

# Breitbandige Antireflexbeschichtungen

von Andreas Gombert und Matthias Rommel

## Überblick

Nahezu alle solaren Empfänger sind transparent abgedeckt, z.B. durch Glasscheiben. An diesen Abdeckungen wird ein Teil der einfallenden Solarstrahlung reflektiert. Diese Verluste können durch reflexionsmindernde Oberflächen reduziert werden. Antireflexbeschichtungen, die z. B. für Brillengläser eingesetzt werden, eignen sich nicht für solare Entspiegelungen, da ihre spektrale Bandbreite nicht ausreicht. Das Hauptproblem liegt darin, daß Materialien mit sehr niedrigen Brechungsindices, wie sie für spektral breitbandige Antireflexbeschichtungen benötigt werden, nicht verfügbar sind. Der Ausweg besteht in porösen Beschichtungen bzw. in einer Oberflächenstrukturierung. Aufgrund des Luftanteils in der Mischung lassen sich sehr niedrige „effektive“ Brechungsindices synthetisieren. Poröse Sol-Gel-Schichten eignen sich insbesondere zur Erhöhung der solaren Transmission von anorganischem Glas. Oberflächenstrukturen sind aufgrund der Herstellbarkeit durch preisgünstige Prägeprozesse vielversprechend, finden aber derzeit ihre Anwendung überwiegend bei polymeren Materialien.

In most cases, solar receivers – from solar collectors to buildings – have a transparent cover. In order to minimize the losses due to reflection, the aim is to find an AR coating which can be used for the broad bandwidth of the solar spectrum. Conventional solutions like multilayer systems with high and low refractive index layers are not suitable. The main problem is to produce layers with very low refractive indices. One solution which was investigated in the past is to synthesize layers with a low effective refractive index due to porosity; i.e. by mixing the bulk material with air on a subwavelength scale. Another possibility to achieve this mixture is given by subwavelength surface-relief structures. Porous sol-gel coatings are suited for glass, subwavelength surface-relief structures can be replicated mainly in polymer materials by cheap embossing processes.

## 1. Einleitung

Solarenergie wird als elektromagnetische Strahlung im Wellenlängenbereich von  $0,3 \mu\text{m}$  –  $2,8 \mu\text{m}$  transportiert. In vielen solaren Anwendungen ist es wünschenswert, alle spektralen Anteile der Solarstrahlung möglichst verlustfrei bis zum Empfänger bzw. zum Energiewandler zu transportieren. In der solaren Gebäudetechnik kommen ein ganze Reihe von Empfän-

gern in Betracht: Kollektoren, seien sie auf dem Dach oder in der Fassade integriert, transparente Wärmedämmung, Photovoltaik-Module und natürlich alle Fensteröffnungen.

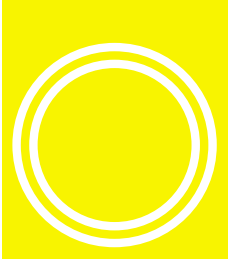
Das Potential für Wirkungsgradverbesserungen durch Antireflexbeschichtungen ist relativ hoch. Pro Oberfläche betragen die Reflexionsverluste ca. 4% bei senkrechtem Einfall der Strahlung und ca. 9% bei einem Einfallswinkel von  $60^\circ$ . Bei einer Doppelverglasung können sich die Reflexionsverluste auf 15% bei senkrechtem Einfall bzw. 31% bei  $60^\circ$  addieren.

Mehrschicht-Antireflexbeschichtungen, die bei Brillengläsern und Photoobjektiven eingesetzt werden, enthalten mindestens eine hochbrechende Schicht und sind deshalb nur für Anwendungen geeignet, bei denen die spektrale Bandbreite der Entspiegelungswirkung kleiner als eine Oktave sein kann. Abgesehen davon sind Vielschichtsysteme für viele Anwendungen zu teuer.

Für eine wirksame Erhöhung der solaren Transmission muß der Brechungsindex des Substratmaterials  $n_s \approx 1,5$  an denjenigen von Luft ( $n_L = 1$ ) über ein sehr niedrigbrechendes Dünnschichtsystem ( $n_D < 1,3$ ) angepasst werden. Solche Schichten sind mit klassischen Beschichtungstechnologien als dichte Filme nicht erzielbar. Verschiedene Verfahren zur Erzeugung von niedrigbrechenden Schichten für die breitbandige Transmissionserhöhung von Floatglas oder Acrylglas wurden vorgeschlagen [1-10].

Alle diese Verfahren beruhen auf porösen bzw. mikrostrukturierten Materialien, bei denen ein Festkörper mit Luft gemischt wird, um niedrige effektive Brechungsindices zu erhalten. Wenn die Poren bzw. die Strukturen ausreichend fein sind, werden sie von der einfallenden Strahlung nicht aufgelöst. Die Strahlung breitet sich wie in einem homogenen Medium mit einem effektiven Brechungsindex, der durch die Materialanteile bestimmt wird, aus. Die vorgeschlagenen Verfahren lassen sich technologisch wie folgt klassifizieren:

- Ätzverfahren mit fluorhaltigen Säuren (z. B. HF und  $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{SiF}_4$ ) [1,2].



- Poröse Sol-Gel-Schichten [3-7].
- Oberflächenrelief-Gitter [8-10].

Die industrielle Fertigung von entspiegelten Glasscheiben mittels Ätzverfahren ist wegen der Toxizität der Ätzen problematisch. Poröse Sol-Gel-Schichten, Oberflächenrelief-Gitter sowie stochastische Oberflächenstrukturen wurden in den letzten 3 Jahren vom Fraunhofer-Verbund „Optisch-funktionale Oberflächen“ untersucht und weiterentwickelt.

## 2. Herstellungsverfahren und Funktionsweise

### 2.1 Poröse Sol-Gel-Schichten

Poröse Sol-Gel-Schichten werden aus einem flüssigen Sol im Tauchverfahren beschichtet, d. h. die Glasscheibe wird aus der Flüssigkeit gezogen. Durch Abdampfen des Lösungsmittels trocknet ein Film aus der Substratoberfläche. Die Ziehgeschwindigkeit bestimmt die Schichtdicke. Nach dem Tauchprozess müssen die Schichten aber noch im Ofen bei Temperaturen knapp unter der Glastemperatur (ca. 500°C) getempert werden, um eine ausreichende Haftung auf dem Substrat zu gewährleisten. Da diese hohen Temperaturen auf polymeren Materialien nicht realisiert werden können, besitzen poröse Sol-Gel-Schichten auf Polymeren eine relativ schlechte Haftung. Der Tauchprozess eignet sich für plane und für zylindrische Oberflächen (**Abbildung 1**). Auf Substraten mit komplexerer Geometrie ist die Homogenität der Schichtdicke geringer.

Der effektive Brechungsindex der porösen Sol-Gel-Schichten ist über die Schichtdicke nahezu konstant. Bereits mit einer Einfachbeschichtung, deren Brechungsindex optimal an den Übergang Luft-Glas angepasst ist ( $n_D = 1,22$  bei  $n_S = 1,5$ ), ist eine solare Transmission von 99% pro Übergang Luft-Glas erreichbar, da die spektrale Verteilung der Transmission sehr gut mit derjenigen des solaren Spektrums übereinstimmt (**Abbildung 2**). Durch Mehrfachbeschichtungen könnte auch ein Schichtsystem mit einem Brechungsindexgradienten aufgebracht werden. Dies würde zwar theoretisch eine maximale solare Transmission bewirken, ist aber aus Kostengründen

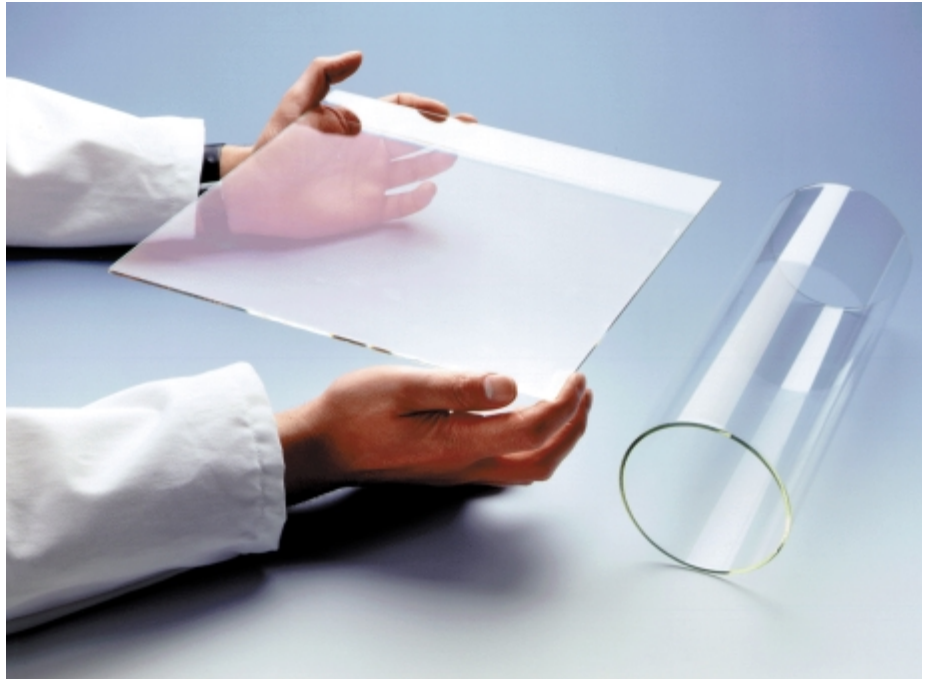
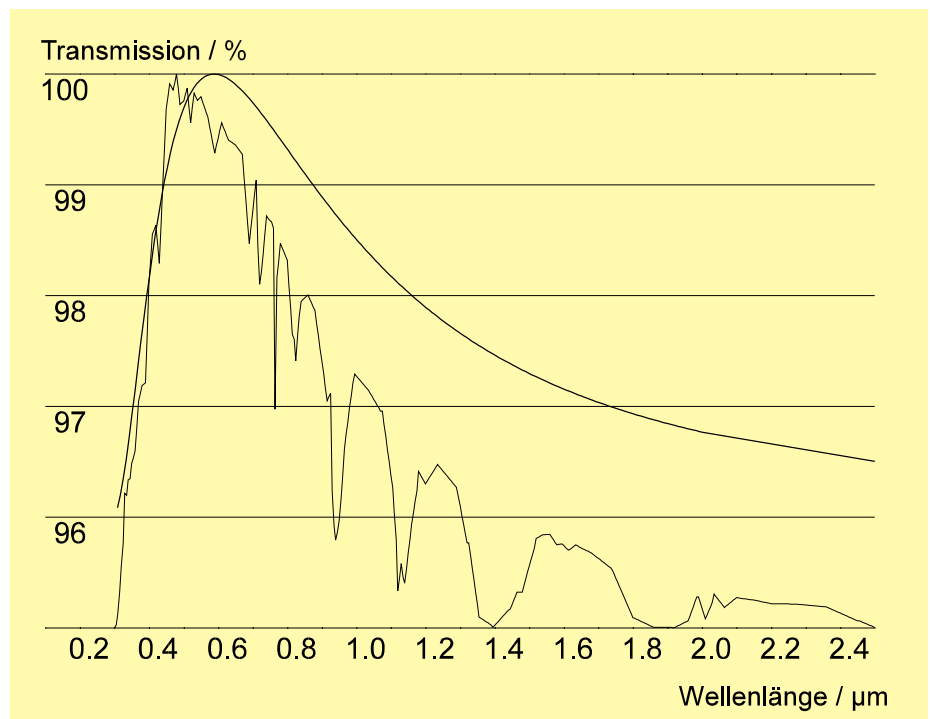


Abbildung 1: Glasscheibe und Glasrohr, beschichtet mit poröser Sol-Gel-Schicht

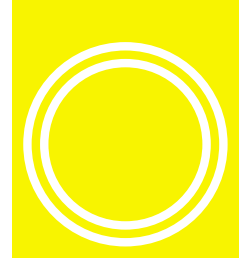
Abbildung 2: Gerechnete Transmission einer 1/4 - Einfachbeschichtung mit Brechungsindex 1,22 auf Glas ( $n = 1,5$ )



und wegen der Anforderungen an die mechanische Stabilität der Beschichtungen weniger interessant.

Poröse Sol-Gel-Schichten als solare Antireflexbeschichtungen sind seit Anfang der achtziger Jahre bekannt [3,4] und erleben in den letzten Jahren eine Renaissance [5-7]. Bei den Untersu-

chungen des Fraunhofer-Verbundes [6] konnte die optische und mechanische Schichtqualität der porösen Sol-Gel-Schichten durch kontrollierte Porengrößen wesentlich verbessert werden. Die Porengröße wird durch Zugabe eines organischen Bestandteils, der als „Abstandshalter“ bei der Porenentstehung dient, kontrolliert. In der



sich anschließenden Temperaturbehandlung wird der organische Bestandteil ausgebrannt und eine rein anorganische poröse Schicht entsteht.

## 2.2 Oberflächenrelief-Gitter und stochastische Oberflächenrelief-Strukturen

Oberflächenrelief-Strukturen sind als Antireflex-„Beschichtungen“ besonders attraktiv, weil man solche Strukturen durch Prägeprozesse sehr preisgünstig vervielfältigen kann. Die optische Wirkungsweise der Oberflächenrelief-Strukturen kann man am besten in Falle der Oberflächenrelief-Gitter nachvollziehen. Fällt auf ein Beugungsgitter Licht, wird es in eine Anzahl von gebeugten Ordnungen zerlegt. Je kleiner das Verhältnis Gitterperiode zu Wellenlänge wird, desto größer wird der Beugungswinkel und desto weniger gebeugte Ordnungen breiten sich aus. Ist für senkrechten Einfall der Strahlung die Gitterperiode kleiner als die Wellenlänge im Substrat, breitet sich nur noch die nullte gebeugte Ordnung aus. Das bedeutet, daß sich das Beugungsgitter optisch nur reflexionsverringend auswirkt. Diesen Effekt kann man sich mit Hilfe des Effektiv-Medium-Modells und des Dünnschicht-Modells erklären (Abbildung 3). Dabei wird das Oberflächenrelief-Gitter in dünne Scheiben zerschnitten. Jede dieser Scheiben wird als ein homogener Dünnschicht mit einem effektiven Brechungsindex betrachtet. Der effektive Brechungsindex wird durch den Anteil von Substratmaterial in Luft sowie die Brechungsindices von Luft und Substratmaterial bestimmt. Man sieht, daß so ein kontinuierlicher effektiver Brechungsindexgradient entsteht. Die technologische Herausforderung liegt in den Strukturdimensionen, die hergestellt und durch Prägeprozesse übertragen werden sollen. Die Gitterperioden von solar wirksamen Antireflex-Oberflächenrelief-Gittern betragen ca. 200 – 300 nm und die Tiefe der Strukturen sollte mindestens in der gleichen Größenordnung sein.

Periodische Oberflächenstrukturen werden meistens durch holographische Belichtung in Photoresist hergestellt. Insbesondere wenn die strukturierten Flächen größer als wenige Quadratzentimeter sein sollen, wie in

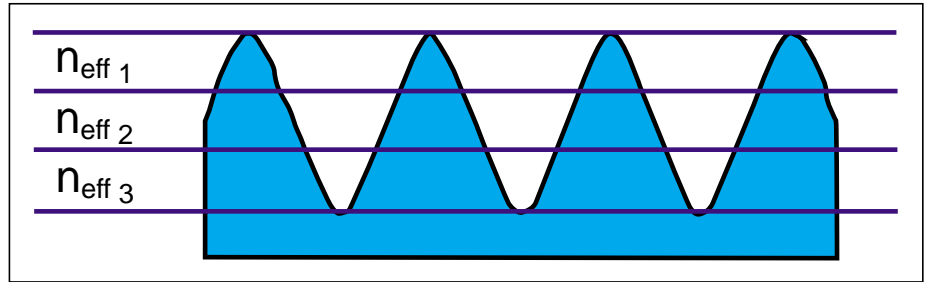


Abbildung 3: Effektiv-Medium- und Dünnschicht-Modell eines Subwellenlängen-Oberflächenrelief-Gitters.

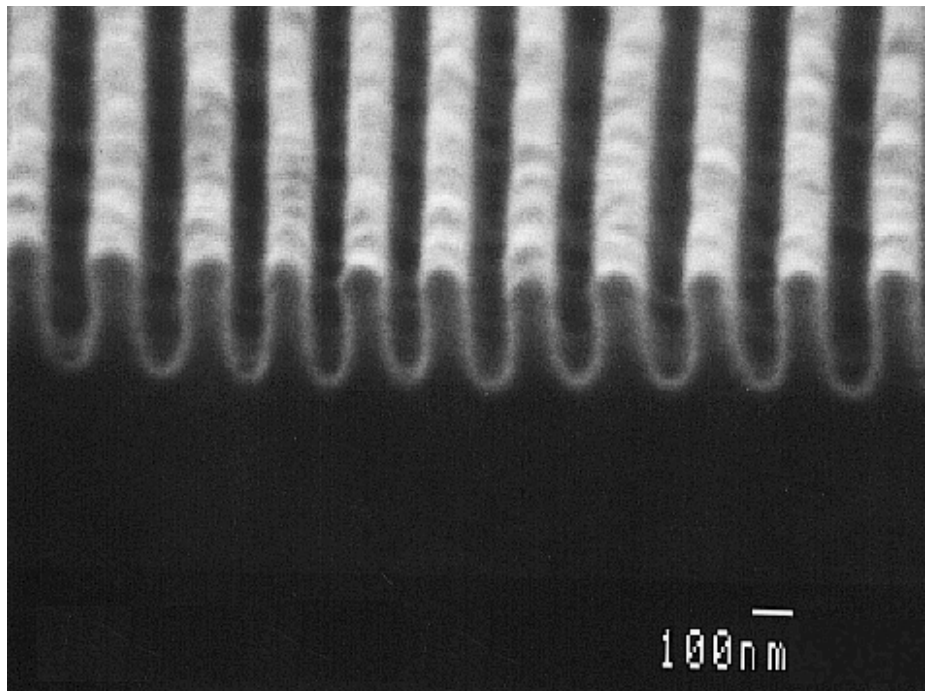
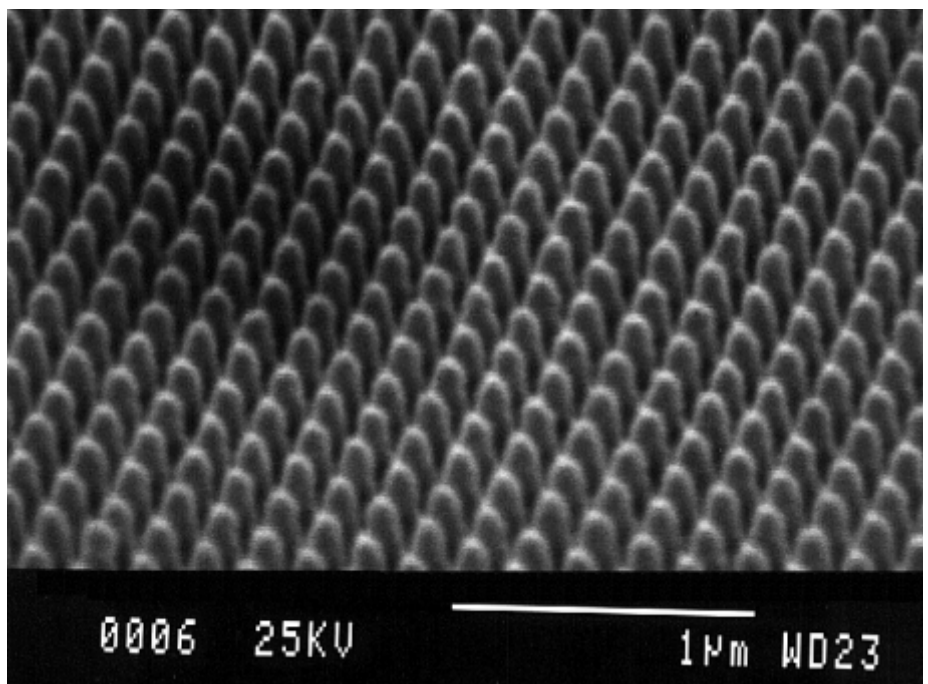
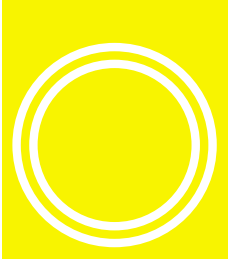


Abbildung 4: Oberflächenrelief-Liniengitter

Abbildung 5: Oberflächenrelief-Kreuzgitter







unserem Fall, scheiden andere Verfahren wie das Beschreiben mit Elektronenstrahl aus technologischen Gründen oder aus Kostengründen aus.

Bei der holographischen Belichtung von Gitterstrukturen überlagert man zwei aufgeweitete Laserstrahlen unter einem bestimmten Winkel zueinander. Das Interferenzbild dieser Überlagerung ist eine sinusförmige Intensitätsmodulation. Mit dieser Intensitätsmodulation wird der Photoresist belichtet. Bei der Entwicklung des Photoresists wird dieser seiner Belichtung entsprechend abgetragen und es entsteht ein Oberflächenrelief-Gitter (Abbildung 4). Durch zwei aufeinanderfolgende Belichtungen und einer 90°-Drehung des Substrates können auch Kreuzgitter realisiert werden (Abbildung 5). Die Photoresiststruktur ist nicht das Endprodukt. Sie kann galvanisch nahezu strukturverlustfrei in Nickel abgeformt werden. Die Nickelabformung wiederum kann in weitere Nickelbleche umkopiert werden. Diese dienen als Prägestempel für die Strukturierung des zu entspiegelnden Endproduktes. Durch die Kopierfähigkeit der Nickelshims werden die Kosten für das Photoresistmaster auf eine Vielzahl von Replikationen verteilt.

Die Strukturen können direkt in das transparente Endprodukt eingeprägt werden oder in eine Beschichtung, die auf das Substrat aufgebracht wird und den gleichen Brechungsindex besitzt wie das Substrat. Die erste Variante ist derzeit nur in polymeren Materialien wie Acrylglas realisierbar. Für Floatglas sind daher derzeit die Beschichtung der Glasscheibe mit einem organisch-anorganischen Copolymer („ORMOCER“ für: **O**rganically **M**odified **C**eramics) sowie das anschließende Prägen der Beschichtung erforderlich. Langfristiges Ziel ist das direkte Prägen von Floatglasscheiben. Auf diese Weise wäre eine sehr dauerhafte monolithische Antireflex-Oberfläche herstellbar.

Stochastische Oberflächenrelief-Strukturen können z. B. durch speziell optimierte Sputterprozesse hergestellt werden. Das Problem ist allerdings, daß hierbei Streuung kaum vermieden werden kann. Daher ist die Transmissionserhöhung durch stochastische Strukturen, die bisher im Rahmen des Fraunhofer-Verbundes „Optisch-funk-

tionale Oberflächen“ erreicht wurde, weitaus geringer als die Transmissionserhöhung durch Oberflächenrelief-Gitter. Die Replikation ist für beide Oberflächenrelief-Strukturen gleich.

### 3. Erzielte Ergebnisse und Bewertung der unterschiedlichen Ansätze

Mit porösen Sol-Gel-Schichten konnten exzellente Transmissionswerte realisiert werden. Durch die Beschichtung wird die solare Transmission einer eisenarmen Glasscheibe reproduzierbar auf ca. 97% erhöht (Abbildung 6). Berücksichtigt man die Absorption der Glasscheibe von ca. 1%, so sieht man daß die solare Transmission, die maximal mit dieser Antireflexbeschichtung möglich ist, erreicht wurde. Die Transmissionserhöhung durch periodische Struk-

turen in einer ORMOCER-Beschichtung auf der Glasscheibe ist nicht so gut (Abbildung 6). Dies liegt zum einen daran, daß Strahlung kleiner Wellenlängen in das Substrat gebeugt wird, da die Gitterperioden noch zu groß waren, zum anderen daran, daß die ORMOCER-Beschichtung absorbiert. Für die Prägung größerer Flächen mußte die ORMOCER-Schicht in Dicken bis zu 80 µm aufgetragen werden, um eine gleichmäßige Prägung zu erreichen. Das Problem ist, daß weder Prägestempel noch Substrat flexibel sind. Je nach Substrat und Dicke der ORMOCER-Beschichtung wurden solare Transmissionen von 94,3% – 95,4% erreicht. Deutlich höhere solare Transmissionen von 96,0% – 97,0% konnten bei geprägten Folien erzielt werden (Abbildung 7).

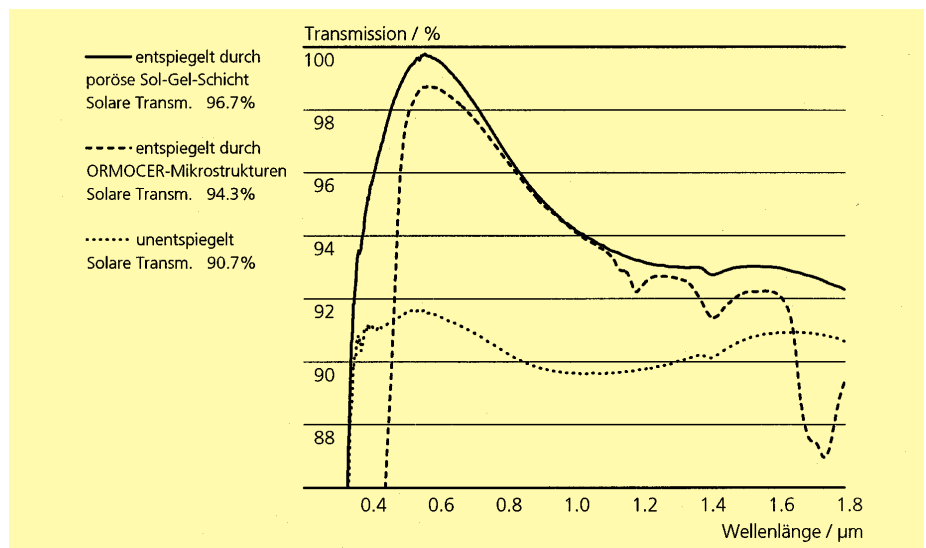
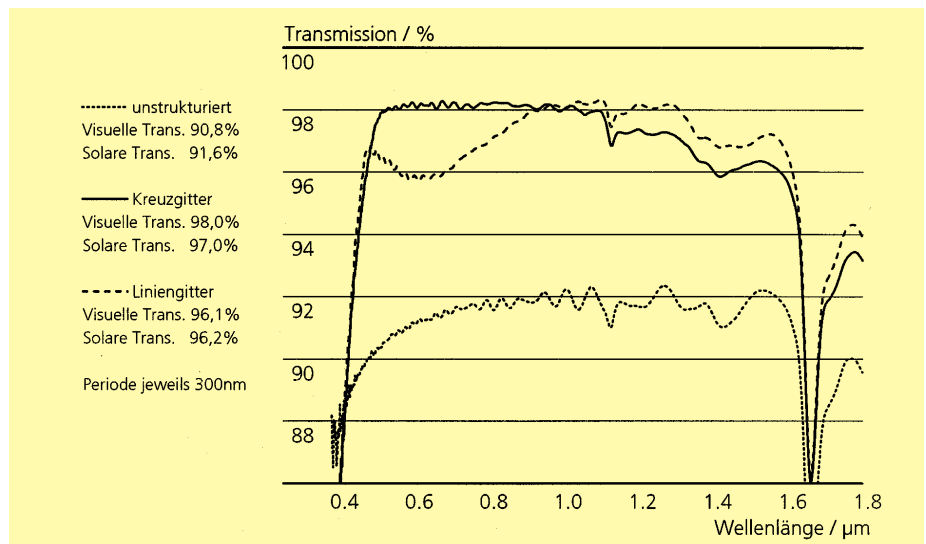
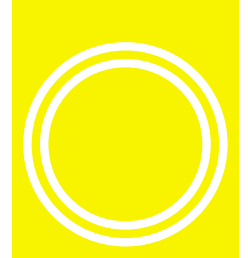


Abbildung 6: Transmissionsspektren von beschichteten Weißglasscheiben

Abbildung 7: Transmissionsspektren von periodisch strukturierten Folien





Für die solare Anwendung ist insbesondere die Abhängigkeit der Entspiegelung vom Einfallswinkel der Strahlung interessant. Bei höheren Einfallswinkeln unterscheiden sich die beiden Ansätze – poröse Sol-Gel-Beschichtung und periodisch strukturierte Oberfläche – deutlich. Die Erhöhung der solaren Transmission durch eine poröse Sol-Gel-Beschichtung gegenüber der unbeschichteten Referenz nimmt mit wachsendem Einfallswinkel zu (Abbildung 8). Periodisch strukturierte Oberflächen zeigen ein sehr anisotropes Verhalten, solange gebeugte Ordnungen im Substrat ausbreitungsfähig sind. Dies läßt sich derzeit aus technologischen Gründen nicht umgehen, da die erforderlichen Strukturperioden kleiner als 120 nm sein müßten. Die erwähnte Anisotropie ist bei Oberflächenrelief-Liniengittern wegen der Asymmetrie besonders ausgeprägt (Abbildung 9). Die Zunahme der solaren Transmission kann nur beobachtet werden, wenn sich keine gebeugten Ordnungen im Substrat ausbreiten.

Ein wichtiger Gesichtspunkt ist die Beständigkeit der Beschichtungen gegenüber Umwelteinflüssen. Die Antireflexbeschichtungen müssen insbesondere folgende Kriterien erfüllen: UV-Stabilität, Unempfindlichkeit gegenüber Bewitterung, Wischfestigkeit, Kratzfestigkeit und Reinigungsfähigkeit. Versuche, die im Rahmen des Verbundprojektes „Optisch-funktionale Oberflächen“ durchgeführt wurden, zeigten, daß die genannten Kriterien derzeit von keiner der Antireflex-Beschichtungen vollständig erfüllt werden können. Die meisten polymeren Materialien – dazu gehört auch die ORMOCER-Beschichtung – weisen keine ausreichende UV-Stabilität aus. Im Falle von monolithischen Acrylglas-Strukturen kann noch keine abschließende Bewertung gegeben werden.

Poröse Sol-Gel-Schichten sind sicherlich weit dichter an der Marktreife. Freilandbewitterte Proben zeigen nach 14 Monaten keine Degradation, sondern lediglich den aktuellen Verschmutzungsgrad. Durch Verschmutzung nahm die solare Transmission gegenüber der an der Probe vor Exposition gemessenen Transmission um maximal 3% ab, erhöhte sich aber nach Reinigung durch Regen wieder

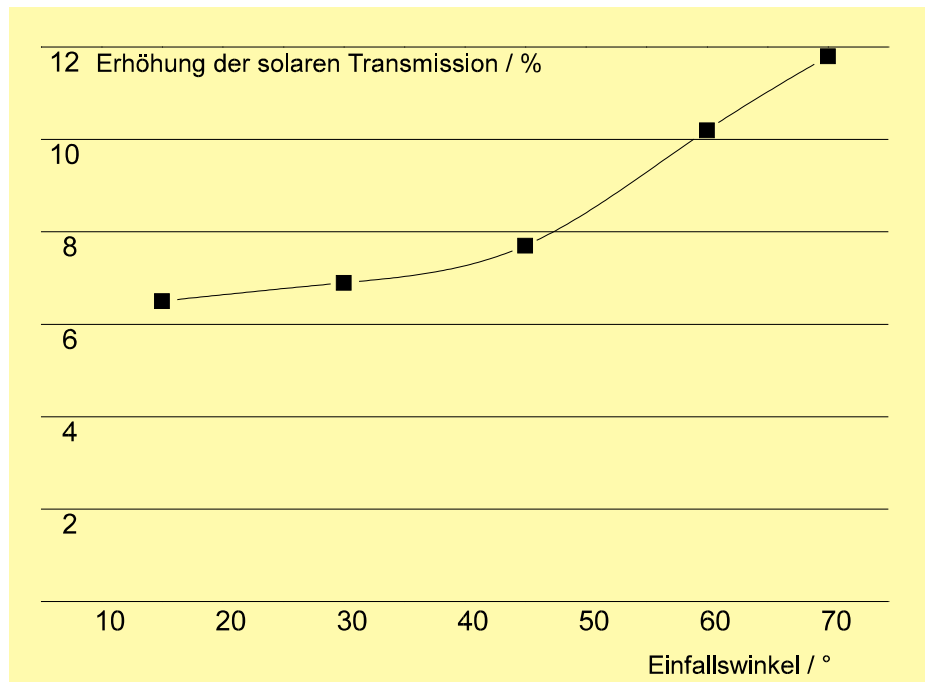
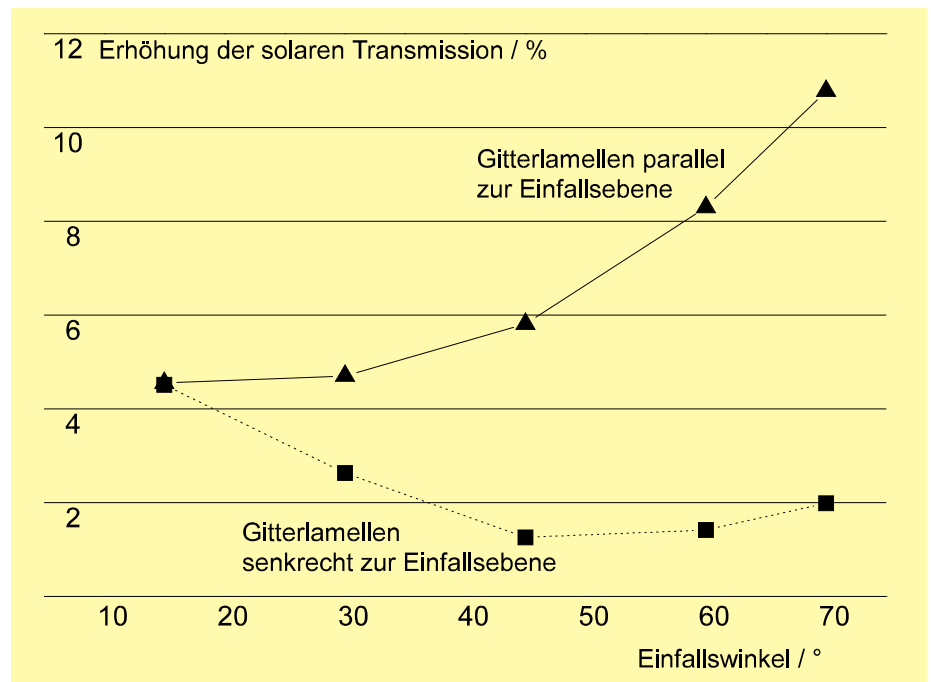


Abbildung 8: Gemessene Erhöhung der solaren Transmission von einer Weißglasscheibe, die auf beiden Seiten mit einer porösen Sol-Gel-Schicht beschichtet ist.

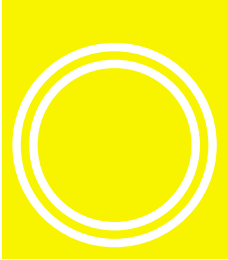
Abbildung 9: Gemessene Erhöhung der solaren Transmission von einer Plexiglasscheibe, die auf beiden Seiten mit einem Liniengitter geprägt wurde (Gitterperiode 262 nm).



um ca. 2%. Im Vergleich zur unbeschichteten Referenzprobe war keine erhöhte Neigung zu Verschmutzung festzustellen.

Weitere Entwicklungsarbeit ist insbesondere bezüglich der Kratzfestigkeit notwendig, da die Anforderungen an

die typischerweise 140 nm dicken Schichten beim Einsatz in der Gebäudetechnik extrem hoch sind. Auch müssen verbesserte Sole entwickelt werden, die idealerweise Wasser als Lösungsmittel beinhalten und nach der Synthese mindestens mehrere Wochen stabil sind.



#### 4. Zusammenfassung und Ausblick

Poröse Sol-Gel-Schichten sind als breitbandige Antireflex-Beschichtungen von Glas für eine Vielzahl von solaren Empfängern einsetzbar. Die optischen Werte, die erzielt werden können, sind hervorragend und übertreffen auch im visuellen Spektralbereich klassische Dünnschicht-Interferenzsysteme. Gerade in der Solartechnik sind aber die Anforderungen an die Stabilität der Beschichtungen so hoch, daß sie derzeit noch nicht vollständig erfüllt werden können. Die Umsetzung mikrostrukturierter Oberflächen als breitbandige Antireflex-Beschichtungen in Produkte für die Solartechnik ist eher mittelfristig zu sehen. Wünschenswert wäre eine Strukturierung rein anorganischer Materialien. Dies ist bisher noch nicht bei den erforderlichen Strukturdimensionen gelungen, erscheint aber aussichtsreich zu sein.

#### 5. Dank

Der Dank der Autoren gilt allen Mitarbeitern im Fraunhofer-Verbund „Optisch-funktionale Oberflächen“. Namentlich seien erwähnt: W. Glau-bitt, K. Rose und D. Sporn (Fraunhofer Institut für Silikatforschung); J. Dreiholz, P. Manns und W. Döll (Fraunho-

fer-Institut für Werkstoffmechanik); Ch. Zanke, B. Bläsi, A. Heinzl, H. Lerchenmüller und V. Wittwer (Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme).

#### Literatur

- [1] M.J. Minot  
„Single-layer, gradient refractive index AR films effective from 0.35 to 2.5  $\mu\text{m}$ “, J. Opt. Soc. Am.66,6 (1976) 515-519
- [2] G.K. Chinyama, A. Roos, B. Karlsson  
„Stability of antireflection coatings for large area glazings“, Solar Energy 50,2 (1993) 105-111
- [3] K.J. Cathro, D.C. Constable, T. Solaga  
„Durability of porous silica antireflection coatings for solar collector cover plates“, Solar Energy 27,6 (1981) 491-496
- [4] K.J. Cathro, D.C. Constable, T. Solaga  
„Silica low-reflection coatings for collector covers, by a dip-coating process“, Solar Energy 32,5 (1984) 573-579
- [5] P. Nostell, A. Roos, B. Karlsson  
„Antireflection of glazings for solar energy applications“, Proc. Symp. Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion 1996, DGS-Sonnenenergie Verlags GmbH (1997)
- [6] D. Sporn et al.  
„Optically functional surfaces : contributions towards increasing the solar transmittance and towards anti-reflectance in the visible range“, Annual report of the Fraunhofer-Institute for Silicate Research (1996)
- [7] D. Pavic und M. Mack  
„Reflexionsmindernde Beschichtungen für die Solartechnik“, Tagungsband 7. Natl. Symp. Therm. Solarenergie (OTTI), Staffelstein (1997) 256-260
- [8] S.J. Wilson and M.C. Hutley  
„The optical properties of ‘moth eye’ AR surfaces“, Optica Acta 29,7 (1982) 993-1009
- [9] C. Heine and R.H. Morf  
„Submicrometer gratings for solar energy applications“, Appl. Opt. 34,14 (1995) 2476-2482
- [10] A. Gombert et al.  
„Antireflective submicrometer surface-relief gratings for solar applications“, Proc. Symp. Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion 1996, DGS-Sonnenenergie Verlags GmbH (1997)

*Holographielabor zur Erzeugung periodischer Antireflex-Strukturen*

