehmen sollte. Der entsprechende Messwert wurde vom angeschlossenen Steuerrechner alle 1-4 min (je nach Aktivität der Probe) festgehalten. Der Wert entstand durch eine Integration der Fläche unter den CO_2-Banden eines aufgenommenen IR-Spektrums. Hierfür wurde zum Zeitpunkt der Inbetriebnahme des Messsystems eine Eich-/Kalibrationskurve erstellt.
Die Messung wurde so lange fortgesetzt, bis der CO_2-Wert im Kreislaufsystem ein Sättigungsniveau erreicht hatte.

4.5 Konzipierung einer thermisch-selbstreinigenden Schicht

Wie anfangs dieses Kapitels erwähnt, stellte sich im Lauf dieser Arbeit heraus, dass bei vielen potentiellen Selbstreinigungsanwendungen eine Reaktionstemperatur für den thermisch-induzierten Abbau der organischen Verunreinigungen von etwa 200°C angestrebt wird. Auch beim Härten der Schicht nach dem Aufbringen sollte diese Temperatur nicht überschritten werden.

Eine Überführung des Schichtmaterials aus der amorphen in die kristalline Phase wird somit schwer möglich. Es ist daher eine Beschichtungslösung zu verwenden, welche das katalytisch aktive Material bereits in der entsprechenden Modifikation enthält. Prinzipiell ist zwar eine Autoklavierung eines entsprechenden Titan-haltigen Sols denkbar, in der Hoffnung damit eine ausreichende Kristallbildung zu erzwingen, im Falle dieser Arbeit schien es jedoch sinnvoller eines der in Kap. 4.3 untersuchten Pulver mit einer Binderphase in eine aktive, mechanisch stabile Schicht zu bringen.

Aufgrund der guten Abbauergebnisse (s. Kap. 4.3) und einer problemlosen Dispergierbarkeit in wasserhaltigen Lösungen wurden die Aeroxide der Fa. Evonik Degussa verwendet, wobei die Mehrzahl der Versuche mit dem Material P90 aufgrund seiner höheren BET-Oberfläche und seines höheren Anatasgehalts (s. Abb. 92) durchgeführt wurden.

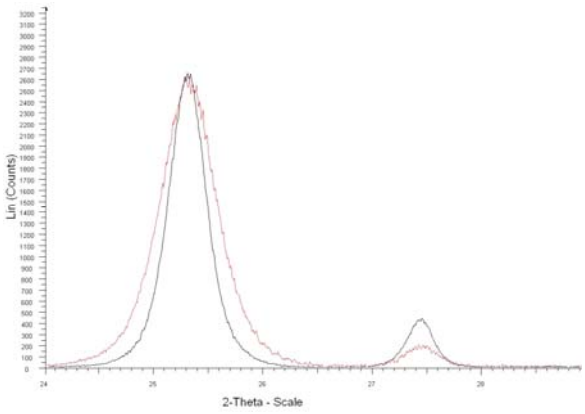


Abb. 92: XRD-Diffraktogramm P25 & P90

An die zu entwickelnde Binderphase wurden folgende Anforderungen gestellt:

- Gute Anhaftung zum Substrat und gute Verbindung der Partikel untereinander
- Dabei möglichst geringe Oberflächenbedeckung des aktiven Materials
- Gute mechanische Festigkeit der Beschichtung
- Aushärtbar bei Temperaturen bis 200°C
- Organikfrei, d.h. keine Verwendung von organofunktionellen Silanen (z. B. epoxymodifizierten Silanen), da sonst eine Zersetzung und damit ein Verlust des Schichtzusammenhalts zu befürchten ist
- Gute Lagerstabilität der Beschichtungslösung

Um dies zu erreichen, wurde ein TEOS-basierter Binder verwendet, der nach Optimierung der später beschriebenen Herstellungsschritte die P90-Partikel, wie in der Modellvorstellung (s. Abb. 93) gezeigt, einbetten sollte.

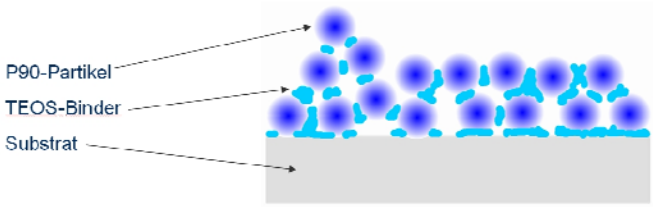


Abb. 93: Modellvorstellung der eingebetteten P90-Partikel in der aktiven Beschichtung

Um eine Bedeckung und damit verbundene Inaktivierung der P90-Komponente bei der Herstellung des Bindermaterials durch Kondensationsprozesse zu vermeiden, wurde dieser separat hergestellt und erst nach entsprechender Vorhydrolysezeit zu einer P90-Dispersion gegeben.

Zur Herstellung des Binders wurden 3,8 g TEOS in 7,3 g IPA unter Rühren gelöst und mit 1,5 g 1N HCl versetzt. Nach 20 min Reaktionszeit wurde diese Lösung zur P90-Partikellösung hinzugefügt.

Die P90-Lösung wurde durch Einrühren von 2,2 g P90 in 19,2 g IPA hergestellt. Anschließend wurde eine dreiminütige Behandlung im Ultraschallbad zur besseren Dispergierung der Partikel durchgeführt.

Auf diese Weise konnten aus der hergestellten Lösung mittels Tauchbeschichten hochporöse P90-haltige Schichten auf Metall und Glas abgeschieden werden (vgl. Abb. 93).

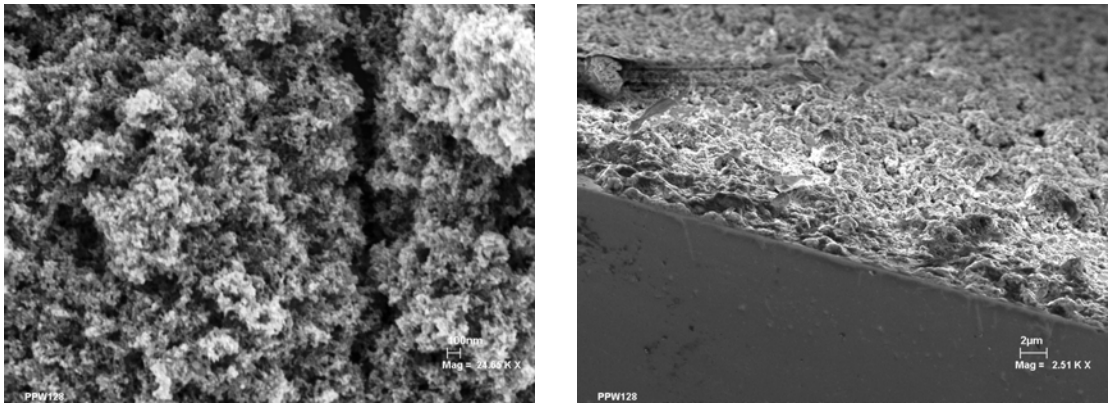


Abb. 93: REM-Aufnahme der P90-haltigen katalytisch aktiven Beschichtung
links: Draufsicht; rechts: Schrägansicht

4.6 Ergebnisse und Auswertung

Die Wirksamkeit der knapp 2 µm dicken Beschichtung auf einem Stahlplättchen wird in der nachfolgenden Bilderserie (Abb. 94) deutlich. Die Substrate (jeweils links mit Beschichtung, rechts ohne) sind mit 2,5 µl Öl (Gravex 942) verunreinigt und werden

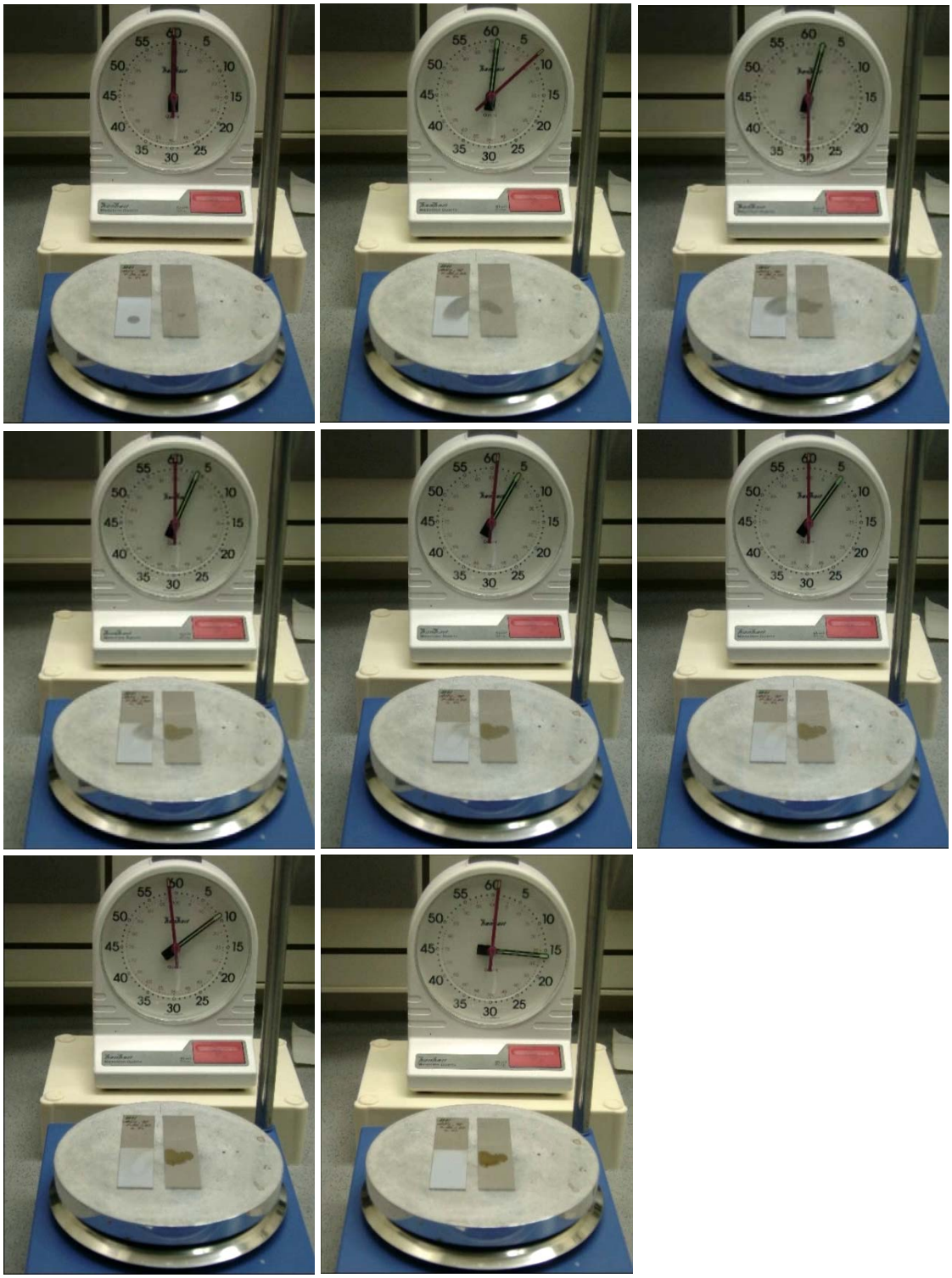


Abb. 94: Thermokatalytischer Abbau von Shell Gravex 942 bei 200°C
Linkes Plättchen: TiO_2-beschichtet, Rechtes Plättchen unbeschichtete Referenz

von einer 200°C heißen Heizplatte erwärmt. Innerhalb von 15 min wird die Organik durch die Beschichtung vollständig entfernt, während auf der Stahl-Referenz eine bräunliche Substanz zurückbleibt. Die Verunreinigung mit anschließendem Abbauversuch wurde an derselben Stelle der Beschichtung fünfmal wiederholt, ohne dass Rückstände sichtbar gewesen wären. Auch bei großflächiger Auftragung einer größeren Menge Testöl blieb der selbstreinigende Effekt bestehen (s. Abb. 95).

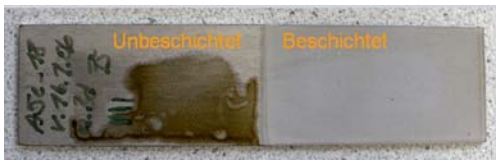


Abb. 95: Abbau von 25 µl Gravex 942 nach Lagerung 30 min @ 200°C

Der Nachweis für die Fähigkeit der Beschichtung das Öl oxidativ abzubauen, konnte mittels der CO_2-Messapparatur erbracht werden. In Abb. 96 ist der Gesamtanteil des Kohlendioxids im Messkreislauf in Folge der Zersetzung des Testöls bei 200°C für unterschiedlich beschichtete Substrate dargestellt.

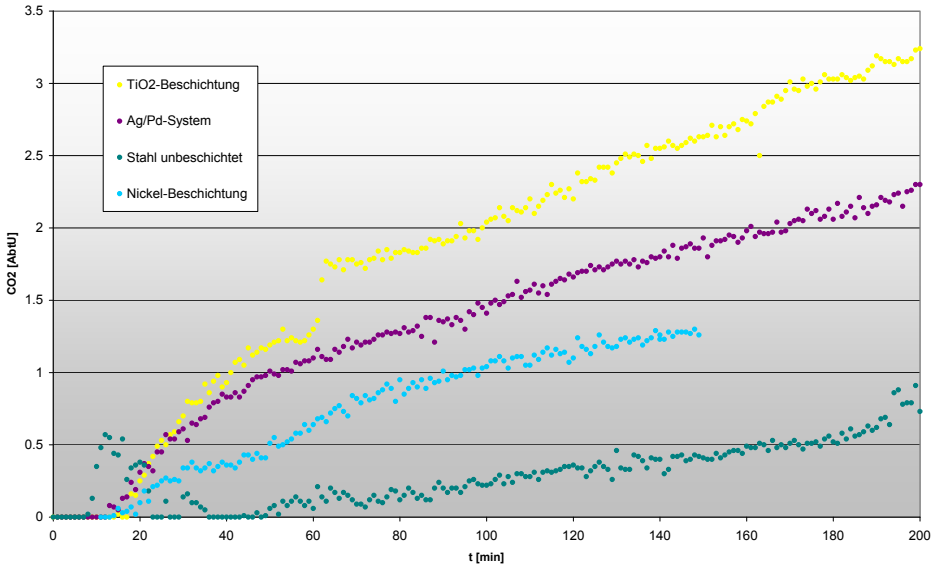


Abb. 96: Zunahme des Kohlendioxids im Reaktorkreislauf durch katalytische Zersetzung von 2,5 µl Gravex 942 bei 200°C

Bei der unbeschichteten Referenz ist über die Messzeit von knapp 5 h nur eine geringe Zunahme von CO_2 zu beobachten. PVD-beschichtete Proben mit bekannten katalytischen Eigenschaften (Pt/Pd und Ni), die von einem externen Partner zur Verfügung gestellt wurden, konnten aufzeigen, dass sich ein deutlich höherer CO_2-Anteil in Folge von Reaktionen des Öls mit der Probenoberfläche einstellte. Die auf P90-basierende Titanoxidbeschichtung konnte im Abbauvergleich die stärkste CO_2-Entwicklung zeigen. Diese Messung bestätigt die zuvor beschriebenen, visuell begutachteten Abbauergebnisse der Proben auf einer Heizplatte.

Es bleibt zu erwähnen, dass bei allen vier gezeigten Proben bei einer 200°C-Lagerung ohne Öl-Verunreinigung keinerlei Kohlendioxid gebildet wurde; die Proben wiesen also keine Ausgasungserscheinungen auf.

Bei der Untersuchung der mechanischen Festigkeit der aktiven P90-Beschichtung im Hammer-Wisch-Test stellte sich heraus, dass der Film bei dreimaligem Wischen restlos entfernt werden konnte (vgl. Abb. 97). Die abgetragene Schicht ist noch gut am schwarzen Stoff zu sehen. Es war davon auszugehen, dass sowohl die Verbindung der Partikel untereinander wie auch deren Anhaftung zum Substrat nicht ausreichend waren. Da auch eine Erhöhung des Binderanteils keine zufriedenstellenden Ergebnisse lieferte, war davon auszugehen, dass wahrscheinlich Probleme bei der chemischen Anbindung des Silan-basierten Bindermaterials am Titanoxid bestanden.

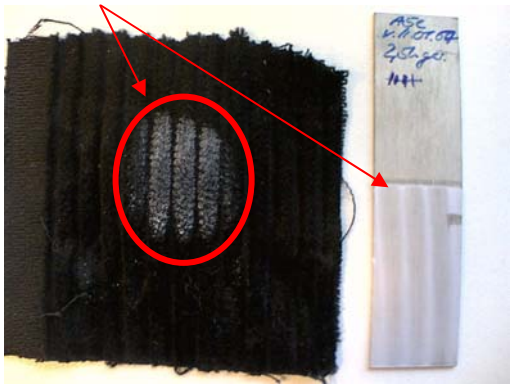


Abb. 97: P90-Beschichtung auf Stahl nach dreimaligem Wischen

Eine erhebliche Verbesserung der mechanischen Belastbarkeit der Beschichtung konnte durch die Zugabe von 0,2 g 85%iger Phosphorsäure zur Partikeldispersion vor der Ultraschallbehandlung (vgl. Rezeptur v. S. 90) erreicht werden. So konnte im



Abb. 98: Erhöhung der mechanischen Festigkeit der katalytischen Beschichtung durch Zugabe von Phosphorsäure; links: nach 10 Wischzyklen; Mitte: nach 1000 Biegezyklen und 10 Wischzyklen; rechts: nach 1000 Biegezyklen

Hammerwischtest keine Beschädigung mehr hervorgerufen werden und auch nach 1000 Biegezyklen waren keine Schichtablösungen im Biegebereich zu erkennen. Sogar ein Wischen an der Biegestelle bewirkte keine Entfernung der Beschichtung (s. Abb. 98). Offenbar kann in diesem Fall die als Phosphat in das Schichtnetzwerk eingebaute Phosphorsäure als Bindeglied zwischen den TiO_2-Partikeln und dem

Siloxannetzwerk wirken, welche offensichtlich ohne die Zugabe von Phosphorsäure schlecht miteinander eine Verbindung eingehen. Die Zugabe von H_3PO_4 ruft eine Netzwerkverstärkung in der Schicht hervor, wobei die katalytischen Eigenschaften oder deren Aktivität nicht beeinflusst wurden.

4.7 Diskussion

In Vorversuchen (s. Kap. 4.3) konnte gezeigt werden, dass Titanoxid-haltige Pulver unter bestimmten Umständen einen thermisch unterstützten Selbstreinigungseffekt aufweisen können. Dieser muss jedoch von einer „Selbstreinigung durch Verdampfen“, also dem Ausbilden einer wenige Nanometer dicken Organikschicht auf der großen Oberfläche des Pulvers, welche leicht verdampfen kann, unterschieden werden. Eine erste Vermutung für die thermokatalytischen Eigenschaften von Titanoxid in der Antase-Modifikation liefert der Vorversuch von Abb. 84. Das P90-Pulver und die Si-Ti-Mischoxide (4286, 4289 und 4292) weisen alle eine BET-Oberläche von 90 m^2g^{-1} auf, so dass der Verdampfungseffekt bei allen vier Materialien als identisch angenommen werden kann. Eine Reinigungswirkung ist nur beim P90 erkennbar, welches als einziges der vier Pulver einen hohen Anatase-Gehalt besitzt. Auch bei allen anderen untersuchten Pulvern mit kristalliner Modifikation ist eine ähnliche Selbstreinigungswirkung ersichtlich, sogar dann, wenn deren BET-Oberfläche geringer ist (vgl. P25 mit 25 m^2g^{-1}).

Der Einfluss der zur Verfügung stehenden Katalysatoroberfläche auf das Abbauergebnis wird bei der Beschichtung eines Edelstahlsubstrats und eines Glasplättchens mit einer aus Titanisopropoxid herstellten Beschichtung (s. Abb. 86 +87) deutlich. Auf dem Stahlsubstrat bildet sich aufgrund dessen Rauigkeit (R_a ~ 5 µm) eine Beschichtung mit ähnlicher Topographie aus, deren Oberfläche größer ist als die der auf Glas abgeschiedenen Beschichtung. Somit steht mehr Reaktionsfläche für den Abbau zur Verfügung, so dass dieser schneller und effizienter ablaufen kann. Erst durch das zusätzliche Einbringen einer Rauigkeit / Struktur durch Stöber-Partikel kann auf Glas ein ähnlich guter Reinigungseffekt demonstriert werden.
Anmerkung: Es ist nicht auszuschließen, dass die Selbstreinigungswirkung auf dem beschichteten Stahlsubstrat zusätzlich von einer Dotierung positiv beeinflusst wurde. So könnten Legierungsbestandteile wie Cr, V oder Ni beim 400°C Härtungsschritt aus dem Metall in die Schicht diffundiert sein und ähnlich wie bei der Dotierung von

photokatalytischen Materialien durch die Erzeugung von Defektstellen eine Aktivitätssteigerung der Schicht bewirkt haben.

Die Herstellung und Optimierung einer Beschichtung, basierend auf P90-Pulver + Binder, erfolgte unter Betrachtung folgender Einflussgrößen:
Das P90-Pulver musste zuerst in IPA dispergiert werden. Die besten Reinigungsergebnisse wurden mit einer **Ultraschallzeit** von 3 min erzielt. War diese zu kurz gewählt, so wurde das Pulver zu wenig deagglomeriert. Die Abscheidung einer gleichmäßigen, defektfreien Beschichtung war nicht möglich. Wurde die Zeit im Ultraschallbad länger als 3 min gewählt, so verschlechterte sich die Reinigungswirkung der Beschichtung.

Als Binder wurde eine vorhydrolysierte TEOS-basierte Lösung verwendet. Eine **Vorhydrolysezeit** von 20 min zeigte die besten Abbauergebnisse. Wurde diese kürzer gewählt, so erfolgte bereits im Becherglas eine Reaktion der Silanole mit der P90 Oberfläche, welche in Folge dessen beschichtet und damit deaktiviert wurde. Die Abbauwirkung ließ stark nach. Bei einer Zeit länger als 20 min konnte zwar keine Verschlechterung der katalytischen Aktivität festgestellt werden, jedoch war die mechanische Festigkeit der Beschichtung sehr gering. Es hatten sich wahrscheinlich schon größere Siloxankondensate gebildet, die keine ausreichende Anzahl an Bindungen zu den P90-Partikeln mehr herstellen konnten und damit als Binder nicht mehr geeignet waren.

Ein optimales **Binder/P90-Verhältnis** war zu ermitteln, da eine gewisse Bindermenge für eine gute mechanische Beständigkeit der Beschichtung erforderlich ist. Wird es jedoch zu hoch gewählt, so wird ein Großteil der aktiven Komponente vom Binder bedeckt und die Aktivität reduziert. Einen guten Kompromiss zwischen Stabilität und Aktivität lieferte ein P90 Anteil von 62 Gew.% in der Beschichtung.

Da eine gewisse Dicke der selbstreinigenden Beschichtung erforderlich war, um einen raschen Abbau der organischen Verunreinigungen zu erreichen (etwa 1 – 2 µm), mussten erste Proben zunächst durch Mehrfachtauchen (bis zu 5 mal) beschichtet werden. Eine Anpassung der **Feststoffkonzentration** auf 10 Gew.% konnte die Anzahl der nötigen Tauchzyklen auf 1 bis 2 senken. Eine höhere Feststoffkonzentration führte zum Absetzen der P90-Partikel in der Lösung und zur Bildung rissiger Schichten.

Für die Ausbildung einer Schicht, welche auch einem Hammer-Wisch-Test (s. Abb.97) widersteht, mussten **Härtungszusätze** zur Beschichtungslösung hinzugegeben werden. Alleine eine weitere Erhöhung des Binder/P90-Verhältnisses konnte keine zufriedenstellende Festigkeit bewirken. Es wird vermutet, dass die Hydroxygruppen der Silanole schwer an die Oberfläche der P90-Partikel ankondensieren. Die verwendete Phosphorsäure könnte neben den in Kap. 3.8 diskutierten Wirkungsweisen in diesem Fall auch als Haftvermittler wirken, der die Kondensation von Binder am Titanoxid erleichtert. Für eine deutliche Festigkeitssteigerung waren nur 0,2 Gew.% H_3PO_4 erforderlich. Die Zugabe einer größeren Menge verschlechterte die katalytischen Eigenschaften der Beschichtung, wahrscheinlich, weil zu viel der P90-Oberfläche vom Bindermaterial belegt wurde.

Im direkten Vergleich mit den PVD-prozessierten Systemen auf Pt/Pd bzw. Ni-Basis (vgl. Abb. 96) zeigt das neu entwickelte P90-Material eine gesteigerte katalytische Aktivität. Dies wird sowohl optisch, bei thermischer Lagerung mit Öl verunreinigter Proben auf der Hot-Plate, als auch in den durchgeführten CO_2-Messungen sichtbar. Dort zeigt die aufgenommene Kurve neben einem steileren Anstieg, die einer schnelleren Umsetzungsgeschwindigkeit gleichzusetzen ist, vor allem auch eine höhere Endkonzentration an CO_2, welche der Nachweis für die Umsetzung einer größeren Organikmenge in der gleichen Zeit ist. Der Grund für diese verbesserten Abbaueigenschaften liegt in der Ausnutzung des Schichtvolumens für die Katalyse. Während bei den Metallsystemen kaum eine Porosität in der Beschichtung vorhanden ist und auch keine erhöhte Oberfläche aufgrund einer Rauigkeit für die Reaktion zur Verfügung steht, nutzt das P90-System ein Vielfaches der beschichteten Substratfläche für die Reaktion. Nach einer Überschlagsrechnung, bei der 1 µm Schichtdicke, 50% Schichtporosität und das Vorhandensein von P90 mit 50 m^2g^{-1} angenommen wird, besitzt 1 cm^2 beschichtete Substratfläche knapp 200 cm^2 aktive P90-Oberfläche. Daher könnte dieses Material in Umgebungen eingesetzt werden, bei denen andere Materialien aufgrund zu hoher Schadstoffkonzentration bei zu geringer Aktivität auf Dauer verschmutzen und ihre Wirkung verlieren würden.

Ein erstes Anwendungsbeispiel

Ein weiterer Vorteil der Titanoxidbeschichtung ist die Aufbringbarkeit auf komplexe Bauteile. In einem neu entwickelten Beschichtungsverfahren, einem modifizierten spin-coating-Prozess konnte nach Anpassung des Lösemittelgemisches eine Einspritzdüse samt ihrer Kanäle innenbeschichtet werden. Ziel war es, während des

Betriebs auftretende Verkokungen zu vermeiden, die sonst zur Verringerung des Kanalquerschnitts bis hin zum kompletten Verstopfen der Düse führen könnten. Abb. 99 zeigt ein beschichtetes Bauteil und die engen Geometrien, die beschichtet wurden. Für einen PVD-Prozess würde die Beschichtung der Kanäle mit etwa 200 µm Durchmesser ein kaum zu überwindendes Problem darstellen.

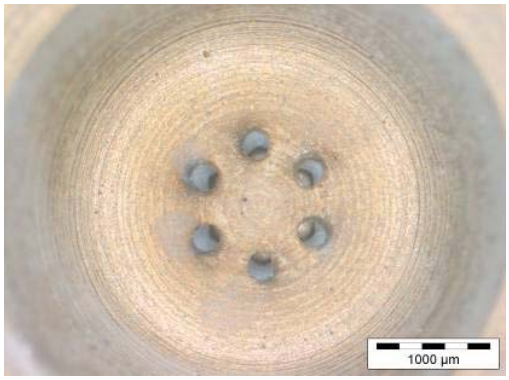


Abb. 99: Katalytisch beschichtete Einspritzdüse

In künftigen Feldversuchen soll die Wirksamkeit der Beschichtung unter realen Einsatzbedingungen erprobt und Erfahrungen über die Dauergebrauchseigenschaften und die Langzeitwirksamkeit gesammelt werden.

5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Strategien aufgezeigt, untersucht und weiterentwickelt, welche die Einbringung von Mikrostrukturen in funktionelle Sol-Gel-Beschichtungen ermöglichen. Diese Strukturierung war erforderlich um die optische oder katalytische Funktionalität dieser Beschichtungen zu gewährleisten bzw. zu verbessern. Besonderer Focus lag auf der Entwicklung und Charakterisierung einer kostengünstigen Antireflexionsbeschichtung für Gläser und Kunststoffe sowie einer thermisch selbstreinigenden Beschichtung zum Abbau von organischen Verunreinigungen für den Automobil- und Kraftwerkssektor.

Es gelang, antireflektive Beschichtungen mit 100 nm Dicke nach einem neuen Konzept herzustellen. Diese Schichten sind in der Lage, die bekannten Nachteile kommerziell erhältlicher Systeme, z. B. hohe Herstellungs- und Anlagenkosten oder schlechte mechanische Stabilität, zu überwinden und trotzdem vergleichbare Entspiegelungseigenschaften zu gewährleisten. Dazu wurde eine poröse SiO_x-Beschichtung auf transparente Gläser und Kunststoffe mittels Sol-Gel-Beschichtung aufgebracht. Die Porosität, welche für die exakte Einstellung des Brechungsindex der Beschichtung erforderlich ist, wurde über einen Polymer-Templatprozess durch Phasenseparation ins Material eingebracht. Hierfür stellten sich insbesondere Polyethylenglykole als geeignet heraus. Diese wurden im Fall von Glassubstraten beim abschließenden thermischen Härten der Beschichtung ausgebrannt. Ein härtungssteigernder Effekt auf die Antireflexschicht konnte durch die Zugabe von Phosphorsäure erreicht werden, so dass gute Dauergebrauchseigenschaften bis hin zur Kratzfestigkeit gewährleistet sind. Im besten Fall konnte eine derartige Beschichtung die Transmission einer Glasscheibe von etwa 92% auf mehr als 99,5% erhöhen und damit die Reflexion von 8% auf unter 1% verringern. Unter Zuhilfenahme einer DOE-Software konnten komplexe Zusammenhänge in einem neuen Materialsystem dargestellt werden. Mit den ermittelten Parametersätzen wurden Prozessbedingungen für weitere Substratmaterialien errechnet und Prozessfenster bestimmt.

Für die Applikation von Entspiegelungsbeschichtungen auf Kunststoffen sind alternative Templatentfernungsverfahren zum Ausbrennen erforderlich um den thermischen Eigenschaften der Kunststoffe gerecht zu werden. Hier konnten gute Ergebnisse mittels Atmospärendruck-Plasmabehandlung erreicht werden, die einen zusätzlichen härtungssteigernden Effekt auf die Beschichtungen zeigten; auch ein

Auswaschprozess in warmem Wasser ist möglich und wurde realisiert. Besonders bei der Ausrüstung von Kunststofffolien stellen diese Verfahren eine interessante Möglichkeit dar, um beispielsweise die Lichteinkopplung in flexible Solarzellen und damit deren Wirkungsgrad zu verbessern. So konnte die Transmission einer Polycarbonat-Folie, die üblicherweise etwa 89% beträgt um mehr als 8% verbessert werden.
Neben der Anpassung optischer Parameter wurde auch die Mikrostruktur der porösen Filme in Abhängigkeit der Herstellungsbedingungen untersucht. Durch Steuerung der Porosität und Porengrößen konnte ein Material entwickelt werden, welches sich hervorragend als Träger für katalytisch aktive Teilchen eignet. Durch den Einbau von kristallinem Titanoxid konnte ein photokatalytisches Schichtsystem hergestellt werden, das neben einer hervorragenden UV-Aktivität zusätzlich Entspiegelungseigenschaften mit sich bringt und sowohl auf Glas als auch auf Kunststoffen aufbringbar ist.

Eine erste Demonstration einer thermokatalytischen Beschichtung auf Sol-Gel-Basis mit etwa 1 µm Dicke gelang durch den Einbau von pyrogenem, weitgehend kristallinem Titanoxid in eine silicabasierte Binderphase. Neben einer bereits visuell sichtbaren Reinigungswirkung bei thermischer Behandlung konnte auch durch die Detektion des beim oxidativen Abbau entstehenden CO_2 mittels IR-Spektroskopie quantitativ nachgewiesen werden, dass der Reinigungseffekt nicht nur auf einer Verdampfung des organischen Materials, sondern auf einer chemischen Reaktion beruht.
Es konnte ein Materialsystem entwickelt werden, welches bei einer hohen Oberfläche und Porosität eine gute mechanische Abriebbeständigkeit aufweist. Mittels eines angepassten Beschichtungsverfahrens war sogar die Innenbeschichtung von Einspritzdüsenkanälen mit Durchmessern von 200 µm möglich. Im direkten Vergleich mit Metall- oder Edelmetall-basierten Materialsystemen zeichnet sich der Titanoxid-basierte Katalysator nicht nur durch geringere Materialkosten und einen niedrigeren Prozessaufwand aus, sondern lieferte sowohl in visuellen als auch quantitativen spektrometrischen Vergleichstests die besseren Abbauergebnisse.

Es ist gelungen, nanostrukturierte funktionelle Sol-Gel-Beschichtungen für Antireflexions- und Niedertemperatur-Selbstreinigungs-Anwendungen zu entwickeln. Dies war nur durch die geeignete Kombination von Strukturierungsverfahren, der Anpassung der chemischen Zusammensetzung der Sol-Gel-Materialien und der Entwicklung entsprechender Prozessierungsverfahren realisierbar, so dass beispielsweise eine Anwendung auf thermoplastischen Kunststoffen möglich wurde.

6 Literaturverzeichnis

[1] H.M. Shang et al., Thin Solid Films 2005, 472, 1

[2] Q. Cong et al., Journal of Bionics Engineering, 2004, 4, 249

[3] M. Callies et al, Microelectroic Engineering, 2005, 78-79, 100

[4] V.F. Petrenko et al., Canadian Journal of Physics, 2003, 81, 387

[5] B. Somlo et al., Mechanics of Materials 2001, 33, 471

[6] H. Saito et al., Materials Science Research International, 1997, 3, 216

[7] J. Wang et al., Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2002, 23, 73

[8] A.Gombert et al., Solar Enegry Materials and Solar Cells, 1998, 54, 333

[9] C.C. Prapalis et al., Thin Solid Films, 2003, 433, 186

[10} M. Catauro et al., Journal of Material Science: Mat. i. Med., 2004, 15, 831

[11] B. Nablo, Journal of Biomedical Material Research, 2003, 67, 1276

[12] V. Glezer et al., Journal of American Chemical Society, 1993, 115, 2533

[13] C. Garzella et al., Sensors and Actuators B, 2000, 168, 189

[14] R.Rella et al., Sensors and Actuators B, 1997, 44, 462

[15] C. Wang et al., Sensors and Actuators B, 2005, 107, 402

[16] S. John, Physical Review Letters, 1987, 58, 2486

[17] E. Yablonovitch, Physical Review Lettersm 1987, 58, 2059

[18] M. Notomi et al., Optical and Quantum Elecronics, 2002, 34, 133

[19] H. Lee et al., New Journal of Physics, 2005, 7, 255

[20] R. Sietmann, Funkschau, 1998, 26, 77

[21] F. Burmeister et al., Surface & Coatings Technology, 2005, 200, 1088

[22] S. Kim et al., Materials Letters, 2005, 57, 343

[23] S. Karuppuchamy et al., Materials Chemistry and Physics, 2005, 93, 251

[24] B. Hong et al., Thins Solid Films, 1999, 351, 274

[25] W. Stöber et al., Journal of Colloid and Interface Science, 1968, 26, 62

[26] K. Rao, Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 289, 125

[27] K. Tadanaga et al., Journal of American Ceramic Society, 1997, 80, 3213

[28] T. Minami et al., SPIE Proc, 1997, 3136, 168

[29] K. Tadanaga et al., Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2000, 19, 211

[30] A. Matsuda et al., Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2004, 31, 229

[31] S. Shibuichi et al., Journal of Colloid and Interface Science, 1998, 208, 287

[32] R. Blossey, Nature Materials, 2003, 2, 301

[33] A. Gombert et al., Solar Energy Materials and Solar Cells, 1998, 54, 333

[34] J. Wang et al., Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2002, 23, 73

[35] K. Rose, Vakuum in Forschung und Praxis, 2001, 4, 244
[36] A. Imhof et al., Nature, 1997, 389, 948
[37] H. Yabu et al., Chemistry of Materials, 2005, 17, 5231
[38] H. Yabu et al., Langmuir, 2005, 21, 3235
[39] J.V Smith, Chemical Reviews, 1988, 88, 149
[40] J.M. Newsam, Science, 1986, 231, 1093
[41] C.S.Cundy et al., Chemical Reviews, 2003, 103, 663
[42] C.J Brinker et al., Advanced Materials, 1999, 11, 579
[43] N. Raman et al., Chemistry of Materials, 1996, 8, 1682
[44] C. Kresge et al., Nature, 1992, 359, 710
[45] J. Beck et al., Journal of the American Chemical Society, 1992, 114, 10834
[46] K. Nakanishi et al., Journal of NonCrystalline Solids, 1992, 139, 1
[47] K. Nakanishi et al., Journal of NonCrystalline Solids, 1992, 139, 14
[48] K. Nakanishi et al., Journal of NonCrystalline Solids, 1992, 139, 36
[49] K. Nakanishi et al., Journal of NonCrystalline Solids, 1992, 139, 45
[50] R. Backov et al., Advanced Materials, 2004, 16, 140
[51] T. Bryans et al., Journal of Sol-Gel-Science and Technology, 2000, 17, 211
[52] L. Huerta et al., Chemical Communications, 2003, 1448
[53] F. Carn et al., Journal of Materials Chemistry, 2005, 15, 3887
[54] M. Holgado et al., Langmuir, 1999, 15, 4701
[55] Fraunhofer Institut für Silikatforschung, Annual Report 2001, Würzburg, 2002
[56] N. Yamaguchi et al., Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2005, 33, 117
[57] DIN 5031 Teil 3, Strahlenphysik im optischen Bereich und Lichttechnik; März 1982
[58] M. Kursawe, Industrielle Umsetzung des Sol-Gel-Verfahrens, OTTI, 2005
[59] A. Reich, Industrielle Umsetzung des Sol-Gel-Verfahrens, OTTI, 2005
[60] Informationsbroschüre Coturan®, Schott AG, Grünenplan
[61] Datenblatt Farbeffektfilter „FE red“; Prinz Optics, Stromberg, 2007
[62] K. Tadanaga et al., Journal of the American Ceramic Society, 1997, 80, 1040
[63] K. Tadanaga et al., Journal of the American Ceramic Society, 1997, 80, 3213
[64] Datenblatt Marnot XL Hardcoat Matte PET, Tekra Corp., New Berlin, USA
[65] Datenblatt Vikuiti Displayschutzfolie ARMR 200, 2007, 3M GmbH, Neuss
[66] W. Kessler; Chemometrie; Vorlesungsskript, 3. Semester Chemie, FH Reutlingen
[67] R. Krechetnikov et al, Physics of Fluids, 2005, 17, 102108

[68] F. Schwertfeger et al., Sol-Gel Processing & Application, Plenum Press, 1994, 343
[69] E. Pelizzetti et al., Langmuir, 1993, 9, 2995
[70] M. Grätzel, Nature, 2001, 414, 338
[71] A. Bozzi et al., Journal of Photochemistry and Photobiology, 2005, 174, 156
[72] T. Watanabe et al., Thin Solid Films, 1999, 351, 260
[73] H. Kisch et al., European Journal of Chemical Physics and Physical Chemics, 2002, 3, 399
[74] A. Mills et al., Journal of Photochemistry and Photobiology, 2003, 160, 213
[75] W. Asche, Chemische Industrie, 1993, 11/93, 40
[76] L. Weng et al., Applied Catalysis A: General, 1992, 81, 141
[77] Datenblatt Alvania RL3, Shell AG, 2003, Hamburg
[78] Datenblatt Gravex 942, Shell AG, 2003, Hamburg
[79] DE 10143837
[80] DE 19915377
[81] DE 10130673
[82] C. Agrafiotis et al., Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22, 15
[83] C. Agrafiotis et al., Applied Catalysis B: Environmental, 2001, 34, 149
[84] J. Kijenski et al., Journal of Catalysis, 1986, 101, 1
[85] G. Germani et al., Catalysis Today, 2005 110, 114
[86] K. Kawabat et al., Journal of Material Science, 1999, 34, 2529
[87] M. Moran-Pienda et al., Journal Catalysis B: Environmental, 1999, 21, 79
[88] M. Thammachart et al., Catalysis Today, 2001, 68, 53
[89] D. Truyen et al., Thin Solid Films, 2006, 495, 257
[90] J. Hagen, Industrial Catalysis, Wiley-VCH, 1999, Weinheim

Abkürzungsverzeichnis

85/85	Lagerung bei 85°C und 85% rel. Luftfeuchte
A	DOE-Parameter A - Polymermenge
ADP	Atmosphärendruckplasma
AR	Antireflexion
B	DOE-Parameter B – Molmasse des Polymers
C	DOE-Parameter C - Ausbackzeit
Cmc	Kritische Mizellenkonzentration
D	DOE-Parameter D – Auswaschzeit in Wasser
DOE	Design of Experiment
EDX	energy dispersive X-ray spectroscopy
FIB	Focused Ion Beam
FT	Schichtdicke
IPA	Isopropanol
PVD	Physical Vapor Deposition
m_w	Molmasse
MTES	Methyl-tri-ethoxysilan
n	Brechungsindex
PC	Polycarbonat
PEG	Polyethylenglykol
PET	Polyethylenterephthalat
PGMEA	1-Methoxy-2-Propyl-acetat
PMMA	Polymethylmethacrylat
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
SC	self-cleaning; selbstreinigend
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEOS	Tetra-ethoxy-silan
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TMOS	Tri-methoxy-silan
R	Reflexion
T	Transmission
XPS	Röntgen-photoelektronen-spektroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie

Verwendete Chemikalien

Bezeichnung	Summenformel	Bezug	Reinheit
Aceton	CH_3COCH_3	Merck	>99,5%
Aeroxide P25	TiO_2	Degussa	>99,5%
Aeroxide P90	TiO_2	Degussa	>99,5%
Aluminium-sec-butoxid	$Al[OCH(CH_3)C_2H_5]_3$	Sigma-Aldrich	97%
Alvania RL 3	k.A.	Shell	k.A.
Ammoniak-Lösung	NH_4OH	Fluka	25%(H_2O)
Brij 56	$C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_nOH$, n~10	Fluka	k.A.
Ethanol	CH_3CH_2OH	Merck	>99,5%
Ethyl-aceto-acetat	$CH_3COCH_2COOC_2H_5$	Fluka	>99%
Flusssäure	HF	Aldrich	40%(H_2O)
Hombikat UV 100	TiO_2	Sachleben	k.A.
Hombikat XXS 100	TiO_2	Sachtleben	k.A.
Iso-propanol	$(CH_3)_2CHOH$	Merck	>99,7%
1-Methoxy-2-propyl-acetat	$CH_3CO_2CH(CH_3)CH_2OCH_3$	Aldrich	99%
Mesoporöses Titanoxid	TiO_2	Bar-Ilan-Univ.	k.A.
Natriumhydroxid	NaOH	Sigma-Aldrich	>98%
Phosphorsäure	H_3PO_4	Sigma-Aldrich	85%(H_2O)
Polyethylen-glycol	$H(OCH_2CH_2)_nOH$	Sigma-Aldrich	k.A.
Salzsäure	HCl	Fluka	37%(H_2O)
Schwefelsäure	H_2SO_4	Fluka	95-97%
Si-Ti 4286	$Si_xTi_yO_z$	Degussa	k.A.
Si-Ti 4289	$Si_xTi_yO_z$	Degussa	k.A.
Si-Ti 4292	$Si_xTi_yO_z$	Degussa	k.A.
Stearinsäure	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	Fluka	>97%
Tetra-ethoxy-silan	$Si(OC_2H_5)_4$	Fluka	>99%
Titan-iso-propoxid	$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$	Sigma-Aldrich	97%
Wasser	H_2O	Millipore	Klasse 2

Teile dieser Arbeit wurden bisher veröffentlich unter:

- DE102007008121A1
- DE102006046308A1
- DE102006038585A1
- DE102006032707A1
- 2007E00637 DE
- 2007E07438 DE
- 2007E11591 DE
- 2007E12697 DE
- 2007E16852 DE
- Solution-processed Mesoporous Metal-Oxide Layers with Optical Properties, F. Eder, H-D. Feucht, R. Gensler, N.Hüsing, 4th International Workshop on Nanosciences and Nanotechnologies 2007, Thessaloniki, Greece
- EU-Projekt “Napolyde”, NMP2-CT-2005-515846

Wissenschaftliche Veröffentlichungen

Publikationen:

H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, F. Eder, D. Rohde, G. Schmid, and C. Dehm, „Flexible Organic Complementary Circuits“ - IEEE – Transactions on Electron Devices 52 (2005) 618 - 622

F. Eder, H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, G. Schmid, C. Dehm, „Organic Electronics on Paper” – Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 2673 – 2675

H. Klauk, M. Halik, F. Eder, G. Schmid, C. Dehm, U. Zschieschang, D. Rohde, R. Brederlow, S. Briole, S. Maisch, and F. Effenberger, „Low-Voltage Flexible Organic Circuits with Molecular Gate Dielectrics“ - 2004 International Electron Devices Meeting Technical Digest, pp. 369 – 372

H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, F. Eder, G. Schmid, C. Dehm, “An 8V Organic Complementary Logic Process for Flexible Polymeric Substrates”, 62nd Device Research Conference Digest, (2004) 230 – 231

G. Schmid, H. Klauk, M. Halik, U.Zschieschang, F. Eder and C. Dehm, „Pentacene Organic Transistors and Integrated Circuits on Flexible Polymeric Substrates and on Paper“ – mstnews (VDI/VDE-IT) S03 (2003) 19 – 21.

H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, F. Eder, G. Schmid, C. Dehm, „Pentacene Organic Transistors and Ring Oscillators on Glass and on Flexible Polymeric Substrates” – Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 4175 – 4177

H. Klauk, F. Eder, M. Halik, U. Zschieschang, G. Schmid, C. Dehm, and R. Treutlein, “Organic Electronics on Flexible Substrates – Paper or Plastic?” 61st Device Research Conference Digest, (2003) 183-184

Konferenzbeiträge:

Low-Voltage Flexible Organic Circuits with Molecular Gate Dielectrics, H. Klauk, M. Halik, F. Eder, G. Schmid, C. Dehm, U. Zschieschang, D. Rohde, R. Brederlow, S.

Briole, S. Maisch, and F. Effenberger 2004 IEEE - International Electron Device Meeting, Dec 2004, San Francisco, USA

Organic Electronics – Perspectives Towards Applications, G. Schmid, H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, F. Eder, D. Rohde, C. Dehm, S. Petit and D. Goebel, 2nd Organic Semiconductor Conference (OSC-04), 27-29 September 2004, Cambridge UK

An 8V Organic Complementary Logic Process for Flexible Polymeric Substrates, H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, F. Eder, G. Schmid, C. Dehm, 62st Annual Device Research Conference June 2004, Notre Dame, USA

Organic Electronics: Perspectives Towards Applications, G. Schmid, H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, F. Eder, C. Dehm, 2004 IEEE Internat. Solid State Circuit Conference Feb. 2004 San Francisco USA

Organic Electronics on Flexible Substrates – Paper or Plastic?, H. Klauk, F. Eder, M. Halik, U. Zschieschang, G. Schmid, C. Dehm, and R. Treutlein, 61st Annual Device Research Conference June 2003, Salt Lake City, USA

Solution-processed Mesoporous Metal-Oxide Layers with Optical Properties, F. Eder, H-D. Feucht, R. Gensler, N.Hüsing, 4th International Workshop on Nanosciences and Nanotechnologies 2007, Thessaloniki, Greece

Patente und Patentanmeldungen:

DE102005009511B3
DE102005005937A1
DE102004061929A1
DE102004057234B4
DE102004026108A1
DE102004010094B3
DE000010329262B3
EP000001696440A1
EP000001636421A2
US000007303940B2

WO002005001923A3

DE102007008121A1

DE102006046308A1

DE102006038585A1

DE102006032707A1

2007E00637 DE

2007E00664 DE

2007E07438 DE

2007E11591 DE

2007E11591 DE

2007E12697 DE

2007E16852 DE

2008E03533 DE

2008E11902 DE

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

_____

Florian Eder

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen Personen meinen Dank aussprechen, die mich bei der Erstellung dieser Arbeit mit Rat und Tat unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt Frau Prof. Nicola Hüsing für die sehr gute und unkomplizierte Betreuung dieser Arbeit, die jederzeit für alle Fragen und Anliegen ein offenes Ohr hatte.
Herrn Dr. Rudolf Gensler danke ich für die allgegenwärtige Unterstützung und Betreuung dieser Arbeit, sowie Herrn Dr. Heinz Zeininger für die herzliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe. Des Weiteren geht mein Dank an alle Kollegen von CT MM3, insbesondere an Anett Berndt, Dr. Hans Feucht, Gerhard Piecha, Dr. Heinrich Kapitza, die mir stets geduldig zur Seite gestanden sind. Herrn Dr. Dieter Heinl danke ich für die finanzielle Unterstützung und die Möglichkeit, meine Arbeiten bei der Siemens AG durchführen zu können.

Ein besonderer Dank gilt Frau Rosner und Frau Hildebrand von den Werkstoffwissenschaften der Uni-Erlangen für die Aufnahme der TEM- und REM-Bilder. Herrn Möller von der TOP-Oberflächen GmbH danke ich für die vielen Ratschläge zur Beschichtung großer Flächen wie auch für die Konstruktion des Labortauchbeschichters und Herrn Günther Ruhl für die Hilfestellung bei der Bedienung der Statistik-Software. Herzlichen Dank auch an Jean-Louis Stehle für die Durchführung der „porosimetry-via-ellipsometry“-Messungen bei Sopra und Herrn Tobi Meyer für die Autoclavierungen. Francois-Julien Vermeersch von St. Gobain gilt mein Dank für die Durchführung von speziellen Reflexionsmessungen.