

10 Nasschemisch hergestellte Funktionsschichten auf Glas für Automobilanwendungen

Martin Mennig, Helmut Schmidt

1. Einleitung

Die Fahrzeugverglasung ist die optische Schnittstelle zwischen den Insassen und der Umgebung. Sie wird diese wichtige sicherheits-, design- und komfortrelevante Funktion auch in der nächsten Zukunft behalten, wenngleich „elektronische Seehilfen“ wie Abstandssensoren oder Rückfahrkameras immer mehr an Bedeutung gewinnen. Deshalb bemüht sich die Forschung und Technik seit vielen Jahren, dem hohen Anspruch an die Funktionalität durch die Entwicklung geeigneter Beschichtungen gerecht zu werden. Beschichtungen, die für die drei oben genannten Funktionsbereiche Sicherheit, Design und Komfort von Interesse sind, können wie folgt zusammengestellt werden:

Sicherheit

- hydrophile bzw. hydrophobe Schichten zur Verringerung der Blendwirkung bei Regen und Beschlag von innen
- Schichten, die vor Kratzern und Impacts schützen (Blendwirkung, Bruch-sicherheit)
- Elektrochrome Schichten, die den Einblick in das Fahrzeuginnere behindern (Privacy, Diebstahlprävention)

Design

- farbige Schichten
- hoch reflektierende Schichten, die dem Glas einen mehr metallischen Glanz verleihen

Komfort

- Antireflex-Schichten zur Verringerung der Blendwirkung heller Armaturenbretter und Hutablagen
- Photochrome Schichten im Dach und hinteren Bereich zur Verringerung der Sonneneinstrahlung (unwillkürlich)
- Elektrochrome Schichtsysteme zur willkürlichen Steuerung der Lichttransmission
- Transparente, elektrisch leitfähige Schichten zum Heizen und als transparente Antennen
- NIR-Reflexionsschichten mit hoher Transmission im sichtbaren Spektralbereich für die Windschutzscheibe
- Holographische Spiegel (Konverter) für Head-Up-Displays

Angesichts dieser Fülle kann der vorliegende Beitrag keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben. Er wird sich daher besonders auf solche Funktionsschichten konzentrieren, die vorteilhaft über nasschemische Verfahren realisiert werden können. Sie unterscheiden sich von den bisher wesentlich etablierten Sputterverfahren dadurch, dass ihre Investitions- und Prozesskosten (Vakuum) wesentlich niedriger sind und dass sie eine größere Breite gerade an chemischen Oberflächenfunktionen generieren können.

Als weiteres Konkurrenzverfahren ist das on-line CVD-Verfahren zu nennen, mit dem auf großen Flächen sehr kostengünstig Funktionsschichten auf Glas, wie z. B. transparent leitfähige FTO-Schichten (z. B. von Fa. Pilkington, LOF) oder auch photokatalytisch aktive TiO_2 -Schichten (Pilkington) hergestellt werden können. Aufgrund ihrer etwas zu hohen Rauigkeit haben diese Schichten bisher nur im Architektur- aber noch nicht im Fahrzeugbereich Anwendung gefunden.

2. Beschichtungswerkstoffe

2.1. Glasartige Schichten

Die Herstellung glasartiger bzw. amorpher oxidischer Sol-Gel-Schichten auf Glas ist von Dislich [1,2] nach der sogenannten Alkoxidroute systematisch untersucht worden, wobei gezeigt werden konnte, dass eine große Vielfalt unterschiedlicher Schichtzusammensetzungen möglich ist. Als Beispiel sei hier die Herstellung einer Natriumborosilicatglasbeschichtung genannt, die in Abb. 1 dargestellt ist.

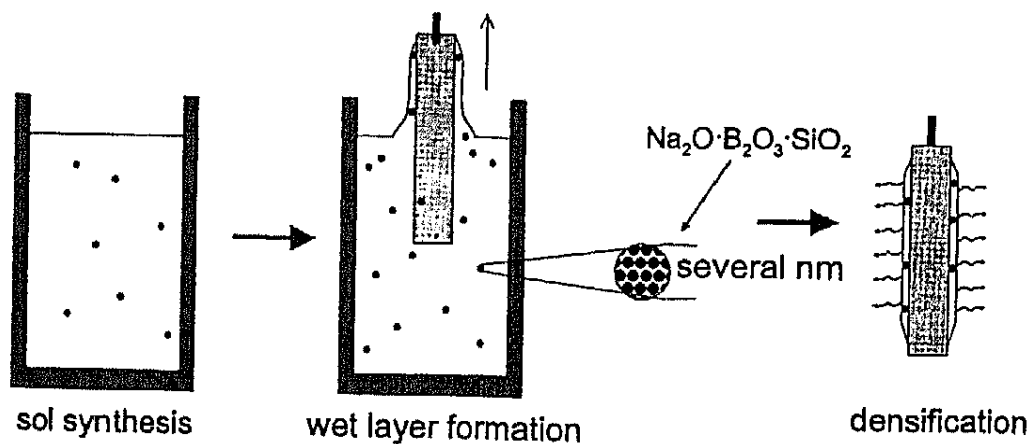


Abb. 1: Solsynthese und Schichtausbildung einer Natriumborosilicatbeschichtung auf Glas

Bei der Solherstellung geht man von Metallalkoholaten aus, die nach Wasserzugabe unter Abspaltung von Alkohol hydrolysieren und durch Kondensationsreaktion im Sol bereits nanoskalige Natriumborosilicatgelpartikel bilden. Beim abscheiden des Sols auf dem Substratglas geliert die gesamte Beschichtung nach verdunsten des alkoholischen Lösungsmittels und wird anschließend durch thermische Behandlung in der Nähe der Transformationstemperatur des zu bildenden Glases unter weiterer Wasserabspaltung vollständig zur Glasschicht verdichtet. Wie in Abb. 1 dargestellt, handelt es sich bei dem Sol um ein „lebendes System“, in dem nanoskalige Teilchen wachsen, die durch Oberflächenladungen stabilisiert werden können. Diese Teilchen zeigen generell den Trend zum Wachstum durch Ostwaldreifung, was von Brinker

und Scherer ausführlich untersucht wurde [3]. Hieraus resultiert eine begrenzte Topfzeit, die vor allem im Fall von Einkomponentensolen (z. B. SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2) durch Einstellen eines niedrigen pH-Wertes (Säurezugabe) verlängert werden kann.

Diese oxidischen Systeme können zur Herstellung dielektrischer Schichten z. B. für Interferenz-Mehrfach-Schichtpakete mit hoher, mittlerer und niedriger Brechzahl verwendet werden. Andere Anwendungsfelder sind transparent leitfähige Schichten. So wurden z. B. ITO (Indium dotiertes Zinnoxid)-Schichten mit Schichtwiderständen unterhalb $10 \Omega / \square$ hergestellt [4]. Andere, verschieden dotierte Zinnoxidschichten wurden ebenfalls in sehr guter optischer Qualität, allerdings mit noch relativ hohen Schichtwiderständen von etwa $70 \Omega / \square$ realisiert [5-7]. Als weiteres Anwendungsgebiet sind elektrochrome WO_3 - und MoO_3 -Schichten und entsprechende Interkalationselektroden auf Basis von CeO_2 , TiO_2 bzw. Nb_2O_3 zu nennen [8-10].

2.2. Organisch-anorganische Hybrid- und Nanokompositbeschichtungen

Seit Beginn der 80er Jahre wurden organisch-anorganische Hybridbeschichtungen als Ormosile (McKenzie) bzw. Ormocere (Schmidt) entwickelt. Hierbei werden neben den Siliciumalkoholaten Organosilane, d. h. Silane mit organisch modifizierten und organisch vernetzbaren Gruppen (Epoxid-, Acrylat-, Urethangruppen) für die Sol-synthese eingesetzt. Auf diese Weise ist es möglich, neben den anorganischen SiO_2 -dominierten strukturellen Einheiten auch organisch vernetzte Strukturen, z. B. als interpenetrierende Netzwerke aufzubauen. Damit werden vor allem Schichten auf Substraten interessant und zugänglich, die weniger temperaturstabil sind als Glas (wie z. B. Kunststoff, mit polymeren Lacken beschichtete Metalle, Textilien, Leder, Papier), denn die organische Vernetzung erfolgt bei moderaten Temperaturen bzw. mittels UV-Belichtung. Für Anwendungen in der Automobilverglasung sind diese Art der nasschemischen Beschichtungen wegen ihrer oberflächenchemischen Funktionen vor allem für hydrophile und hydrophobe Schichten interessant, worauf im nächsten Kapitel noch näher eingegangen werden soll.

Durch die Kombination von glasartigen und polymerartigen Struktureinheiten ist mit diesen Schichten ein sehr breites Spektrum verschiedener mechanischer, optischer und chemischer Eigenschaften einstellbar. Diese Vielfalt kann durch den Einbau von „zusätzlichen“ Nanopartikeln noch einmal wesentlich gesteigert werden. Solche organisch-anorganischen Nanokomposite wurden seit Beginn der 90er Jahre am INM in Saarbrücken systematisch und intensiv untersucht und für ca. 25 verschiedene Industrieanwendungen in Produkte überführt. Ihre Anwendung im Bereich der Fahrzeugverglasung ist wegen der extrem hohen Anforderungen an Kratzfestigkeit und Außenwitterungsstabilität immer noch kompliziert und konzentriert sich auf Innenanwendung (z. B. hydrophile Schichten, z. B. für Scheinwerferabdeckungen).

3. Beschichtungsverfahren

Zur Herstellung nasschemischer Funktionsschichten auf Fahrzeugverglasungen mit der erforderlichen Homogenität eignet sich prinzipiell das Tauchverfahren, das von Brinker [11] sowie von Schröder [12], Dislich [1,2] und Arfsten [13] bei der Fa. Schott Glaswerke für großflächige Flachglasscheiben entwickelt wurde und erfolgreich angewendet wird. Außerdem ist bekannt, dass zur Beschichtung von PKW-Windschutzscheiben auch kombinierte Sprüh-Schleuder-Verfahren [14] und das Flexoprintverfahren (vor dem Biegen) [15] erfolgreich getestet und eingesetzt worden

sind. Eine weitere Methode zur Beschichtung großflächiger Planscheiben mit Schichten im Dickenbereich von ca. 200 nm mit Schichtdickentoleranzen von $\pm 5\%$ bietet das Flachspritzverfahren, das gegenüber dem Tauchen wesentlich höhere Durchsätze erlaubt, was kürzlich an metallkolloidhaltigen Farbschichten und elektrochromen WO_3 -Schichten mit einer konventionellen Flachspritzanlage der Fa. Venjakob nachgewiesen werden konnte [16]. Eine Zusammenfassung der theoretischen Grundlagen nasschemischer Beschichtungsverfahren findet man in [17].

Bei der Beschichtung von Scheiben für die Fahrzeugverglasung gibt es neben den Forderungen nach hoher optischer Qualität auf großer Fläche auch ökonomische und sicherheitsrelevante Nebenbedingungen zu beachten. Beschichtet man bereits gebogene Scheiben, so läuft man Gefahr, beim Ausheizen der wegen ihrer Stabilität bevorzugten anorganischen Beschichtungen die Vorspannung der Scheiben zu verlieren. Außerdem ist ein zweiter Aufheiz- und Abkühlprozess sehr teuer. Das Idealziel wäre also, Flachgläser zu beschichten und die Beschichtung während des Biegens und Vorspannens einzubrennen. Dies stellt jedoch erhöhte Anforderungen an den Beschichtungswerkstoff durch den Einbrand bei $600\text{ }^\circ\text{C} \dots 700\text{ }^\circ\text{C}$ und das sichere Handling der nur getrockneten Schichten vor dem Einbrand.

4. Anwendungen

Im folgenden soll auf einige Anwendungen eingegangen werden, für die nasschemische Beschichtungen ein besonders interessantes Potential besitzen.

4.1. Hydrophobe Schichten

Hydrophobe oder wasserabweisende oder easy-to-clean Beschichtungen sind über nasschemische Beschichtungsverfahren bereits entwickelt worden. Dabei tragen diese Beschichtungen grundsätzlich multifunktionellen Charakter. Von Central Glass wurde ein Verfahren eingeführt [18], bei dem über Sol-Gel-Verfahren erzeugte ZrO_2 Schichten auf Flachglas über Tauchverfahren abgeschieden werden und bei niedrigen Temperaturen zu mikro- oder nanoporösen Schichten verdichtet werden. Diese Beschichtungen werden dann mit perfluorierten Silanen imprägniert. Durch die Einbettung in das ZrO_2 Netzwerk erhalten die perfluorierten Seitenketten relativ hohe thermische Stabilität und überleben sogar den Glasbiegeprozess. Diese Beschichtungen zeigen ein permanent hydrophobes Verhalten und wirken schmutzabweisend auf Autoscheiben. Eine andere Art hydrophober Schichten ist von PPG entwickelt worden [19,20]. Diese Beschichtungen basieren hauptsächlich auf organischen Polymeren und können über Tauch- oder sehr spezielle Sprühverfahren appliziert werden. Bei hydrophoben Schichten, die von Zeit zu Zeit wieder regeneriert oder erneuert werden müssen, ist Vorsicht geboten. Denn wenn dies nicht rechtzeitig geschieht, kann es bei nachlassender hydrophober Wirkung zur Ausbildung feinsten Tröpfchen auf der Scheibe führen, die die Sicht erheblich beeinträchtigen können. Eine weitere hydrophobe fluorinierte Beschichtung ist von Kasemann et. al. vorgestellt worden [21-23]. Diese Beschichtung basiert auf nanopartikulären Kieselteilchen, deren Oberfläche mit Methylgruppen modifiziert ist, die mit einem Sol aus fluorinierten Organoalkoxidsilanen gemischt werden. Beim Abscheidungsprozess dieser Beschichtung auf der Glasoberfläche kommt ein Selbstorganisationsprozess in Gang, bei dem die fluorinierten Gruppen sich an der Grenzfläche zur Luft anreichern. Auf diese Weise wird eine ausgezeichnete Haftung der Beschichtung auf Glasoberflächen erzielt. Gleichzeitig wird dabei der Verbrauch an relativ teurem Fluorsilan verringert. Die Be-

schichtungen sind bis zu Temperaturen von etwa 400° C stabil. Eine ähnliche Beschichtung ist von Toyota entwickelt worden [24].

4.2. Hydrophile Schichten

Für Automobilanwendungen werden Beschichtungen mit gutem Benetzungsverhalten gegen Wasser sowohl für die Außenseite als auch als Antibeschlagsschichten für die Innenseite benötigt. Weitere Anforderungen sind exzellente mechanische Eigenschaften (Kratz- und Abriebfestigkeit) und hohe Beständigkeit gegenüber Klimabelastungen und UV- Bestrahlung. Hydrophile Beschichtungsmaterialien auf der Basis von organischen Polymeren besitzen jedoch mehrere Nachteile. Zunächst zeigen sie nur unbefriedigende mechanische Stabilität (bereits nach 100 Zyklen Taber-Abraser Test werden mehr als 15 % Streulicht erzielt). Außerdem besitzen sie die Tendenz, durch Wassereinlagerung zu schwellen. Um diese Nachteile zu überwinden, wurden funktionelle organisch-anorganische Nanokomposite (Nanomere[®]) entwickelt, die für ihre ausgezeichnete Haftung und Kratzfestigkeit bekannt sind und durch hydrophile Komponenten Benetzungswinkel unter 30° C erreichten [25]. Dieses Material eignet sich grundsätzlich als Beschichtung für Innenanwendungen.

Zur weiteren Erhöhung der Kratzfestigkeit im feuchten Zustand, bei dem auch diese Schichten noch eine gewisse Wasseraufnahme zeigen, und zur Erhöhung der Stabilität gegen Auslaugung der hydrophilen organischen Komponenten sind noch weitere Optimierungen erforderlich. Entsprechende Konzepte liegen vor.

Ein sehr hohes Anwendungspotenzial bieten auch hydrophile Beschichtungen auf Basis spezieller photokatalytischer TiO₂-Schichten, die kürzlich im Labormaßstab entwickelt worden sind [26]. Sie heben sich von den aus dem Stand der Technik bekannten photokatalytischen Schichten [27] durch einen lateralen Selbstorganisationseffekt ab. Die TiO₂-Nanoteilchen tragen eine hydrophobe organische Oberflächenmodifizierung und sind in ein nanopartikuläres SiO₂-Beschichtungssol eingebettet. Nach dem Schichtauftrag entmischt sich das System beim Verdunsten des Lösungsmittels lateral so, dass sich die TiO₂-Nanoteilchen an der Schichtoberfläche anreichern. Die SiO₂-Matrix bildet dadurch automatisch die Alkalidiffusionssperrschicht zum Glas. Beim Aktivieren der Beschichtung mittels UV-Bestrahlung entledigen sich die TiO₂-Nanoteilchen ihrer hydrophob wirkenden Oberflächenmodifizierung und die Schichten werden hydrophil. Derzeitige Untersuchungen zielen darauf ab, auch sichtbares Licht für den photokatalytischen Effekt nutzbar zu machen, damit diese Schichten auch auf der Innenseite von Verbund sicherheitsscheiben angewendet werden können.

4.3. Antireflexbeschichtungen

Antireflex (AR)-Beschichtungen auf der Windschutzscheibe bzw. der Heckscheibe böten den Vorteil, dass helle Armaturentafeln bzw. Hutablagen ohne Blendwirkung für den Fahrer verwendet werden könnten. Dadurch würde die Erwärmung im Fahrzeuginnenraum gesenkt werden, so dass Energie für die Klimaanlage eingespart werden könnte.

Der Anteil des an einer Glasoberfläche in Kontakt mit der Luft reflektierten Lichts ist im UV-vis-NIR-Spektralbereich stark vom Einfallswinkel bzw. Reflexionswinkel abhängig. Für kommerzielles Flachglas ($n_D = 1,5$) beträgt der Reflexionsanteil bei senkrechtem

Einfall ca. 8 %. Bei einem Reflexionswinkel von ca. 60° , der sich aus der Neigung der Pkw-Windschutzscheibe ergibt, steigt der reflektierte Anteil auf ca. 18 %, so dass z.B. das Armaturenbrett und darauf liegende Gegenstände stark im Blickfeld des Fahrers reflektiert. Analoges trifft für die Heckscheibe mit Hutablage und den Fahrerblick durch den Innenspiegel sowie die linke vordere Seitenscheibe und den Blick zum Außenspiegel zu. Grundsätzlich können diese Reflexionsverluste durch optische Gradienten (z.B. optische Mikrostrukturen oder poröse niedrigbrechende Schichten) sowie durch Interferenzeffekte in geeigneten Mehrschichten minimiert werden.

Optische Mikrostrukturen sind von einer großflächigen Anwendung noch weit entfernt und ihre mechanische und chemische Stabilität sowie die funktionelle Limitierung durch Einlagerung von Wasser und Schmutz erscheinen für Pkw-Verglasungen ungeeignet. Poröse Sol-Gel-Einfachschichten [28,29], können aufgrund ihrer geringen Kratzfestigkeit und hydrolytischen Stabilität im Pkw nicht eingesetzt werden. Die aus der Vergütung von optischen und optalmischen Linsen sowie Kaltlichtspiegeln bekannten physikalischen Verfahren zur Herstellung von Interferenzschichtpaketen [30] sind wegen der geforderten Schichtdickenhomogenität im unteren nm-Bereich in der Anwendung auf großflächigen, gekrümmten Scheiben technisch extrem schwierig und außerdem mit enormen Investitionskosten verbunden. Über das Sol-Gel-Tauchverfahren werden bereits heute [31-36] großflächige Planscheiben mit 3-fach Entspiegelungsschichten ausgerüstet. Diese Entspiegelungsschichten besitzen jedoch eine für Pkw-Anwendungen zu geringe Kratzfestigkeit, weswegen sie im wesentlichen nur im Schaufenster- und Architekturbereich Anwendung finden. Außerdem ist ein Einbrennen jeder einzelnen Schicht bei Temperaturen ab 150°C und typischerweise von ca. 400°C nötig, weil sich die Schichten sonst im nächsten Tauchbad ablösen würden [37]. Hieraus erwachsen hohe Kosten und ein technisches Problem für die Entspiegelung auf Seite 1 und 4, die einen einseitigen Schichtauftrag erfordern. Ein einseitiger Schichtauftrag auf Planscheiben ist im Tauchverfahren über das Back-to-Back-Prinzip sowie über das Abkleben mit Polymerfolie zwar prinzipiell möglich. Der Sandwichaufbau bzw. das Reinigen und Abkleben müssten dann nach jedem einzelnen Einbrennvorgang wiederholt werden, was die Kosten weiter deutlich erhöhen würde. Alternative nasschemische Verfahren zur einseitigen Herstellung großflächiger optischer Schichten (z.B. über Spin-, Spray- oder Druckverfahren) sind mit Ausnahme spezieller Entwicklungen noch nicht Stand der Technik.

Kürzlich gelang es [38] bei der Herstellung von nanopartikulären SiO_2 - und TiO_2 -Solen, photopolymerisierbare Liganden einzusetzen, die beispielsweise die Herstellung neuer Gradientenoptiken zugänglich machen [39,40] und die mit nanopartikulären SiO_2 -[41] und TiO_2 -Solen [42] die Herstellung optischer Schichten auf Kunststoff [43] und Glas [44,45] als Antireflex bzw. als NIR-Reflexionsfilter ermöglichen. Dabei zeigte sich, dass Interferenzfilter aus bis zu 5 Einzelschichten defektfrei im Stackeinbrand verdichtet werden können [46]. Vergleiche zwischen gemessenen und über Simulation aus den optischen Kenngrößen entsprechender Einzelschichten berechneten Transmissions- und Reflexionsspektren zeigten einerseits, dass aufgrund der guten Übereinstimmung der spektralen Lagen der entsprechenden Maxima bzw. Minima der Schluss gezogen werden kann, dass die UV-vernetzten Schichten im nächsten Tauchprozess stabil genug sind [45]. Andererseits ist die gemessene Bandbreite des AR-Filters deutlich größer als die berechnete [44], was auf Diffusionsprozesse beim Stackeinbrand hinweist, die noch näher untersucht werden müssen. Besonders wichtig ist, daß die so im Labormaßstab auf kleinflächigen Substraten ($10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$) hergestellten Interferenzschichtpakete sehr gute Stabilität im Kochtest ($\geq 11\text{ Ta}$

ge 95° C, 0,7 % NaCl) [44,45] und sehr hohe Kratzfestigkeit im Taber-Abrader-Test zeigten. So wurde im Fall einer bei 450 ° C für 15' eingebrannten 3-fach Entspiegelung ein Streulichtverlust von nur 3 % nach 1000 Zyklen [44] und im Fall einer 5-fach NIR-Reflexionsschicht, die 30 Minuten bei 450 ° C verdichtet worden war, sogar nur von 2 % [45] gemessen, was dem Wert für unbeschichtetes Glas entspricht. Als Grund für diese außerordentlichen guten Werte [47] wird die sehr geringe Oberflächenrauigkeit der Beschichtungen angesehen, die mit Mittenrauwerten ≤ 10 nm in der gleichen Größenordnung wie die Größen der Solpartikel liegt und für das phänomenal gleichmäßige Arrangement der Nanopartikel in der Beschichtung spricht. Brechwertmessungen an den unverdichteten Schichten [48] weisen außerdem auf extrem hohe Packungsdichten in den Schichten hin.

Es wurden PKW-Windschutzscheiben mit einem 4-Schicht-Antireflex-Paket auf Seite 1 und 4 beschichtet. Die Schichten wurden bei 450 ° C eingebrannt. Das Design des AR Stacks war für einen Einbauwinkel von 60 ° berechnet worden. Abb. 2 zeigt das Reflexionsspektrum bei senkrechtem Einfall.

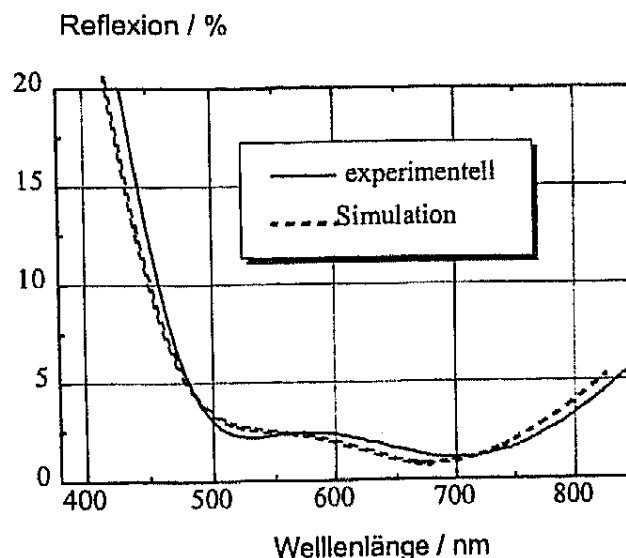


Abb. 2: Reflexionsspektren (berechnet und gemessen) an einer 4-fach Entspiegelungsschicht auf einer PKW-Windschutzscheibe (senkrechter Einfall) aus [49]

Man erkennt eine gute Übereinstimmung zwischen der gemessenen und der berechneten Reflexionskurve. Die Schichten zeigen einen blauen Restreflex, einheitlich über die gesamte Scheibe. Die relativ hohen Restreflexwerte liegen daran, dass das Schichtdesign für einen Reflexionswinkel von 60 ° ausgelegt wurde. Die beschichteten Scheiben zeigten nach etwa 30.000 km deutliche Beschädigungen im Bereich der Scheibenwischer-Umkehrzone. Diese Schwäche kann überwunden werden, wenn im Rahmen künftiger Untersuchungen eine Pilottechnologie aufgebaut werden würde, bei der plane Scheiben beschichtet und die Schichten beim Biegen eingebrannt werden würden.

Grundsätzlich muss bei der Entwicklung von Mehrfach-Interferenz-AR-Beschichtungen für sehr schräg eingebaute Fahrzeugscheiben (z. B. heute gängige Einbauwinkel von PKW-Windschutzscheiben) beachtet werden, dass eine vollständige Entspiegelung aufgrund auftretender Polarisierungseffekte physikalisch nicht möglich ist [49].

4.4. NIR-Reflexionsschichten

NIR-reflektierende Beschichtungssysteme werden derzeit als niedrigemissive (Low E) Beschichtungssysteme mit über spezielle dielektrische Schichten entspiegelten Silberschichten über das Sputterverfahren auf Kunststoffolie hergestellt (z. B. Southwall, Dresden). Die beschichtete Folie wird im Sandwich mit zwei PVB-Folien zur Herstellung von Verbundsicherheitsglas genutzt. Ein Nachteil dieser Lösung besteht darin, dass Scheiben für jegliche elektromagnetische Strahlung (Funkwellen etc.) undurchlässig werden. Rein dielektrische NIR-Reflexionsschichten hätten diesen Nachteil nicht. Ihre direkte Applikation auf dem Glas in Analogie zu den in 4.3. diskutierten AR-Systemen scheint wegen der hohen Anzahl der erforderlichen Schichten aus Kostengründen kritisch, wenngleich gerade die nasschemischen Verfahren durch das winkelabhängige Tauchbeschichten es ermöglichen, die Anzahl der nötigen Schichten von z. B. 10 auf 5 zu verringern [50,51]. Eine interessante Alternative könnten dielektrische NIR-Reflexionsschichten darstellen, die über ein kostengünstiges, nasschemisches Verfahren in einem Roll-to-Roll-Prozess (reverse roll coating) hergestellt werden können [52].

4.5. Farbige Glasbeschichtungen

Es konnte gezeigt werden, dass die Bildung von Edelmetallkolloiden, die aus dem Goldrubinglas schon seit Jahrhunderten bekannt ist, auch in Beschichtungsmaterialien realisiert werden kann und sogar in sehr dünnen Beschichtungen mit Dicken unterhalb 1 μm sehr intensive Farben erzielen lässt [53,54]. Aufbauend auf dieser Technologie wurde eine Beschichtungstechnik für Mineralbrillengläser und auch für Flachgläser und Automobilscheiben entwickelt, die zum Teil bereits industriell genutzt werden. Eine breite Vielfalt von Farben, wie z. B. rot, blau, grau, grün, gelb, braun oder orange, konnte verwirklicht werden. Die Farben werden dabei während der thermischen Verdichtung der Beschichtungen über Keimbildungs- und Wachstumsprozesse der Nanopartikel gebildet. Dies erlaubt, unterschiedliche Farbintensitäten bei Verwendung eines einzigen Färbesystems zu realisieren. Durch Mischen verschiedener kolloidaler Systeme, durch die Herstellung von Legierungskolloiden und durch den Einbau der Edelmetallkolloide in hochbrechende keramische Matrices konnten sehr unterschiedliche Farben mit einem einzigen Beschichtungsschritt verwirklicht werden. Die Sole werden hergestellt, indem man das Edelmetall in der Flüssigkeit über Komplexbildner stabilisiert. Nach Beschichtungsabscheidung und Trocknen kann die Verdichtung bei unterschiedlichen Atmosphären und unterschiedlichen Temperaturen erfolgen, um die Intensität und die Art der Farbe zu steuern. Derartige Beschichtungen sind für einen japanischen Automobilglashersteller erfolgreich zur Pilotreife entwickelt worden. Sie sind aus modischen Aspekten heraus jedoch noch nicht am Markt.

4.6. Photochrome Beschichtungen

Photochrome Beschichtungen können durch Einbau von organischen photochromen Farbstoffen in organisch-anorganische Hybridmaterialien bzw. organisch-anorganische Nanokomposite erzielt werden. Dabei können alle oben genannten Beschichtungsverfahren eingesetzt werden [55,56]. Kürzlich wurde ein Nanomer basiertes Beschichtungssystem entwickelt [57, 59], das den Einbau von verschiedenen

blauen, violetten, gelben und orangenen photochromen Farbstoffen (Oxazine, Pyrane, Fulgide) und auch die Herstellung neutraler Farbmischungen aus diesen, mit sehr schnellen Schaltgeschwindigkeiten (Halbwertszeit für die Eindunklung und Aufhellung < 10 s bei gleichzeitig sehr guter Kratzfestigkeit über den Einbau von SiO_2 Nanoteilchen). Im Fall einer blau gefärbten spirooxazinbasierten Beschichtung konnten Lebensdauern von mehr als 200 h im Sun-Test gemessen werden, bei denen sich die anfängliche photochrome Aktivität um 50 % verringerte. Dazu wurden geeignete Stabilisatoren (partielle UV-Absorber) verwendet. Diese Stabilität reicht für optalmische Anwendungen aus. Die Beschichtung kann auch im Endlosverfahren auf Kunststoffolie appliziert werden, die als Laminierfolie für Automobilverglasung in Betracht kommen könnte. Die z.B. durch die Seitenscheiben ins Fahrzeug eindringende UV.-Strahlung reicht aus, den photochromen Effekt auszulösen

Für andere Farbstoffe muss die Langzeitstabilität noch weiter untersucht werden.

4.7. Druckpasten

Druckpasten haben in der Glasindustrie zwei Anwendungsfelder: die Herstellung farbiger Dekors oder Leiterbahnen, z. B. für die Heizung von Automobilscheiben. Diese Pasten werden durch eine Vielzahl von Anbietern vertrieben. Kürzlich konnte gezeigt werden, dass bei dekorativen Email-Siebdruckpasten, die aus einem organischem Öl, organischem Binder, Glasfritte und keramischen Pigmenten aufgebaut sind, das organische Siebdrucköl und der organische Binder durch ein Bleibronzinksilicatgel ersetzt werden konnten [60]. In diesem Falle konnten die für den Druckprozess erforderlichen rheologischen Eigenschaften über die Ausnutzung von interpartikulären Wechselwirkungen erzielt werden. Der Organikanteil dieser Druckpaste liegt unter 1 % und deshalb müssen auch keine organischen Komponenten während des Einbrands ausgebrannt werden, denn das Siebdruckmedium wandelt sich im Glas um. Über das Sol-Gel-Verfahren hergestellte Bindemittel können in Verbindung mit feinstkörnigen Silberpulvern auch eingesetzt werden, um besonders feine ($50 - 80 \mu\text{m}$) aber hohe ($20 \mu\text{m}$) Leiterbahnen zu drucken [61]. Dies könnte auch für Automobilverglasungen interessant sein, denn die Leiterbahnen sind so weniger sichtbar, haben aber eine ähnliche Querschnittsfläche.

4.8. Elektrochrome Systeme

Transparente elektrochrome Systeme sind im Fahrzeug in Form elektrochromer Spiegel (Gentex, Donnelly, Flabeg) seit langem erfolgreich im Einsatz. In der Verglasung steht der Durchbruch seit langem noch aus. Von Saint Gobain wurde kürzlich ein elektrochromes Sonnendach (Sputterverfahren) vorgestellt. Die darin enthaltenen Drähte (analog beheizte Frontscheibe) könnten die breite Durchsetzung dieses Systems möglicherweise behindern.

Am INM wird an elektrochromen Systemen auf Basis von WO_3 - und Ce-TiO_2 -Schichten gearbeitet [62], die im Labormaßstab auch bereits erfolgreich auf original Sonnendächern und hinteren PKW-Seitenscheiben appliziert werden konnten. Abb. 3 zeigt das Transmissionsspektrum eines elektrochromen Moduls im gefärbten und im aufgehellten Zustand:

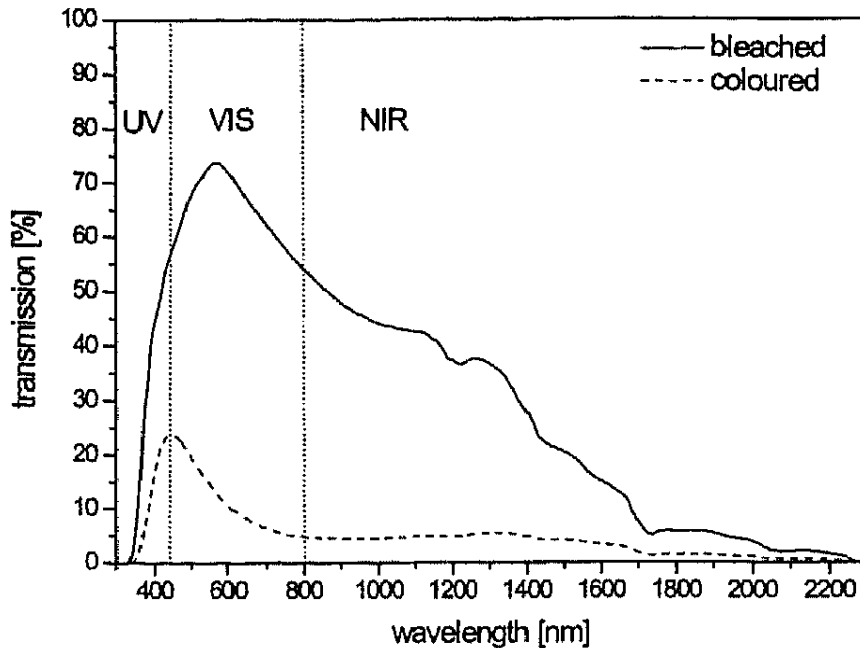


Abb. 3: Transmissionspektren eines elektrochromen Moduls auf Basis WO_3 , CeO_2 - TiO_2 [62] im eingedunkelten und im aufgehellten Modus

Man erkennt, dass nicht nur im sichtbaren sondern vor allem auch im NIR-Bereich eine deutliche Transmissionerniedrigung erreicht wird.

Bei der Herstellung der elektrochromen Autoscheiben hat sich gezeigt, dass die Herstellung elektrochromer Schichten mit homogener Schichtdicke auf den gekrümmten Scheiben kein generelles Problem darstellt. Die Li^+ -Ionenleitfähigkeit des verwendeten organisch-anorganischen Feststoffelektrolyten ist so gut, dass sich unvermeidliche Dickenschwankungen in der Elektrolytschicht (ca. 1 mm dick) nicht auf die Optik bzw. das Schaltverhalten auswirken. Das System erfüllt die Anforderungen für Architekturverglasungen. Für den Einsatz in Fahrzeugverglasungen muss die Schaltkinetik noch weiter verbessert werden. An diesen Fragen wird derzeit gearbeitet.

5. Schlussfolgerung

Nasschemische Beschichtungsverfahren besitzen ein hohes Anwendungspotenzial für Automobilverglasungen. Das liegt zum einen daran, dass interessante, vor allem optische und oberflächenchemische Funktionen realisiert werden können. Der zweite Aspekt betrifft die Leistungsfähigkeit der nasschemischen Beschichtungsverfahren und die relativ niedrigen Investitionskosten. Die Werkstoffe und die Technologie gibt sind aber am Markt nicht frei verfügbar und müssten von den Glasherstellern oder –veredlern selbst aufgebaut werden. Dies ist ein Hemmnis, das bisher hauptsächlich bei japanischen Glasherstellern überwunden werden konnte.

Die Funktionsschichten auf einer Fahrzeugverglasung haben aber immer sehr hohe Ansprüche an die optische Qualität und vor allem auch an die Langzeitbeständigkeit zu erfüllen. Dies ist eine Hürde für die Durchsetzung aller Beschichtungsverfahren und Beschichtungswerkstoffe, die in der Zukunft noch viel Arbeit erfordern wird.

6: Literatur

- [1] H. Dislich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **6** (1971) 363
- [2] H. Dislich, *J. Non-Cryst. Solids*, **80** (1986) 115 - 121
- [3] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, Inc. Boston, San Diego, New York, London, Sydney, Tokyo, Toronto, 1990, p. 236 ff
- [4] O. Yamamoto, T. Sasamoto, M. Inagaki, *J. Mater. Res.* **7** (1992) 2488
- [5] A. Maddalena, R. Del Machio, S. Diré, A. Raccanelli, *J. Non-Cryst. Solids* **121** (1990) 365
- [6] J. P. Chatelon, C. Terrier, E. Bernstein, R. Berjoan, J. A. Roger, *Thin Solid Films* **247** (1994) 162
- [7] C. Terrier, J. P. Chatelon, R. Berjoan, J. A. Roger, *Thin Solid Films* **263** (1995) 37
- [8] A. Agrawal, J. P. Cronin, R. Zhang, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **31** (1993) 9
- [9] P. Judeinstein, J. Livage, A. Zardiansky, R. Rose, *Solid State Ionics* **28-30** (1988) 1722
- [10] M. Aegerter, *Structure and Bonding* **85** (1996) 149 - 194
- [11] C. J. Brinker, A. J. Hurd, K. J. Ward in *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, eds. J. D. Mackenzie and D. R. Ulrich, Wiley, New York (1988) 223
- [12] H. Schröder, *Physics of Thin Films*, Academic Press, New York - London, vol. 5 (1969) 87 - 141
- [13] N. J. Arfsten, A. Eberle, J. Otto, A. Reich, *J. Sol-Gel Science and Technology* **8** (1997) 1099-1104
- [14] G. Meyer, ehem. Pilkington, private Mitteilung
- [15] T. Morimoto, ehem. Asahi Glass Co., private Mitteilung
- [16] C. Fink-Straube, A. Kalleder, T. Koch, M. Mennig, H. Schmidt: Verfahren zur Herstellung optischer Schichten von gleichmäßiger Schichtdicke, DE 198 40 525 A1 vom 06.09.1998, EP 1 114 002 B1 vom 11.07.2001 und US 6,463,760 B1 vom 15.10.2003
- [17] M. Mennig, H. Schmidt, Short Course "Wet Coating Technologies for Glass", 3rd Int. Conf. Coatings on Glass, ICCG, 29.10.-02.11.2000, Maastricht, The Netherlands
- [18] S. Yamasaki, H. Inaba, H. Sakai, M. Tatsumisago, N. Tohghe, T. Minami, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vid.* **31-c 7** (1992) 291 - 295
- [19] European patent EP 401 565 A
- [20] European patent EP 353 328
- [21] G. Jonschker, C. Bersin, R. Kasemann, H. Schmidt, P. Kahanik, to be published
- [22] R. Kasemann, H. Schmidt, S. Brück, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vid.* **31-c 7** (1992) 75 - 80
- [23] R. Kasemann, H. Schmidt, Proc. First European Workshop on Hybrid Organic-Inorganic Materials Chateau de Bierville, France, Nov. 8-10, 1993, 171 - 180
- [24] European patent EP 0 513 727 B1
- [25] H. Schirra, T. Benthien, V. Gerhard, G. Jonschker, H. Schmidt, to be published
- [26] E. Arpac, M. Akarsu, H. Schmidt: Entwicklung von photokatalytisch aktiven, selbsorganisierenden Schichten auf transparenten Substraten, Proc. Glastechnische Jahrestagung der DGG, Leipzig 2003, unveröffentlicht
- [27] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe: *TiO₂ photocatalysis, Fundamentals and Applications*, Englische Ausgabe BKC Inc., Tokyo, 1999
- [28] B.E. Yoldas, D.P. Partlow, US patent US4535026
- [29] R.B. Pettit, C.J. Brinker and C.S. Ashley, *Solar Cells*, pp 267-278, 1985
- [30] F.R. Flory „Thin films for optical systems“ Marcel Dekker inc., pp 41-248, 1995
- [31] H.G. Floch, French patent FR9.110.519
- [32] B.E. Yoldas, US patent US4754012
- [33] B.E. Yoldas, US patent US4361598
- [34] M. Tsucha, H. Suzuki, K. Takematsu, H. Katagiri and M. Oka, JP patent (94-284472 941024)
- [35] H. Dislich, E. Hussmann, *Thin solid films*, vol. 77, (1981) 129-139
- [36] Schott Glaswerke „Amiran, das entspiegelte Schaufensterglas“, Hausprospekt
- [37] P. Röhlen, Prinz Optics, private Mitteilung
- [38] H. Krug, P. Müller, P. W. Oliveira, H. Schmidt: Nanostrukturierte Formkörper und Schichten sowie Verfahren zu deren Herstellung, DE 19719948 A1, 13.05.1997
- [39] P.W. Oliveira, H. Krug, H. Schmidt, *SPIE*, vol. 3136, p. 442-451 (1997)

- [40] P.W. Oliveira, M. Mennig, H. Schmidt, Proc. MRS-Springmeeting 1999, San Francisco, accepted for publication
- [41] Dissertation M. Frantzen, Saarbrücken 2000
- [42] Dissertation P. W. Oliveira, Saarbrücken 2003, in Vorbereitung
- [43] M. Mennig, P. W. Oliveira, A. Frantzen, H. Schmidt: Multilayer NIR reflective coatings on transparent plastic substrates from photopolymerizable nanoparticulate sols, *Thin Solid Films* **351**, 225-229, 1999.
- [44] M. Mennig, P. W. Oliveira, H. Schmidt: Interference coatings on glass based on photopolymerizable nanomer material, *Thin Solid Films* **351**, 99-102, 1999.
- [45] M. Mennig, P. W. Oliveira, H. Schmidt, Sol-Gel NIR reflective multilayer coatings on glass through UV-polymerizable ceramic nanoparticles, in *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 576* 1999 Materials Research Society, p. 415 - 420
- [46] M. Mennig, P.W. Oliveira, H. Schmidt, Proc. Jahrestagung der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft, Münster, 1998
- [47] H. Wittkopf, Flabeg, private Mitteilung
- [48] H. Schmidt Proc. MRS Spring Meeting '99 San Francisco
- [49] M. Mennig, P. Rogin, P. W. Oliveira, H. Schmidt, Vortrag
- [50] H. Schröder, *Physics of Thin Films*, Academic Press, New York - London, vol. **5** (1969) 87 - 141
- [51] N. J. Arfsten, A. Eberle, J. Otto, A. Reich, *J. Sol-Gel Science and Technology* **8** (1997) 1099-1104
- [52] M. Mennig, A. Berni, M. Jilavi, P. W. Oliveira, D. Anschütz, H. Schmidt: Zur Entwicklung von Mehrfach-Interferenzschichtpaketen auf Kunststoffolie über nasschemische Follenbeschichtungstechnik; Proc. Jahrestagung der DGG 2003, Leipzig
- [53] M. Mennig, M. Schmitt, U. Becker, G. Jung und H. Schmidt, *SPIE 2288 „Sol-Gel Optics III“*, Editor: J. D. Mackenzie. SPIE, Bellingham/ Washington, 1994, 130 - 139.
- [54] M. Mennig, M. Schmitt, B. Kutsch und H. Schmidt, *SPIE 2288 „Sol-Gel Optics III“*, Editor: J. D. Mackenzie. SPIE, Bellingham/ Washington, 1994, 120 - 129.
- [55] L. Hou, M. Mennig und H. Schmidt, *Chimica Chronica, New Series* **23** (1994) 175 - 180.
- [56] L. Hou, M. Mennig und H. Schmidt, *SPIE. 2288 „Sol-Gel Optics III“*, Editor: J. D. Mackenzie. SPIE, Bellingham/ Washington, 1994, 328 - 339.
- [57] M. Mennig, K. Fries, M. Lindenstruth, H. Schmidt, proc. 2nd ICCG, Saarbrücken 06. - 10. 09. 98, *Thin Solid Films* **351**, 230-234, 1999
- [58] M. Mennig, K. Fries, H. Schmidt, *Materials Research Society, Vol. 576*, 409-414, 1999
- [59] M. Mennig, K. Fries, H. Schmidt, *Deutsche Glastechnische Berichte*, 1999, accepted for publication
- [60] A. Kalleder, M. Mennig, H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Sol.* **218** (1997) 399 - 402
- [61] A. Kalleder, R. Kreuzer, M. Mennig, H. Schmidt: Verfahren und Zusammensetzungen zum Bedrucken von Substraten, DE 199 46 712 A1, 29.09.1999
- [62] H. Schmidt, H. Krug, N. Merl, A. Moses, P. Judeinstein, A. Berni: Elektrochrome Dünnschichtsysteme und deren Komponenten EP 0 756 718 B1, 13.04.1995