

## Herstellung effizienter Durchlichthologramme auf Glas mit photopolymerisierbaren, hochbrechenden Nanopartikeln

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

Institut für Neue Materialien gem. GmbH, Saarbrücken

### Einleitung und Zielsetzung

Die Herstellung von geprägten Hologrammen als Label oder Sicherheitshologramme erfolgte bisher durch Heißprägung von thermoplastischen Kunststoffen [1], durch Prägen organischer Polymere [2] oder durch Ölprägung und Metallabscheidung [3]. Aufgrund der geringen thermischen und mechanischen Stabilität organischer Polymere ist die Verwendung hochbrechender, glasartiger Materialien wünschenswert, in denen sich in Schichten von einigen hundert nm Dicke holographische Strukturen mit hohem Beugungswirkungsgrad und großer thermischer Stabilität und Kratzfestigkeit replizieren lassen. Ein Vorschlag zur Prägung diffraktiver optischer Elemente in hochbrechenden Schichten erfolgte durch S. Astilean et al., die durch Strukturierung einer hochbrechenden  $\text{TiO}_2$ -Schicht mit einer Gitterstruktur einen Beugungswirkungsgrad von 83 % bei einer Lichtwellenlänge von 633 nm erzielten [4]. Die aus Ti-Alkoxiden hergestellten Sole bzw. Gele sind jedoch stark vernetzt und daher sind große Prägedrücke bzw. lange Prozeßzeiten erforderlich, was die Anwendung behindert.

Kürzlich wurden niedrigviskose Beschichtungssole aus photopolymerisierbaren  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln entwickelt, mit denen thermisch und mechanisch sehr stabile optische Schichten auf Glas hergestellt werden können [5, 6].

Ziel der Untersuchungen war es, diese nanopartikulären Sole zur Herstellung geprägter holographischer Strukturen auf Glas einzusetzen. Dabei sollte das Prägen eines hochbrechenden Materials ( $\text{TiO}_2$ ) im niedrigviskosen Sol- bzw. Gelzustand mit geringem Druck erfolgen, wobei die geprägte Struktur durch UV-Belichtung fixiert werden sollte. Dies erlaubt die Verwendung flexibler Stempelmateriale, was für eine spätere Anwendung auf großflächigen

Glassubstraten besonders wichtig ist. Weiter sollte ein Verfahren zur nachträglichen Planarisierung der geprägten Struktur mit einer  $\text{SiO}_2$  Schicht erarbeitet werden, die die Abrieb- und Kratzfestigkeit erhöht und einen Schutz vor Abformung der Struktur als Kopierschutz bietet.

### Experimentelles

Es wurden nanopartikuläre  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{TiO}_2$ - Beschichtungssole aus Tetraisopropylorthotitanat, Tetraethoxysilan und Glycidylpropyltrimethoxysilan durch saure Katalyse synthetisiert [7]. Die Teilchengrößen lagen bei 4-5 nm für die  $\text{TiO}_2$ -Partikel mit einem Brechwert von 1,9 und bei 10 nm für die  $\text{SiO}_2$ -Partikel mit einem Brechwert von 1,4. Als Prägestruktur wurde von einem Reliefgitter mit einer Periodizität von 417 nm und einer Strukturhöhe von 130 nm ein Silikonabguß von 4 x 4 cm hergestellt, der anschließend als flexibler Prägestempel verwendet wurde. Nach Schichtauftrag des  $\text{TiO}_2$ - Beschichtungssols über Spincoating (800 rpm, 10 s) auf Borosilikatglassubstrate erfolgte die Prägung mit einer Kraft von 100 N in den noch feuchten Film. Nach einer Aushärtezeit von 10 min durch UV-Bestrahlung und einer anschließenden thermischen Verdichtung bei 450 °C für 1 Stunde wurde über Spincoating (1000 rpm, 10 s) das  $\text{SiO}_2$ -Beschichtungssol aufgebracht und anschließend beide Schichten bei 640 °C verdichtet. Als Referenz wurde eine  $\text{TiO}_2$ -Schicht nach dem gleichen Verfahren geprägt und in einem Schritt thermisch verdichtet (640 °C). Die Oberflächenreliefstruktur wurde zur Ermittlung des Aspektverhältnisses mittels AFM bestimmt. Zur Untersuchung der Abriebbeständigkeit wurden Taber-Abraser-Tests (540 g/Rad, CS10 F, ASTM D 335978) durchgeführt.

### Ergebnisse

Der Brechwert der bei 640 °C ausgehärteten  $\text{TiO}_2$  Schicht wurde mit einem Spektrellellipsometer gemessen und beträgt  $n = 2,1$  bei einer Wellenlänge von 550 nm. Die Charakterisierung der geprägten  $\text{TiO}_2$ -Schicht mittels AFM ist in Bild 1 dargestellt.

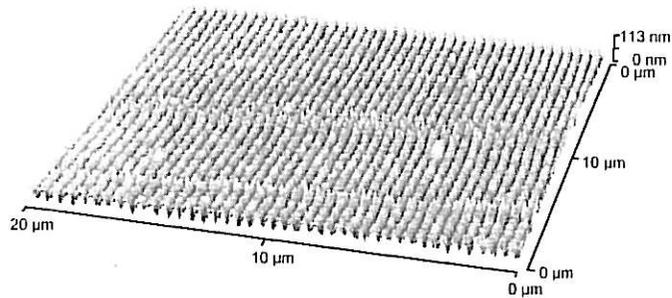


Bild 1: AFM-Aufnahme der in TiO<sub>2</sub> geprägten und bei 640 °C verdichteten Gitterstruktur

Die AFM-Aufnahme zeigt, daß die geprägte Gitterstruktur eine Strukturhöhe von 45-50 nm und eine mittlere Periodizität von 470 nm besitzt. Die im Vergleich zum Prägemaster geringe Strukturhöhe der geprägten Schicht ist mit großer Wahrscheinlichkeit im Prägeprozeß begründet, da das verwendete TiO<sub>2</sub>-Sol nach dem Spincoaten eine hohe Viskosität aufweist. Zur Verbesserung der Abbildegenauigkeit (Strukturiefen), die beim Prägen mit flexiblen Stempeln in niedrigviskosen bzw. nassen Schichten erreicht werden kann, ist eine Optimierung des TiO<sub>2</sub>-Sols (Viskositätsanpassung) erforderlich. Weiterhin wurde der Beugungswirkungsgrad der geprägten Gitterstruktur in Abhängigkeit von der mechanischen Oberflächenbeanspruchung (Taber Test) untersucht (Bild 2).

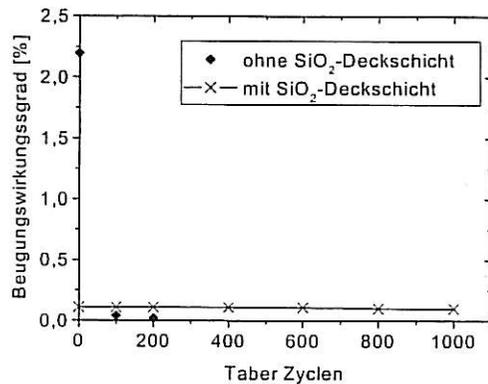


Bild 2: Beugungswirkungsgrad der geprägten Gitterstruktur in TiO<sub>2</sub> in Abhängigkeit der Taber Zyklen

Deutlich zu erkennen ist, daß die Abriebbeständigkeit der TiO<sub>2</sub>-Gitterstruktur in ohne SiO<sub>2</sub>-Deckschicht sehr gering ist (Rückgang des Beugungswirkungsgrades auf 2 % nach 100 Taber Zyklen), während der Beugungswirkungsgrad der Gitterstruktur mit SiO<sub>2</sub>-Deckschicht nach 1000 Taber Zyklen nahezu konstant bleibt. Dies zeigt, daß durch das nachträgliche Beschichten mit SiO<sub>2</sub> die Oberfläche mechanisch geschützt und geglättet wird, und somit auch ein Kopieren der Gitterstruktur durch Stempelabguß nicht mehr möglich ist. Nachteilig ist jedoch die starke Abnahme des Beugungswirkungsgrades durch das Aufbringen der SiO<sub>2</sub>-Deckschicht, was auf den Brechwertunterschied zwischen SiO<sub>2</sub>-Schicht und Luft und die nicht angepaßte Schichtdicke zurückzuführen ist. Dies muß durch Optimierung des Beschichtungsverfahrens (Homogenität der Schichtdicke, Spinparameter, etc.) und eventueller Brechwertanpassung des SiO<sub>2</sub>-Beschichtungssols reduziert werden.

### Zusammenfassung

Das neu entwickelte Verfahren bietet ein interessantes Potential zur Entwicklung von thermisch und mechanisch stabilen verdeckten Transmissionshologrammen mit hohem Beugungswirkungsgrad als Kopierschutz oder zur optischen Markierung wertvoller Glasprodukte.

### Literatur

- [1] D. J. Pizzanelli, U.S. Patent 5.623.347 (1997), zugewiesen zu: Light Impressions Europe PLC
- [2] Jr. Coburn, U.S. Patent 4.999.075 (1991)
- [3] G.J. Walters, U.S. Patent 5.786.910 (1998), zugewiesen zu Advanced Deposition Technologies, Inc.
- [4] S. Astilean, P. Lalanne, P. Chavel, High-efficiency subwavelength diffractive element patterned in a high-refractive-index material for 633 nm, Optics Letters (1. April 1998) vol. 23, no. 7, p. 552-4
- [5] M. Mennig, P. W. Oliveira, H. Schmidt, Proc. 2<sup>nd</sup> Int. Conf. Coatings on Glass ICCG, Saarbrücken 1998, to be published in Thin Solid Films
- [6] M. Mennig, P. W. Oliveira, H. Schmidt, Proc. MRS Spring Meeting, San Francisco 1999, to be published
- [7] P. W. Oliveira, H. Krug, A. Frantzen, M. Mennig, H. Schmidt: Generation of wet-chemical AR coatings on plastic substrates by use of polymerizable nanoparticles, SPIE Vol. 3136 „Sol-Gel Optics IV“, Editor: J. D. Mackenzie. SPIE, Bellingham/ Washington, 1997, 452-461