

Kolloidgefärbte Halogenlampen

M. Mennig, K. Endres, M. Pietsch, H. Schmidt

Institut für Neue Materialien, Saarbrücken

EINLEITUNG

Die Herstellung gefärbter Gläser kann durch eine Färbung des Glases im Volumen oder durch eine nachträgliche Oberflächenbehandlung des zunächst farblosen Glases in Form einer farbgebenden Beschichtung erfolgen. In der Technik bekannte, volumengefärbte Gläser werden durch Einbringen farbiger Ionen der 3d-Elemente oder von Metallkolloiden bzw. durch Beimengung von Chalkogeniden oder Chalkogenen zur Glasschmelze erhalten. Für Halogenlampenkolben, die aus Borosilikat- bzw. Kieselglas gefertigt werden, sind derartige Volumenfärbungen nicht möglich. Die Farbgebung kann daher nur durch nachträgliche Oberflächenbehandlung erfolgen. Aufgrund der relativ niedrigen molaren Extinktionskoeffizienten färbender Ionen ($\leq 10^2$ l/mol·cm) ist eine intensive Farbgebung über Schichten mit Dicken ≤ 1 μ m nicht realisierbar. In der Technik werden daher zur Farbgebung von Halogenlampenkolben organische Farbstoffe [1-4], Pigmente [5] oder Interferenzschichten [6,7] aufgebracht. Der Hauptnachteil der mit organischen Farbstoffen oder Pigmenten erzielten Färbungen liegt zum einen in den aufwendigen Beschichtungsverfahren (CVD) und zum anderen in der für bestimmte beleuchtungstechnische Anwendungen ungenügenden thermischen und UV-Stabilität der organischen Farbstoffe. Interferenzfärbungen werden durch Mehrfachbeschichtungen mit hochbrechenden Schichten (z. B. TiO_2 oder ZrO_2) und niedrigbrechenden (z. B. SiO_2) Schichten erhalten, die alternierend aufgebracht werden. Hierbei sind jedoch bis zu 8 Beschichtungsvorgänge (Sputtern, Tauchen, CVD oder Heißsprühtechniken) erforderlich. Eine weitere Möglichkeit zur Färbung durch Oberflächenbehandlung besteht in der Verwendung von Metallkolloiden [8-10], die aufgrund ihrer hohen molaren Extinktionskoeffizienten von 10^4 bis 10^5 l/mol·cm eine intensive Färbung bei Schichtdicken von ≤ 1 μ m und aufgrund ihrer kleinen Teilchengröße die Herstellung transparenter Schichten, erlauben.

ZIELSETZUNG

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Herstellung edelmetallkolloidgefärbter glasartiger Beschichtungen in den Farben gelb, rot, signalrot und amber auf der Basis von SiO_2/PbO nach dem Sol-Gel-Verfahren auf Halogenlampenkolben. Die Färbungen, welche für dekorative Anwendungen sowie im Automobilbau von Interesse sind (gelb = all-weather Lampen, amber = Blinker, signalrot = Brems- und Rückleuchten), sollten mit üblichen Naßbeschichtungsverfahren in einem einzigen Beschichtungsschritt auf die Lampenkolben aufgebracht werden. Die Farben sollten sich durch hohe Transparenz sowie hohe Temperatur- und UV-Stabilität auszeichnen.

STAND DER TECHNIK

Die Synthese Au- bzw. Ag-kolloidgefärbter rubinroter bzw. gelber Schichten auf Natron-Kalk- und auf Kieselglas wurde bereits in [8-10] beschrieben. Die Edelmetallionen werden dazu in komplexierter Form in eine SiO_2 -Matrix eingebracht, die aus vorhydrolysiertem Glycidylxypropyltrimethoxysilan und Tetraethoxysilan synthetisiert wurde. Von Schmitt [10] wurden durch Zusatz von komplexierten Pb-Verbindungen PbO/SiO_2 -Matrices entwickelt, die durch Au- bzw. Ag-Kolloide ebenfalls rubinrote bzw. gelbe Färbungen erlauben.

Aufbauend auf diesem Kenntnisstand sollten nun durch Mischen von Au- und Ag-haltigen Beschichtungssolen die Farben signalrot und amber für die oben genannten Anwendungen realisiert werden.

EXPERIMENTELLES

Zur Herstellung der Beschichtungslösungen der PbO/SiO_2 -Systeme [10] wird zunächst eine alkoholische Lösung des Edelmetalls mit einem Aminosilan als Komplexbildner angesetzt, wobei Ag^+ mit APTS (Aminopropyltrimethoxysilan) und Au^{3+} mit DIAMO (N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl)-trimethoxysilan) komplexiert wird. Zu dieser Lösung wird ein alkoholisches Vorhydrolysat bestehend aus GPTS ((3-Glycidoxypropyl)-trimethoxysilan) und TEOS (Tetraethoxysilan) zugefügt und gerührt. Anschließend erfolgt die Zugabe einer Lösung von getrocknetem Pb(OAc)_2 in einer DIAMO/Methanol-Mischung. Nach Filtration sind die Sole beschichtungsfertig. Zur Herstellung der Au/Ag-Mischungen wurden die Au- und Ag-Sole in den Verhältnissen 1 : 1 bzw. 1 : 2 gemischt. Die Beschichtung der gereinigten Lampenkolben wurde durch einen einzigen Tauchbeschichtungsschritt mit Ziehgeschwindigkeiten von 6 mm/s durchgeführt. Die anschließende thermische Behandlung erfolgte bei Temperaturen von 450°C bzw. 600°C unter Luft und führt zu einer Verdichtung der Matrix durch Ausbrennen der organischen Bestandteile sowie zur Bildung von Kolloiden der jeweiligen Edelmetalle in der Beschichtung [10].

ERGEBNISSE

Auf die zuvor beschriebene Weise gelingt die Herstellung transparenter und rißfreier Beschichtungen auf Halogenlampenkolben in den Farben gelb, rot, amber und signalrot.

Tabelle 1 zeigt eine Übersicht der kolloidgefärbten glasartigen Beschichtungen auf Lampenkolben mit den jeweiligen Färbungen und den entsprechenden Verdichtungstemperaturen. Die Matrix besteht hierbei in allen Fällen aus PbO/SiO_2 im Stoffmengenverhältnis 1 : 7. Durch den Einbau von 1,3 Atom% Ag in das Matrixmaterial können nach thermischer Behandlung bei 600°C unter Luft 0,2 μm dicke, gelbe Beschichtungen erhalten werden, während der Einbau einer entsprechenden Menge Au nach thermischer Behandlung bei 450°C unter Luft zu 0,3 μm dicken, roten Beschichtungen führt.

Tabelle 1: Zusammensetzung, Verdichtungsbedingungen und Schichtdicke der kolloidgefärbten glasartigen Beschichtungsmaterialien für Halogenlampenkolben.

Matrix (Stoffmengenverhältnis)	Edelmetallgehalt in der Schicht	thermische Behandlung	Schichtdicke	Färbung
PbO / SiO_2 (1 : 7)	Ag (1,3 Atom%)	1h 600°C (Luft)	0,2 μm	gelb
PbO / SiO_2 (1 : 7)	Ag (0,87 Atom%) Au (0,43 Atom%)	1h 600°C (Luft)	0,4 μm	amber
PbO / SiO_2 (1 : 7)	Ag (0,65 Atom%) Au(0,65 Atom%)	1h 600°C (Luft)	0,4 μm	signalrot
PbO / SiO_2 (1 : 7)	Au (1,3 Atom%)	1h 450°C (Luft)	0,3 μm	rot

Die neuentwickelten amberfarbenen sowie signalroten Beschichtungen können durch den gemeinsamen Einbau von Au und Ag in PbO/SiO_2 -Matrices mit Gehalten von 0,87 Atom% Ag und 0,43 Atom% Au (amber) bzw. jeweils 0,65 Atom% Au und Ag (signalrot) nach thermischer Verdichtung bei 600°C unter Luft in einer Dicke von 0,4 μm erhalten werden. Bild 1 zeigt die Absorptionsspektren der metallkolloidhaltigen Beschichtungssysteme aus Tabelle 1.

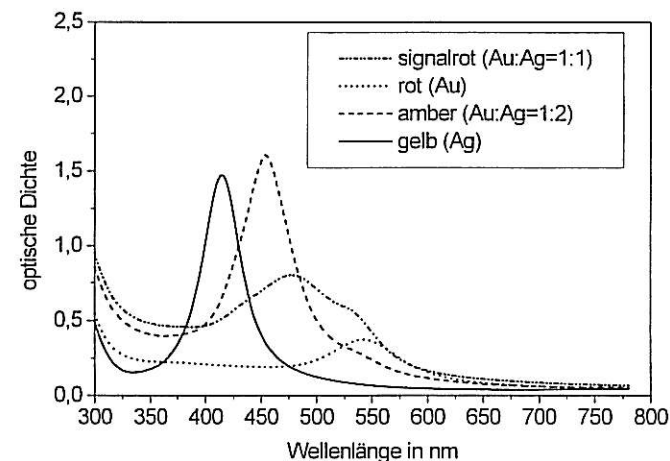


Bild 1: UV/VIS-Spektren der Au-, Ag- bzw. Au/Ag-kolloidhaltigen PbO/SiO_2 -Schichten auf Halogenlampenkolben (Schichtdicken: gelb=0,2 μm , amber=0,4 μm , signalrot=0,4 μm , rot=0,3 μm).

Die Absorptionsmaxima λ_{max} liegen für das gelbe Ag/ PbO/SiO_2 -System bei 415 nm und für das rote Au/ PbO/SiO_2 -System bei 542 nm. Für das amber-farbene Au/Ag-Mischsystem (Au:Ag = 1:2) in einer PbO/SiO_2 -Matrix ergibt sich ein Absorptionsmaximum bei 454 nm, wobei eine nur gering ausgeprägte Schulter im Bereich der Absorption von Au-Kolloiden in einer solchen Matrix (ca. 540 nm) erkennbar ist. Das signalrote Au/Ag-Mischsystem (Au:Ag = 1:1) in einer PbO/SiO_2 -Matrix weist ein Absorptionsmaximum bei 477 nm mit einer sehr ausgeprägten Schulter im Bereich von 530 nm auf. Es zeigt sich

dabei, daß mit zunehmendem Ag- und abnehmendem Au-Gehalt in den untersuchten gemischten Ag/Au-haltigen PbO/SiO₂-Matrizes eine immer stärkere Ausbildung des Absorptionsmaximums bei gleichzeitiger Abnahme der Schulter auf der längerwelligen Seite erfolgt. Gleichzeitig findet eine Verschiebung des sich ausprägenden Maximums hin zu kürzeren Wellenlängen statt. Hieraus kann der Schluß gezogen werden, daß die in Bild 1 gezeigten Extinktionsspektren der beiden Au/Ag-Mischsysteme nicht durch eine durch Konzentration und Schichtdicke gewichtete Addition von reinen Ag- und Au-Kolloiden erzeugten Spektren erhalten werden können. Ein Einfluß der für die Erzeugung der Au-Kolloide verwendeten geringeren Verdichtungstemperatur von 450°C gegenüber der zur Herstellung der Ag-haltigen Schichten verwendeten Temperatur von 600°C kann in erster Näherung vernachlässigt werden, da die Au-Kolloidbildung bei 450°C bereits abgeschlossen ist [10]. Der Verlauf der Extinktionsspektren der Mischsysteme kann entweder auf eine Bildung von Metallegierungskolloiden oder eine Bildung von reinen Au- bzw. Ag-Kolloiden mit einer Umhüllung des jeweils anderen Metalls zurückgeführt werden. Genauere Untersuchungen hierzu stehen noch aus. Darüberhinaus wird aus Bild 1 die Verschiebung der Absorptionsbande von Au-Kolloiden mit zunehmender Brechzahl der Matrix deutlich. Während das Absorptionsmaximum von Au-Kolloiden in einer SiO₂-Matrix ($n_D = 1,47$) bei 525 nm liegt (rubinrote Färbung, [9]) wird bei Verwendung der PbO/SiO₂-Matrix ($n_D = 1,57$) das Maximums zu 542 nm verschoben. Zur Untersuchung der Temperaturbeständigkeit der farbigen Beschichtungen wurden diese auf Borosilikatgläser aufgebracht und 2 Tage bei 500°C gehalten. Anhand von Extinktionsmessungen der derart getemperten Farbschichten konnte keine Veränderungen hinsichtlich der Färbung beobachtet werden.

- [1] T. Uchigaki, PI JP 08143334 A2 960604 Heisei, AI JP 94-309606 941118
- [2] H. Nakazumi, S. Amano, K. Sakai; Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. (1994), 2288 (Sol-Gel Optics III), 356-63
- [3] H. Nakazumi, S. Amano, E. Minatoya; Shikizai Kyokaiishi (1993), 66(9), 517-22
- [4] Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., Japan; JP 59182437 A2 841017 Showa AI JP 83-58101 830401
- [5] O. Kuramitsu, S. Noguchi, A. Kudo; JP 04107260 A2 920408 Heisei
- [6] S. Shimaoka; JP 07078601 A2 950320 Heisei, AI JP 93-224889 930910
- [7] Y. Kitahara, K. Usami, F. Nakayama, N. Saito; JP 02250201 A2 901008 Heisei AI JP 89-70903 890323
- [8] H. Schmidt, M. Mennig, Th. Burkhart, Cl. Fink-Straube, G. Jonschker, M. Schmitt, A. Bauer, DE 4338360 A1
- [9] M. Mennig, M. Schmitt, U. Becker, G. Jung, H. Schmidt, SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. (1994), 2288 (Sol-Gel-Optics III), 130-140
- [10] M. Schmitt, Dissertation (in Vorbereitung), Saarbrücken