

Herstellung und Charakterisierung von dielektrischen NIR-Reflexionsfiltern auf Glas über das winkelabhängige Tauchbeschichtungsverfahren.

P. W. Oliveira, M. Mennig, H. Schmidt
Institut für Neue Materialien, Saarbrücken

EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

NIR-Reflexionsfilter (Near-Infra-Red) auf Glas können für die Kontrolle der Sonneneinstrahlung für Automobil- und Architektur-Anwendungen eine große Rolle spielen. Stand der Technik sind transparente leitfähige Oxid-Schichten (K-Glas und TEC-Glas), die durch CVD (Chemical Vapor Deposition) hergestellt werden [1]. Diese Schichten sind preiswert und haben eine hohe Lebensdauer. Sie sind jedoch nicht kratzfest und besitzen eine flache Reflexionskante. Ein anderer Lösungsansatz der Reflexionsfilter-Herstellung ist die Glasbeschichtung mit dünnen metallischen Schichten (z.B. Silber), kombiniert mit verschiedenen Oxid-Schichten. Beispiele sind ein 3-schichtiges System aus TiO_2 -Ag- TiO_2 von Samsung Electronics [2], ein 4-schichtiges System aus WO_3 -Ag-Schutzschicht- WO_3 [3] oder ein 5-schichtiges System basierend auf Ag-Schichten mit Siliziumoxidnitridschichten von PPG [4]. Diese Filter-Systeme haben eine sehr steile Reflexionskante, sind aber nicht kratzfest und nicht witterungsbeständig. NIR-Filter mit den gewünschten Reflexionscharakteristika können über dielektrische Interferenzschichten hergestellt werden, die durch Bedampfungsverfahren oder über den Sol-Gel-Prozeß realisierbar sind. Beim Sol-Gel-Verfahren werden SiO_2 - und TiO_2 -Sole auf Kiesel- bzw. Alkoxidbasis eingesetzt, mit denen Schichten mit Brechzahlen von 1,466 und 2,210 nach thermischer Verdichtung bei ca. 450 °C hergestellt werden können [5,6]. Auf diese Weise können Interferenzschichtpakete mit hoher Stabilität und nahezu beliebiger Filtercharakteristik als Mehrschichten erzeugt werden [7]. Ein wesentlicher Nachteil liegt darin, daß nach jedem einzelnen Beschichtungsschritt eine thermische Verdichtung bei ca. 400 °C erforderlich ist. Das Ziel der vorliegenden Untersuchungen war es daher, Mehrfach-Reflexschichtpakete für Glas zu entwickeln, die sich durch große Bandbreite und hohe Reflexion auszeichnen und die einen Schichteinbrand im Stack ermöglichen. Dazu sollten Schichten aus photopolymerisierbaren hoch- und niedrigbrechenden Nanopartikeln entwickelt werden, die durch UV-Belichtung einzeln fixiert und im Schichtpaket bei 450 °C thermisch verdichtet werden.

EXPERIMENTELLES

Auf der Basis photopolymerisierbarer SiO_2 - und TiO_2 -Nanopartikelsole mit Teilchengrößen von 10 nm bzw. 4 nm wurden Vielfachinterferenzschichten auf Glassubstraten durch das winkelabhängige Tauchverfahren ADDC (Angle Dependent Dip Coating) bei 4° hergestellt [8,9]. Dieses Verfahren erzeugt unterschiedliche Schichtdicken auf Ober- und Unterseite des Substrates und bewirkt daher eine Verbreiterung der Gesamtreflexion. Die Synthese der nanopartikulären, UV-vernetzbaren SiO_2 - und TiO_2 -Sole und die Charakterisierung von Nanokomposit-Schichten sind in [10] detailliert beschrieben.

Die Schichten wurden auf Floatglassubstraten über das winkelabhängige Tauchverfahren mit einer Ziehgeschwindigkeit von 3 bis 7 mm/s hergestellt und durch UV-Belichtung ($3,7 \text{ J/cm}^2$) fixiert. Anschließend wurde die nächste Schicht aufgebracht und ebenfalls durch UV-Belichtung fixiert. Zur eigentlichen Verdichtung wurden die beschichteten Glasscheiben 120 Minuten bei 450°C thermisch behandelt. Die Schichtdicken, Brechwerte und Restreflexionen wurden durch UV-Vis-Spektroskopie und Spektrellellipsometrie bestimmt. Die Kratzfestigkeit wurde mit dem Taber-Abraser-Test, (TABER Industries 5150 Abraser Last 540 g/Roller, CS10F, ASTM D 335978) durchgeführt und das Streulicht von Substrat und Schichten wurde mit dem HAZEGUARD PLUS (BYK Gardner GmbH) gemessen. Die Beurteilung der Haftung erfolgte nach dem Gitterschnitt-Test (GT) und dem Tape-Test (TT) (DIN 5315; ASTM D 3359).

ERGEBNISSE

Nach thermischer Verdichtung eines 5-schichtigen Paketes bei 450 °C ergibt sich das in Bild 1 dargestellte Reflexionsspektrum.

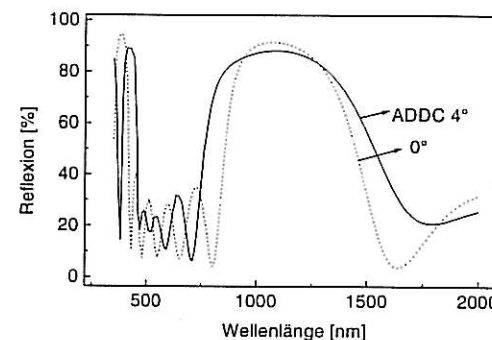


Bild 1: Reflexionsmessung des 5-schichtigen NIR-Filters auf Glas nach Verdichtung bei 450 °C. Die Verbreiterung der Reflexion durch ADDC (4°) wird durch den Vergleich mit einer simulierten, senkrechtgetauchten Probe illustriert.

Man erkennt, daß im gesamten Spektralbereich zwischen 770 nm und 1530 nm die Reflexion > 50 % und im Spektralbereich zwischen 800 nm und 1200 nm die Reflexion > 80 % beträgt.

Bild 1 zeigt auch, daß die Reflexionskante sehr steil ist. Der maximale Reflexionswert des ADDC NIR-Filters ist 5 % kleiner als der des simulierten, senkrecht beschichteten NIR-Filters; dafür ist jedoch die Bandbreite 200 nm breiter. Daraus kann man schließen, daß das winkelabhängige Beschichtungsverfahren ein geeignetes Verfahren zur Herstellung von Reflexionsfiltern mit einem minimalen Verlust des Peak-Reflexionswertes ist.

Nach thermischer Verdichtung des Schichtpaketes bei 450 °C ergibt sich eine hohe Kratzfestigkeit, wie die in Bild 2 dargestellte Streulichtmessung in Abhängigkeit von den Taber-Abraser-Zyklen zeigt. Man erkennt, daß der Streulichtanteil des nicht beschichteten Glassubstrates von 0,25% auf ca. 2% nach 1000 Zyklen im Taber-Abraser-Test zugenommen hat.

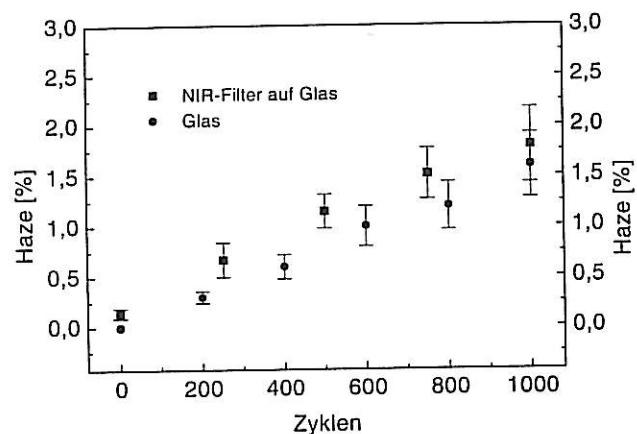


Bild 2: Haze von unbeschichtetem Glas und NIR-beschichtetem Glas in Abhängigkeit von Taber-Abraser-Zyklen nach Verdichtung bei 450 °C.

Dieses Ergebnis stimmt mit der Literatur [11] überein. Die entsprechenden Ergebnisse des NIR-beschichteten Glassubstrates zeigen keine deutliche Erhöhung des Hazewerts im

Vergleich zu dem des unbeschichteten Glassubstrats. Diese Kratzfestigkeit des NIR-Filters ist auf die sehr niedrige Oberflächenrauigkeit (6 nm) des Schichtpaketes zurückzuführen.

Erste Stabilitätsuntersuchungen ergaben weiterhin, daß die Schichtpakete UV-stabil sind (360 h, Suntest 75 W/cm²) und gute hydrolytische Beständigkeit zeigen (Auslagerung in 0.7 Gew.% NaCl-Lösung für 21 Tage nach DIN 50014).

SCHLUBFOLGERUNG

Die hier dargestellten Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß durch Stackeinbrand eine Rationalisierung bei der Herstellung von NIR-Interferenzschichtpaketen auf Glas möglich ist. Die Kombination von Nanotechnologie und das winkelabhängige Tauchenverfahren ermöglichen die Herstellung preiswerter NIR-Filter mit hoher mechanischer Beständigkeit, insbesondere für die Kontrolle der Sonneneinstrahlung im Automobilbau und in der Architektur.

LITERATUR

- [1] Flory, F.R. „Thin films for optical Systems“ Marcel Dekker inc., (1995), 41-248,
- [2] Lee; Sang-in, US Patent: US5572071
- [3] Gestalten mit Glas, p. 77, ed. Interpane Glas Industrie AG
- [4] I.I. Finley, Proceedings of the 2nd International Conference on Coatings on Glass, ICCG, September 1998, Saarbruecken, Germany, to be published in Journal of Thin Solid Films
- [5] H. Schröder, Physics of thin Films, Academic Press, New York-London, vol. 5 (1969), 87-141
- [6] H. Dislich, Angew. Chem. Int. Ed. 6 (1971) 363
- [7] Firmenprospekt Schott
- [8] H. Schröder, Physics of Thin Films, Academic Press, New York - London, vol. 5 (1969), 87 - 141
- [9] N. J. Arfsten, A. Eberle, J. Otto, A. Reich, J. Sol-Gel Science and Technologies 8 , (1997), 1099-1104
- [10] INM, Patentanmeldung
- [11] H. Bach and D. Krause Thin Films on Glass , Springer (1997), 51-93