

Zur Entwicklung schwermetallfreier lichtstreuender Beschichtungen auf Glas

K. Endres, P. Rogin, M. Amlung, M. Mennig, H. Schmidt
institut für Neue Materialien (INM), Saarbrücken

Einleitung und Zielsetzung

Diffus reflektierende Materialien finden Anwendung in Beleuchtungseinrichtungen, optischen Meßanordnungen und in der Displaytechnik. In der Literatur sind zahlreiche Verfahren zur Herstellung von diffus reflektierenden Beschichtungs- oder Bulkmaterialien beschrieben [1-8]. Dazu zählen insbesondere Interferenzschichtpakete mit partikulären Zwischenschichten [3], mikrostrukturierte fluorierte Polymermaterialien [4], diffus reflektierende Aluminiumoberflächen, synthetische Emailfarben und Porzellanemails sowie Beschichtungsmaterialien basierend auf Bariumsulfat, Aluminiumoxid, Titanoxid und Magnesiumoxid [1]. Mit reflektierenden Aluminiumoberflächen, synthetischen Emailfarben und Porzellanemails sind maximale Reflexionsgrade von ca. 85% im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 600 nm zu erreichen. Mit PTFE - Materialien, die unter dem Handelsnamen Spectralon vertreiben werden [8], kann eine Reflexion von 97 bis 99% realisiert werden. Allerdings ist dieses Material nur als Bulk oder Folie mit einer Dicke von ca. 4 mm erhältlich und nur begrenzt temperaturstabil. Die Verwendung von Schichtmaterialien auf der Basis der oben beschriebenen oxidischen Pulver, die mit organischen Bindern und Lösungsmitteln als Schicht aufgebracht werden [1], erfordert zum Erreichen hoher Reflexionsgrade Mehrfachbeschichtungen (6 bis 8 Schichten). Ebenso aufwendig ist die Applikation von MgO- oder TiO₂-Schichten, die über PVD hergestellt werden oder die Synthese von Interferenzschichten über CVD [3], wobei hier bis zu 30 Schichten zum Erreichen hoher Reflexionsgrade erforderlich sind.

Ziel der beschriebenen Untersuchungen war daher, hochreflektierende temperaturstabile Schichten auf Glas zu synthetisieren, die es ermöglichen in einem einzigen Naßbeschichtungsschritt Reflexionsgrade von > 90 % bei möglichst geringer

Schichtdicke zu realisieren. Dazu sollten hochbrechende Partikel in eine Matrix mit niedrigerem Brechwert eingebracht werden. Als Matrix wurde eine Solzusammensetzung verwendet, die am INM als schwermetallfreier Ersatzstoff für Glasemails entwickelt worden waren [9, 1011]. Zum Erreichen der diffusen Reflexion wurden unterschiedliche hochbrechende TiO₂ - Partikel in die glasartige Matrix eingebracht und anschließend nach Aufbringen der Sole auf Glassubstrate bei 500°C verdichtet.

Experimentelles

Als Matrix für die schwermetallfreien Reflexionsschichten wurde die in der Literatur beschriebene SiO₂ - Beschichtung [12] verwendet. Als zusätzliche Komponente wurden hochbrechende TiO₂ - Partikel in dem niedrigbrechenden Sol in unterschiedlichen Konzentrationen (15 - 20 %) dispergiert. Es wurden zwei verschiedene TiO₂ - Pulver verwendet, die sich in der mittleren Korngröße unterscheiden: zum einen P25 (Degussa; ca. 70 % Anatas, 30 % Rutil) mit einem mittleren Primärpartikeldurchmesser von 21 nm und zum anderen hochreines TiO₂ (Merck, hauptsächlich Rutil) mit einer Korngröße von ≤ 500 nm.

Die beschriebenen Sole wurden durch Tauchbeschichtung auf einseitig abgedeckte Floatglassubstrate aufgebracht und nach dem Antrocknen thermisch verdichtet (Aufheizrate 100 K/h, Endtemperatur 500 °C für 1 h).

Zur Charakterisierung wurde die diffuse Reflektivität in einem Bruins Omega 30 UV-VIS-Spektrometer mit Ulbrichtkugel-Einsatz spektral aufgelöst vermessen. Die Schichtdicke und Oberflächenrauigkeit wurden profilometrisch bestimmt. Die Homogenität und Haftung der Schicht wurden nur qualitativ beurteilt.

Ergebnisse

Nach dem Verdichten bei 500°C für 1 h wurden weiße, teilweise transluzente Schichten mit Schichtdicken zwischen 15 und 23 µm erhalten. Die besten Ergebnisse hinsichtlich Schichtqualität und Haftung wurden bei beiden TiO₂ - Varianten mit Partikelkonzentrationen um 18 Gew.% und Ziehgeschwindigkeiten von höchstens 3 mm/s erzielt. Höhere Konzentrationen an TiO₂-Partikeln sowie höhere Ziehgeschwindigkeiten hatten eine verringerte Haftung zur Folge, was schon während des Antrocknens der Schichten zu beobachten war. Auch bei deutlich kleineren Füllgraden wurde eine erhöhte Neigung zu Rißbildungen beobachtet. Dies wird darauf zurückgeführt, daß ein hoher Gehalt an Füllpartikeln, d. h. eine höherer

Feststoffgehalt, bis zu einem gewissen Grade die Schrumpfung der gesamten Schicht während des Einbrandes verringert und somit einer Reißbildung und einem Abplatzen der Schichten entgegenwirkt.

Die Schichten mit Partikelgehalten von 15 bis 20 Gew.% an TiO_2 , die bei einer Ziehgeschwindigkeit von 3 mm/s gezogen worden waren, wurden zur Bestimmung der diffusen Reflexion spektroskopisch charakterisiert. Die Oberflächenrauigkeit der glasartigen Beschichtungen wurde profilometrisch ermittelt und ergab Werte R_a von 1 bis 2 μm . Die Ergebnisse der Reflexionsmessung der mit P25 (Konzentration 15 bzw. 20 Gew.%) bzw. mit Partikeln von ca. 500 nm Primärteilchengröße (Konzentration 18 Gew.%) dotierten Schichten sind in Bild 1 dargestellt.

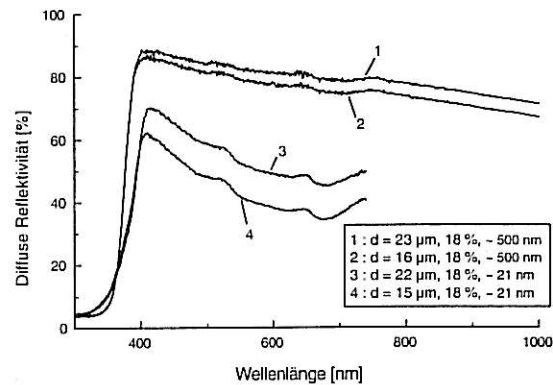


Bild 1: Spektral aufgelöste diffuse Reflektivität einiger Proben mit variierenden Schichtdicken, Füllgraden und TiO_2 -Partikelgrößen

Wie in Bild 1 zu erkennen ist, zeigen alle Schichten eine hohe diffuse Reflektivität. Diese liegt für die mit P25 gefüllten Schichten im Bereich zwischen 50 und 60%, für die mit größeren TiO_2 -Partikeln dotierten glasartigen Schichten wurde die Reflexion zwischen 80 und 90 % gemessen. Gleichzeitig ist zu erkennen, dass die Reflektivität mit steigender Schichtdicke zunimmt, wie der Vergleich zwischen den mit größeren Partikeln gefüllten Proben zeigt. Dies belegt, daß die diffuse Reflexion hauptsächlich auf die Lichtstreuung an den TiO_2 -Partikeln zurückzuführen ist. Die Oberflächenrauigkeit dient nur zur Elimination des relativ schwachen Glanzreflexes, der bei einer glatten Oberfläche auftreten würde. Der spektrale Verlauf der Reflektivität zeigt auf der kurzwelligen Seite eine scharfe Kante, die der

Absorptionskante von TiO_2 entspricht. Zu längeren Wellenlängen hin wird ein sanfter Abfall der Reflektivität manifest, der bei den kleineren Partikeln (P25) stärker ausgeprägt ist als bei den größeren. Dieser Effekt beruht auf dem Zusammenspiel von zwei Ursachen. Der erste Faktor ist die relativ starke Dispersion des Brechungsindex von TiO_2 , die die Streuwahrscheinlichkeit im längerwelligen Spektralbereich herabsetzt. Als zweiter Faktor kommt hinzu, daß der optische Streuquerschnitt eines Teilchens viel kleiner wird als der geometrische Querschnitt, sobald die Wellenlänge des gestreuten Lichts die Partikelgröße deutlich übertrifft. Dieser Effekt scheint insbesondere bei den feinen Partikeln vom Typ P25 zu dominieren. Er erklärt auch, warum die Spitzenwerte der Reflektivität für P25 soviel schwächer ausfallen als für die größeren Partikel. Durch den Einbau der größeren Partikel in das glasartige Schichtmaterial kann bei einer Schichtdicke von nur etwa 20 μm im sichtbaren Spektralbereich eine diffuse Reflektivität zwischen 80 und 90 % erreicht werden.

Somit konnte gezeigt werden, daß es möglich ist, durch Einbau von TiO_2 -Partikeln in eine glasartige Sol-Gel-Matrix hoch diffus reflektierende Schichten herzustellen. Die Ergebnisse lassen erwarten, dass eine weitere Steigerung des Reflexionsgrades durch eine weitere Erhöhung der Schichtdicke möglich sein sollte. Dazu soll in weiteren Untersuchungen, durch Modifikationen des niedrigbrechenden Sols und der Substratvorbehandlung die Haftung verbessert werden und eine Erhöhung der Partikelkonzentration soll untersucht werden. Ebenfalls erscheint es wahrscheinlich, dass auch die bisher untersuchten TiO_2 -Partikel noch nicht das Optimum hinsichtlich Korngröße darstellen. Diese Fragen werden Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

[1] US 4729067 19880301

[2] US 1996000 630243

[3] US 5412274 19950502

[4] US 5892621 19990406

[5] US 3700305 19721024

[6] US 1992000 992355

[7] US 3752974

[8] US 4912720

[9] EP 97 120 034

[10] WO 98/22536

[11] M. Mennig, A. Kalleder, G. Jonschker, H. Schmidt, J. Non-Cryst. Sol. 218 (1997) 395

[12] DE 197 14 949 A1