

von

Bruno Schäfer, Dr. Mohammad Jilavi, Dr. Peter William de Oliveira

### 1 Einleitung

Eine Methode der Reflexionsminderung besteht in der Nutzung von nanoporösen Schichten. Die Entspiegelung durch nanoporöse Schichten beruht auf dem geringeren Brechungsindex der Schicht gegenüber dem Substrat. Durch die Mischung mit Luft (Brechungsindex 1) erhält die SiO<sub>2</sub>-Schicht, die normalerweise einen Brechungsindex von 1,46 hat, den gewünschten Brechungsindex.

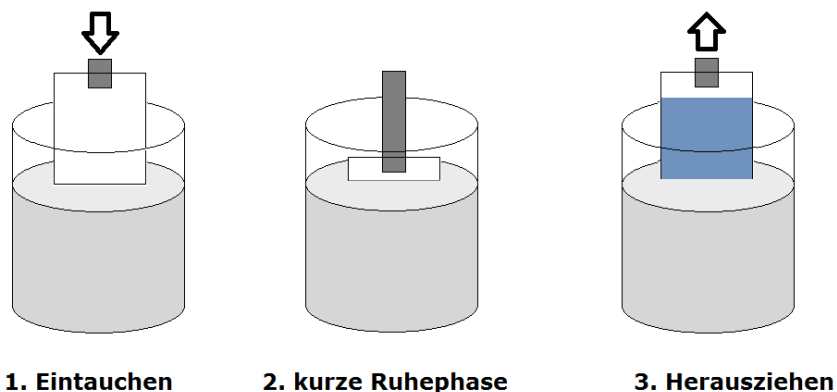
In diesem Praktikum werden Antireflexbeschichtungen auf transparenten Substraten nach dem Sol-Gel-Verfahren durch Dip-Coating (Tauchbeschichtung) erzeugt und anschließend mittels optischer Messmethoden (Ellipsometrie und Spektralphotometrie) bezüglich Brechzahl und Schichtdicke charakterisiert.

### 2 Theoretische Grundlagen

#### 2.1 Der Dip-Coating-Prozess (Tauchbeschichtung)

In der Regel werden dünne Schichten durch Tauchen des Substrates in das Sol (Dip-Coating), durch Aufschleudern (Spin-Coating) oder durch Aufsprühen (Spray-Coating) des Sols erzeugt. Dabei wird zunächst ein flüssiger Film auf das Substrat aufgebracht, wonach dessen flüchtigen Komponenten zeitabhängig abdampfen. Es bildet sich ein Gelfilm, der durch thermische Behandlung in einen Oxidfilm transformiert werden kann.

Das Dip-Coating-Verfahren wurde erstmals von Schott Glass Technologies, Inc. 1959 zur Reflexbeschichtung von Fensterglas <sup>1</sup> kommerzialisiert.



<sup>1</sup>J. C. Debsicakar, *J. Mater. Sci.* 20 (1985) 44

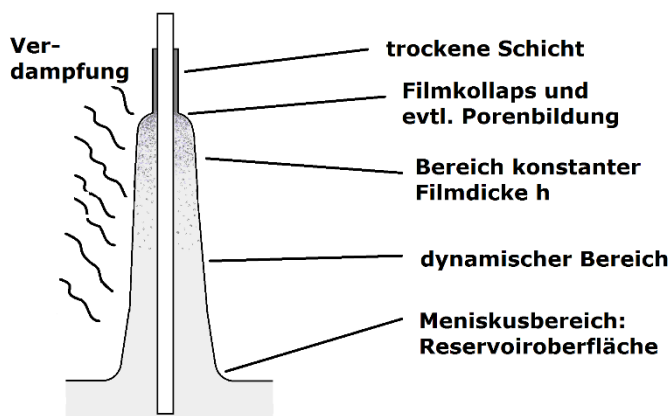
Bei diesem Prozess befindet sich die Beschichtungslösung in einem Behälter, aus dem ein eingetauchtes Substrat mit Hilfe eines Motors mit einer langsamen konstanten Geschwindigkeit herausgezogen wird. Die Abb. unten zeigt das Dip-Coating in einer einfachsten Form.

Neben der Reinheit der Beschichtungslösung und der umgebenden Atmosphäre spielen die Eigenschaften der Apparatur eine große Rolle. Sowohl der Lackbehälter als auch der Motor sollten gegen Vibrationen geschützt sein und auch der Motor selbst darf keine Erschütterungen erzeugen. Die Apparatur muss eine hohe Qualität in Bezug auf gleichmäßiges Laufverhalten aufweisen.

Wie viele technologische Verfahren hat auch das Dip-Coating seine Vor- und Nachteile. Es bietet gegenüber anderen Verfahren den Vorteil, dass extrem dünne Schichten erzeugt werden können. Außerdem können sehr komplexe Substrate (vorzugsweise jedoch rotationssymmetrische Teile) beschichtet werden. Der Prozess ist kostengünstig und Verunreinigungen in den Schichten können relativ gering gehalten werden. Auch können Beschichtungen in definierter Atmosphäre durchgeführt werden. Hauptnachteil dieser Methode ist der große Bedarf an Beschichtungslösung. Dies ist insbesondere von Bedeutung, wenn die Lösung teuer und nicht stabil ist. Ein limitierender Faktor für Schichtdicken im Bereich von  $10\mu\text{m}$  bis  $50\mu\text{m}$  stellt die Trockenrissbildung dar, deren Ursache auf die Oberflächenspannung des Dispergiermediums zurückgeführt werden kann.

## 2.2 Die mikroskopische Betrachtung des Dipcoating-Prozesses

Bei der Tauchbeschichtung, bei der ein Substrat mit gleichförmiger Geschwindigkeit aus einer Flüssigkeit nach oben herausgezogen wird, spielen die Eigenschaften der Flüssigkeit und der dabei auftretenden Kräfte eine entscheidende Rolle bei der Schichtbildung.



Deutlich ist bei Betrachtung des Beschichtungsvorganges erkennbar, dass sich eine dynamische Grenzlinie zwischen getrockneter Schicht und noch flüssigem Film auf dem Substrat ausbildet. Während des Beschichtungsvorganges stellt sich ein Gleichgewicht zwischen mitgerissener und abfließender Flüssigkeit im Eintauchbereich ein. Gleichzeitig beginnt der Trocknungsvorgang. Abb. Schema der Schichtbildung

## 2.3 Der Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Ziehgeschwindigkeit

Der theoretische Zusammenhang zwischen der Schichtdicke, den Eigenschaften der Beschichtungslösung und den Geräteparametern wurde erstmals durch Landau und Levich<sup>2</sup> 1942 beschrieben. Sie erkannten, dass eine Schicht dicker durch Erhöhung der Ziehgeschwindigkeit und Verwendung eines Sols mit höherer Viskosität, geringerer Dichte oder geringerer Oberflächenspannung wird. Entsprechend gelten die folgenden Zusammenhänge zwischen der Schichtdicke  $h$ , der Ziehgeschwindigkeit  $v_0$ , der Oberflächenspannung der Flüssigkeit  $\gamma_{LV}$  (=Grenzflächenspannung Flüssigkeit-Luft), der Dichte der Flüssigkeit  $\rho$ , der dynamischen Viskosität der Flüssigkeit  $\eta$  und der Gravitationskonstanten  $g$ :

<sup>2</sup> Landau, L.; Levich, B. Acta Physicochim. URSS 1942, 17,42.

$$h = 0,94 \frac{(\eta U_0)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}}$$

Obige Gleichung beschreibt natürlich die Dicke des Nassfilms, und zwar im oberen Nassschichtbereich in dem kein Fließen des Beschichtungssols mehr stattfindet, dem statischen Bereich. Außerdem wird newtonsches Fließverhalten vorausgesetzt. Die Dicke nach der Trocknung ist selbstverständlich von dem Feststoffgehalte des verwendeten Beschichtungssols abhängig. Die Trockenschichtdicke erhält man, in dem man den Wert der Nassfilmdicke mit dem Anteil des Feststoffgehaltes  $c_0$  multipliziert.

## 2.4 Antireflexschichten

Antireflexbeschichtungen (oft auch Entspiegelungen oder Vergütungen genannt) werden eingesetzt, um die Reflexion optischer Grenzflächen von Linsen, Objektiven, Prismen oder Displayscheiben zu verringern. Auch Objektive mit mehreren Linsen wären ohne AR-Schichten praktisch nicht einsetzbar, denn pro Linse verliert man physikalisch bedingt etwa 8 % der einfallenden Intensität durch die Reflexion. Dieses reflektierte Licht verursacht störende Reflexe im Bild und vermindert den Kontrast durch Streulicht. Entspiegelte Displayabdeckungen verbessern die Lesbarkeit von Anzeigen und verhindern störende Reflexe. Auf der Oberfläche von Solarmodulen bewirken Antireflexschichten eine Erhöhung des Wirkungsgrades.

Eine Antireflex-Schicht besteht aus einer oder mehreren Schichten, die bei geeignet gewählten optischen Parametern dazu führt, dass die an den Grenzflächen reflektierten Teilwellen destruktiv interferieren. Das Reflexionsvermögen einer solchen Schicht ist abhängig von der Wellenlänge des verwendeten Lichtes. Für die Phasenbeziehung  $\delta$  der direkt reflektierten und der einmal in der Schicht hin- und hergelaufenen Welle gilt:

$$\delta = (2n + 1)\pi, \text{ mit } n = 1, 2, 3, \dots$$

Entscheidend für eine konstruktive oder destruktive Wirkung der Interferenz ist der Weglängenunterschied  $\Delta\lambda$ .

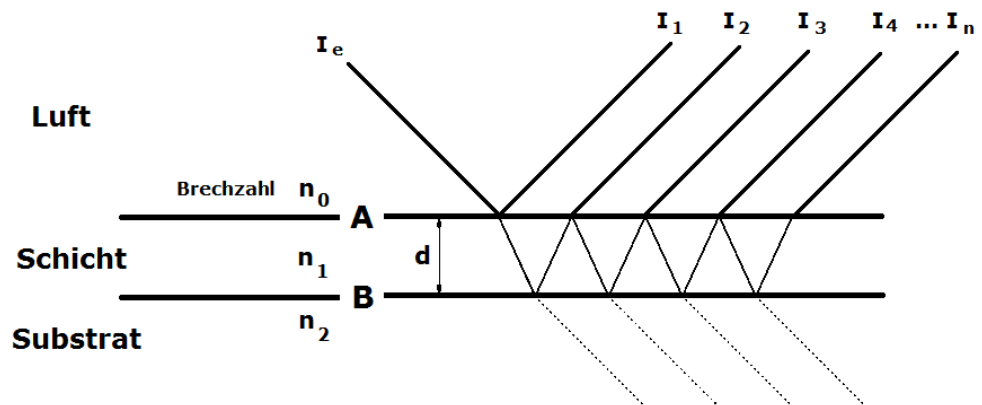


Abb. : Aufspaltung der Intensität  $I_e$  der Eingangswellenlänge in die reflektierten Lichtwellen  $I_1$  bis  $I_n$

Maximal reflexmindernd wirkt die Einzelschicht für eine bestimmte Wellenlänge, wenn ein an der Grenzfläche A reflektierter Strahl  $I_1$  und ein an der Grenzfläche B reflektierter Strahl  $I_2$  bei gleicher Intensität destruktiv interferieren. Mit Hilfe der Fresnelschen Formeln kann gezeigt werden, dass eine gleiche Intensität dieser Strahlen gegeben ist, wenn die Amplitudenbedingung erfüllt ist:

$$n_1 = \sqrt{n_0 \cdot n_2}$$

(=Verhältnis der Brechzahlen für eine minimale Reflexion an einer Einzelschicht auf einem Substrat).

In diesem Fall ( $n_0 < n_1 < n_2$  oder  $n_0 > n_1 > n_2$ ) beträgt der Phasensprung an beiden Grenzflächen A und B jeweils entweder  $\pi$  oder 0.

Die Bedingung für die destruktive Interferenz ist die Überlagerung maximaler und minimaler Amplitude. Diese wird erfüllt, wenn die optische Dicke einem ganzzahligen Vielfachen des Viertels einer Wellenlänge entspricht (in Vereinfachung des senkrechten Einfalls):

$$n_1 \cdot d = \lambda/4 \quad d: \text{Schichtdicke}$$

Eine Reflexerhöhende Wirkung zeigt eine Schicht dieser Dicke, wenn entweder  $n_0 > n_1 < n_2$  oder  $n_0 < n_1 > n_2$  gegeben ist. Dann addiert sich zur weglängenabhängigen Phasenverschiebung der Phasensprung von  $\pi$  bei der Reflexion entweder an der Vorder- oder an der Rückseite der Schicht, was zu einer konstruktiven Interferenz führt.

## 2.5 Ellipsometrische Messungen

Die Ellipsometrie ist ein Reflexionsmessverfahren, bei dem die Änderung des Polarisationszustandes von Licht, das von der Probenoberfläche reflektiert wird, analysiert wird. Die Messwerte sind dabei Psi ( $\psi$ ) und Delta ( $\Delta$ ). Diese Werte stehen in Beziehung zum Verhältnis der Fresnel-Reflexionskoeffizienten  $R_p$  und  $R_s$  für p- und s-polarisiertes Licht.

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan(\psi)e^{i\Delta}$$

Da die Ellipsometrie das Verhältnis dieser beiden Größen misst, ist es eine höchst genaue und reproduzierbare Messmethode. Da es sich bei dem Verhältnis um eine komplexe Zahl handelt, beinhaltet es auch Phaseninformation ( $\Delta$ ), wodurch die Messung sehr empfindlich ist. Diese Informationen erlauben die Bestimmung von Schichtdicken (Einzel- und Multischichten), optische Konstanten ( $n$  und  $k$ ), Rauigkeit (Ober- und Grenzflächen), Dotierung (Konzentration oder Profil) und Komposition.

Die Ellipsometrie ist eine Modellabhängige Technik, bei der die gemessenen Größen ( $\psi$  und  $\Delta$ ) nicht die Größen von Interesse sind, sondern Dicke, Brechzahl usw. Um diese physikalischen Größen zu bestimmen wird ein mathematisches Modell benötigt und damit eine Regressionsanalyse durchgeführt, um die beste Übereinstimmung zwischen experimentellen und über das Modell berechneten Daten zu finden, wobei die unbekannt Parameter angepasst werden.

Die optischen Eigenschaften eines isotropen Materials lassen sich mit zwei Parametern beschreiben. Sie charakterisieren die Reaktion eines Materials auf die Anregung durch Licht einer bestimmten Wellenlänge. Eine Beschreibung der optischen Konstanten ist der komplexe Brechungsindex:

$$\tilde{n} = n + ik$$

Wobei  $n$  der Realteil des Brechungsindex (Brechzahl) und  $k$  der Extinktionskoeffizient sind. Die Brechzahl  $n$  beschreibt die Geschwindigkeit, mit der das Licht durch das Material läuft verglichen zur Ausbreitungsgeschwindigkeit im Vakuum. Die Absorption von Licht in einem Material wird durch den Extinktionskoeffizienten  $k$  beschrieben.

Alternativ können die optischen Konstanten durch die komplexen dielektrischen Konstanten beschrieben werden:

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2$$

Die komplexe dielektrische Funktion steht in folgendem Zusammenhang mit dem komplexen Brechungsindex:

$$\tilde{\epsilon} = \tilde{n}^2$$

Beide Beschreibungen der optischen Konstanten sind gleichbedeutend und werden beide in der Literatur verwendet, die Wahl hängt im Allgemeinen von den Anwendungen ab.

## 2.6 Spektralphotometrie

Ein UV-Vis-NIR-Spektralphotometer ist ein Gerät zur Messung der Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Materie im ultravioletten, sichtbaren und nahen IR-Bereich. Die Untersuchung der Strahlungsabsorption kann an transparenten, reflektierenden oder streuenden Körpern erfolgen. Bei den heute üblichen Zweistrahlergeräten stehen Vergleichsprobe (Referenz, hier unbeschichtetes Substrat) und die zu analysierende Probe fest in je einem Strahlengang. Diese Geräte enthalten einen Strahlteiler und benötigen, falls nur ein Detektor enthalten ist, ein Modulationssystem zur Signaltrennung. Zweistrahlerphotometer werden vorzugsweise zur kontinuierlichen Registrierung von Spektren verwendet.

Ein modernes Spektralphotometer besteht aus den Komponenten:

- Strahlungsquelle
- Einheit zur spektralen Lichtzerlegung
- Probenraum
- Detektor
- Analog-Digital-(AD)-Wandler
- Computer mit Monitor

## 3. Aufgabenstellung

### 3.1 Herstellung von AR-Schichten

Zur Durchführung dieses Praktischen Versuches erhalten Sie ein Beschichtungssol und drei Substrate (3 Scheiben Floatglas, 10 cm x 10 cm, Dicke 2 mm). Beschichten Sie die Floatglasscheiben mit dem zur Verfügung gestellten Beschichtungssol mit drei unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten

$$v_1 = 1 \text{ mm/s}$$

$$v_2 = 2 \text{ mm/s und}$$

$$v_3 = 3 \text{ mm/s}$$

an der Dipcoatinganlage mit Unterstützung des Betreuers (INM, Raum T 3.06).

Die beschichteten Glasscheiben werden nach dem Trocknen bei einer Temperatur von 200°C ausgeheizt. (Eine Temperierung der Proben bei einer Temperatur von 500°C, die für ein vollständiges Ausheizen der Schichten erforderlich wäre, kann aus Zeitgründen im Rahmen dieses Praktikums nicht durchgeführt werden.)

### 3.2 Messungen

#### 3.2.1 Spektralellipsometer

Bestimmen Sie mit Hilfe des Spektralellipsometers (M2000, J.A. Woollam Inc.) und dem zuständigen Betreuer die Brechzahl **n** und die Schichtdicke **d** der von Ihnen hergestellten Schichten.

#### 3.2.2 Spektralphotometer

Messen Sie die Transmissionsspektren der erzeugten AR-Schichten mit dem UV-Vis-NIR Spektralphotometer (Varian Cary 5000), wobei Messungen im Spektralbereich von 200 nm bis 1000 nm hier ausreichend sind. Erläutern Sie anhand des Messergebnisses den Antireflexeffekt.

### 3.3 Auswertung

1. Vergleichen Sie die Schichtdicken der Proben untereinander. Begründen Sie etwaige Unterschiede. Besteht eine Korrelation zwischen Ziehgeschwindigkeit und Schichtdicke? Wenn ja, begründen Sie diese.
2. Vergleichen Sie die Brechzahlen der Schichten auf den unterschiedlichen Substratarten. Begründen sie die Unterschiede, falls vorhanden.

### 4 Empfohlene Literatur

Brinker, Frye, Hurd, Ashley: Fundamentals of Sol-Gel Dip Coating, *Thin Solid Films*, 201 (1991) 97-108

Hecht, Eugene: *Optics*. Addison-Wesley, 2002