

Nanochemie –

Oberflächentechnik über chemische Verfahren mit Nanotechnologie

H. Schmidt



1 Einleitung

Die Oberflächen von Werkstoffen sind für den Gebrauchswert von eminenter Bedeutung. Dabei lassen sich mehrere Eigenschaftsprofile unterscheiden, die je nach beabsichtigtem Zweck im Vordergrund stehen. Dies sind mechanische Eigenschaften, z. B. die Verbesserung der Abriebfestigkeit oder Schutz gegen Beschädigung, Korrosionsschutzeigenschaften, die besonders für Metalle wichtig sind, optische Eigenschaften, die auf Glasscheiben und Linsen oder Brillen von Bedeutung sind, und das breite Feld der funktionellen Eigenschaften, bei denen bestimmte Funktionen im Vordergrund stehen, z. B. leichte Reinigungsfähigkeit oder mikrobizide Wirkungen. Ein weiteres Gebiet sind die mikrostrukturierten Oberflächen, denen in der Regel ein Beschichtungsprozess vorangeht. Neben den gängigen Lacken, die im Wesentlichen in ihren Eigenschaften schon lange bekannt sind, und deren wichtigste Innovation die Umstellung von organischen Lösungsmitteln auf Wasserbasis war, werden in letzter Zeit immer mehr Spezialbeschichtungen entwickelt, die für definierte Anwendungen maßgeschneidert sind.

Als Beschichtungsverfahren haben sich mehrere Techniken durchgesetzt. Neben der Nassbeschichtung sind es Flamm- und Plasmaspritzverfahren und Gasphasenverfahren. Bei den letzteren unterscheidet man die CVD-Prozesse (Chemical Vapour Deposition) und die PVD-Prozesse (Physical Vapour Deposition). Letztere werden normalerweise im Hochvakuum durchgeführt. Für CVD- und PVD-Prozesse braucht man neben speziellen Anlagen auch Precursor¹⁾, die in der Gasphase beständig sind. Bei Nassbeschichtungen sind Systeme erforderlich, die in Form von Dispersionen, Suspensionen oder Lösungen vorliegen müssen. Neben einfachen Verfahren (z. B. Handauftrag) werden Nassbeschichtungen auch in entsprechenden Anlagen durchgeführt (z. B. Tauchbecken oder Sprühanlagen). Eine sehr spezielle Form der Nassbeschichtung sind Druckverfahren, bei denen auch Strukturen aufgetragen werden können. Eine besondere, im Automobilbereich sich immer mehr durchsetzende Technik, ist das Pulververfahren, bei der Pulver elektrostatisch an Oberflächen gebunden werden. Über eine thermische Behandlung wird dann durch Aufschmelzen eine Schicht erzeugt. Auch bei den Nasssprühverfahren gibt es die Unterstützung durch elektrische Felder. Dabei wird der Verlust deutlich reduziert. Eine im Automobilbereich seit langem gängige Beschichtungsform sind electrophoretische Verfahren, bei denen in Suspension geladene Partikel als Elektrode geschaltet zum beschichteten Bauteil transportiert werden (z. B. die soge-

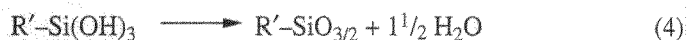
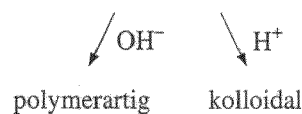
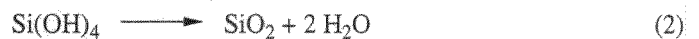
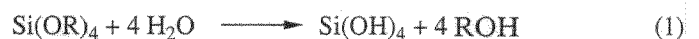
nannte Elektrotauchlackierung). Im Folgenden werden im Zusammenhang mit den jeweiligen Verfahren die entsprechenden *Nanowerkstoffe* und ihre Anwendungsmöglichkeiten diskutiert.

2 Sol-Gel- und nanotechnologische Schichten

2.1 Der Sol-Gel-Prozess

Der *Sol-Gel-Prozess* ist eine chemische Synthesemethode für die Herstellung von anorganischen und anorganisch-organischen Hybrid-Werkstoffen über die Lösungsphase [1]. In jüngster Zeit hat er auch sehr viel an Aufmerksamkeit zur Herstellung von nanostrukturierten Werkstoffen gewonnen.

Beim Sol-Gel-Prozess wird von löslichen Precursoren, z. B. Alkoholaten, Hydroxiden, Metallsalzen/-oxiden ausgegangen, wobei Kieselsäureester von großer Bedeutung sind. Die Kieselsäureester können auch nicht hydrolysierbare organofunktionelle Gruppen tragen, über die organische Gruppen in anorganische Netzwerke mit integriert werden können. Im einfachsten Fall werden über die Hydrolyse und Kondensation von Alkoholaten nach folgendem Schema Oxide bzw. Hydroxide hergestellt [2]:



↓
kolloidal

R' = Alkyl

Die dabei entstehenden Oxide oder Hydroxide liegen in der Regel in Form von kolloidalen Teilchen vor. Das sind Teilchen zwischen wenigen und hundert Nanometern Durchmesser. Damit diese Teilchen nicht aggregieren, d. h. zusammenwachsen, und größere Klumpen bilden, stellt man den pH-Wert so ein, dass die Partikel mit einer – in der

¹⁾ Precursor: Vorstufe

Abb. 1: Bildung von SiO₂-Kolloiden unterschiedlicher Struktur als Funktion des pH-Wertes

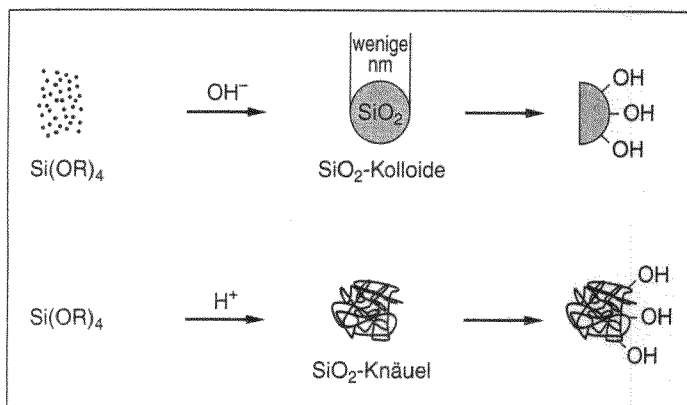


Abb. 2: Zeta-Potenzialverlauf eines SiO₂-Kolloids als Funktion des pH-Wertes

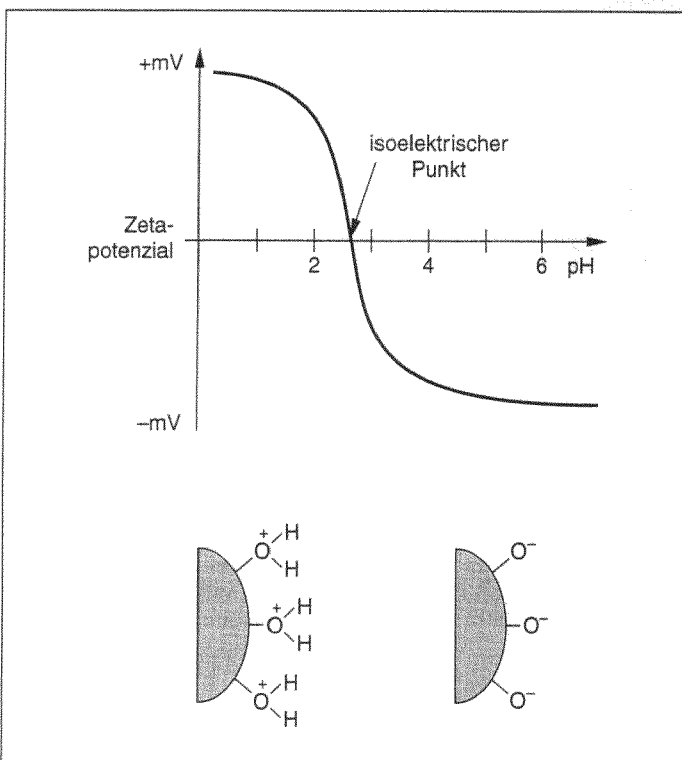


Abb. 3: Energiepotenzialverlauf zwischen Solpartikeln als Funktion des Abstandes

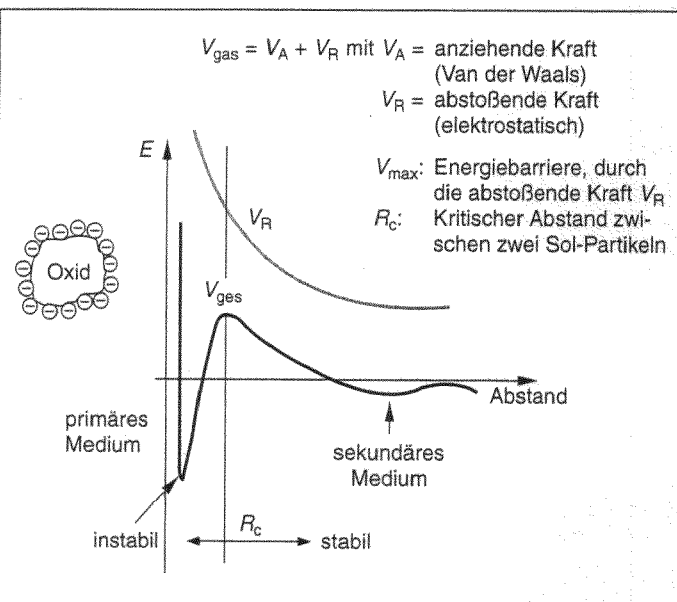


Abb. 4: Gelbildung aus verschiedenen Sol-Typen

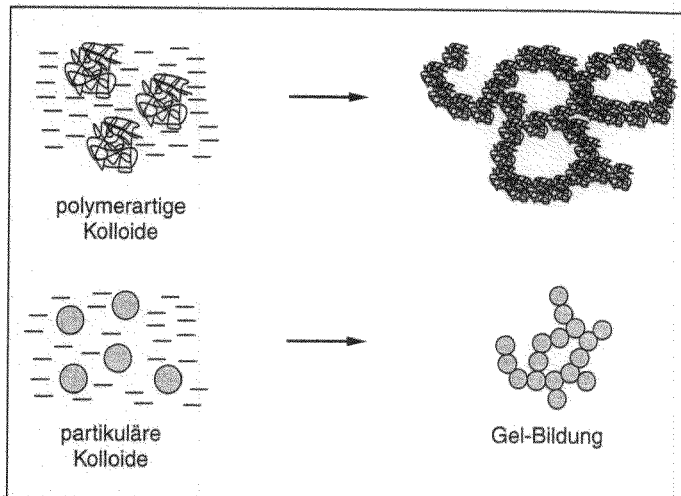


Abb. 5: Filmbildung beim Tauchbeschichtungsprozess über die Sol-Destabilisierung

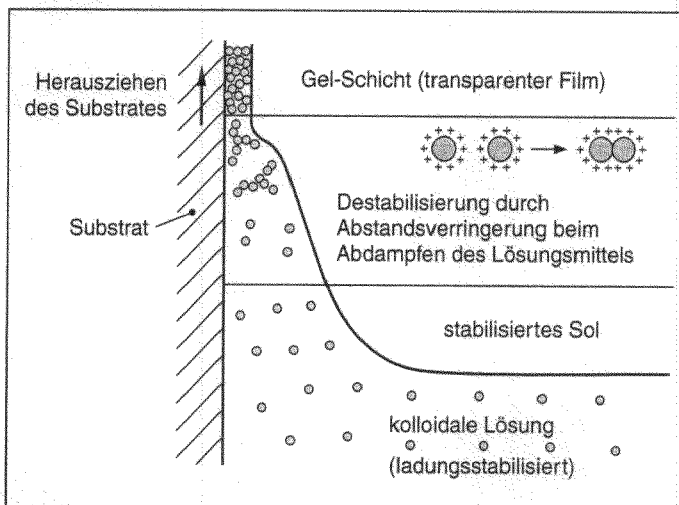


Abb. 6: Oberflächenmodifizierung durch Silanisierung

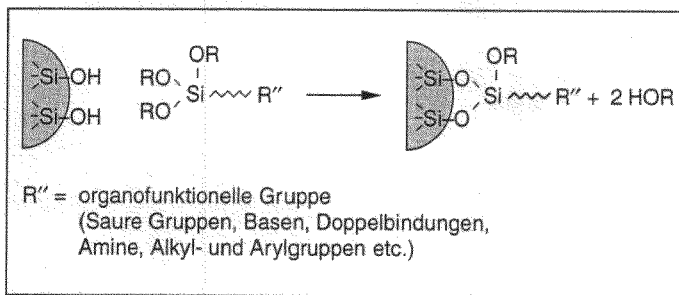
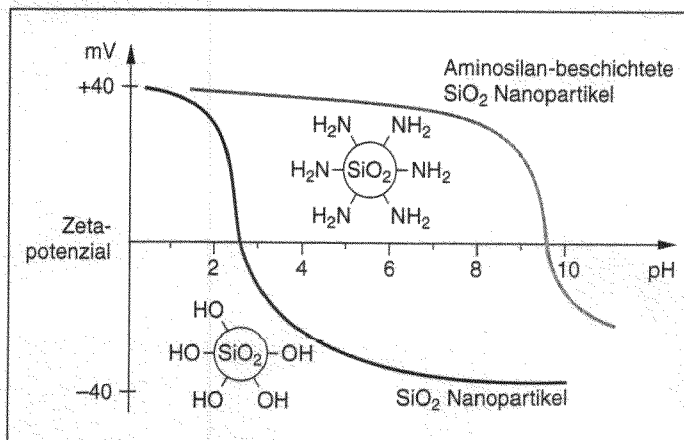


Abb. 7: Verschieben der Zeta-Potenzial-Kurve von n-SiO₂ durch Oberflächenmodifizierung mit Aminosilanen



Regel positiven – Ladung versehen sind, d. h. man arbeitet im Sauren. Durch die positiven Oberflächenladungen stoßen sich die Partikel ab, so dass sie in der Regel stabil sind. Derartige kolloidale Lösungen werden auch Sole genannt und stellen Nanosuspensionen dar (Abb. 1 und 2).

Das Zetapotential (in mV gemessen) gibt an, wie hoch die Oberflächenladung pro Volumeneinheit ist. Am isoelektrischen Punkt liegen positiv und negativ geladene Teilchen in gleicher Konzentration vor. Der Potentialverlauf der Stabilisierung ist in Abb. 3 dargestellt [3].

Wird der kritische Abstand R_C unterschritten, so schlägt die ladungsbedingte Abstoßung in eine Anziehung um. Die Destabilisierung am isoelektrischen Punkt führt in der Regel zur Gelbildung, falls nicht andere Parameter dies verhindern (z. B. stabilisierende Hydrathüllen, wie bei Siliciumdioxid; dies ist jedoch die Ausnahme), wie in Abb. 4 dargestellt.

Diesen Effekt macht man sich bei der Tauchbeschichtung zu Nutze, wie in Abb. 5 gezeigt.

Eine andere Möglichkeit, solche Nanosuspensionen zu stabilisieren, ist, ihre Oberfläche mit funktionellen Gruppen auszustatten, d. h. bestimmte funktionelle Gruppen aufzureagieren. Dies kann über so genannte Silanisierungsprozesse durchgeführt werden, die z. B. über die Reaktion von funktionellen Kieselsäureestern mit den Hydroxyl-Gruppen einer Nanopartikeloberfläche durchgeführt werden können [4].

Auf diese Art und Weise lassen sich z. B. Siliciumdioxid-Nanopartikel mit organofunktionellen Kieselsäureestern erzeugen. Wie in Abb. 6 gezeigt, findet dabei eine Kondensations-Reaktion unter Alkoholaustritt statt, bei der das Silan an die Oberfläche geknüpft wird.

Mit derartigen Reaktionsmechanismen lassen sich nun sehr viele Gruppen an Oberflächen binden, da sehr viele verschiedene organofunktionelle Silane hergestellt worden sind. Beispiele sind Amino-Gruppen, Epoxy-Gruppen, Methacryloxy-Gruppen, Säure-Gruppen, aromatische und aliphatische Gruppen und viele andere mehr. Damit wird verhindert, dass sich die Nanopartikel chemisch miteinander über Kondensationsprozesse verbinden, und somit wird eine haltbare Dispersion der Nanopartikel erreicht.

Mit Oberflächengruppen lassen sich zwei Dinge erreichen: Einmal kann die gewünschte chemische Reaktivität eingestellt werden und weiterhin auch die Oberflächenladung als Funktion des pH-Wertes. Wie sich das auswirkt, ist in Abb. 7 gezeigt.

Der isoelektrische Punkt lässt sich, wie in Abb. 7 gezeigt, von pH 2,6 auf nahezu pH 9,5 verschieben, wenn man die OH-Gruppen der Siliciumdioxid-Nanopartikel über eine Silanisierung in aminogruppenhaltige Kieselsäureester überführt.

2.2 Nanopartikel – kleine Teilchen mit bedeutenden Eigenschaften

Durch die Oberflächenmodifikation lassen sich nun Nanopartikel mit vielen interessanten Eigenschaften herstellen und in Lösung gut dispergiert stabilisieren. Die Teilchengröße bestimmt man entweder im Elektronenmikroskop oder über Lichtstreuerverfahren. Beim letzteren werden die Bewegungen eines Teilchens im Laserstrahl verfolgt und aus der Gesamtheit der rückgestreuten „Lichtblitze“ die Brownsche Bewegung errechnet (Abb. 8).

Je kürzer die Lichtblitze sind, um so schneller muss sich das Teilchen bewegen. Kennt man die Dichte des Materials

und die Viskosität der Lösung, so lässt sich über einen komplizierten Rechenprozess auf die Partikelgröße und die Verteilung umrechnen. In Abb. 9 ist beispielhaft Nano-Zircondioxid (ZrO_2) gezeigt. Im rechten Teil ist die über Lichtstreuerverfahren gemessene Verteilungskurve wiedergegeben [4].

Nanopartikel sind deswegen von Interesse, weil sie verschiedene interessante Eigenschaften haben. Diese sind in Abb. 10 dargestellt.

Aus der Kleinheit der Nanopartikel ergeben sich viele interessante Eigenschaften: Sie streuen das Licht kaum; in einer transparenten Matrix dispergiert, verliert diese ihre Transparenz nicht. Da jedoch die festkörperphysikalischen Eigenschaften der Nanopartikel vorhanden sind, lassen sich hier neue optische Werkstoffe mit Kombinationen von anorganischen und Polymereigenschaften herstellen.

Bei kleinen Partikeln treten Quanteneffekte auf, wie z. B. in Titandioxid als Halbleiter, der eine Bandlückenenergie besitzt, die durch die Absorption eines Lichtquants im na-

Abb. 8: Prinzip der Laserlichtstreuung

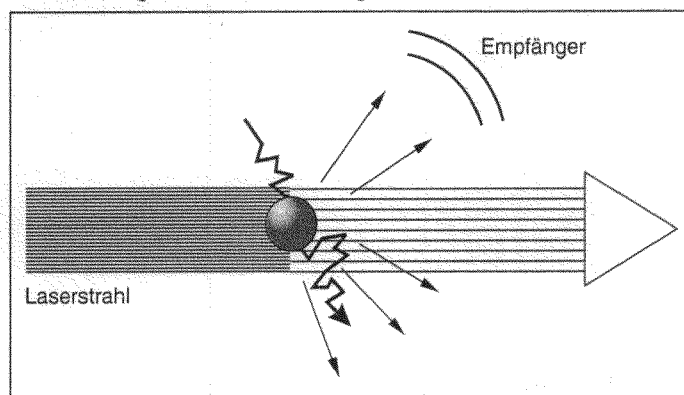


Abb. 9: TEM-Aufnahme und über Laserlichtstreuung bestimmte Verteilungskurve von n-ZrO₂ (TEM: Transmissions-Elektronen-Mikroskopie)

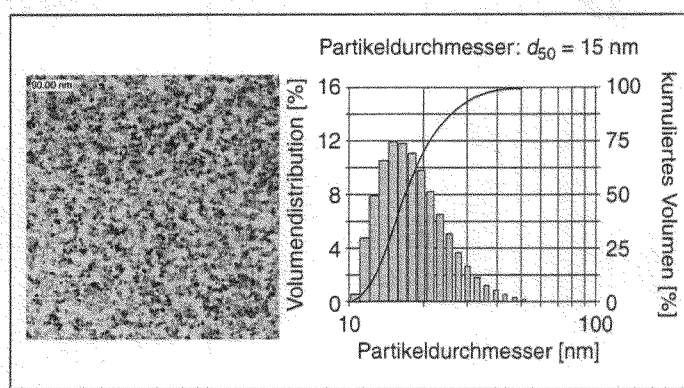


Abb. 10: Interessante Eigenschaften des nanoskaligen Zustandes

■ Größe:	● Rayleigh-Streuung: $\lambda^4; \frac{1}{d^3}; \Delta n$	
	⇒ neue optische Materialien in Form von Nanokompositen	
	● Quanten-Effekte	
	⇒ NLO; Halbleiter Photokatalyse	
	● Plasmon-Frequenzen	(bei Metallen) (in Single Domain-Strukturen)
	● Super-Paramagnetismus	
■ Oberfläche:	● Katalyse, Adsorption	Neue Polymere
	● Grenzflächen-Phasen	
	● Sintertemperatur	
	● Adhäsion	
		Neue Binder

hen Ultraviolett aktiviert werden kann. Dabei entsteht eine Ladungstrennung, die Exciton genannt wird (Loch/Elektronen-Paar) und die Eigenschaft besitzt, sehr oxidativ zu wirken. Organische Komponenten werden oxidativ zerstört. Schichten aus solchen Titandioxid-Nanopartikeln haben damit eine mikrobizide Wirkung und „befreien“ sich selbstständig von Schmutz. Die Eigenschaften resultieren im Wesentlichen aus der großen Oberfläche, den Quanteneffekten, der niedrigen Lichtstreuung, katalytischen Eigenschaften oder Domänengrößen. Über geeignete Beschichtungstechniken lassen sich alle diese Eigenschaften in solche Oberflächenschichten übertragen.

Über die Kombination von Nanopartikeln mit Polymeren oder Hybridmatrices (z. B. hergestellt aus organofunktionellen Silanen über den Sol-Gel-Prozess) [5] lassen sich nun neue Beschichtungsmaterialien entwickeln, die über Nass-Beschichtungstechniken verarbeitet werden können und die ein interessantes Einsatzpotenzial in Industrie, Technik und Haushalt besitzen.

3 Herstellung von Schichten

3.1 Verfahren zur Herstellung optischer Schichten

Optische Schichten müssen über eine möglichst gleichmäßige Schichtdicke verfügen, damit das Bild nicht verzerrt wird. Deswegen ist es erforderlich, dass die Beschichtungsverfahren unter sehr kontrollierten Bedingungen durchgeführt werden. Für planparallele Gläser oder auch Brillengläser haben sich die Tauchverfahren als sehr vorteilhaft herausgestellt. Entwickelt wurden diese Verfahren für Beschichtungen nach dem **Sol-Gel-Prozess**, bei dem optisch einwandfreie Schichten im Bereich mit einigen hundert Nanometern Dicke erzielt werden. Die Beschichtungsdicke errechnet sich nach *Landau-Levich* und hängt von der Ziehgeschwindigkeit, der Viskosität, dem Feststoffgehalt und der Schwerkraft ab, auch der Ziehwinkel ist von Bedeutung (Abb. 11).

Mit diesem Verfahren lassen sich $\lambda/4$ -Schichten (Interferenzbereich) mit Präzisionen im Nanometer-Bereich herstellen. Über dieses Verfahren werden auch Brillengläser aus Kunststoff mit Hartschichten versetzt und dadurch die Abriebfestigkeit erhöht sowie die Kratzfestigkeit der Gläser reduziert. Zur Herstellung von qualitativ hochwertigen Schichten werden inzwischen viele weitere Verfahren verwendet.

Glasflaschen können nach dem *Tauchrotationsverfahren* beschichtet werden, bei dem ein Glascontainer in einer Halterung im Tauchbad rotiert und langsam herausgezogen wird. Dieses Verfahren wird z. B. für Parfümflacons zum Auftragen von farbigen Schichten (Abb. 12) eingesetzt.

Auf Glasoberflächen kann durch Erhitzen eine Keramisierung oder eine Verglasung der Schichten erfolgen. Man erhält dann sehr dauerhafte Oxidschichten, die, wenn sie in $\lambda/4$ -Stärke aufgetragen sind und unterschiedliche Brechzahlen haben, bei Mehrfachbeschichtungen Interferenzeffekte (Kaltlichtspiegel oder Antireflexwirkung) bewirken können.

In Abb. 13 ist ein Schichtsystem aus fünf übereinander aufgetragenen Schichten zu sehen, die über polymerisierbare Nanopartikel auf die Oberfläche von Glas im Tauchprozess aufgetragen werden.

Die polymerisierbaren Nanos werden, wie oben beschrieben, über die Silanisierung mit einem Methacryloxysilan:

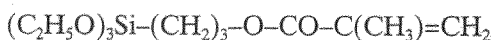


Abb. 11: Berechnung der Schichtdicke bei Tauchverfahren nach Landau-Levich

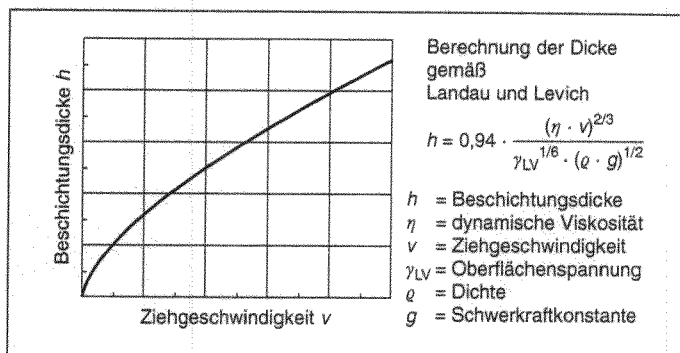


Abb. 12: Rotierender Tauchbeschichtungsprozess für Behälter

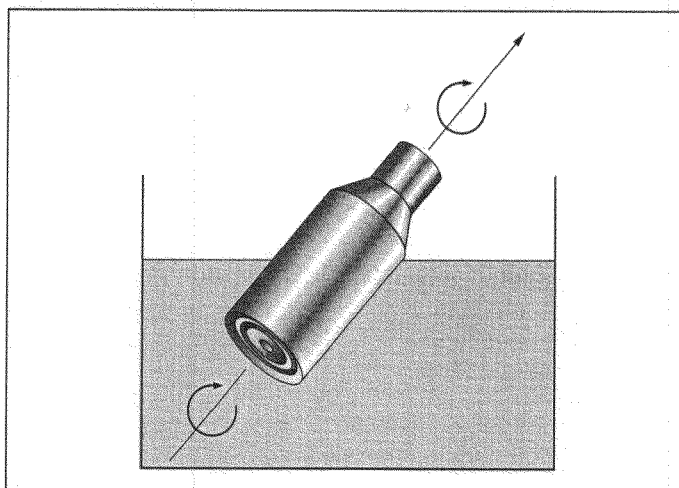


Abb. 13: Rasterelektronenaufnahme eines 5-Schichters nach dem Einbrennen auf Glas: Links erkennt man die aufgetragenen 100 nm-Schichten

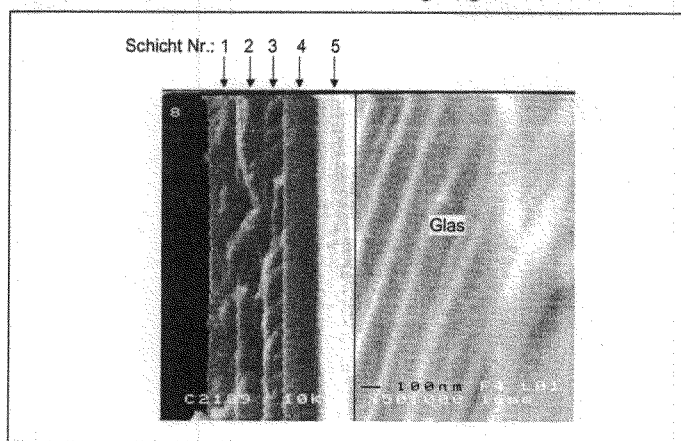
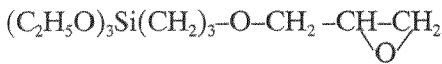


Abb. 14: Antireflexbeschichtete Windschutzscheibe



(Nanomaterial SiO₂, niedrig brechend) und einem Epoxysilan:



(Nanomaterial TiO₂, hochbrechend) hergestellt und nach dem Beschichten durch Zugabe von Photoinitiatoren UV-polymerisiert. In Abb. 14 ist eine Windschutzscheibe gezeigt, die über dieses Verfahren mit einer Antireflex-Schicht ausgestattet worden ist. Damit könnten z.B. „weiße“ oder hellgefärbte Armaturenbretter realisiert werden, weil keine Spiegelung an der Scheibe mehr stattfindet. Eine andere Möglichkeit, optische Schichten aufzutragen, ist das Schleuderverfahren. Beim Schleuderverfahren wird eine definierte Menge der Beschichtungsflüssigkeit auf das sich drehende Substrat aufgetragen und der Überschuss abgeschleudert. Gleichzeitig wird durch die Verdampfung des Lösungsmittels eine Trocknung der Schicht erreicht. In Abb. 15 ist der Prozess gezeigt und in der Gleichung die Beschreibung des Prozesses aufgeführt. Auch hier können über die Einflussparameter Feststoffgehalt, Viskosität und Rotationsgeschwindigkeit die Schichtdicken sehr genau eingestellt und Schichten in optischer Qualität hergestellt werden.

Mit diesem Verfahren werden z. B. Kunststoffbrillengläser kratzfest beschichtet. Als Beschichtungsmaterialien werden Nanokomposite verwendet, bei denen Boehmit-Nanopartikel²⁾ in einer transparenten Matrix aus Epoxysilanen dispergiert sind. Solche Nanokomposite sind sehr abriebfest, da die „keramischen“ Eigenschaften dieser Nanopartikel wirksam sind. In Abb. 16 ist ein solches System und seine Herstellung schematisch gezeigt [6].

Der Abriebtest rechts unten im Bild zeigt deutlich, dass die Abriebfestigkeit (kleine Zahlen) mit Boehmit (ca. 5 Gew.-%) deutlich kleiner ist. Solche Schichten auf Kunststoffen machen diese ähnlich abriebfest wie Glas. Auf Brillen sind solche Schichten seit vielen Jahren bewährt. Auch auf Lacken zeigen die Schichten ihre abriebfeste Wirkung und werden z. B. als Email-Ersatz auf Küchenherden verwendet.

3.2 Hydrophile und photokatalytische Schichten

Rührt man die oben genannten Nanokompositschichten mit Tensiden aus (Zumischen und teilweise Anknüpfen ans Polymergerüst), so erhält man beschlagfreie Schichten. Dies liegt daran, dass das kondensierende Wasser nicht in Form von Tröpfchen, sondern in Form eines Films auf der Oberfläche kondensiert, wie in Abb. 17a gezeigt ist. In Bild 17b ist die Struktur im Schema gezeigt. Solche Schichten beschlagen nicht und können z. B. für Brillen, Autoscheinwerfer, Badezimmerspiegel u. Ä. verwendet werden.

Eine Alternative dazu sind die sogenannten photokatalytischen Schichten, die auf der photokatalytischen Oxidationswirkung von Titandioxid-Nanopartikeln beruhen. Mit Wasser und Sauerstoff wird bei UV-Einwirkung (der Tageslichtanteil oder Leuchtstoffröhren reichen aus) ein Oxidationsprozess in Gang gesetzt, der jede organische Verbindung (Fette, Öle, Tenside, Bakterien etc.) oxidiert. So bleiben Oberflächen sauber, keimfrei und beschlagfrei, da die hydrophobierenden organischen Substanzen wegoxidiert werden. Abb. 18 zeigt eine transparente Kunststoffoberfläche, teilbeschichtet (links) und ganzflächig belichtet, nach dem Beschlagtest. Die linke Seite bleibt praktisch beschlagfrei.

Abb. 15: Der Schleuderverfahren für optische Schichten nach Lai, Chen und Weil

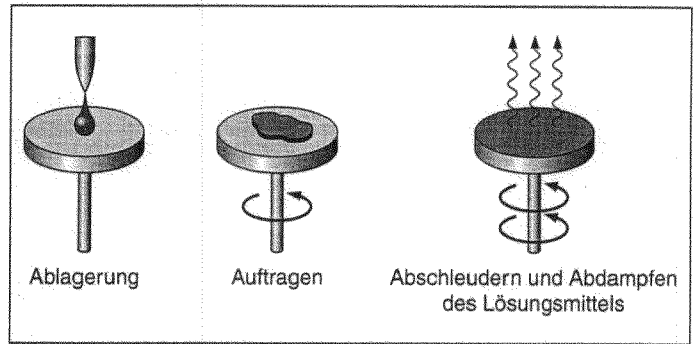


Abb. 16: Herstellung von abriebfesten Nanokompositschichten mit Boehmit

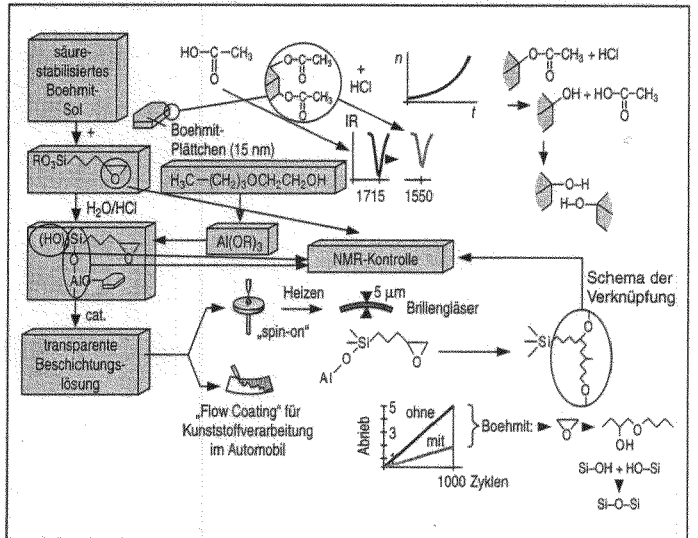


Abb. 17a: Mechanismus der Lichtstreuung bei der Tröpfkondensation

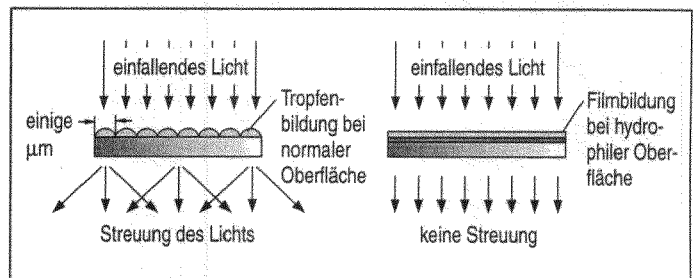
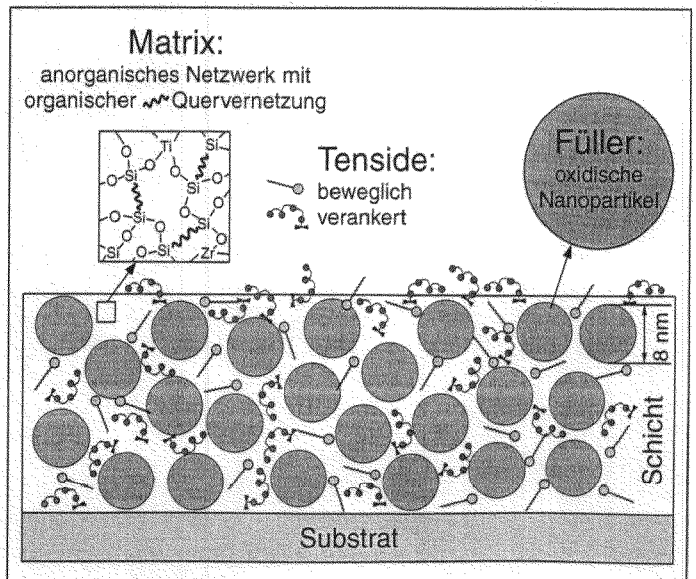
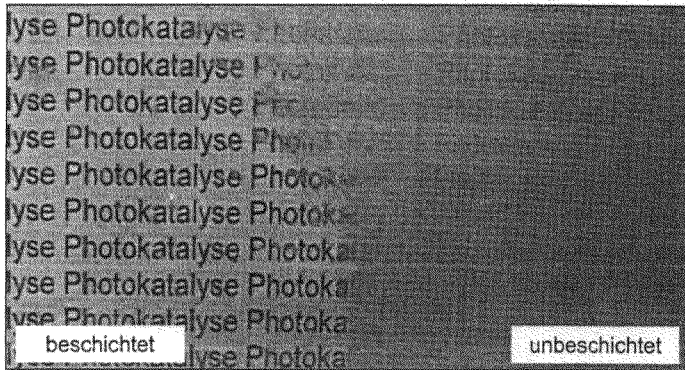


Abb. 17b: Struktur einer hydrophilen Nanokompositschicht



²⁾ Boehmit: Synthetisch hergestellter Bauxit

Abb. 18: Polycarbonatoberfläche nach dem Beschichtungstest



3.3 Kontinuierliche Techniken

Walzenauftragstechniken werden zur Beschichtung von Folien schon seit geraumer Zeit verwendet. In jüngster Zeit ist der Walzenauftrag als Beschichtungsprozess für optisch hochwertige Schichten wie z. B. für Interferenzschichten, ähnlich wie in Abb. 19 gezeigt für planare Substrate wie z. B. Glas, entwickelt worden.

Über Walzen (Gleichlauf oder Gegenlauf) wird die Auftragswalze mit der Beschichtungslösung beaufschlagt, und der Flüssigkeitsfilm auf das Substrat übertragen. Die Schichtdicke lässt sich durch die Walzenstruktur variieren. Je stärker die Walze geschnitten ist (d. h. mit Vertiefungen versehen ist), umso höher ist die Auftragsmenge. Damit können auch Folien beschichtet werden (z. B. Antireflex), die in der Displaytechnik Anwendung finden.

Der Kapillarauftrag ist dem Walzenauftrag ähnlich. Hier läuft jedoch die Walze in der Beschichtungslösung und trägt den Flüssigkeitsfilm auf die Unterseite eines Substrats auf (Abb. 20). Dabei werden sehr gute Qualitäten erzielt.

3.4 Siebdruck

Beim Siebdruck wird ein polymerbeschichtetes Sieb photolithographisch entwickelt und die Farbe über einen Schaber auf die Unterlage gepresst. In den „entwickelten“ Bereichen des Siebes, bei denen das Polymer herausgelöst wird, wird die Farbe auf die Unterlage durchgedrückt und erzeugt ein entsprechendes Muster. Dies wird zur Herstellung von dekorativen Schichten auch auf Glas, aber auch für die Herstellung von Leiterbahnen in der Mikroelektronik verwendet.

3.5 Fluten

Eine weitere Methode, optische Schichten auf Glas aufzutragen, z. B. auf Kunststoffverschiebungen im Sicherheitsbereich von Automobilen, ist der Flow-Coating-Prozess. Hier wird bei einem schräggestellten Substrat, z. B. einer Windschutzscheibe, die Beschichtungslösung auf das Glas geflutet, und nach dem Abfließen bleibt ein homogener, optisch einwandfreier Film übrig (Abb. 21). Derartige Techniken werden z. Z. für die Beschichtung von Polycarbonat-Autoscheiben mit kratzfesten Nanokompositschichten entwickelt.

3.6 Flachsprühtechnik

Die Benutzung von Flachsprühautomaten zur Herstellung optisch einwandfreier Schichten ist erst in jüngster Zeit gelungen [7]. Prinzip dabei ist, dass durch ein System von Düsen, die computergesteuert bewegt werden, ein feiner Sprühnebel auf planare Substrate aufgegeben wird. Auch hier ist es gelungen, Schichten mit 200 nm mit einer Präzision von +/- 5 nm aufzutragen. In Abb. 22 ist die Abweichung von 200 nm als Grautonvariation gezeigt. Mit dieser Präzision ist die Anwendung als optische Schichten möglich.

3.7 Prägetechniken

Mit Mikroprägetechniken lassen sich Profile in Oberflächen von Thermoplasten prägen. Dies wird für die Herstellung von Hologrammen seit langem angewendet. Mit neuen Werkstoffen aus dem Bereich der Nanotechnologie, z. B. Nanokomposite, lassen sich Hologramme jedoch auch auf Glas oder Metallen erzeugen, wenn man Nanopartikel-

Abb. 19: Walzenauftragstechnik

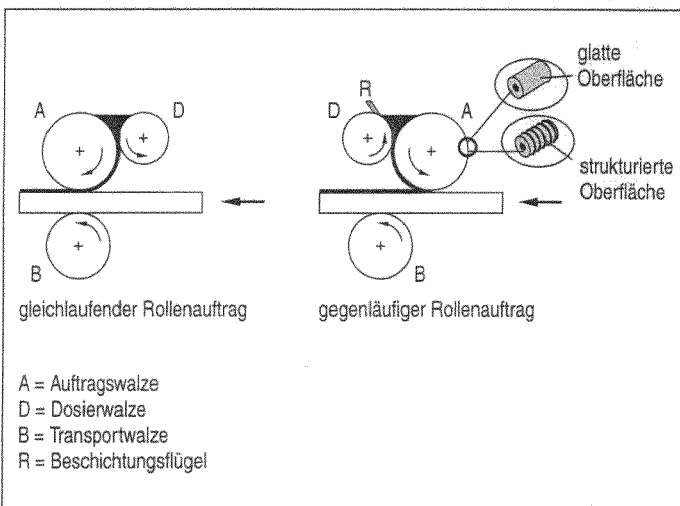


Abb. 20: Kapillarbeschichtung

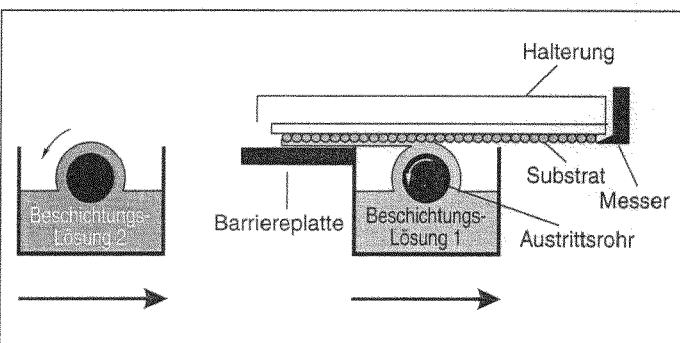
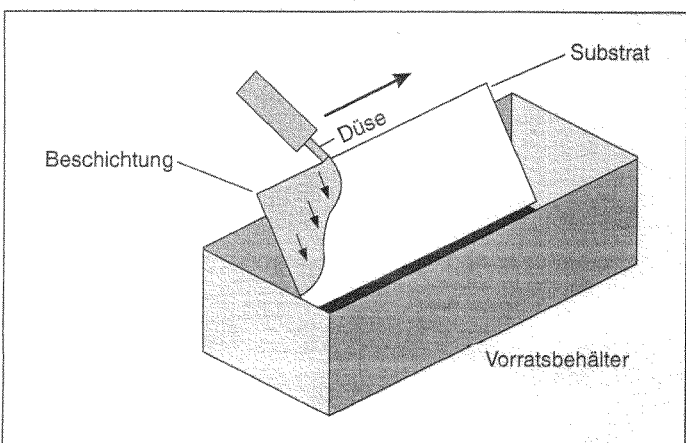


Abb. 21: Prinzip der Flutbeschichtung



schichten mit glasbildenden Nanopartikeln mit speziellen Oberflächen einsetzt, die das „Aneinandervorbeigleiten“ der Partikel beim Prägen ermöglichen (Abb. 23).

In Abb. 24 ist die kontinuierliche Prägetechnologie mit thixotropen, hochbrechenden Nanokompositen gezeigt. Die Thixotropie wird durch eine gezielte Wechselwirkung der Nanopartikel miteinander und der hohe Brechwert (erhöht die Brillanz des Hologramms) durch Zirkondioxid-Partikel erreicht. In der Mitte des Bildes ist ein auf Metall geprägtes Hologramm gezeigt. Das Hologramm besteht aus einer dünnen Siliciumdioxid-Schicht, ist fälschungssicher und kann nicht entfernt werden. Weitere Prägestrukturen mit Nanokompositen sind in Abb. 25 dargestellt.

Abb. 24: Digitale Prägetechnik für die Informationstechnologie und ein auf Metall geprägtes Hologramm (AFM: Atomic Force Microscopy = Rasterkraftfeldmikroskopie)

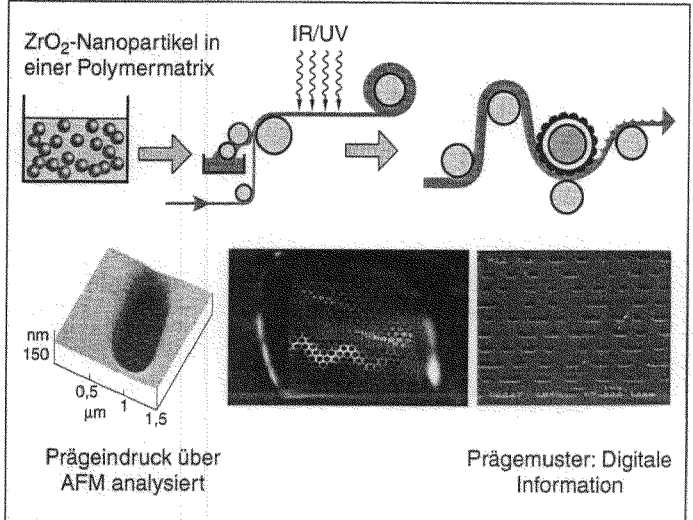


Abb. 25: Beispiel geprägter Mikrostrukturen

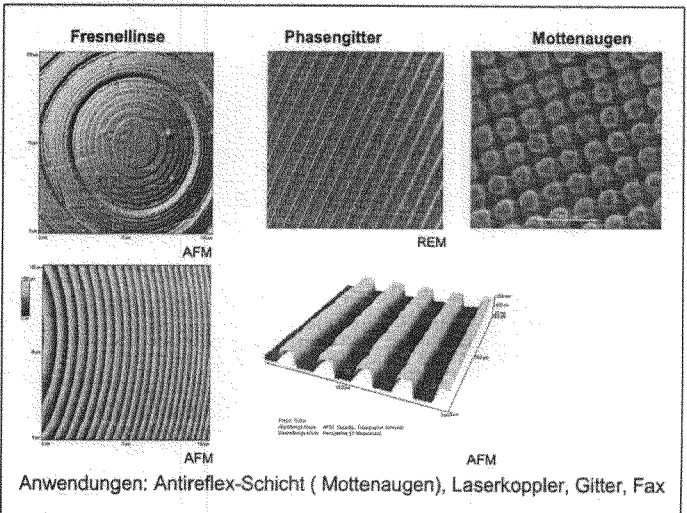
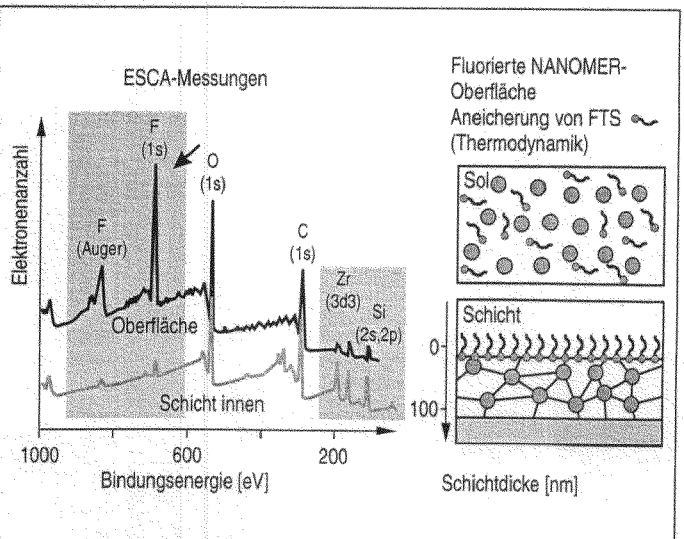


Abb. 26: Prinzip der Gradientenbildung in einem FTS-($-\text{Si}(\text{CF}_2)_n-\text{CF}_3$; $n = 8-10$) haltigen Nanokomposit (ESCA: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis = Elektronenspektroskopie)



4 Beschichtungen für neue Anwendungen

Die Beschichtungsverfahren für andere Anwendungen unterscheiden sich prinzipiell von den optischen Schichten, nämlich dass man hier in der Regel dickere Schichten (5–50 nm) anwenden kann. Dadurch wird es möglich, auch Beschichtungssysteme mit höherer Viskosität einzusetzen.

4.1 Easy-to-clean-Beschichtungen

Darunter versteht man Schichten mit einer sehr niedrigen Oberflächenenergie ≤ 20 mJ/m². Dies lässt sich durch Nanokomposite mit dem Aufbau eines „Fluorgradienten“ erzeugen. Werden zu den Nanokompositen seitenkettenperfluorierte Silane gegeben, so wandern diese Moleküle aus thermodynamischen Gründen an die Oberfläche, bevor sie sich vernetzen (Sol-Gel-Reaktion). Dies ist in Abb. 26 dargestellt.

Abb. 22: Mapping der Schichtdickenpräzision beim Flachsprühen

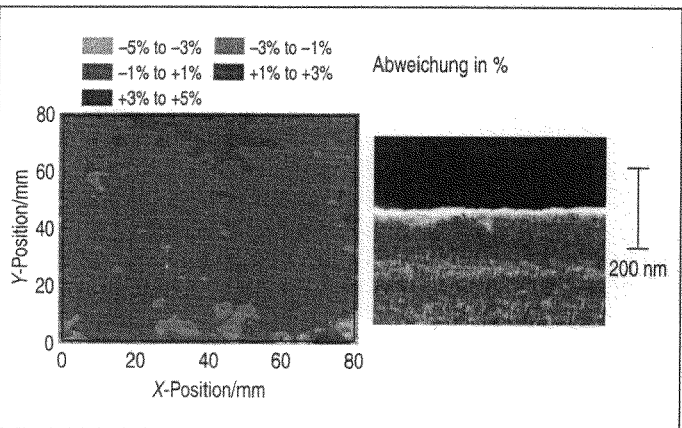


Abb. 23: Schema des Prägens von Glashologrammen über beschichtete (mit CH_3 -Gruppen) SiO_2 -Nanopartikel

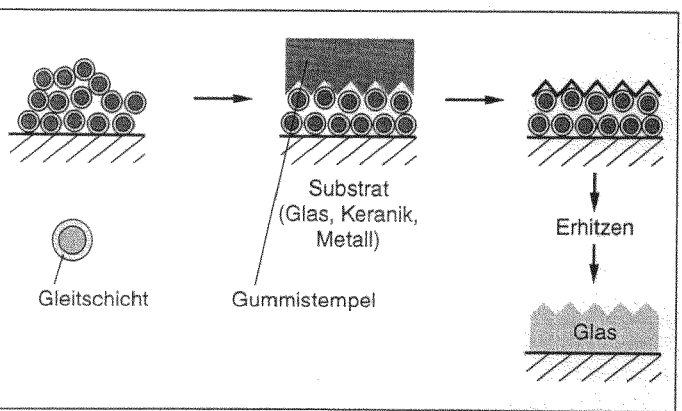


Abb. 27: Eine Metalloberfläche nach dem Besprühen: auf der beschichteten Oberfläche bildet sich kein zusammenhängender Farbfilm

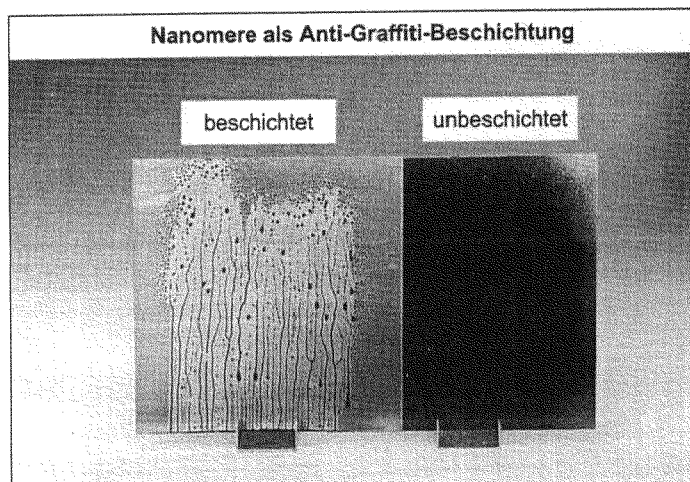


Abb. 28: Superhydrophobe Oberfläche („Lotus-Effekt“)

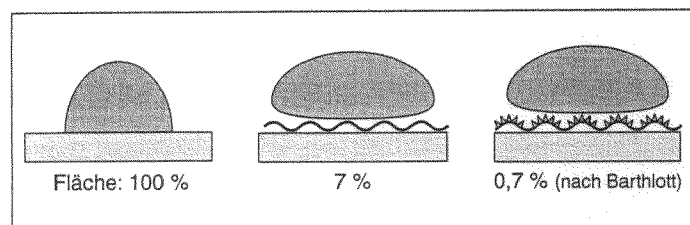


Abb. 29: Transparente superhydrophobe Oberflächen über SiO₂-Nanopartikel als „Rauheitsgenerator“ und beschichteter Textilwerkstoff

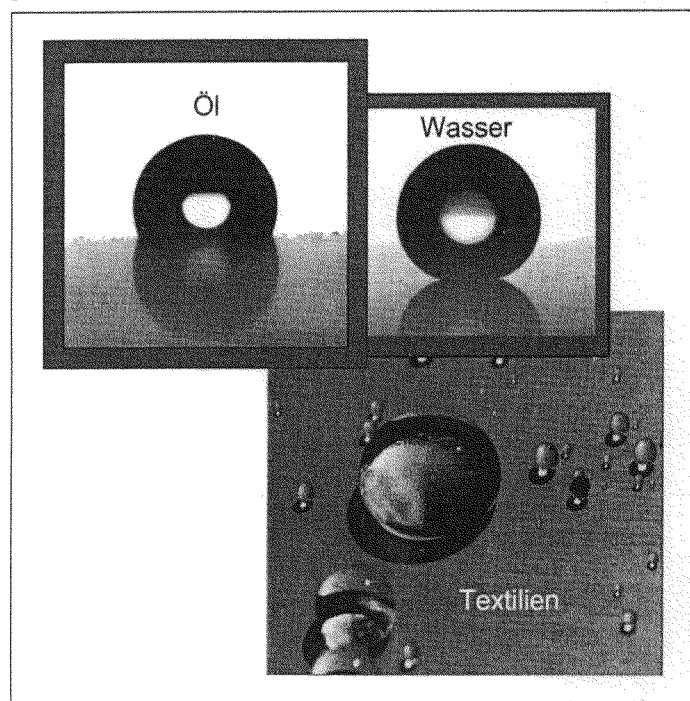
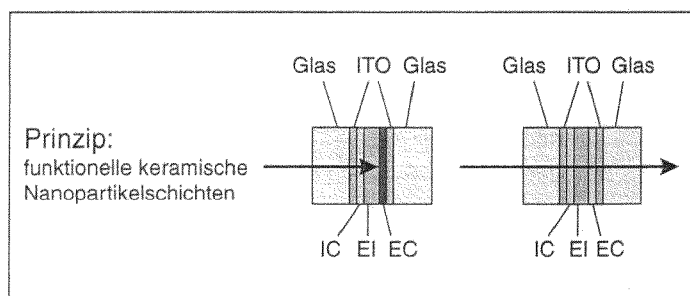


Abb. 30: Prinzip der Elektrochemie



Man erkennt auch deutlich den Unterschied des Fluor-Gehaltes an der Schichtoberseite und im Inneren der Schicht (s. Pfeile). Solche Schichten haben eine Antigraffiti-Wirkung (Abb. 27).

Auf der beschichteten Oberfläche kann sich kein Sprühbild entwickeln. Derartige Easy-to-clean-Beschichtungen werden auch im täglichen Gebrauch genutzt z. B. auf Sanitärkeramik. Durch die niedrige Oberflächenspannung haftet Schmutz nicht fest an und kann sehr einfach entfernt werden. Werden zusätzlich Mikrostrukturen auf die Oberfläche aufgebracht, so verringert sich die Kontaktfläche einer Flüssigkeit zusätzlich und damit auch die Van-der-Waals-Kraft wie in Abb. 28 gezeigt ist.

Damit rollt eine Flüssigkeit sehr leicht ab und nimmt auch Schmutzpartikel mit („Lotus-Effekt“). Für die technische Anwendung gilt jedoch, dass die mechanische Belastbarkeit von mikrostrukturierten Oberflächen kritisch ist, so dass der Lotuseffekt im Wesentlichen auf nicht beanspruchten Flächen zum Einsatz kommt. In Abb. 29 ist eine superhydrophobe Oberfläche auf der Basis von Nanopartikeln gezeigt, die an der Oberfläche eine „selbststrukturierte“ Rauigkeit ergeben, zudem gute Abrolleigenschaften und eine hohe Abriebfestigkeit aufweisen. Solche Oberflächen sind auch für Öl nicht benetzend ($\leq 1\%$).

4.2 Elektrochrome Beschichtungen

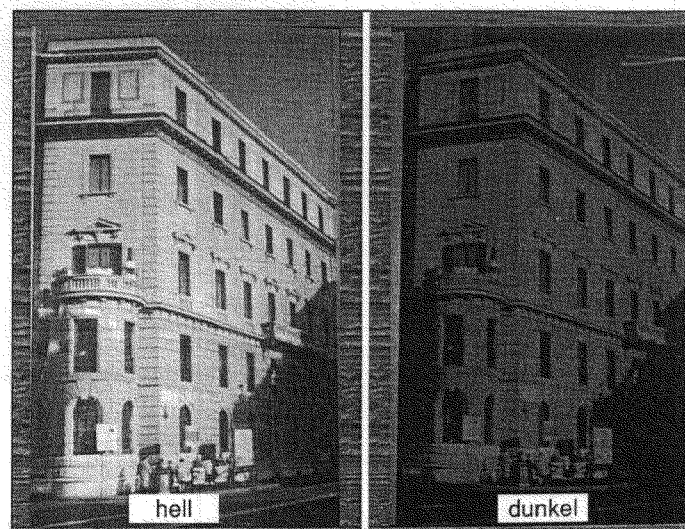
Das Prinzip der Elektrochromie ist in Abb. 30 gezeigt. Nanopartikelschichten mit speziellen Funktionen werden so geschaltet, dass bei Aufrechterhaltung der Transparenz ein Abdunkeln oder Aufhellen einer Scheibe mit einem elektrischen Potenzial ermöglicht wird.

Die Schichtabfolge zwischen zwei Glasscheiben ist:

- ITO: Indium-Zinnoxid: transparente, elektrisch leitfähige Nanopartikelschicht
- IC: Interkalationselektrode aus CeO₂/TiO₂-Nanopartikelschicht: lässt sich oxidieren und reduzieren, ohne dass Einfärbung auftritt
- EI: „Elektrolyt“: leitet nur Ionen (H⁺, Li⁺), er enthält Li⁺-Ionen aus WO₃, ZrO₂-Polymer-Nanopartikelschicht
- EC: Elektrochrome Schicht: WO₃ lässt sich zu W⁵⁺/W⁶⁺-Mischungen (Wolframbronzen) reduzieren, die sehr intensiv blau gefärbt sind.

Durch Anlegen eines Feldes an die beiden ITO-Elektroden wird nun ein reversibler Redoxprozess in Gang gesetzt, bei

Abb. 31: Elektrochromes Fenster



dem der anfallende „Elektronenüberschuss“ bei der Reduktion des W^{6+} zu W^{5+} durch das Einlagern von Li^+ -Ionen kompensiert wird, die aus der Interkalationselektrode durch den Elektrolyten in die EC-Schicht transportiert werden. Dadurch erhält man ein Abdunkeln. Bei Umlegen der Spannung erfolgt Aufhellung. In Abb. 31 ist das erste große Fenster auf Sol-Gel-Nanopartikel-Technologie gezeigt.

Damit kann der Wärmeeintrag auf bis zu 10% im Vergleich zu einer normalen Scheibe reduziert werden. Anwendungen gibt es in Architektur und Fahrzeugbau. Auch großflächige Displays sind möglich. Nach dem Schalten wird übrigens kein Strom mehr benötigt.

5 Schlussfolgerung

Nanostrukturierte Werkstoffe haben das Potenzial, viele neue Eigenschaften in Beschichtungswerkstoffen möglich zu machen. Die Nutzung dieses Potenzials steht allerdings noch am Anfang der Entwicklung und man darf gespannt sein, welche Neuheiten noch auf uns zukommen werden. Dies wird fast alle Bereiche tangieren: Den Fahrzeugbau, die Medizintechnik, die Mikroelektronik, die Mikrosystemtechnik, die Umwelt- und Energietechnik, die Architektur und die Gebrauchsgüter. Der Oberflächentechnik kommt

dabei nach wie vor eine herausragende Rolle zu. Fast immer gilt: Ein Werkstoff wird maßgeblich durch seine Oberfläche bestimmt.

Literatur

- [1] C. J. Brinker und G. W. Scherer, Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing, Academic Press, Boston 1990
- [2] H. Schmidt, Organically Modified Ceramics – Materials with „History“ or „Future“? Ultrastructure Processing of Advanced Materials **38**, S. 409–423 (1992)
- [3] O. Stern, Z. Elektrochem. **28**, S. 508 (1924)
- [4] H. Schmidt, Relevance of Sol-Gel Methods for Synthesis of Fine Particles. KONA Powder and Particle **14**, S. 92–103 (1996)
- [5] K. Hoffmann, A. Kaiser, G. Philipp, H. Schmidt und B. Seiferling, Verfahren und Zusammensetzung zur Herstellung von kratzfesten Materialien. Deutsches Patent 38 28 098 A1, 18. August 1988
- [6] R. Kasemann, H. Schmidt und E. Wintrich, New type of a sol-gel-derived inorganic-organic nanocomposite. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **346**, S. 915–921 (1994)
- [7] C. Fink-Straube, S. Heusing, A. Kalleder, T. Koch, M. Mennig, B. Munro, H. Schmidt und P. Zapp, Proc. 2nd International Conference on Coatings on Glass. Thin Solid Films, Saarbrücken 1999, S. 343–344

Anschrift des Verfassers:

Prof. Dr. Helmut Schmidt, Direktor des Instituts für Neue Materialien (INM) gGmbH und Lehrstuhl für Materialwissenschaften der Universität des Saarlandes, Im Stadtwald, Gebäude 43, 66123 Saarbrücken, eMail: schmidt@inm-gmbh.de, URL: <http://www.inm-gmbh.de>, privat: Im Königsfeld 29, 66130 Saarbrücken-Güdingen

Nanotechnologie –

Vom Labor in die industrielle Fertigung

G. Jonschker



1 Chemische Nanotechnologie

Neben Mikroelektronik, Telekommunikation und Biotechnologie entwickelt sich mit der Nanotechnologie der Innovationsmotor für dieses Jahrtausend. Diese Technologie, die mit winzigen Bausteinen in der Größenordnung zwischen Atomen und kompakten Körpern arbeitet, bietet nahezu unbegrenzte Einsatzmöglichkeiten und bedeutet ein erhebliches Innovationspotenzial für alle Industriezweige. Gerade die chemische Nanotechnologie nimmt zunehmend einen höheren Stellenwert ein. Unter chemischer Nanotechnologie versteht man ein Verfahren, um Werkstoffe, wie z. B. Beschichtungen oder keramische Formkörper aus kleinsten Bausteinen von ca. 10^{-8} – 10^{-9} m Größe aufzubauen. Durch Variation von Zusammensetzung, Form, Größe oder Oberflächenbeschaffenheit der Nanobausteine ergeben sich dabei ganz neue Freiheiten im Werkstoffdesign. Unter Nutzung bekannter chemischer Syntheseprozesse werden nanoskalische organische oder anorganische Strukturelemente erzeugt und aus diesen Bausteinen einzeln oder in Kombination gezielt Werkstoffe mit außergewöhnlichen Eigenschaften wie kratzfest, schmutzabweisend, korrosionsgeschützt etc. aufgebaut. Die chemische Nanotechnologie nutzt den seit Jahrzehnten bekannten Sol-Gel-Pro-

zess, mit dem Produkte wie Kieselsole, Ton- und Videobandbeschichtungen oder auch Fensterscheiben-Entspiegelungen (z. B. Amiran®) hergestellt werden.

2 Verfahrensbeschreibung Sol-Gel-Prozess (siehe auch [1])

Bei dem Sol-Gel-Prozess handelt es sich um ein Verfahren, bei dem Dispersionen kleinster Teilchen (≤ 100 nm), „Sole“, durch kontrollierte Fällungsreaktionen aus molekularen Ausgangsstoffen hergestellt werden. Üblicherweise werden Alkoholate, z. B. Titanisopropylat ($Ti(OC_3H_7)_4$), oder Salze verwendet, die durch Reaktion mit Wasser und/oder pH-Wert Änderung, in übersättigte, metastabile Lösungen überführt werden. Dort findet ein Keimbildungs- und Wachstumsprozess statt, der gesteuert durch pH-Wert, Temperatur, Zeit und Konzentration, Nanopartikel bis zu einer bestimmten Größe wachsen lässt. Diese Dispersionen sind durch verschiedene Abstoßungskräfte stabilisiert (Ladungsträger, Abstandhalter oder Kombinationen aus beiden). Findet eine stärkere Wechselwirkung der Teilchen untereinander statt, z. B. durch Lösungsmittelentzug, führt das schließlich zur Verfestigung (Gel). Wird dieser Prozess auf