

Zur Herstellung großflächiger optischer Beschichtungen auf Glas über das Flachspritzenverfahren

M. Mennig, C. Fink-Straube, T. Koch, A. Kalleder, B. Munro, H. Schmidt
Institut für Neue Materialien gem. GmbH, Saarbrücken, Germany

EINLEITUNG UND ZIELSTELLUNG

Großflächige optische Beschichtungen finden ihre Anwendung als wärmeisolierende, dekorative und Antireflexschichten. Die Dicke solcher Schichten beträgt in der Regel wenige 100 nm und es sind Schichtdickenhomogenitäten $\leq 5\%$ gefordert. In den meisten Fällen werden zur Herstellung optischer Schichten Sputter- [1] und CVD- [2] Verfahren genutzt. Unter den naßchemischen Beschichtungstechniken zur Erzeugung von großflächigen Interferenzschichten wird hauptsächlich das Tauchen genutzt. Die Schleuder-, Sprüh- oder Sprüh-Schleuder-Beschichtungen beschränken sich auf spezielle Anwendungsfälle [3,4] und kleinere Substratgrößen. Der Hauptvorteil beim Tauchen großer Substrate ist die genaue Schichtdickenkontrolle über die Viskosität des Beschichtungssoles und die Ziehgeschwindigkeit [5,6]. Jedoch hat diese Technik auch einige Nachteile: Sie erfordert große Tauchküvetten und trotz langer Topfzeiten (einige Monate) können nur ca. 20% des Soles genutzt werden [7]. Die langen Topfzeiten durch Sole mit niedrigem pH-Wert führen zu Korrosionsproblemen. Andererseits können Qualitätsmängel durch Kontamination des Beschichtungssoles (Auslaugen von Glasbestandteilen) oder die Umgebung (Staub) auftreten. Da die Ziehgeschwindigkeiten im Bereich von cm/min liegen, ist dieser Prozeß zeitintensiv. Als Beispiel ist die Beschichtung eines 1 m x 1 m großen Glases angegeben, die unter industriellen Bedingungen 10...15 Minuten [8] erfordert. Das Flachspritzenverfahren erlaubt einen hohen Durchsatz (1,5 m/min), wobei immer frisches Sol genutzt wird. Aus dem Stand der Technik ist bekannt, daß die Sprühtechnik nur für Beschichtungen im μm -Bereich, aber nicht für optische Schichten von wenigen 100 nm Schichtdicke verwendet wird. Das Ziel dieser Untersuchungen war, die Parameter des Beschichtungssoles so einzustellen, daß transparente Beschichtungen auf Glas mit einer Dicke von weni-

gen 100 nm mit einer Gleichmäßigkeit von $\pm 5\%$ über das Flachspritzenverfahren hergestellt werden können. Als Modellschicht wurde eine goldkolloidhaltige PbO-SiO_2 Schicht ausgewählt [9,10], die nach Verdichtung bei 500 °C rubinrot gefärbt ist und somit Ungleichmäßigkeiten visuell gut zu erkennen sind. Um Naßfilme mit ausreichender Schichtdicke zu erzeugen, die ein Glätten der Schicht nach dem Sprühen erlauben, wurden Tetraethylglykol und Butylglykol als Lösemittel mit niedrigem Dampfdruck bei Raumtemperatur (0,01 mbar für Tetraethylglykol und 0,8 mbar für Butylglykol [11]) ausgewählt.

EXPERIMENTELLES

Das Beschichtungssol wurde nach [9] synthetisiert. Nach der Synthese wurde das Sol 1 : 3 mit einer Mischung aus Ethanol : Isopropanol : n-Butanol = 1 : 1 : 1 verdünnt. Es wurden jeweils 5 Vol-% Tetraethylglykol und Butylglykol zugegeben. Die Floatglassubstrate (350 mm x 350 mm x 4 mm) wurden in einer Flachglasbürstenreinigungsanlage (Bodo Gerhard WH 1200) mit deionisiertem Wasser gereinigt und anschließend an einer Flachspritzanlage (Venjakob) beschichtet. Bild 1 zeigt

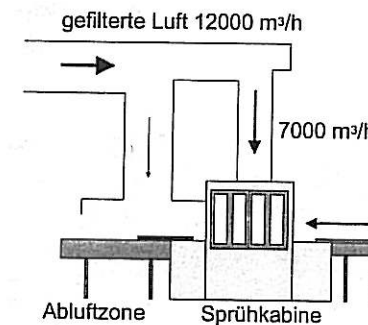


Bild 1: Schema der Flachspritzanlage

die Flachspritzanlage schematisch. Die Glassubstrate bewegen sich von rechts nach links auf einem Metallband mit einstellbarer Geschwindigkeit von 0,47 bis 1,67 m/min. Für die Beschichtungsversuche wurde eine Geschwindigkeit von 1,4 m/min ausgewählt. Die Schichten werden in einer geschlossenen Sprühkammer mit 2 Sprühpistolen (Devlbiss) im Kreuzgang beschichtet. Dabei bewegen sich die Sprühpistolen senkrecht zur Bewegungsrichtung der Substrate. Unter dem Transportband fließt ein Wasservorhang (2 m³) und 7000 m³/h gefilterter Luft zirkulieren in der Sprühkammer. Nach Passieren einer Ablüftungszone wurden die Schichten bei 150 °C für 15 min getrocknet und 30 min bei 450 °C verdichtet (Aufheizrate: 150 K/min, Abkühlen innerhalb von 10 h). Die Haftung der Schichten wurde durch Gitterschnitt [12] und Tapetest [13] charakterisiert. Die Schichtdicke wurde am Oberflächenprofilometer (Tencor P-10) bestimmt und Ungleichmäßigkeiten der

Schicht wurden interferometrisch (Sentech) an 80 mm x 80 mm Schichtflächen gemessen. Um Informationen über Ungleichmäßigkeiten der gesamten Beschichtung zu erhalten, wurde eine beschichtete Glasscheibe in 5 cm x 5 cm große Stücke geschnitten und 9 Proben von verschiedenen Stellen wurden ausgewählt. Diese Probestücke wurden am UV-VIS Spektrometer (Bruins Omega 20) charakterisiert und daraus der L^* , a^* , b^* -Farbenraum bestimmt [14]. Außerdem wurde der Farbenraum benutzt, um die Proben vor und nach Temperatur- (7 Tage, 300 °C), UV- (7 Tage, 75 mW/cm²) und Klimatest (7 Tage, 95 % rel. Luftfeuchte, 40 °C) zu vergleichen.

ERGEBNIS

Als Ausgangspunkt wurde dem Tauchbeschichtungssol [9] ein Lösemittelgemisch (siehe Experimentelles) zugesetzt. Zudem wurden die Sprühparameter Höhe (Abstand der Pistolen zum Substrat), Materialdruck, Zerstäuberdruck und Pistolenstellung systematisch variiert, trotzdem wurden nur inhomogene Schichten (wolkig, streifig, wellig) erhalten. Es wurde angenommen, daß die verwendeten Lösemittel so schnell verdampfen, so daß ein Glattfließen des Naßfilmes nicht erfolgen kann. Aus diesem Grund wurden jeweils 5 Vol-% Tetraethylglykol (TEG) und Butylglykol (BG) als Hochsieder zugegeben. Die Gleichmäßigkeit der Schicht wurde interferometrisch untersucht (siehe Bild 2a und b).

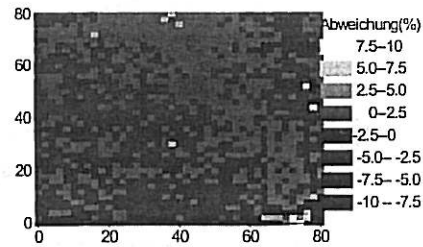
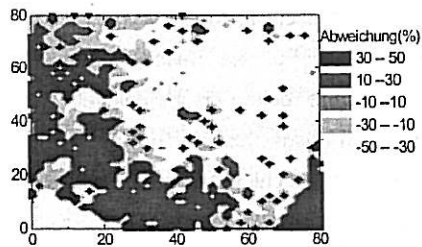


Bild 2a: Mapping (80 x 80 mm) einer gesprühten Au-PbO-SiO₂-Schicht auf Floatglas ohne Hochsieder

Bild 2b: Mapping (80 x 80 mm) einer gesprühten Au-PbO-SiO₂-Schicht mit 5 Vol-% TEG und 5 Vol-% BG

Bild 2a zeigt die Schichtdickenvariation der Beschichtung ohne Zusatz der Hochsieder. Die Ungleichmäßigkeit beträgt ± 50 %. Bild 2b zeigt das Ergebnis für die Beschichtung mit jeweils 5 Vol-% TEG und BG. Hier ist die Oberfläche viel glatter, die Ungleichmäßigkeit beträgt ± 5 %. Die Schichtdicke der glatten Beschichtung (Bild 2b) wurde am Profilometer zu 270 ± 10 nm bestimmt. Um mehr Information bzgl.

der Gleichmäßigkeit der gesamten Beschichtung (Bild 2b) zu erhalten, wurden Proben von 9 verschiedenen Positionen UV-VIS spektrometrisch charakterisiert. Die bestimmten L^* , a^* , b^* -Farbenräume dieser Proben sind in Bild 3 wiedergegeben.

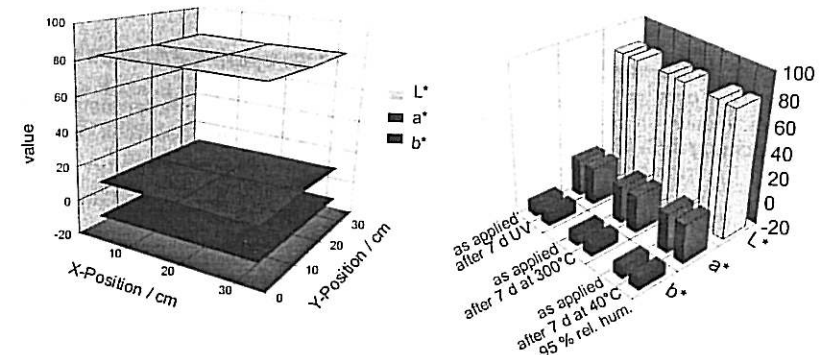


Bild 3: Mapping des L^* , a^* , b^* -Farbenraumes von 9 Glasproben der gesprühten Beschichtung von Bild 2b. Bild 3 bestätigt die Gleichmäßigkeit der Sprühbeschichtung.

Um die Eigenschaften der gesprühten Beschichtungen mit den Tauchbeschichtungen zu vergleichen, wurden die Proben verschiedenen Belastungstests (Temperatur-, UV- und Klimatest) unterzogen und die L^* , a^* , b^* -Farbenräume vor und nach dem Test bestimmt. Bild 4 zeigt das Ergebnis. Man erkennt, daß keine Farbänderung nach jeweils 7 Tagen bei 300 °C, Suntest und Klimatest zu verzeichnen ist. Somit erfüllen diese Schichten eine Hauptanforderung für die Anwendung dekorativer Schichten auf Glas.

Damit wurde die prinzipielle Eignung der Flachspritztechnik zur Herstellung optischer Schichten auf Glas nachgewiesen. Das Verfahren erlaubt hohe Produktionsgeschwindigkeiten bei geringem Sol-Abfall. Diese Vorteile eröffnen ein hohes Potential für großflächige Sprühbeschichtungen.

- [1] J. Szczyrbowski, G. Brauer, G. Teschner, Surface and Coating Technology 94-95 (1998) 1460
 [2] J.M. Blocher „Coating of glass by CVD“ Thin solid films 77 (1981) 51-63
 [3] M. J. van Bommel, Glass Res. 7,1 (1997) 10-15
 [4] G. Meyer, FH Gelsenkirchen, private communication
 [5] L.D. Landau, B.G. Levich, Acta Physiochim. URSS 17 (1942) 42
 [6] I. Strawbridge and P.F. James, J. Non-Cryst. Sol 86 (1986) 381-393
 [7] P. Röhlen, oral presentation of the 1. ICCG, Oct 27-31, 1996 Saarbrücken Germany
 [8] P. Röhlen, Prinz Optics, private communication
 [9] H. Schmidt, M. Mennig, Th. Burkhardt, C. Fink-Straube, G. Jonschker, A. Bauer, WO 95/ 13249
 [10] M. Schmitt, PhD thesis, Saarbrücken 1998
 [11] David K. Lide „Handbook of chemistry and physics“, 76th Edition, 1995-1996, CRC PRESS
 [12] DIN 53 151 [13] ASTM D 3359 [14] DIN 5033