

# **Beschichtung planarer Substrate durch Flüssigphasenabscheidung von Titandioxid**

Dissertation zur Erlangung des  
naturwissenschaftlichen Doktorgrades  
der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von  
Matthias Mallak  
aus Wiesbaden

Würzburg 2006

Eingereicht am:.....  
bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter:.....  
2. Gutachter:.....  
der Dissertation

1. Prüfer:.....  
2. Prüfer:.....  
3. Prüfer:.....  
des Öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des Öffentlichen Promotionskolloquiums:.....  
Doktorurkunde ausgehändigt am:.....

---

# Inhaltsverzeichnis

- 1 Einleitung 1**
- 2 Kenntnisstand 3**
  - 2.1 *Biomimetische und biologisch inspirierte Materialsynthese 3*
  - 2.2 *TiO<sub>2</sub> aus Niedrigtemperatursynthese 5*
  - 2.3 *Liquid-Phase Deposition 7*
  - 2.4 *Oberflächenfunktionalisierung – Einfluß auf die abgeschiedene Titandioxidschicht 8*
  - 2.5 *Thermische Nachbehandlung aus Niedrigtemperatursynthese erhaltener TiO<sub>2</sub>-Schichten 10*
- 3 Zielsetzung 12**
- 4 Experimententeil 13**
  - 4.1 *Verwendete Materialien 13*
  - 4.2 *Darstellung des ORMOCER<sup>®</sup>-Lackes 14*
  - 4.3 *Reinigung und Oberflächenfunktionalisierung der Substrate 14*
    - 4.3.1 *Reinigung 14*
    - 4.3.2 *Oberflächenfunktionalisierung 14*
  - 4.4 *Flüssigphasenabscheidung von TiO<sub>2</sub> (LPD) 15*
  - 4.5 *Tempern von Schichten und Pulvern 16*
  - 4.6 *Charakterisierung der Schichten 16*
    - 4.6.1 *Elektronenmikroskopie 16*
    - 4.6.2 *Schichtdicke 16*
    - 4.6.3 *Brechzahl 17*
    - 4.6.4 *Reflexion 17*
    - 4.6.5 *Dichte der Keimstellen 17*
    - 4.6.6 *Messung der Schichttrübung 17*
    - 4.6.7 *Mechanische Charakterisierung 18*
- 5 Ergebnisse und Diskussion 20**
  - 5.1 *Schichtwachstum und Schichteigenschaften 20*
  - 5.2 *Schichtdicke 21*
  - 5.3 *Brechzahl 23*
  - 5.4 *Keimdichte 26*
  - 5.5 *Trübung 29*
  - 5.6 *Haftung (Gitterschnitttest) 32*
  - 5.7 *Härtebestimmung (Bleistifhärte) 34*
    - 5.7.1 *Einfluß der Haftung auf die Bleistifhärte 35*
  - 5.8 *Crockmetertest 36*
  - 5.9 *Universal Surface Tester (Fa. Innowep) 38*
  - 5.10 *Kalziniierung und Vergleich mit Sol-Gel-Schichten 39*
    - 5.10.1 *Schichtdicke 41*

- 5.10.2 Brechzahl 42
- 5.10.3 Lichtstreuung / Transparenz 44
- 5.10.4 Mechanische Eigenschaften der kalzinierten Schichten 46

**6 Zusammenfassung 48**

**7 Summary 50**

**8 Literatur 52**

## Abkürzungen

µm	Mikrometer
Abb.	Abbildung
AMPS	<b>A</b> crylamid <b>m</b> ethyl <b>p</b> ropan <b>s</b> ulfonsäure
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung ( <b>c</b> hemical <b>v</b> apour <b>d</b> eposition)
DTA	<b>D</b> ifferentielle <b>T</b> hermo <b>a</b> nalyse
EMT	Effektive Medium Theorie ( <b>e</b> ffective <b>m</b> edium <b>t</b> heory)
h	Stunden
HDPE	Polyethylen hoher Dichte ( <b>h</b> igh <b>d</b> ensity <b>p</b> oly <b>e</b> thylene)
ITO	Indiumzinnoxid ( <b>i</b> ndium <b>t</b> in <b>o</b> xide)
Kap.	Kapitel
kV	Kilovolt
LPD	Flüssigphasenabscheidung ( <b>l</b> iquid <b>p</b> hase <b>d</b> eposition )
mA	Milliampere
Mass.-%	Massenprozent
mbar	Millibar
ml	Milliliter
mm	Millimeter
mN	Millinewton
N	Newton
nm	Nanometer
PAA	Polyacrylsäure ( <b>p</b> oly <b>a</b> crylic <b>a</b> cid)
PAH	<b>P</b> oly <b>a</b> llylamin <b>h</b> ydrochlorid
PC	<b>P</b> oly <b>c</b> arbonat
PDADMAC	<b>P</b> oly <b>d</b> ially <b>d</b> imethylammonium <b>c</b> hlorid
PET	<b>P</b> oly <b>e</b> thylenterephthalat
PS	<b>P</b> oly <b>s</b> tyrol
PSS	<b>P</b> oly <b>s</b> tyrol <b>s</b> ulfonsäure
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung ( <b>p</b> hysical <b>v</b> apour <b>d</b> eposition)
REM	<b>R</b> astere <b>e</b> lektronen <b>m</b> ikroskopie
s	Sekunde
SAM	selbstorganisierte Monolage ( <b>s</b> elf <b>a</b> ssembled <b>m</b> onolayer)
Tab.	Tabelle
TEM	<b>T</b> ransmission <b>e</b> lektronen <b>m</b> ikroskopie
TG	<b>T</b> hermo <b>g</b> ravimetrie
UV/VIS	<b>u</b> ltravioletter und sichtbarer ( <b>v</b> isible) Bereich des Lichtes
Vers.	Version
W	Watt
XRD	Röntgendiffraktometrie ( <b>x</b> -ray <b>d</b> iffraction)

# 1 Einleitung

Titandioxidschichten werden wegen des hohen Brechungsindex und der Transparenz des Materials als optische Filter [LÖB 03] oder wegen der günstigen Halbleitereigenschaften als Photokatalysatoren zur Herstellung von selbstreinigenden Oberflächen oder zur Abwasserreinigung genutzt [HER 99]. Ihnen kommt daher ein großes technisches Interesse zu.

Konventionelle Herstellungsverfahren keramischer Schichten sind jedoch nicht universell einsetzbar. So benötigen Sol-Gel-Verfahren zur Entfernung von organischen Resten, zur Verdichtung der Schicht und zur Kristallisation hohe Temperaturen von 400 – 700 °C [KOM 96, LÖB 05]. Eine Beschichtung von temperaturempfindlichen Substraten, wie z. B. Kunststoffen, ist damit nicht möglich. Zwar kommen vakuumbasierte Technologien wie der Chemischen Gasphasenabscheidung (chemical vapor deposition, CVD) [MAR 00] oder Sputtering [HER 02] ohne einen Kalzinierungsschritt aus, jedoch sind diesen Verfahren hinsichtlich der Form und Größe der Substrate Grenzen gesetzt und sie benötigen einen hohen apparativen Aufwand [NIE 01].

Um die Limitierungen dieser Verfahren zu umgehen und niedrige Prozeßtemperaturen und einen geringen Anlagenaufwand zu ermöglichen, wurden Verfahren zur Abscheidung oxidkeramischer Dünnschichten aus wässrigen Lösungen entwickelt [NIE 01]. Neben der chemischen Badabscheidung (chemical bath deposition, CBD), der stromlosen Galvanisierung (electroless deposition) und der SILAR-Methode (successive ion layer adsorption and reaction) ist vor allem die Flüssigphasenabscheidung (liquid phase deposition, LPD) zu nennen, die eine gute Kontrolle der Hydrolyse des Ausgangskomplexes und der Übersättigung der Lösung ermöglicht [NIE 01].

Unter noch milderen Bedingungen stellt die belebte Natur Strukturkeramiken, wie Knochen, Zähne, Muschel- oder Eierschalen, mit beeindruckenden mechanischen Eigenschaften her [CAL 92]. Das eingehende Studium der bei der biologischen Synthese dieser Materialien ablaufenden Prozesse offenbart, daß der Wechselwirkung der Substratoberfläche mit der übersättigten Lösung eine entscheidende Bedeutung für die Bildung des Materials zukommt [MAN 96].

Diese Erkenntnisse wurden für die Flüssigphasenabscheidung von Titandioxid auf Polymeren nutzbar gemacht [DUT 03, DUT 03a]. Durch Oberflächenmodifizierung und das Aufbringen stark polarer Gruppen konnten bereits gut haftende Titandioxidschichten auf Polystyrol abgeschieden werden. Eine kostengünstige Vereinfachung der Oberflächenmodifizierung bei gleichzeitiger Verbesserung der mechanischen und optischen Eigenschaften ist jedoch nötig, um die aus der Flüssigphasenabscheidung gewonnenen TiO<sub>2</sub>-Schichten für eine spätere Anwendung nutzbar zu machen.

## 2 Kenntnisstand

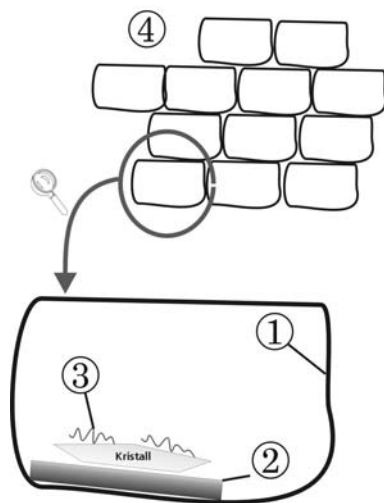
### 2.1 Biomimetische und biologisch inspirierte Materialsynthese

Der Natur ist es möglich, eine Vielzahl an anorganischen Materialien in beeindruckenden Formen und hoher Komplexität zu bilden [MAN 01]. Neben der faszinierenden Formenvielfalt weisen die von den jeweiligen Organismen produzierten Materialien oftmals beeindruckende mechanische Eigenschaften auf, die nicht auf die entsprechende anorganische Phase allein zurückgeführt werden können. Als Beispiel sei hier die Perlmuschel einer Muschel genannt, deren Biegebruchfestigkeit die von reinem Calciumcarbonat bei weitem übersteigt und in die Größenordnung von technischen Keramiken vordringt [CAL 92]. Da die Bildung der Biomaterialien in Lebewesen erfolgt, werden die jeweiligen Minerale unter physiologischen Bedingungen, d.h. bei nahezu neutralem pH-Wert und keinen extremen Temperaturen und Drücken, abgeschieden.

Für Mineralisationsprozesse wurden vier aufeinander aufbauende Stufen bestimmt [MAN 01] (graphische Darstellung Abb. 2.1):

- Supramolekulare Vororganisation (1) - Stellung eines Reaktionsvolumens
- Molekulare Oberflächenerkennung (2) - Wechselwirkung zwischen spezifischer Oberfläche und der übersättigten Lösung
- Vektorielle Regulierung (3) - Stoffe wechselwirken mit der Kristalloberfläche und kontrollieren das Kristallwachstum, z.B. die Form
- Zellulare Konstruktion (4) - Zusammenbau einzelner Segmente zu einer organisierten Überstruktur





**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung der Stufen der Biomineralisation nach [MAN 01].

Bei der biomimetischen bzw. biologisch inspirierten Materialsynthese wird versucht, die bei der Erforschung der Struktur- und Bindungsprinzipen gewonnenen Erkenntnisse, durch Nachahmung der vier Stufen bzw. Teilen davon, für Synthese technisch relevanter Materialien nutzbar zu machen. Hier sind besonders die milden Synthesebedingungen von Interesse. Einen guten Überblick über die geleisteten Arbeiten von der Biomineralisation, über die Biomimetik, zur biologisch inspirierten Materialsynthese gibt Löbmann in [LÖB 05].

Sowohl bei der Biomimetik (Nachahmung der in der Natur vorgefunden Verhältnisse und Stoffe) als auch der biologisch inspirierten Materialsynthese (Verwendung von bei der Biomineralisation gefundenen Prinzipien und Konzepten für die Herstellung künstlicher Materialien) spielt vor allem die Wechselwirkung funktionalisierter Grenzflächen mit einer übersättigten Lösung eine sehr wichtige Rolle [BUN 94]. In Biosystemen bestehen die funktionalisierten Grenzflächen oft aus Proteinen.

Die bei der Untersuchung der molekularen Oberflächenerkennung bei natürlichen Systemen gefundenen Proteine weisen eine hohe Anzahl an stark polaren funktionellen Gruppen auf, die mit den abgeschiedenen Mineralen wechselwirken [ADD 85, HEY00]. Bei Oberflächen, die in der Biomimetik Verwendung finden, wird versucht, die Oberflächen mit einer hohen Anzahl dieser polaren Gruppen, wie z.B. Sulfat-, Phosphat- oder Carbonsäuregruppen, auszustatten. Um ein orientierte Nukleation und damit ein epitaktisches Aufwachsen der Kristalle zu ermöglichen, wurde versucht die ionischen

Gruppen so anzuordnen, daß eine periodische Übereinstimmung mit den Netzebenenabständen der kristallinen Modifikation gewährleistet ist [LIT 97]. Dies wurde durch Verwendung von Langmuir-Filmen [HEY 94, CAL 96] und selbstorganisierenden Monolagen (SAM) [AIZ 99, NIE 01] erreicht, da solche Filme einen hohen Ordnungsgrad an funktionellen Gruppen aufweisen. Allerdings tritt ein orientiertes Wachstum auch bei Abweichung von 15 - 30 % beim Abstand der funktionellen Gruppen zur Gitterkonstante auf, so daß diese vereinfachte Betrachtung nicht ausreicht [HEY 94].

## 2.2 TiO<sub>2</sub> aus Niedrigtemperatursynthese

Titandioxid existiert in der Natur in drei Modifikationen: Rutil, Anatas und Brookit [HOL 95]. Rutil und Anatas sind wegen ihres hohen Brechungsindizes, ihrer Ungiftigkeit und ihrer chemischen Beständigkeit die am häufigsten eingesetzten Weißpigmente. Anatas findet weiterhin Verwendung als Dielektrikum in Kondensatoren [BUR 89] und als Photokatalysator [HOF 95]. Für eine spätere Anwendung muß es möglich sein, das TiO<sub>2</sub> als Beschichtung auf verschiedene Substrate aufzubringen. Um die bereits erwähnten Nachteile von hoher Temperatur (Sol-Gel) und hohen Apparatkosten (CVD, PVD) zu überwinden, wurden verschiedene andere Methoden zur Abscheidung von Titandioxid bei moderaten Temperaturen entwickelt.

Titandioxid kann aus sauren Ti(IV)-Lösungen bei Temperaturen zwischen 40 – 80 °C kontrolliert abgeschieden werden. So wurden aus titantetrafluoridhaltigen wässrigen Lösungen bei pH 2 und 60°C verschiedene organische Substrate und Glas mit Anatas beschichtet [SHI 99]. Die Schichten hafteten schlecht und ließen sich im Wasserstrahl entfernen. Die Größe der abgeschiedenen Partikel wuchs mit der Abscheidungszeit, was zu einer Zunahme der Lichtstreuung der Schichten führte.

Yang et al. erhielten eine große Anzahl an blumenähnlichen Anataskristallen auf Glassubstraten. Dabei wurde eine TiF<sub>4</sub>-Lösung bei pH 2,1 und Temperaturen zwischen 55 und 80°C eingesetzt [YAN 03].

Nanokristalline Anatasschichten konnten auch bei 80 °C aus einer Lösung aus TiCl<sub>4</sub> in 6 M HCl auf SAM-Oberflächen abgeschieden werden [SHI 95a]. Es entstand eine porenfreie, gut haftende Schicht, die nach dem Tempern bei 600 °C ihre Haftung nicht verlor. Die Schichten wiesen eine Rauigkeit im Nanometerbereich auf. Dies wurde als Hinweis auf einen Schichtaufbau durch Agglomeration von Nanokristalliten, die in Lösung

entstanden sind, gedeutet [NIE 99]. Berechnungen auf Basis der Theorie von Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek stützen diesen Agglomerationsmechanismus [SHI 98a].

Im Gegensatz dazu finden Goh et al. bei der Abscheidung aus  $\text{TiCl}_4$  in salpetersaurem Lösung auf Kieselglas Titandioxidschichten, die ein gerichtetes Wachstum aufweisen [GOH 04]. Die Ribbildung ihrer Schichten konnte mit einer Änderung des Reinigungsbades von Wasser zu Methanol verringert werden.

Weiterhin wurden bei  $60^\circ\text{C}$  Anataspartikel auf Glasfasern aus einer wässrigen Lösung von Titantetrafluorid und Borsäure bei pH 2 abgeschieden [YU 05].

Auch  $\text{TiCl}_3$  wird zur Abscheidung von Titandioxid genutzt. In salzsaurer Lösung bildet sich unter Zersetzung  $\text{TiOH}^{2+}$  als einzig reaktive Spezies, die dann weiter zu  $\text{TiO}_2$  reagiert [LOK 04]. Pathan et al. erhalten dabei bei Raumtemperatur  $\text{TiO}_2$ -Schichten auf Glas- und ITO-Substraten, die Anatas und Rutil enthalten, aber noch mit  $\text{TiCl}_3$  verunreinigt sind [PAT 05].

Aus Titanylsulfatlösungen ( $\text{TiOSO}_4$ ) wurden Vorstufenlösungen gewonnen, aus denen in Abhängigkeit vom pH-Wertes und der Zusammensetzung Rutil bzw. Anatas gewonnen werden konnte. Dies gelang sowohl auf hydrophilen als auch auf hydrophoben Substraten [YAM 02]. Gopal et al. konnten aus einem Gemisch aus Titanisopropoxid in verdünnter Salpetersäure und Isopropanol bei Temperaturen unter  $100^\circ\text{C}$  Rutil und Anatas in Abhängigkeit der Aufheizrate erhalten [GOP 97]. Weitere Möglichkeiten zur Titandioxidabscheidung bestehen zum einen in der Hydrolyse eines Titan-Lactat-Komplexes [BAS 98], bei der bei  $70^\circ\text{C}$  gleichmäßige Schichten auf SAMs, Polymersubstraten und Glas erhalten wurden, sowie der Abscheidung aus einer Peroxid-Zwischenstufe [NIE 01a, GAO 04].

Eine gut untersuchte Methode zur Beschichtung mit Titandioxid stellt im nächsten Abschnitt näher dargestellte Liquid Phase Deposition dar.

### 2.3 Liquid-Phase Deposition

Die Flüssigphasenabscheidung (Liquid-Phase Deposition) wurde erstmals für die Abscheidung von Siliciumdioxid auf Natrium-Kalk-Glas bei Raumtemperatur aus einer durch Zugabe von Silicagel an  $\text{SiO}_2$ -übersättigten Hexafluorokieselsäurelösung beschrieben [NAG 88]. Der Prozeß konnte auch für die Bildung anderer Oxide, wie Oxide von Zinn, Zirkon, Vanadium, Eisen, Nickel, Zink, Cadmium und Titan, nutzbar gemacht werden [DEK 97a]. Während eine Anwendung der Flüssigphasenabscheidung bis jetzt nur bei  $\text{SiO}_2$ -Schichten für die Metalloxidhalbleitertechnologie (MOS) intensiv untersucht wurde, konnte der LPD-Prozeß noch für keine der anderen Oxide technisch nutzbar gemacht werden [NIE 01]. Vor allem Titandioxid war und ist wegen seiner technischen Bedeutung Gegenstand intensiver Forschungsarbeiten [DEK 96, DEK 97, KOU 99, PIZ 02, DUT 03, DUT 03a, MAS 03, FEN 04, AOI 05, LI 05].

Die Flüssigphasenabscheidung beruht auf der Hydrolyse eines wasserlöslichen Fluorokomplexes in Anwesenheit von Borsäure. Für die Abscheidung von Titandioxid aus der Hydrolyse von Ammoniumhexafluorotitanat gilt folgende Reaktionsgleichung [DEK 96]:



Das Gleichgewicht der Hydrolyse liegt in wässriger Lösung jedoch fast vollständig auf der Seite des Hexafluorotitanats [SCH 60]. Deshalb wird Borsäure zugesetzt, die mit den Fluoridionen zu dem stabilen Tetrafluoroborat reagiert.



Das Fluorid wird so der Reaktion entzogen, das Gleichgewicht der Gleichung 1a verschiebt sich somit in Richtung der Produktseite. Der hydrolysierte Komplex kann dann zum  $\text{TiO}_2$  kondensieren (1b). Die LPD-Lösung übersättigt mit fortlaufender Reaktion mehr und mehr an Titandioxid.

Auf alkalifreiem Glas wurden bei Raumtemperatur (25-30 °C) transparente  $\text{TiO}_2$ -Schichten erhalten, wenn die Konzentration an  $(\text{NH}_4)_2[\text{TiF}_6]$  zwischen 0,05 – 0,15 mol/l und die  $\text{H}_3\text{BO}_3$ -Konzentration doppelt so groß war [DEK 96]. Bei geringeren Ammoniumhexafluorotitanatkonzentrationen wurden trübe Schichten erhalten. Lag die

Konzentration über dem des oben angegebenen Bereiches, kam es zur Abscheidung von  $(\text{NH}_4)[\text{TiOF}_3]$ . Homogene Präzipitate, die unter gleichen Bedingungen gewonnen wurden, wiesen in röntgendiffraktometrischen Untersuchungen einen Anteil an Anatas von 37 % auf [KIS 98]. Die Kristallitgröße betrug ca. 3 nm, das abgeschiedene Material wies einen Fluorid-Massenanteil von etwas über 7 % auf.

Koumoto et al. senkten mit Salzsäure den pH-Wert der LPD-Lösung und erhöhten die Beschichtungstemperatur auf 50 °C [KOU 99]. Die mit dieser geänderten Methode erhaltenen Schichten wiesen bei höheren Abscheidungsraten einen höheren kristallinen Anteil auf. Ebenso zeigten die Schichten eine kristallographische Vorzugsorientierung [DUT 03a, KOU 99, PIZ 02].

## 2.4 Oberflächenfunktionalisierung – Einfluß auf die abgeschiedene

### Titandioxidschicht

Der Einfluß der Substratoberfläche auf die abgeschiedene Titandioxidschicht wurde von mehreren Arbeitsgruppen untersucht. Durch verschiedene Techniken können die meisten Materialien für die Abscheidung von keramischen Phasen aktiviert werden [BUN 94].

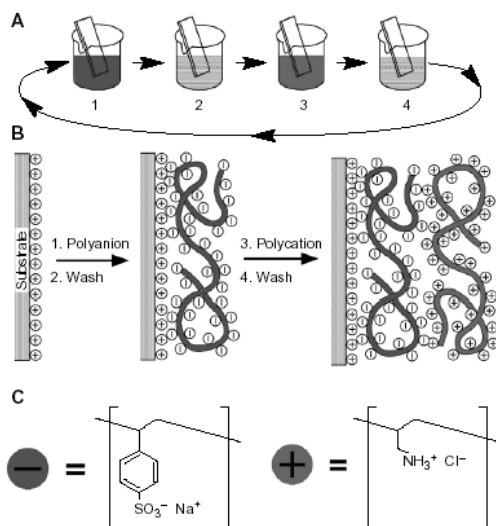
Hierbei wird versucht, die Substratoberfläche in solch einer Weise zu modifizieren, daß durch Physisorption von Ionen und kolloidalen Nanopartikeln die heterogene Nukleation bzw. Präzipitation auf der Oberfläche gegenüber der Keimbildung in Lösung begünstigt wird.

So fördert die Anwesenheit von Sulfonatgruppen bei der Hydrolyse von  $\text{TiCl}_4$  [SHI 95a, COL 96] bzw. von Titanlactat [BAS 98] die Bildung von  $\text{TiO}_2$ -Schichten. Von Dutschke et al, wurde die Schichtdicke bei LPD-abgeschiedenem Titandioxid auf verschieden funktionalisierten Polystyroloberflächen untersucht [DUT 03a]. Es konnten keine signifikanten Unterschiede in der Schichtdicke zwischen den unfunktionalisierten, hydroxylierten bzw. Substraten, auf denen Acrylamidopropansulfonsäureketten (AMPS) aufgepfropft waren, festgestellt werden.

Jedoch zeigte sich bei den hydroxylierten und AMPS grafted Substraten eine deutlich bessere Schichthaftung im Vergleich zu den unbehandelten, hydrophoben Polystyrolsubstraten [DUT 03, DUT 03a]. Dies steht im Einklang mit  $\text{TiO}_2$ -Schichten auf hydrophoben SAMs mit Thioacetatenden [PIZ 02] und auf Phenylsiloxan-Schichten [KOU 99], die allesamt eine schlechte Haftung aufwiesen. Dieses Verhalten ist

nicht auf LPD und noch nicht einmal auf wässrige Beschichtungslösungen begrenzt. So tritt es auch bei der wässrigen Hydrolyse von Titantrichlorid auf SAMs mit Thioacetat- [SHI 95a] bzw. Methylgruppen als Kettenende [COL 96], der wässrigen Hydrolyse von Titanlactat auf vinylterminierten SAMs [BAS 98] und bei der Hydrolyse von Titan-dichlorid-diethoxid in Toluol auf SAMs aus Octadecyltrichlorosilan [MAS 01] auf.

Ein weiteres Verfahren zur Oberflächenfunktionalisierung stellt die Adsorption von Polyelektrolyten dar [DEC 91]. Hierbei werden die Substrate durch abwechselnde Adsorption von Polykationen und Polyanionen in einem Layer-by-Layer-Verfahren [DEC 97] modifiziert (Abb. 2.2). Die Multilayer können mit sehr geringem Aufwand durch Einstellen der Substrate in die jeweilige Polyelektrolytlösung, gefolgt von einem Waschschrift, erreicht werden. Die Dicke der Polyelektrolytlayer ist von der Konformation der adsorbierten Polymerstränge abhängig. Die Anordnung der Polymerstränge wird durch die bei der Adsorption vorherrschenden Bedingungen beeinflusst, vor allem durch pH-Wert und die Ionenstärke der Adsorbatlösung [SHI 00]. Durch Adsorption der Polyelektrolytlayer ist es möglich, neben Kontrolle der Oberflächenladung auch die Benetzbarkeit der Substrate mit Wasser zu erhöhen [CHE 97, YOO 98].



**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung der Oberflächenmodifikation mit Polyelektrolyten mit dem Layer-by-Layer-Verfahren aus [DEC 97].

Strohm et al. untersuchten die Abscheidung von Titandioxid durch Flüssigphasenabscheidung auf mit Polyelektrolyten modifizierten Polystyrol-Latexpartikeln [STR 05]. Es wurden als Polykationen Polydiallyldimethylammoniumchlorid (PDADMAC) und Polyallylaminhydrochlorid (PAH) bzw. Poly-4-styrolsulfonsäure (PSS) und

Polyacrylsäure (PAA) als Polyanionen verwendet. Die  $\text{TiO}_2$ -Abscheidung war stark von der Art der eingesetzten Polyelektrolyten abhängig und variierte je nach eingesetzten Polyelektrolyten zwischen kompletter Bedeckung der PS-Latexpartikel und vollständiger Unterdrückung der heterogenen Keimbildung. Weiterhin wurde festgestellt, daß das  $\zeta$ -Potential, also die Oberflächenladung nur eine untergeordnete Rolle spielt und die chemische Natur der funktionellen Gruppen oder die Konformation der adsorbierten Polyelektrolyten im Vordergrund stehen. Glatte Beschichtungen konnten mit den Polyelektrolytkombinationen PDADMAC/PAA und PAH/PAA erreicht werden. Die Adsorption von Polystyrolsulfonsäure zeigte ein kontroverses Verhalten, das von der Oberfläche der Latexpartikel bzw. den zuvor adsorbierten Polyelektrolyten abhängig war.

## **2.5 Thermische Nachbehandlung aus Niedrigtemperatursynthese erhaltener $\text{TiO}_2$ -Schichten**

Durch eine thermische Nachbehandlung der aus den verschiedenen Abscheidungsmethoden erhaltenen Titandioxidschichten läßt sich die Kristallinität steigern und auch Einfluß auf die Porosität des abgeschiedenen Materials nehmen. Es zeigte sich, daß dadurch in vielen Fällen die photokatalytische Aktivität des  $\text{TiO}_2$  gesteigert werden kann. [KIS 98, YU 03, HER 04, STR 05a].

LPD- $\text{TiO}_2$ -Schichten auf SAMs wurden Temperbehandlungen unterzogen [SHI 95a]. Die Schichten, die bei  $80^\circ\text{C}$  aus  $\text{TiCl}_4$  gewonnen wurden, wurden Temperaturen von  $200$ - $600^\circ\text{C}$  ausgesetzt. Dabei wurde Kristallitwachstum von  $5\text{ nm}$  ( $200^\circ\text{C}$ ) auf  $25\text{ nm}$  ( $600^\circ\text{C}$ ) beobachtet. Bis  $500^\circ\text{C}$  wurde keine Bildung von Rutil beobachtet, die abgeschiedene Schicht bestand aus Anatas. Die Schichthaftung wurde mit einem Klebefilmabziehtest untersucht. Dabei wurde keine Verschlechterung der Schichthaftung durch Tempern der Probe für  $12\text{ h}$  bei  $200^\circ\text{C}$  beobachtet.

Titandioxidschichten aus dem LPD-Prozeß auf Quarzsubstraten wurden von Yu et al. untersucht [YU 03]. Die bei Raumtemperatur und  $\text{pH } 3,9$  abgeschiedenen Schichten wurden nach der Beschichtung an Luft für eine Stunde Temperaturen von  $100$ - $900^\circ\text{C}$  ausgesetzt. Durch die gewählten Abscheidebedingungen weisen die Schichten einen größeren Anteil an Verunreinigungen an Fluor und Stickstoff aus der LPD-Lösung, sowie Silicium aus dem Quarzsubstrat auf. Das abgeschiedene Material ist größtenteils amorph. Die Bildung von Anatas bei gleichzeitiger Eliminierung der Verunreinigungen wird bei rund  $500^\circ\text{C}$  beobachtet. Bei  $700^\circ\text{C}$  beginnt die Umwandlung in Rutil, die bei  $900^\circ\text{C}$

vollständig abgeschlossen ist. Die Lichtdurchlässigkeit liegt bei Proben, die bis 700 °C getempert wurden, bei 60 % im sichtbaren Bereich. Bei 900 °C wird ein Rückgang der Lichtdurchlässigkeit beobachtet, der zum einen auf die Umwandlung von Anatas in Rutil, zum anderen auf die Bildung von Rissen zurückgeführt wird. Bis 700 °C wird keine nennenswerte Veränderung der Schichtmorphologie im Rasterelektronenmikroskop beobachtet. Proben, die zwischen 700 °C und 900 °C getempert wurden, weisen im REM unspärliche Partikel in der Größe 200-600 nm auf, die auf die Bildung von Rutil zurückgeführt werden. Zudem wird die Bildung von Rissen beobachtet. Die höchste photokatalytische Aktivität wird bei 700 °C getemperten Proben festgestellt.

Dutschke et al. untersuchten die Auswirkungen einer thermischen Nachbehandlung an Pulvern, die über den LPD-Prozess hergestellt wurden [DUT 03]. Bei Temperaturen von über 300 °C steigt die Kristallinität von knapp 60 % schnell auf Werte über 80 % an, um bei Temperaturen größer 500 °C ihr Maximum mit ca. 95 % zu erreichen. Bei Temperaturen größer 600 °C wird die Bildung von Rutil beobachtet. Auch die Kristallitgröße der bei 50 °C abgeschiedenen Partikel wächst mit nachgeschaltetem Kalzinierungsschritt bei 600 °C von kleiner 10 nm auf rund 25 nm.

Herbig et al. wiederholten ein Jahr später diese Experimente und kamen zu ähnlichen Ergebnissen [HER 04]. Zudem untersuchten sie die photokatalytische Aktivität der LPD-Pulver und TiO<sub>2</sub>-beschichteter Kohlefasern. Dabei wurde für die photokatalytische Aktivität ein Optimum für die thermische Nachbehandlung von 300-400 °C festgestellt.

Die Kalzinierung von LPD-beschichteten Mikrokapseln aus selbstorganisierten Latexpartikeln wurde mit DTA/TG untersucht [STR 04]. Neben den DTA/TG-Untersuchungen, die stark von der Reaktion der organischen Komponenten überlagert war, wurde die Porenbildung und die photokatalytische Aktivität untersucht. Bei 200 °C liegen überwiegend Mikroporen (1 – 4 nm) vor, bei 300°C weisen Mesoporen mit 4 – 50 nm ihr Maximum auf. Für die Photokatalyse wurde ein Optimum von 200°C gefunden.

Für die photokatalytische Aktivität ist damit sowohl die Anatasphase als auch die Porengröße von entscheidender Bedeutung.



## 3 Zielsetzung

Die zu untersuchenden Titandioxidschichten werden aus der flüssigen Phase aus einer an  $\text{TiO}_2$  übersättigten wässrigen Lösung von Ammoniumhexafluorotitanat und Borsäure abgeschieden. Die chemische Beschaffenheit der Substratoberfläche kommt dabei eine besondere Rolle zu. Die von Polystyrolatices bekannte Funktionalisierung mittels Polyelektrolyten soll auf planare Substrate übertragen werden. Durch das Aufbringen des Polyelektrolytbilayers soll eine Funktionalisierungsmethode geschaffen werden, die das Beschichten weiterer Substratmaterialien, wie Glas, Polycarbonat, PET und Polyethylen mit dem LPD-Verfahren ermöglicht. Die Titandioxidbeschichtungen sollen dabei mit Schichten verglichen werden, die auf unfunktionalisierten Oberflächen und Substraten, die mittels der bereits von Polystyrol bekannten Oberflächenfunktionalisierung, Ätzen mit Natriumperoxodisulfat (Hydroxylierung), erhalten wurden.

Die Verwendung unterschiedlich harter Substrate soll zeigen, in wie weit die Substrathärte einen Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften der Beschichtung besitzt.

Um eventuell auftretende Unverträglichkeiten zwischen den weichen Polymeren und der harten keramischen  $\text{TiO}_2$ -Schicht vermeiden zu können, sollen Polymersubstrate mit einer ORMOCER®-Hartschicht als Ausgleichsschicht versehen und ebenfalls untersucht werden.

Die Schichteigenschaften sind stark vom Schichtaufbau abhängig. Besonders wichtig ist dabei die anfängliche Dichte der Keimstellen auf dem Substrat. Ein Ziel der Arbeit ist, den Einfluß der Dichte an Keimstellen am Anfang des Mineralisationsprozesses auf die Transparenz der späteren Beschichtung eingehend zu beleuchten. Die Charakterisierung der Beschichtungen soll weiterhin den Brechungsindex, die Bestimmung der Schichtdicke und die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften wie Haftung und Härte umfassen.

Die auf Borosilicatglas aus dem LPD-Prozeß  $\text{TiO}_2$ -Schichten erhaltenen Schichten ermöglichen eine thermische Nachbehandlung bei Temperaturen bis 600 °C. Durch Tempern der auf Borosilicatglas zu erhaltenden  $\text{TiO}_2$ -Schichten bei verschiedenen Temperaturen soll der Einfluß der thermischen Nachbehandlung auf die Schichteigenschaften geklärt werden. Zudem sollen die Ergebnisse aus diesen Versuchen mit dem Verhalten von Sol-Gel-Schichten verglichen werden.

## 4 Experimententeil

### 4.1 Verwendete Materialien

Die verwendeten Polymersubstrate wurden von Goodfellow Ltd. bezogen und wie in Kap. 4.3.1 beschrieben gereinigt. Die Borosilicatglassubstrate wurden von Prinz Optics zur Verfügung gestellt und wurden nach dem gleichen Verfahren gereinigt. In Tabelle 4.1 sind alle verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel unter Angabe des Herstellers und der Reinheit aufgeführt. Als Wasser wurde Reinstwasser mit einer Leitfähigkeit von  $0,055 \mu\text{S} / \text{cm}$  verwendet.

**Tabelle 4.1:** Übersicht über die verwendeten Stoffe

<b>Stoff</b>	<b>Hersteller</b>	<b>Reinheit</b>
Ammouniumhexafluorotitanat, $(\text{NH}_4)_2[\text{TiF}_6]$	Aldrich	99,99 %
Borsäure ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )	Fluka	$\geq 99 \%$
Butylacetat	Aldrich	$\geq 99 \%$
Essigsäureethylester	Aldrich	$\geq 99,5 \%$
Ethanol	Riedel-de Haën	Absolut
(3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan	Fluka	$\geq 97 \%$
Natriumperoxodisulfat	Fluka	$> 99 \%$
Polyacrylsäure (PAA), $M = 2000 \text{ g} / \text{mol}$	Aldrich	k.A.
Polydiallyldimethylammoniumchlorid (PDADMAC), $M_w = \text{ca. } 100000 - 200000 \text{ g} / \text{mol}$	Aldrich	20% in $\text{H}_2\text{O}$
Salzsäure (HCl)	Merck	2 mol / l
Triethoxy(vinyl)silan	Aldrich	97 %
Ultrasonol 7, Ultraschallreiniger	Carl Roth GmbH	

## 4.2 Darstellung des ORMOCER®-Lackes

Zur Synthese des ORMOCER®-Lackes wurden entsprechend [AMB 98] 140 g Essigsäureethylester und 60,0 g Butylacetat gemischt und mit 38,1 g Triethoxy(vinyl)silan und 39,3 g (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan versetzt. Die Lösung wurde im Eisbad auf 0 °C gekühlt, 21,6 g 0,1 M-Salzsäure zugegeben und für weiter 2 Stunden im Eisbad gerührt. Weiteres Rühren über Nacht bei Raumtemperatur ergab den gebrauchsfertigen ORMOCER®-Lack.

## 4.3 Reinigung und Oberflächenfunktionalisierung der Substrate

### 4.3.1 Reinigung

Alle Kunststoff- und Glassubstrate wurden in 4 Schritten im Ultraschallbad gereinigt. Dazu wurden sie jeweils 10 min in folgenden Reinigungsmitteln ultraschallbehandelt:

1. 5 %ige Lösung Ultrasonol 7
2. Wasser
3. Ethanol
4. Wasser

### 4.3.2 Oberflächenfunktionalisierung

#### 4.3.2.1 ORMOCER®-Beschichtung

Um ORMOCER®-beschichtete Substrate zu erhalten, wurden Polystyrolstreifen in den ORMOCER®-Lack eingetaucht und mit einer Geschwindigkeit von 10 cm / min herausgezogen (Tauchbeschichtung). Die beschichteten Substrate trockneten in staubarmer Umgebung und wurden dann unter UV-Licht (20 s bei 100W/cm<sup>2</sup>) gehärtet [AMB 98].

#### 4.3.2.2 Hydroxylierung / Ätzen mit Natriumperoxodisulfat

Zur Hydroxylierung wurden die Kunststoffsubstrate bei 80 °C in eine Lösung von Natriumperoxodisulfat (15 Mass.-%) eingebracht und dort bei gleichbleibender Temperatur eine Stunde belassen. Nach Entnahme wurden die Substrate sofort im Wasserstrahl abgespült. Mit den Glassubstraten wurde genauso verfahren. Hier kann der Vorgang jedoch nicht Hydroxylierung genannt werden, sondern man muß von Ätzen mit einer Natriumperoxodisulfatlösung sprechen.

### 4.3.2.3 Adsorption von Polyelektrolytschichten

Die Oberflächenfunktionalisierung der Substrate durch Adsorption von Polyelektrolyten erfolgte aus wässriger Lösung nach dem Layer-by-Layer-Verfahren [DEC 97]. Dazu wurden die Substrate für 20 min in eine wässrige Lösung von Polydiallyldimethylammoniumchlorid (200 mg/l) (Polykation) gestellt. Im nächsten Schritt wurden die Substrate in Wasser gelagert, um nicht adsorbierte Polyelektrolyte zu entfernen. Dann wurden sie für den Adsorptionsschritt des Polyanions in eine wässrige Lösung von Polyacrylsäure (600 mg/l) eingebracht, wieder gefolgt von einem Schritt mit Wasser. Die Substrate standen bei jedem Schritt 20 min in der Polyelektrolytlösung bzw. dem Wasser. Um Multilayer mit mehreren Doppelschichten aufzubringen, wurde der Vorgang entsprechend oft wiederholt. Die Substrate können sowohl gleich in der LPD-Mineralisationslösung eingesetzt werden oder auch über Nacht an Luft oder unter Wasser gelagert werden.

### 4.4 Flüssigphasenabscheidung von $\text{TiO}_2$ (LPD)

Die  $\text{TiO}_2$ -Abscheidung erfolgte gemäß der von Koumoto et al. beschriebenen Prozedur. Es wurde eine LPD-Lösung verwendet, die 0,05 mol/l Ammoniumhexafluorotitanat und 0,15 mol/l Borsäure enthält. Für 100 ml LPD-Lösung wurden dazu 0,990 g Ammoniumhexafluorotitanat in 70 ml Wasser gelöst und mit 30 ml 0,5 M Borsäurelösung versetzt. Der pH-Wert der Lösung wurde mit Salzsäure auf pH 2,88 eingestellt, ohne daß die Gesamtlösungsmenge merklich erhöht wird. Die frisch angesetzte LPD-Lösung wurde in ein Polypropylengefäß überführt, in dem die Beschichtung erfolgte. Es folgte eine Erwärmung der LPD-Lösung in einem handelsüblichen Mikrowellenofen (800 W) für 10 s (1 s/10 ml) auf nahe 50 °C.

Zur *Beschichtung* von Substraten wurden diese in die frisch angesetzte und erwärmte Lösung eingebracht und verblieben dort für 1-4 Stunden im Wasserbad bei 50 °C. Das Verhältnis zwischen Substratoberfläche und Lösungsvolumen lag zwischen 0,2 und 0,8 m/ml. Nach der gewünschten Beschichtungszeit (1-4 h) wurden die beschichteten Substrate aus der LPD-Lösung entfernt, intensiv unter Wasser abgespült und an der Luft bei Raumtemperatur getrocknet.

Zur Gewinnung von *TiO<sub>2</sub>-Pulver* wurde das bei der homogenen Kristallisation abgeschiedene Titandioxid genutzt. Hierzu wurde die LPD-Lösung nach 4 h abzentrifugiert und das gewonnene Pulver dreimal mit Wasser gewaschen. Es folgte Trocknung im Exsikkator unter vermindertem Druck (ca. 50 mbar).

## 4.5 Tempern von Schichten und Pulvern

Auf Borosilicatglas gewonnene  $\text{TiO}_2$ -Schichten wurden für 10 min in den auf die jeweilige Temperatur (100-600 °C) vorgeheizten Ofen gestellt. Danach wurden die Proben dem Ofen entnommen und kühlten an der Atmosphäre auf Raumtemperatur ab.

$\text{TiO}_2$ -Pulver wurden, um eine sichere Durchwärmung zu erreichen, 45 min bei der jeweiligen Temperatur getempert. Ansonsten verfuhr man genauso wie bei den Schichten.

## 4.6 Charakterisierung der Schichten

### 4.6.1 Elektronenmikroskopie

Für rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen wurde ein Hitachi S-800 Mikroskop im Sekundärelektronenmodus verwendet. Die Beschleunigungsspannung betrug 25 kV. Die untersuchten Proben wurden vor der Untersuchung an den Kanten mit Leitkohlenstoff versehen, unter vermindertem Druck getrocknet und dann 30 s bei 30 mA mit Gold besputtert.

Für transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen diente ein Jeol 2010 STEM Mikroskop bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV. Zur Präparation der Proben wurden zwei aufeinander geklebte Substrate (face to face) mit einer Fadensäge in schmale Streifen gesägt und mit Schleifpapier gedünnt. Dann erfolgte weiteres Dünnen der Probe im Argon-Ionenstrahl.

### 4.6.2 Schichtdicke

Die Schichtdicke wurde mit zwei verschiedenen Methoden bestimmt. Zum einen wurde sie aus UV-VIS Reflexionsdaten (UV-VIS Spektrometer Shimadzu UV-3100, Kyoto Japan) nach [DIA 04] unter Verwendung des Programms Panker Vers. 5.0 (2005) von R. Jahn (ISC, Würzburg) bestimmt. Zum anderen wurden unter Zuhilfenahme rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen die Schichtdicke an abgeplatzten Schichtfragmenten bestimmt. Bei noch nicht zusammengewachsener Schicht wurde der Radius der halbkugelförmigen Kristallisationsstellen bestimmt. Hierbei ergaben sich durchschnittliche Abweichungen von knapp 8 % zwischen den beiden Methoden.

### 4.6.3 Brechzahl

Die Brechzahl der TiO<sub>2</sub>-Schichten wurde nach der Swanepoel-Methode [SWA 083] unter Verwendung des Programms Panker Vers. 5.0 (2005) von R. Jahn (ISC, Würzburg) bestimmt.

Bei LPD-TiO<sub>2</sub>-Pulvern wurde die Brechzahl mit der Immersionsmethode anhand hochbrechender Flüssigkeiten und Schmelzen der Cargille Laboratories (USA) ermittelt.

### 4.6.4 Reflexion

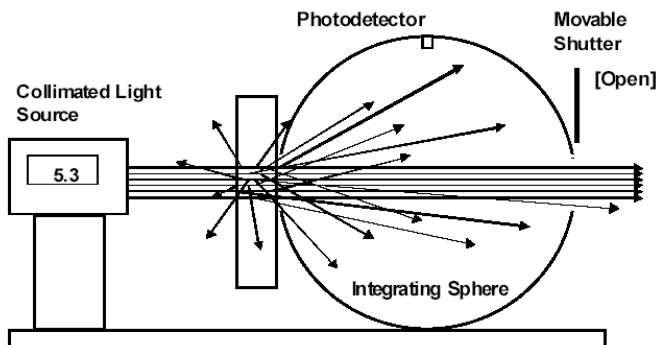
Aus den UV/VIS-Spektroskopie-Daten wurde die Reflexion bei jeweils zwei Proben bei den Wellenlängen 1700, 1200, 800 und 400 nm bestimmt und der Mittelwert gebildet.

### 4.6.5 Dichte der Keimstellen

Zur Bestimmung der Anzahl der Keimstellen pro Fläche wurden Proben mit einer TiO<sub>2</sub>-Schicht nach 90 min LPD erstellt. REM-Bilder dieser Proben bei 2000-facher Vergrößerung wurden in Quadrate von 10 auf 10 µm<sup>2</sup> eingeteilt und die Kristallisationsstellen ausgezählt. Der Durchschnitt aus 10 Abschnitten wurde gebildet.

### 4.6.6 Messung der Schichttrübung

Die Messung der Schichttrübung erfolgte nach ASTM D-1003 [AST 97] mit einem Hazeguard XL-211 der Firma Pacific Scientific. Dabei wird ein gerichteter Strahl weißen Lichtes durch eine Probe und eine nachfolgende Hohlkugel geschickt (Abb. 4.1). Der nichtgestreute Lichtanteil kann die Hohlkugel passieren und wird daher nicht vom Photodetektor gemessen. Der Photodetektor mißt das gestreute Licht. Es wird das Verhältnis von gestreutem Licht zum kompletten Durchlicht, daß die Probe passiert, bestimmt und in Prozent Trübung angegeben. Der rückgestreute Anteil bleibt unberücksichtigt. Je nach Probengröße wurden 2-10 Meßwerte bestimmt und der Mittelwert gebildet.



**Abbildung 4.1:** Schematische Darstellung der Bestimmung der Trübung der Schicht nach ASTM D-1003. Abb. aus [MAR 99].

## 4.6.7 Mechanische Charakterisierung

### 4.6.7.1 Schichthärte (Bleistifthärte)

Die Schichthärte wurde mit der Methode der Bleistifthärte bestimmt. Der Test wurde in Anlehnung an ISO15184 durchgeführt. Der Winkel Bleistift-zu-Oberfläche betrug jedoch  $90^\circ$  und eine Reinigung mit Lösungsmittel und Stofftuch nach dem Bleistiftritzen wurde durch eine Säuberung mit Druckluft ersetzt. Als Bleistifte wurden Faber Castell 9000 Bleistifte der Härten 4B bis 6H verwendet. Die Anpresskraft betrug 1,25 N. Der Test wurde als nicht bestanden klassifiziert, wenn zwei von drei Linien mit der gleichen Bleistifthärte bis auf den Untergrund durchdrangen.

### 4.6.7.2 Universal Surface Tester

Untersuchungen am Universal Surface Tester der Firma Innowep (Würzburg) erfolgten mit einem Prüfkopf aus Stahl in Form einer Kugel mit einem Durchmesser von 1,8 mm. Zum Abtasten wurde die gerätebedingte Minimallast von 1 mN gewählt. Die Verformlast wurde zwischen 2 und 20 mN variiert. Die Meßstrecke betrug 30 mm. Die Meßgeschwindigkeit betrug 0,5 mm/s.

#### **4.6.7.3 Schichthftung (Gitterschnitt/Klebeband)**

Zur Ermittlung der Haftfestigkeit der Beschichtung wurde analog zur ISO 2409 mit einem Skalpell 5 parallele Einschnitte durch die komplette Beschichtung und senkrecht dazu noch einmal 5 parallele Einschnitte bis auf das Substrat durchgeföhrt. Der Abstand zwischen den Schnittlinien beträgt 1 mm. Anschließend wurde ein TESA®-Klebefilm auf die Oberfläche aufgebracht, angedrückt und ruckartig abgezogen. Bewertet wird nach dem Abreißen des Klebebandes die abgelöste Anzahl von Beschichtungsquadraten. Mit Kennwerten zwischen 0 = sehr gut (bzw. vollständiger Verbleib der Schicht am Substrat) und 5 = sehr schlecht (bzw. vollständige Ablösung der Schicht) wird die Haftfestigkeit der geprüften Beschichtung benotet.

#### **4.6.7.4 Abriebfestigkeit (Crockmeter)**

Die Überprüfung der Abriebfestigkeit erfolge mit einem Crockmeter (ISC, Würzburg) nach DIN EN 1096-2. Bei diesem Test wurde ein Filzfinger mit einer Andruckkraft von 100 N belastet und trocken über die Probe gerieben. Die Probe wurde unter dem Lichtmikroskop auf Schäden der TiO<sub>2</sub>-Beschichtung untersucht.



## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Schichtwachstum und Schichteigenschaften

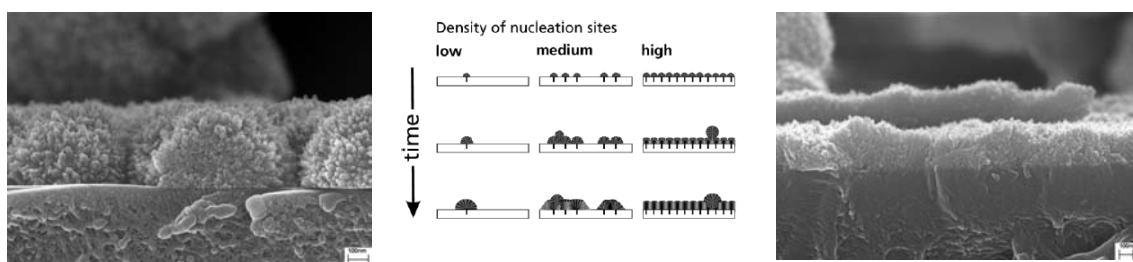
Für die Schichtabscheidung von Titandioxid aus an  $\text{TiO}_2$  übersättigten wässrigen Lösungen durch das LPD-Verfahren werden verschiedene Abscheidungsmechanismen diskutiert. Die beobachteten Morphologien und der kristalline Anteil sind in erheblichem Umfang von den Oberflächeneigenschaften [PIZ 02, MAS 02, DUT 03, DUT 03a, STR 05] und den Parametern der Beschichtungslösung, vor allem Konzentration, Temperatur und pH-Wert abhängig [DEK 96, DEK 97, PIZ 02, STR 05a]. Bei LPD-Prozeß treten nebeneinander heterogene Nukleation mit Schichtwachstum auf der Substratoberfläche und homogene Nukleation mit Partikelbildung in Lösung auf. Dabei wird auch der Einbau von  $\text{TiO}_2$ -Partikeln aus der Lösung in die abgeschiedene Schicht beobachtet [DUT 03a]. Jedoch wird auch diskutiert, daß der komplette Schichtaufbau aus aggregierten Nanopartikeln aus der Lösung bestehen kann [SHI 98a, STR 05a].

Die Beschichtung von planaren Polystyrolsubstraten ohne jede weitere Oberflächenfunktionalisierung führt, wie bereits bekannt [DUT 03], zu Schichten, die eine sehr schlechte Haftung aufweisen und bereits im Reinigungsschritt delaminieren und damit einer weiteren Charakterisierung nicht mehr zur Verfügung stehen.

Es wurden daher in dieser Arbeit die Auswirkungen verschiedener Oberflächenfunktionalisierungen (Hydroxylierung, Adsorption von Polyelektrolyten bzw. die Kombination aus beidem) auf die Schichteigenschaften untersucht.

Auf hydroxylierten Polystyrol konnte, wie auch bei der Adsorption von PDADMAC und PAA, mit dem LPD-Verfahren eine geschlossene Titandioxidschicht abgeschieden werden. Beim hydroxylierten PS findet sich eine Schicht aus zusammengewachsenen inselartigen, halbkugelähnlichen  $\text{TiO}_2$ -Präzipitaten. Bei einer weiteren Funktionalisierung der hydroxylierten PS-Substrate mit einem adsorbierten Bilayer an PDADMAC und PAA tritt eine höhere Dichte an inselartigen Mineralisationsstellen auf, was zu einer gleichmäßigeren Beschichtung führt, da die Inseln schneller zusammenwachsen (siehe auch Kap. 5.4 Keimdichte). Dies steht in Einklang mit dem unter [DUT 03a] postuliertem Schichtbildungsmechanismus. Hierbei wird eine heterogene Nukleation an diskreten

Keimstellen angenommen. Dann tritt solange ein hemisphärisches Wachstum auf, bis sich die  $\text{TiO}_2$ -Inseln in ihrem Wachstum treffen und dann ein horizontales Wachstum nicht mehr möglich ist. Weitere Materialabscheidung aus der übersättigten Lösung kann dann nur noch vertikal erfolgen, was zu einem kolumnaren Wachstum führt (Abb. 5.0). Eine Texturierung der LPD-Schichten auf AMPS-gegrafteten Polystyrol mit einer Orientierung der c-Achse senkrecht zum Substrat wurde durch Röntgendiffraktometrie mit streifendem Einfall des Primärstrahls nachgewiesen [DUT 03a]. Auch wird das Modell durch die Tatsache gestützt, daß die Texturierung mit längerer Beschichtungszeit zunimmt [DUT 03a, MAS 03]. TEM-Aufnahmen zeigen eine Anordnung von kolumnaren Kristallen senkrecht zur Substratoberfläche [DUT 03a].

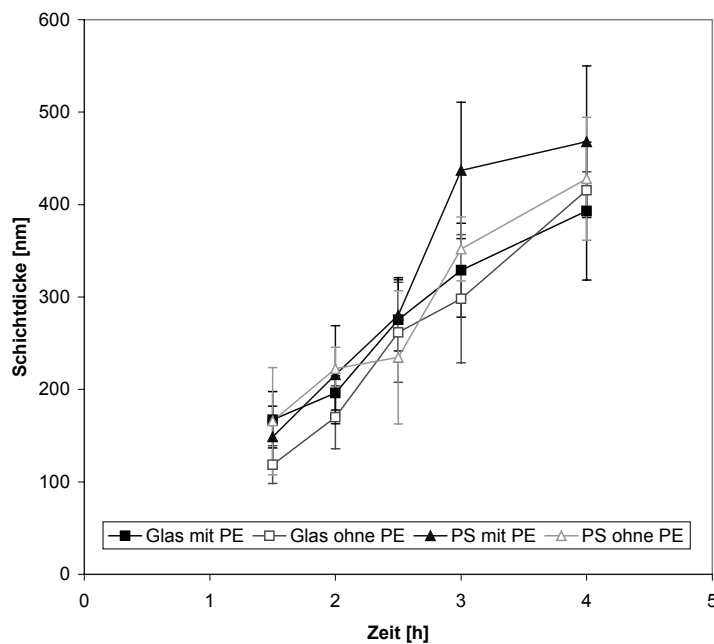


**Abbildung 5.0: Mitte:** Schematische Darstellung aus [DUT 03a] zur Verdeutlichung des postulierten Mineralisationsmodells. **Links:** REM-Aufnahme einer LPD-Schicht bei geringer Keimdichte. Es bilden sich einzelne  $\text{TiO}_2$ -Halbkugeln. **Rechts:** REM-Aufnahme einer LPD-Schicht bei hoher Keimdichte. Es bildet sich eine recht gleichmäßige Schicht aus.

Die kristallographische Orientierung schließt allerdings einen Wachstumsmechanismus durch die Aggregation aus Nanopartikeln grundsätzlich nicht aus. So kann ein Einkristallwachstum aus kleineren Untereinheiten in einem „oriented-attachment“-Mechanismus erfolgen [PEN 99, GRA 03].

## 5.2 Schichtdicke

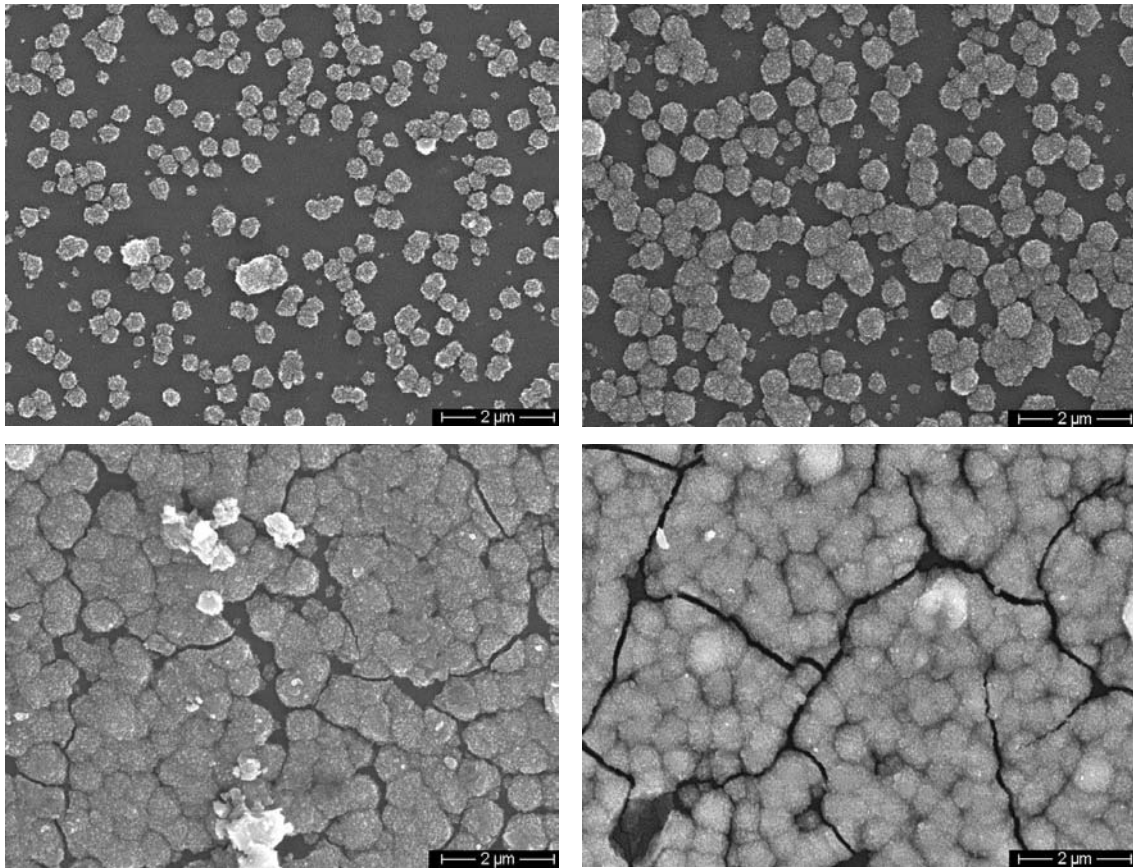
Nach einer Induktionszeit von etwa einer Stunde trübt sich die LPD-Lösung ein und erste Kristallisationsstellen werden auf den Substraten sichtbar. Die Kristallisationsstellen wachsen als Halbkugeln, bis sie bei entsprechender Größe zusammenwachsen und eine Schicht bilden. Die Entwicklung der Schichtdicke in Abhängigkeit von der Beschichtungszeit wurde anhand von REM-Aufnahmen von Bruchstücken der Schicht bzw. bei noch nicht geschlossener Schicht anhand der Radien der halbkugelförmigen Kristallisationsstellen bestimmt.



**Abbildung 5.1:**  $\text{TiO}_2$ -Schichtdicke auf  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -geätztem Borosilicatglas (■) bzw. hydroxyliertem Polystyrol (▲) (beide) modifiziert mit einer Polyelektrolytbilayer (PE) im Vergleich mit Substraten ohne diese zusätzliche Schicht (offene Symbole) in Abhängigkeit von der LPD-Dauer.

Abb. 5.1 zeigt den Verlauf der Schichtdicke auf mit Natriumperoxodisulfat geätztem Borosilicatglas und hydroxyliertem Polystyrol in Abhängigkeit der Beschichtungszeit im Vergleich mit Substraten, auf denen zusätzlich eine Polyelektrolytbilayer aufgebracht wurde. Es kann kein signifikanter Einfluß des Substratmaterial und der Oberflächenfunktionalisierung mit Polyelektrolyten auf die Wachstumsraten beobachtet werden, wie dies auf Polystyrollatexpartikeln mit PAH/PAA Funktionalisierung der Fall ist [STR 05a]. Das Schichtwachstum verläuft in Übereinstimmung mit älteren Arbeiten in den ungefähr ersten 10 Stunden näherungsweise linear [PIZ 02, DUT 03, DUT 03a]. Die Wachstumsraten liegen etwa 10 % höher als bei früheren Untersuchungen auf Polystyrol [DUT 03a]. Dies ist wahrscheinlich auf eine geringfügig andere Behandlung bzw. anderes Aufheizen (Ofen vs. Mikrowelle + Wasserbad) der LPD-Lösung zurückzuführen.

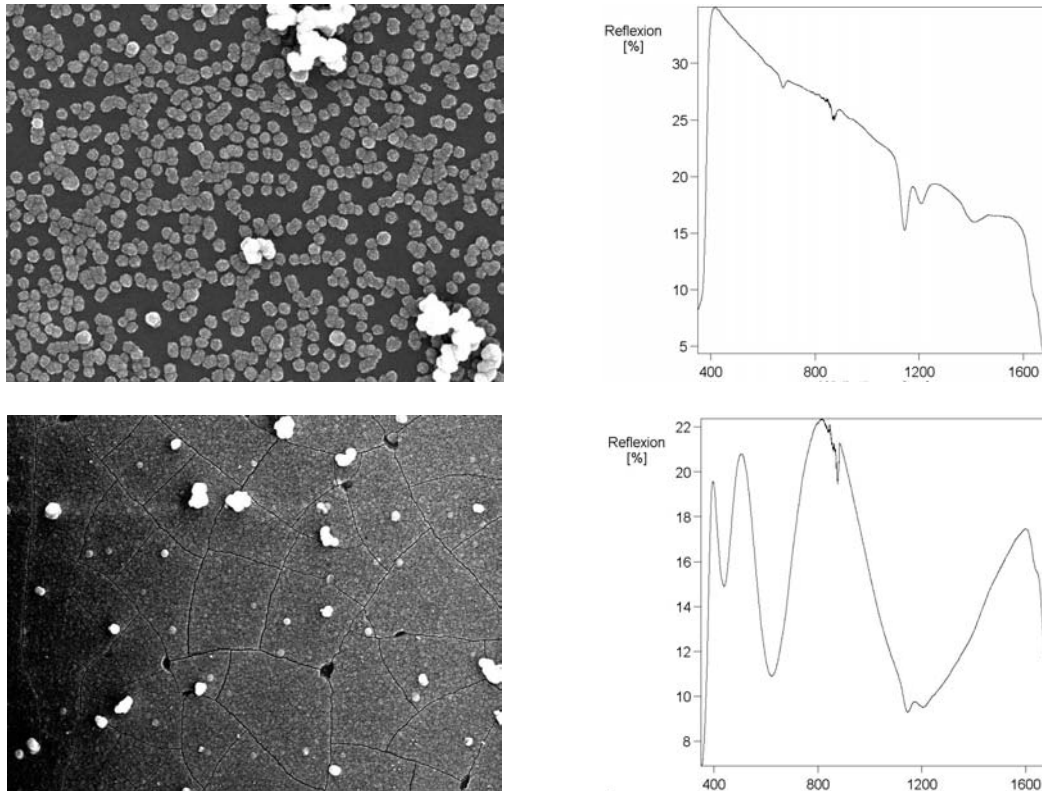
Abbildung 5.2 zeigt eine zeitliche Abfolge von REM-Aufnahmen, die das Zusammenwachsen der  $\text{TiO}_2$ -Schicht dokumentieren. Die durchschnittlichen Wachstumsraten nach 90 min liegen zwischen 95 und 138 nm/h bzw. zwischen 99 und 121 nm/h auf den gesamten Zeitbereich bezogen. Nach vier Stunden weisen die beschichteten Substrate Schichtdicken zwischen 393 ( $\pm 74$ ) nm bei Borosilicatglas mit Polyelektrolytbilayer und 468 ( $\pm 82$ ) nm bei Polystyrol mit Polyelektrolytbilayer auf.



**Abbildung 5.2:** REM-Aufnahmen von LPD-Beschichtungen auf Polystyrol nach 90 min (**links oben**), 2 h (**rechts oben**), 3 h (**links unten**) und 4 h (**rechts unten**). Darstellung des Verlaufs der Schichtbildung durch Zusammenwachsen von halbkugelförmigen Titandioxid-Kristallisationsstellen.

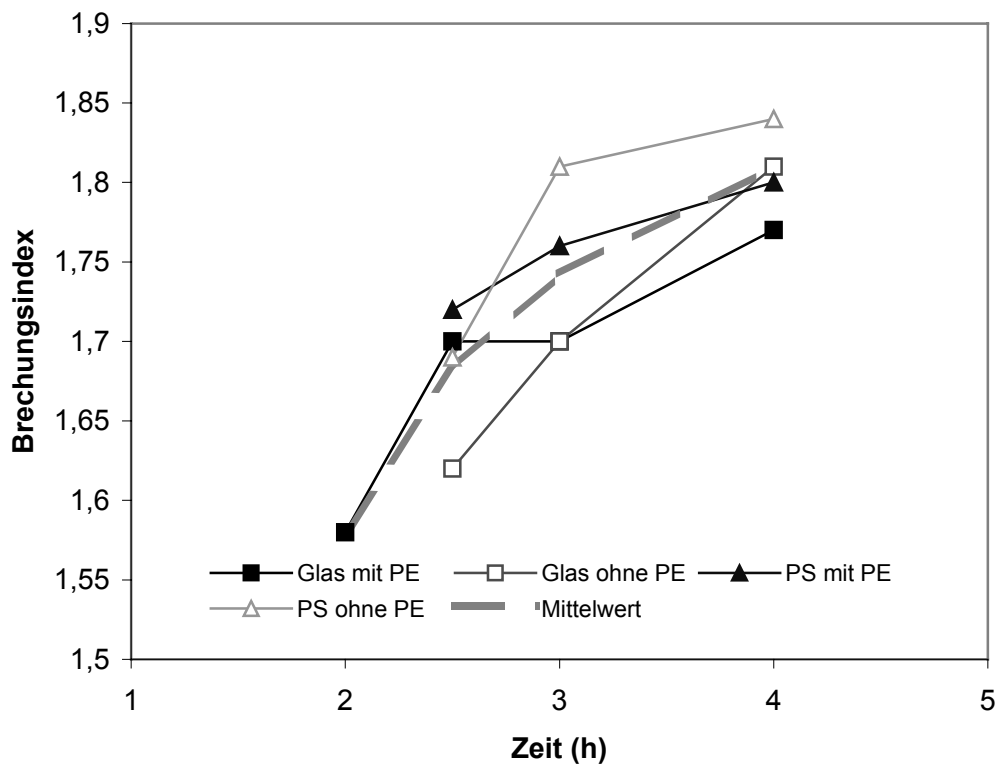
### 5.3 Brechzahl

Aus UV/VIS-spektroskopischen Daten wurde nach der Swanepoel-Methode der Brechungsindex der abgeschiedenen  $\text{TiO}_2$ -Schichten bestimmt [SWA 83]. Dies ist erst möglich, wenn die Schicht schon deutlich ausgebildet ist und nicht nur einzelne Kristallisationsstellen die Oberfläche bedecken, da nur dann die UV/VIS-Spektren deutliche Maxima und Minima aufweisen (Abb.5.3).



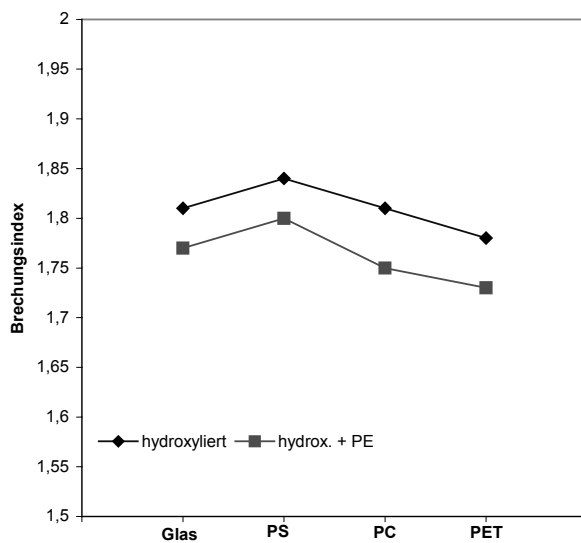
**Abbildung 5.3:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen ([links](#)) des Bedeckungsgrades der Polystyrol-oberfläche mit dazu bestimmten UV-VIS-Spektrum ([rechts](#)). Nur im Falle einer geschlossenen Schicht sind Maxima und Minima für eine Auswertung nach [SWA 83] bestimmbar.

Auf den untersuchten Substraten Glas und Polystyrol wird mit zunehmender Zeit ein Ansteigen des Brechungsindex beobachtet (Abb. 5.4). Nach der *effective medium theory* (EMT) hängt der effektive Brechungsindex u.a. vom Brechungsindex des Schichtmaterials und dem Füllfaktor ab [GOM 99]. Daraus folgt, je mehr Lücken in der Schicht geschlossen werden bzw. je mehr die Schicht durch weiteres abgeschiedenes Material geglättet wird, desto mehr gleicht sich der effektive Brechungsindex dem des abgeschiedenen Materials an, d.h. er steigt an bis die Schicht komplett zusammengewachsen ist und Zwischenräume geschlossen sind. Wie bei der Schichtdicke können auch hier keine signifikanten Unterschiede zwischen den verschiedenen Substraten beobachtet werden. Tendenziell weisen die Schichten auf Substraten mit einem Polyelektrolytlayer ein etwas geringe Brechzahl auf. Nach vier Stunden weisen die Schichten ohne Polyelektrolytlayer einen Brechungsindex um 1,83 auf, die mit dieser Schicht durchschnittlich 1,79. Dies ist in beiden Fällen etwas höher als der Brechungsindex von 1,75, der für aus dem LPD-Prozeß gewonnenen Pulver aus homogener Nukleation, mit der Immersionsmethode bestimmt wurde.



**Abbildung 5.4:** Brechungsindex der  $\text{TiO}_2$ -Schicht in Abhängigkeit von der LPD-Dauer auf  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -geätztem Borosilicatglas (■) bzw. hydroxyliertem Polystyrol (▲) (beide) modifiziert mit einer Polyelektrolytlayer (PE). Dazu im Vergleich  $\text{TiO}_2$ -Schicht auf Substraten ohne Polyelektrolytlayer (**offene Symbole**). Die gestrichelte Linie gibt den Mittelwert an. Mit Ansteigen der LPD-Dauer und dem damit verbundenen Zusammenwachsen der Schicht nähert sich der bestimmte Brechungsindex der Schicht nach der *effective medium theory* der des abgeschiedenen Materials an.

Um den Einfluß des Polyelektrolytlayers genauer zu untersuchen, wurde der Brechungsindex auf weiteren Substraten untersucht. Hierfür wurde LPD-Schichten auf hydroxyliertem PET und PC erstellt und mit Proben mit zusätzlicher Polyelektrolytlayer verglichen. LPD-Schichten nach 4 Stunden Beschichtungszeit auf Polyelektrolytlayer weisen einen etwas geringeren Brechungsindex auf als Schichten, denen diese Schicht fehlt (Abb. 5.5).



**Abbildung 5.5:** Brechungsindizes von  $\text{TiO}_2$ -Schichten auf verschiedenen Substraten mit und ohne Funktionalisierung der Oberfläche mit einem Polyelektrolytbilayer

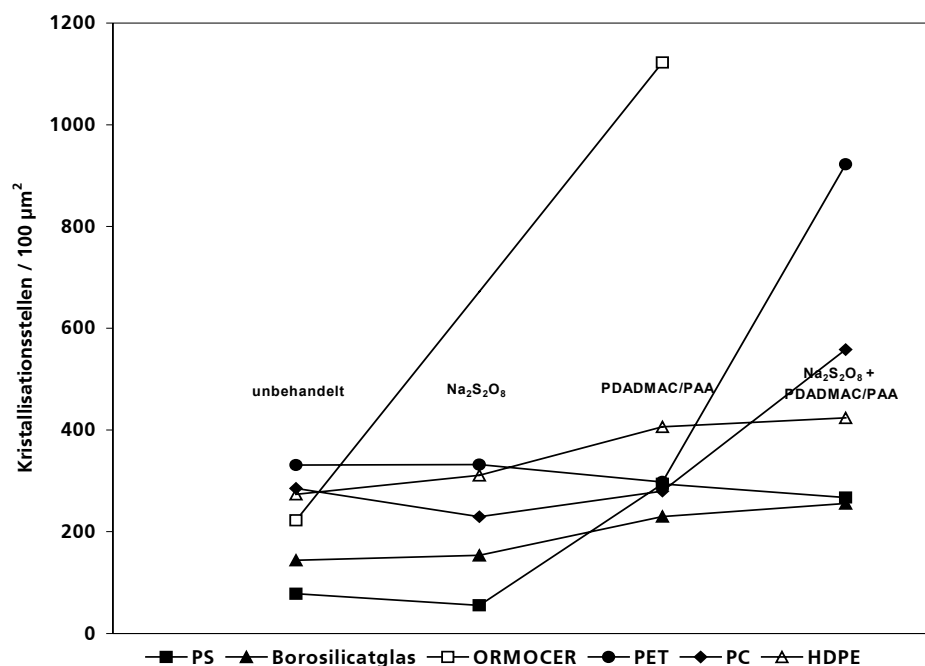
In allen Fällen liegt der Brechungsindex der Proben mit Polyelektrolytbilayer 0,05 Einheiten unter den entsprechenden Proben ohne diese Schicht. Es bleibt unklar, worauf dieser Effekt zurückzuführen ist. Unterschiede könnten auf eine unterschiedliche Kristallinität zurückzuführen sein, da Anatas einen leicht höheren Brechungsindex besitzt wie amorphes Titandioxid. Jedoch weisen LPD-Schichten auf polyelektrolyt-funktionalisierten PS-Latex-Partikeln sehr ähnliche Kristallinitätswerte auf, wie  $\text{TiO}_2$ -Pulver aus dem LPD-Prozeß, die ohne den Einfluß von Polyelektrolyten gewonnen wurden (ca. 60 % [STR 05a] bzw. 58 %  $\pm$  5 % [DUT 03]). Eventuell hat die Polyelektrolytbilayer einen Einfluß auf die Porosität der abgeschiedenen Schicht. Der Brechungsindex kann aber auch durch den Einbau von Organik (Polyelektrolyten) in die Schicht herabgesetzt werden, wie dies z.B. bei Sol-Gel-Schichten beobachtet werden kann [WON 02].

#### 5.4 Keimdichte

Auf unbehandelten bzw. hydroxylierten Polymeren mit Hilfe des LPD-Prozesses abgeschiedene  $\text{TiO}_2$ -Schichten sind oftmals trüb und nicht transparent. Grund hierfür ist, daß nach dem oben bereits erwähnten von Dutschke et al. [DUT 03a] postuliertem Mineralisationsmechanismus bei einer geringen Keimdichte Partikel auftreten, deren Größe im Bereich der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes liegt und damit Lichtstreuung verursachen, die zu einem trüben Aussehen der Schicht führen. Diese Partikel sind neben

Rissen und der Adsorption von in der Lösung durch homogene Keimbildung entstandenen Partikeln der Hauptgrund für eine Trübung der Schicht.

Um Partikel dieser Größenordnung zu vermeiden und einen feinkörnigen Beschichtungsfilm zu erhalten, muß die Keimdichte entsprechend hoch sein. Durch eine Erhöhung der Keimdichte sollte sich also eine deutliche Reduktion der Lichtstreuung bzw. der daraus resultierenden Minderung der Trübung, der Titandioxidschicht erreichen lassen. Für hydroxyliertes Polystyrol wurde nur eine geringe bis mittlere Dichte an  $\text{TiO}_2$ -Kristallisationsstellen beim LPD-Prozeß beschrieben [DUT 03a], der zu einem rauhen grobkörnigen makroskopisch trüben Titandioxidfilm führte. Um die Transparenz der Schicht zu verbessern, muß die Keimdichte erhöht werden. Um den Einfluß der Polyelektrolyte bzw. der Oberflächenmodifikation auf die Dichte der Keimstellen zu untersuchen, wurden Proben auf Borosilicatglas, Polystyrol, PET, Polycarbonat, HDPE und ORMOCER®-beschichtetem Polystyrol mit und ohne entsprechender Oberflächenmodifizierungen erstellt, die eine Mineralisationsdauer von nur 90 min aufwiesen und anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen dieser Proben die Kristallisationsstellen pro Fläche ausgezählt, unter der Annahme, daß ein Kristallisationskeim zu einer der beobachteten Titanathalbkugel führt.



**Abbildung 5.6:** Darstellung der durchschnittlichen Anzahl der Kristallisationsstellen auf einer Fläche von  $100 \mu\text{m}^2$  auf unterschiedlichen Substratmaterialien mit unterschiedlicher Oberflächenfunktionalisierung. Für die ORMOCER®-beschichteten Substrate ist eine Modifizierung mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  nicht möglich.



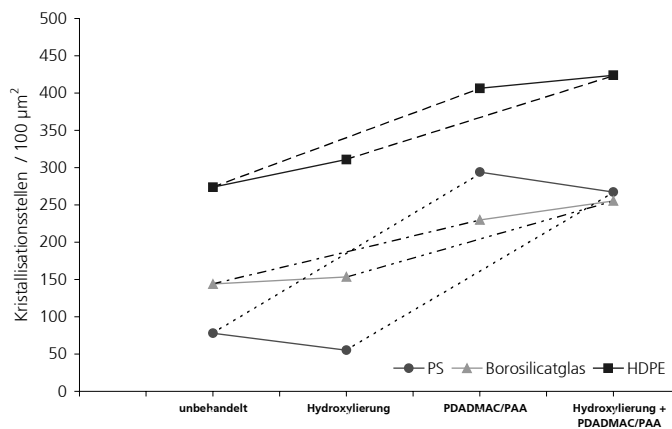
Ohne Modifizierung variiert die Keimdichte zwischen 78 (PS) und 331 (PET) Kristallisationsstellen pro  $100 \mu\text{m}^2$  (Abb. 5.6). Ätzen mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  bzw. Hydroxylierung hat ebenfalls keinen signifikanten Einfluß auf die Keimdichte. Auf Polystyrol und Polycarbonat zeigt sich eine geringfügige Verringerung der Kristallisationsstellen, auf HDPE, PET und Borosilicatglas tritt ein schwacher Anstieg der Keimdichte auf. Ein Ätzen mit Natriumperoxodisulfat ist bei der ORMOCER®-Schicht nicht möglich, da diese durch diese Behandlung zerstört wird.

Die Adsorption eines Polyelektrolytbilayers aus PDADMAC und Polyacrylsäure führt bei allen Substraten außer Polyethylenterephthalat (PET) zu einer Steigerung der Anzahl der Kristallisationsstellen. Bei mit ORMOCER®-Lack beschichtetem Polystyrol führt diese Modifizierung mit PDADMAC/PAA zu einer sehr starken Erhöhung der Keimdichte auf 1112 Kristallisationsstellen pro  $100 \mu\text{m}^2$ , was nahezu einer Verfünffachung der Keimstellen zur unmodifizierten ORMOCER®-Oberfläche entspricht.

Untersuchungen an Substraten, bei denen Hydroxylierung und die Adsorption eines Polyelektrolytbilayers kombiniert wurden, zeigen für PS ein leichtes Absinken, für Borosilicatglas und HDPE ein leichtes Ansteigen und für Polycarbonat und PET ein starkes Ansteigen der Kristallisationsstellen. Die Ergebnisse können so gedeutet werden, daß für PS, HDPE und Borosilicatglas die Ergebnisse der Kombination aus Hydroxylierung und Adsorption des Polyelektrolytlayers formal wieder in den Beitrag der Hydroxylierung und den Beitrag der Polyelektrolytbilayer zerlegt werden können. Die Keimdichte auf diesen Substraten ändert sich vom nicht modifizierten Substrat zum hydroxylierten Substrat um circa den gleichen Wert, wie dies auch vom Substrat mit Polyelektrolytbilayer zum Substrat mit Hydroxylierung + Polyelektrolytbilayer der Fall ist (Abb. 5.7). Die beiden Modifizierungsarten, Ätzen mit Natriumperoxodisulfat und das Aufbringen des Polyelektrolytbilayers, wirken also in diesen Fällen weitgehend unabhängig von einander auf die Keimdichte ein. Daraus folgt auch, daß Eigenschaften der Substratoberfläche durch das Aufbringen eines Polyelektrolytbilayers nicht vollständig abgeschirmt werden, sondern noch direkt oder indirekt auf das Schichtwachstum wirken können.

Die Keimdichten auf Polycarbonat und Polyethylenterephthalat zeigen ein anderes Verhalten. Beide profitieren außerordentlich von der Kombination aus Hydroxylierung und der Polyelektrolytbilayer und erreichen Dichten von 588 bzw. 922 Kristallisationsstellen /  $100 \mu\text{m}^2$ , was einer Verdoppelung bzw. Verdreifachung der Keimdichte entspricht. In diesem Fall scheint die Hydroxylierung die Oberfläche so zu verändern, daß die Anlagerung von PDADMAC/PAA in einer Art und Weise erfolgt, die die Keimbildung auf

der Oberfläche deutlich begünstigt. PC und PET sind aromatische Ester bzw. Diester. Möglicherweise erfolgt die Bildung von Hydroxygruppen leichter an Wasserstoffen eines elektronenarmen, aromatischen Systems.

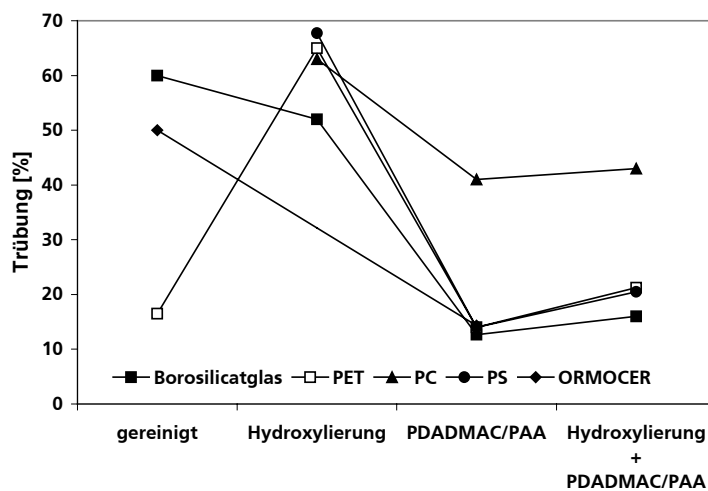


**Abbildung 5.7:** Darstellung der Veränderung der Dichte an Kristallisationsstellen durch Hydroxylierung – mit und ohne Polyelektrolyt. Die beiden Oberflächenfunktionalisierungen wirken weitgehend unabhängig auf die Keimdichte. Für den Idealfall ergäben sich Parallelogramme.

## 5.5 Trübung

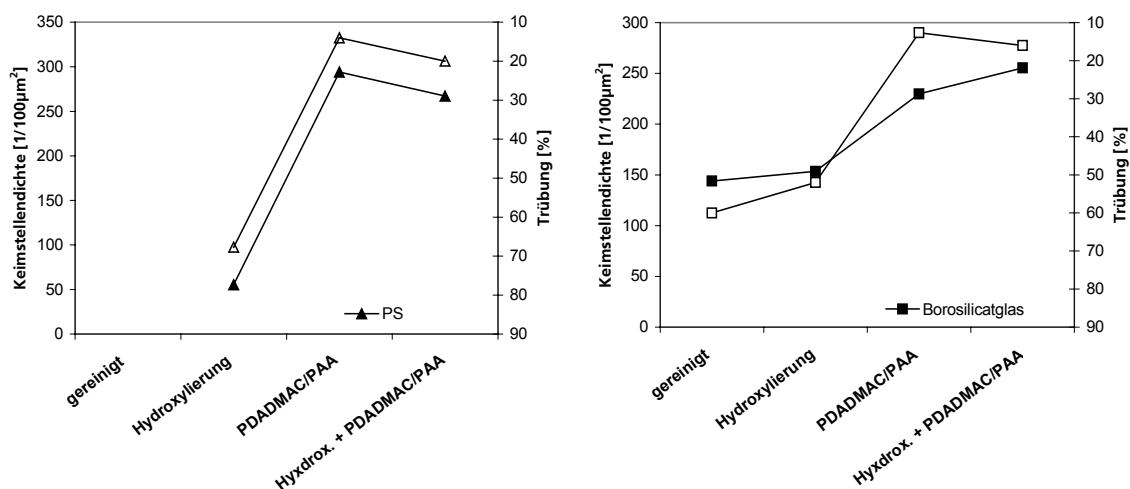
Um die Folgen der Modifizierung bzw. der Keimdichte auf die Transparenz der Beschichtung zu untersuchen, wurde die Trübung der TiO<sub>2</sub>-beschichteten Substrate nach vier Stunden LPD-Prozeß bestimmt und die Auswirkungen der Keimdichte auf die Trübung der fertigen Schicht zu prüfen.

Nach vier Stunden Beschichtung im LPD-Bad weisen alle unmodifizierten Proben (PS, PC, ORMOCER® und Borosilicatglas), mit Ausnahme von PET eine Trübung von 50 - 70 % auf. Auch die Hydroxylierung der Oberfläche führt ausschließlich zu trüben Schichten (50 - 70 % Trübung). Auch an dieser Stelle sei noch einmal darauf hingewiesen, daß für ORMOCER®-Substrate eine Hydroxylierung nicht möglich ist, da diese die ORMOCER®-Schicht zerstört. Durch Adsorption einer PDADMAC- und einer Polyacrylsäureschicht vor der Mineralisation kann die Trübung der Schicht in allen Fällen deutlich verringert werden (Abb. 5.8). Zwar tritt bei Polycarbonat noch eine Trübung von 41% auf, in allen anderen Fällen sinkt die Trübung jedoch auf rund 14 %. Eine zusätzliche Hydroxylierung läßt die Trübung der Schicht nur leicht ansteigen. Die Kombination aus Hydroxylierung und eines PDADMAC/PAA-Polyelektrolytbilayers führt zu einer Trübung von 16 % für Borosilicatglas, rund 21 % für PS bzw. PET und auch die Trübung der Schichten auf Polycarbonat steigt geringfügig auf 43 %.



**Abbildung 5.8:** Darstellung der Trübung bei verschiedenen Oberflächenfunktionalisierungen auf verschiedenen Substratmaterialien. Durch den Einsatz eines Polyelektrolytbilayers kann die Trübung in fast allen Fällen stark gesenkt werden. Für die ORMOCER®-beschichteten Substrate ist eine Modifizierung mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  nicht möglich.

Um die vom Mineralisationsmodell vorausgesagte Minderung der Trübung bei Erhöhung der Keimdichte zu überprüfen, wurde der Verlauf der Kurven der Keimdichte und der Trübung bei verschiedenen Modifizierungen der Oberflächen korreliert. Für die Beschichtungen auf Borosilicatglas und Polystyrol zeigt sich hier eine gute Übereinstimmung (Abb. 5.9). Für die anderen Substrate stimmt diese Korrelation nur teilweise (Daten nicht gezeigt).

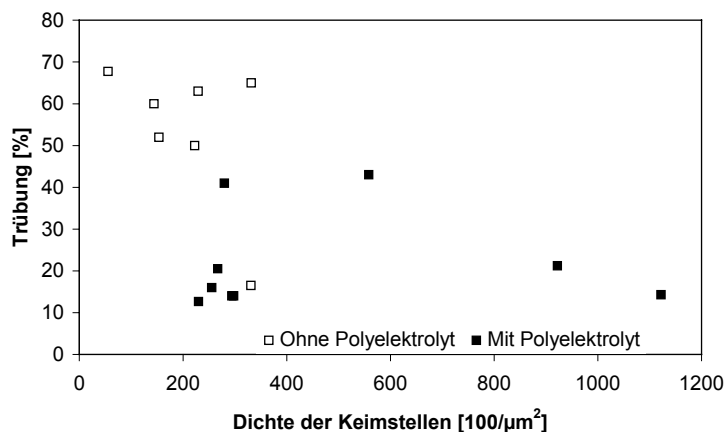


**Abbildung 5.9:** Darstellung der Keimstellendichte (**geschlossene Symbole**) und der Trübung (**offene Symbole**) auf Polystyrol (**links**) und Borosilicatglas (**rechts**). Die Kurven weisen einen ähnlichen Verlauf auf.

Um die Zusammenhänge besser zu untersuchen, wurde in Abbildung 5.10 eine andere Form der Auftragung für die Daten der Kristallisationsstellendichte und der Trübung aller untersuchter Proben auf Borosilicatglas, Polystyrol, PET, Polycarbonat und ORMOCER®-beschichtetem PS gewählt. Die Daten wurden in die Gruppe der Substrate ohne und die

Gruppe mit PDADMAC/PAA-Polyelektrolytbilayer eingeteilt. Diese Auftragung macht deutlich, daß es für Keimdichten unterhalb von 400 Keimen / 100  $\mu\text{m}^2$  keinen linearen Zusammenhang zwischen der Dichte der Kristallisationsstellen und der Trübung der fertigen Schicht gibt. Für höhere Keimdichten konnte dagegen der vermutete Zusammenhang bestätigt werden. Daraus folgt auch, daß Proben mit einer hohen Dichte an Kristallisationsstellen auch eine geringe Trübung aufweisen, was ja vom Mineralisationsmodell von Dutschke et al. vorhergesagt wurde [DUT 03a].

Auffällig ist jedoch das viele der mit Polyelektrolytbilayer belegte Substrate auch bei geringen Keimdichten zu gut transparente Schichten führen. Lediglich die Schicht auf unbehandeltem Polystyrol erreicht einen Trübungsgrad von unter 20 %. Auch sind nur mit dem Einsatz des Polyelektrolytbilayers Keimdichten höher als 335 Keime / 100  $\mu\text{m}^2$  möglich bzw. alle Proben mit PDADMAC/PAA-Bilayer weisen Werte höher als 200 Keime / 100  $\mu\text{m}^2$  auf. Mit Ausnahme des oben bereits erwähnten, nicht modifizierten Polystyrols weisen alle Proben ohne einen Polyelektrolytbilayer eine Trübung von 50 % und höher auf.



**Abbildung 5.10:** Korrelation zwischen Keimstellendichte und Trübung. Es ist kein einfacher Zusammenhang sichtbar.

Dies legt nahe, daß auch andere Effekte die Transparenz der Schichten beeinflussen. Weitere Beobachtungen deuten auch daraufhin, daß die Keimdichte nicht alleinig die Schichttrübung beeinflusst. So führt die Hydroxylierung bei PET zu einer sehr starken Zunahme der Trübung der  $\text{TiO}_2$ -Schicht, die Keimdichte ändert sich jedoch kaum. Weiterhin resultiert aus der hohen Dichte an Kristallisationsstellen auf mit PET und PC, das mit Hydroxylierung und PDADMAC/PAA oberflächenbehandelt wurde, jedoch keine signifikante geringere Trübung. Auch weisen Proben mit einer Dichte an Kristallisationsstellen von 230 bis 335 Keimen / 100  $\mu\text{m}^2$  und einer Trübung der fertigen

Schicht von weniger als 20 % darauf hin, daß noch andere Faktoren Einfluß auf die Filmtrübung haben. Hier sind vor allem zwei mögliche Gründe zu nennen. Zum einen verursacht die Bildung von Rissen, in Abhängigkeit von ihrer Größe, Lichtstreuung. Zum anderen werden Partikel, die in der Lösung gewachsen sind, in die wachsende Schicht mit eingebaut. Diese Partikel können bereits eine solche Größe erreicht haben, daß sie Licht streuen. Zur weiteren Verringerung der Trübung der Schicht, wird es notwendig sein, einen Weg zu finden, die Rißbildung und den Einbau von größeren Partikeln aus der Lösung zu unterdrücken.

### 5.6 Haftung (Gitterschnitttest)

Titandioxidfilme, die aus dem LPD-Prozeß auf planaren Substraten abgeschieden werden, haften oft derart schlecht, daß sie bereits bei geringsten Scherkräften, wie zum Beispiel beim Reinigen im Wasserstrahl delaminieren [DUT 03a]. Für Polystyrol ist bekannt, daß sich die Haftung deutlich verbessern läßt, wenn die Polystyroloberfläche vor dem Beschichtungsschritt durch Ätzen mit Natriumperoxodisulfat hydroxyliert wird. Da die alleinige Hydroxylierung z.T. jedoch negative Auswirkungen auf die Transparenz der Schichten hat, wurde nach anderen Möglichkeiten gesucht, die Oberfläche so zu modifizieren, daß die Haftung verbessert wird.

Zur Bestimmung der Haftfähigkeit der LPD-Schichten auf den Substraten wurden Gitterschnitttests, kombiniert mit einem Klebefilm-Abzieh-Test, durchgeführt. Dabei wird in die TiO<sub>2</sub>-Schicht bis auf das Substrat ein Gitter eingeschnitten, darauf wird ein Klebefilm angedrückt, um dann wieder schnell abgezogen zu werden. Es findet eine Beurteilung statt, wieviel Schichtmaterial sich abgelöst hat (0=komplettes Anhaften, 5=vollständige Entfernung der Schicht). Um den Einfluß der Härte des Substrats eingehender klären zu können, wurden unterschiedlich harte Substrate verwendet. Um eventuell auftretende Unverträglichkeiten zwischen den weichen Polymeren und der harten keramischen TiO<sub>2</sub>-Schicht vermeiden zu können, wurden Polymersubstrate mit einer ORMOCER®-Hartschicht als Ausgleichsschicht versehen werden und ebenfalls untersucht werden.

Auf Borosilicatglas und Polycarbonat kann man nach dem Ätzen der Oberfläche mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> mit dem LPD-Prozeß nach vier Stunden geschlossene Schichten erhalten. Ohne diese Oberflächenmodifizierung erhält man nur einzelne Halbkugeln aus TiO<sub>2</sub>. Jedoch haften weder die Schichten noch die einzelnen Kristallisationsstellen und delaminieren im Klebefilm-Abzieh-Test vollständig. Bei Polystyrol und HDPE kann durch Hydroxylierung der

Polymeroberfläche eine große Steigerung der Haftung erreicht werden. Im Gegensatz zum unmodifizierten Polystyrol, bei dem die LPD-Schicht schon im Reinigungsschritt im weichen Wasserstrahl delaminiert, haftet die Schicht beim hydroxylierten Polystyrol im Gitterschnitttest nach dem Abziehen des Klebefilms noch vollständig auf dem Substrat. Dies ist auch beim hydroxylierten HDPE der Fall, das somit seinen Wert in diesem Test durch Hydroxylierung von 4 auf 0 verbessert. Auch auf ORMOCER®-beschichtetem Polystyrol kann mit dem LPD-Prozeß nach 4 Stunden keine geschlossene Schicht abgeschieden werden. Eine Modifizierung durch Hydroxylierung ist aber nicht möglich, da die Hartschicht durch das Ätzen mit Natriumperoxodisulfat zerstört wird.

Des Weiteren wurde eine Modifizierung mit einem Polyelektrolytbilayer aus PDADMAC und PAA untersucht. Auf Borosilicatglas und PET kann mit dieser Modifizierung keine Verbesserung erreicht werden. Die  $\text{TiO}_2$ -Schichten werden bei diesen beiden Substraten im Gitterschnitttest beim Abziehen des Klebefilms vollständig von der Substratoberfläche entfernt. Auch auf Polystyrol kann durch Aufbringen des Polyelektrolytbilayers nur eine geringfügige Verbesserung der Haftung erreicht werden (Wert 4). Beim HDPE wird durch die Polyelektrolytadsorption erreicht, daß der Film nur noch teilweise im Test delaminiert (Wert 3). Sehr gut geeignet ist diese Art der Modifizierung hingegen für Polycarbonat und die ORMOCER®-beschichteten Substrate. Schichten auf diesen Oberflächen haften vollständig im Gitterschnitttest beim Entfernen des Klebefilms.

Die Kombination aus Hydroxylierung und dem Aufbringen eines Polyelektrolytbilayers aus PDADMAC und PAA führt auf Borosilicatglas zu keiner Verbesserung der Haftung - vollständige Entfernung der Schicht beim Abziehen des Klebefilms. Bei PET, das mit dieser Kombination modifiziert wird, haftet der Film im Test noch teilweise am Substrat (Wert 3). Sehr gute Haftung kann mit Hydroxylierung + PDADMAC/PAA auf Polycarbonat, Polystyrol und HDPE erreicht werden. Bis auf HDPE bei dem geringes Abblättern an den Schnittkanten beobachtet werden, hält das Titandioxid bei den andern beiden Substraten komplett auf der Substratoberfläche.

Tabelle 5.1 zeigt die gesamten Ergebnisse des Gitterschnitttests. Die Substrate sind ihrer Härte nach von oben nach unten geordnet. Es zeigt sich jedoch kein Einfluß der Härte der Substrate auf die Haftung der LPD-Beschichtung. Vielmehr scheint die Oberflächenchemie die Verbindung zwischen Substrat und Schicht zu bestimmen. So zeigt sich, daß mit Ausnahme von Borosilicatglas, entweder die Hydroxylierung oder die Adsorption eines Polyelektrolytbilayers zur Verbesserung der Haftung beiträgt. Dadurch führt die

Kombination aus beidem in allen Fällen außer Glas zu einer deutlichen Steigerung der Haftung.

**Tabelle 5.1:** Ergebnisse des Gitterschnitttestes. Sortierung der Substrate von hart (oben) zu weich (unten). (0=komplettes Anhaften, 5= vollständige Entfernung der Schicht)

	gereinigt	Hydroxylierung	Polyelektrolytbilayer	Hydroxylierung + Polyelektrolytbilayer
Borosilicatglas		5	5	5
ORMOCER®			0	
PET	5	4	5	3
PS		0	4	0
PC		5	0	0
HDPE	4	0	3	1

## 5.7 Härtebestimmung (Bleistifthärte)

Die Härte der Schichten wurde mit dem Bleistifhärtebestimmtest bestimmt. Hierbei werden Bleistifte unterschiedlicher Härte (4B – 6H) mit gleichem Anpreßdruck über die Oberfläche geführt und beobachtet, bei welcher Bleistifhärte die Oberfläche zerstört wird.

Auf den unmodifizierten Polymeren, auf denen eine Schicht nach vier Stunden LPD-Prozeß erhalten werden konnte (PET und HDPE), widersteht die TiO<sub>2</sub>-Beschichtung nur der Bleistifhärte 4B. Auf Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-geätzten Substraten konnte eine leicht gesteigerte Bleistifhärte festgestellt werden. Für hydroxyliertes Polystyrol, Polycarbonat und Polyethylenterephthalat wurden Härten von 2B bzw. 3B bestimmt. Auf Borosilicatglas führte diese Behandlung zu Schichten mit Bleistifhärte B. Durch die Adsorption von PDADMAC/PAA konnte bei einigen der Substrate eine Verbesserung erzielt werden. Auf PET und HDPE läßt sich durch Aufbringen des Polyelektrolytbilayers keine Steigerung der Härte erreichen. TiO<sub>2</sub>-Schichten auf Borosilicatglas, PS und PC überstehen Bleistifte der Härte F bzw. HB. Bemerkenswert sind die Ergebnisse von Schichten auf ORMOCER®-beschichteten PS-Substraten. Diese werden erst von Bleistiften von 4H oder härter zerstört. Die Oberflächenfunktionalisierung durch Hydroxylierung und nachfolgender Adsorption eines Polyelektrolytbilayers führt zu Bleistifhärten von HB bzw. F für Schichten auf Glas, PET und PC. Bei Polystyrol wird die Härte der Anatasschicht auf 3H gesteigert. Für LPD-Schichten auf HDPE ergeben sich für alle untersuchten Oberflächenfunktionalisierungen eine Bleistifhärte von 4B oder darunter. Erst für dieses sehr weiche

Polymermaterial zeigen sich Auswirkungen der Substrathärte auf die Bleistifthärte der Schicht. Da in diesem Fall das Substratmaterial derart weich ist, daß es höchstwahrscheinlich vom Bleistift eingedrückt wird. Die harte keramische Schicht kann sich der Verformung aufgrund der Sprödigkeit nicht anpassen und wird zerstört. Wie aus Tabelle 5.2 hervorgeht kann kein direkter Zusammenhang zwischen der Substrathärte und der Bleistifthärte der Schicht hergestellt werden.

### 5.7.1 Einfluß der Haftung auf die Bleistifthärte

In Tabelle 5.2 sind die Ergebnisse von Haftung und Bleistifthärte nebeneinander aufgeführt. Eine genauere Betrachtung offenbart, daß in den meisten Fällen eine Steigerung der Haftung gegenüber der unmodifizierten Oberfläche auch zu einer Steigerung der Bleistifthärte der Schicht führt. Man kann vermuten, daß die Schädigung der Schicht bei der Bleistifthärteprüfung also durch ein Mikro-Abplatzen der Schicht beim Überfahren mit dem Bleistift erfolgt. Mit einer Steigerung der Haftung wird also das Abplatzen der Schicht erschwert und die Bleistifthärte steigt.

Abweichen von diesem Verhalten zeigen Borosilicatglas, HDPE und PS. Während bei Borosilicatglas durch die verschiedenen Oberflächenmodifizierungen keine Verbesserung der Haftung der  $\text{TiO}_2$ -Schicht erreicht werden kann, erfolgt durch den Einsatz eines Polyelektrolytbilayers eine leichte Steigerung der Bleistifthärte. Der in Kap. 5.1 (Schichtwachstum) beschriebene feinkörnigere Schichtaufbau auf mit Polyelektrolytbilayern funktionalisierten Substraten scheint sich damit positiv auf die Bleistifthärte der Beschichtung auszuwirken.

Weshalb bei HDPE keine Steigerung der Bleistifthärte bei Steigerung der Haftung erfolgt, wurde schon weiter oben erklärt. Hier wird der Film nicht durch ein Abplatzen der Schicht, also Delaminierung, zerstört, sondern dadurch, daß sich der spröde  $\text{TiO}_2$ -Film eine Verformung des weichen HDPE durch die Bleistiftspitze nicht anpassen kann.

Es bleibt allerdings unklar, wieso die Beschichtung auf hydroxyliertem Polystyrol, welche gut haftet, nur eine Bleistifthärte von 2B aufweist. Jedoch liegt dieser Wert im Bereich von anderen Substraten, die auch hydroxyliert wurden. Eventuell tritt hier der Einfluß der Haftung in den Hintergrund und der Schichtaufbau, bestimmt die Härte der Schicht. Der Schichtaufbau, der auf allen  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -geätzten Oberflächen durch die geringere Keimdichte geprägt ist, führt durch das Zusammenwachsen bereits größerer



TiO<sub>2</sub>-Halbkugeln zu einer nicht so homogenen Schicht, die bei mechanischer Belastung eher nachgibt.

**Tabelle 5.2:** Auflistung der Ergebnisse der Bleistifhärtenbestimmung und des Gitterschnitttestes. Sortierung der Substrate von hart (oben) zu weich (unten). Für eine hohe Bleistifhärte ist eine gute Haftung Voraussetzung.

	Gereinigt		Hydroxylierung		Polyelektrolytbilayer		Hydroxylierung + Polyelektrolytbilayer	
	Bleistifhärte	Gitterschnitt	Bleistifhärte	Gitterschnitt	Bleistifhärte	Gitterschnitt	Bleistifhärte	Gitterschnitt
Borosilicat- Glas	- <sup>1)</sup>		B	5	F	5	F	5
ORMOCER®	- <sup>1)</sup>			- <sup>3)</sup>	3H	0	- <sup>3)</sup>	
PET	4B	5	3B	4	4B	5	HB	3
PS	- <sup>2)</sup>		2B	0	F	4	3H	0
PC	- <sup>1)</sup>		2B	5	HB	0	HB	0
HDPE	4B	4	<4B	0	4B	3	<4B	1

<sup>1)</sup> keine geschlossene TiO<sub>2</sub>-Beschichtung      <sup>3)</sup> ORMOCER-Beschichtung wird bei Hydroxylierung zerstört

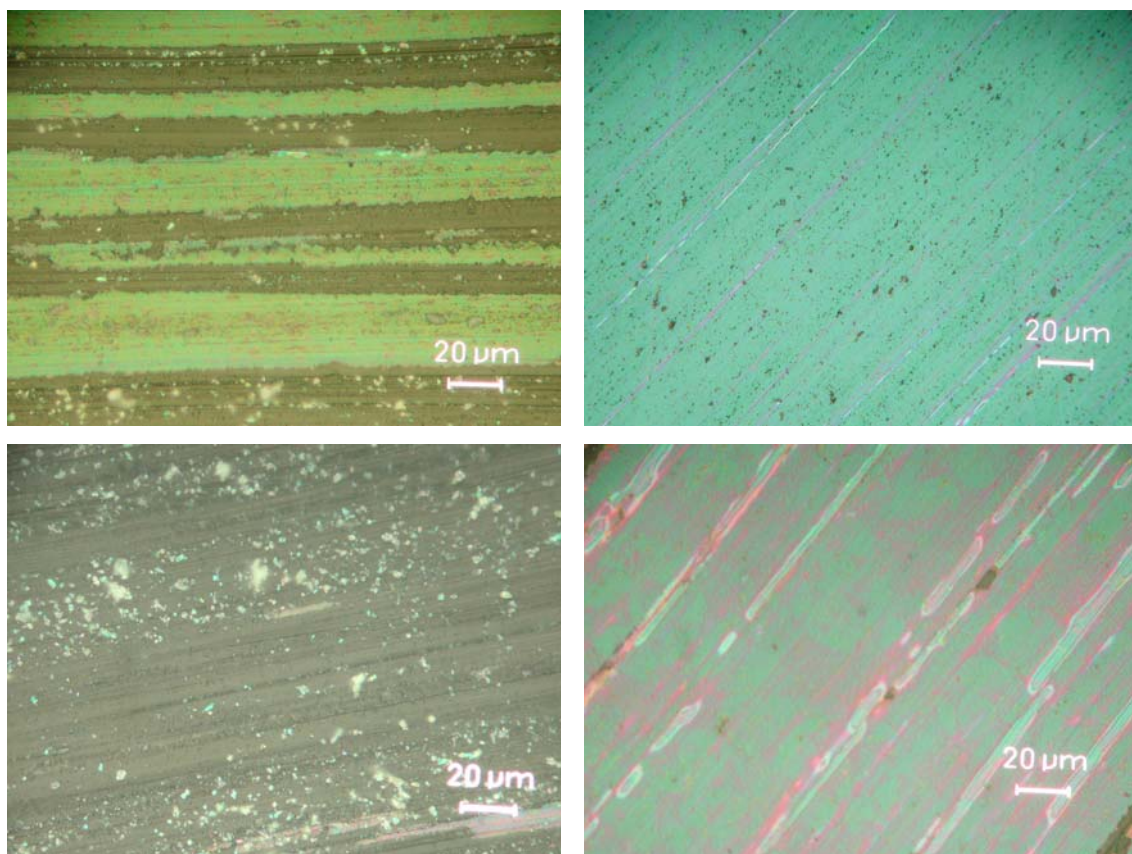
<sup>2)</sup> TiO<sub>2</sub>-Beschichtung delaminiert beim Reinigungsschritt im Wasserstrahl.

## 5.8 Crockmetertest

Der Crockmetertest wurde für die Prüfung der Reibechtheit bei Färbungen im Textilbereich entwickelt, wird aber auch zur Prüfung anderer Beschichtungen genutzt. Für den Test wird ein Filzstempel mit einer definierten Anpresskraft über den Prüfkörper bewegt. Bei transparenten Beschichtungen kann dann über die Messung der Transmission oder der Lichtstreuung beurteilt werden, wieviel Schäden in Form von Kratzern die Schicht nach einer bestimmten Anzahl von Reibezyklen aufweist. Da die untersuchten TiO<sub>2</sub>-Schichten aus dem LPD-Prozeß jedoch nicht oder nicht vollständig transparent sind, kann eine Auswertung über Transmission- oder Lichtstremessungen nicht erfolgen, da eine Schichtabtragung eventuell zu einer Erhöhung der Transmission bzw. Minderung der Lichtstreuung den gegenteiligen Effekt der Kratzer überlagern würde und damit die Ergebnisse verfälschen würde. Die Auswertung der Schäden erfolgte deswegen als optische Begutachtung unter dem Lichtmikroskop. Dabei zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen den Schichten auf verschiedenen Substraten. Bei LPD-Titandioxidschichten auf Borosilicatglas, Polystyrol und Polycarbonat, jeweils mit Natriumperoxodidulfat geätzt und dann mit einem Polyelektrolytbilayer aus PDADMAC und PAA versehen, zeigen sich bereits beim einmaligen Reiben mit dem Filzstempel erste Schäden. Die TiO<sub>2</sub>-Schicht auf einem PDADMAC/PAA-ORMOCER® beschichteten PS-Substrat hingegen zeigt nach dem ersten Reibezyklus im Crockmetertest keine Beschädigung. In allen Fällen tritt mit wachsender Zyklenzahl eine stärker werdende

Beschädigung der Schicht auf. Bereits bei zehn Zyklen sind mit Ausnahme der TiO<sub>2</sub>-Schicht auf ORMOCER®, deutliche bis auf den Untergrund gehende Kratzer zu beobachten; nach 50 Zyklen ist die Beschichtung fast vollständig abgetragen. Die TiO<sub>2</sub>-Beschichtung auf dem ORMOCER®-Substrat ist deutlich resistenter. Hier zeigen sich nach 10 Zyklen erste oberflächliche Kratzer. Nach 50 Zyklen weist die Beschichtung zwar vermehrt Kratzer auf, die aber nur vereinzelt bis auf den Untergrund durchreichen. (Abb. 5.11).

Damit stehen die Ergebnisse des Crockmetertest im Einklang mit denen der Bleistifhärtebestimmung. Die Beschichtung auf dem ORMOCER®-beschichtete Substrat wies mit 3H dabei deutlich höhere Werte auf, als die auf den anderen Substraten (Glas, Polystyrol, Polycarbonat [Hydroxyliert, PDADMAC/PAA-funktionalisiert]). Diese Substrate erreichten, wie in dem Crockmetertest, mit Bleistifhärten von HB-F ähnliche Ergebnisse.



**Abbildung 5.11:** Lichtmikroskopische Aufnahmen von LPD-Schichten auf Polycarbonat (**links**) und ORMOCER®-beschichtetem PS (**rechts**) nach 10 (**oben**) bzw. 50 (**unten**) Zyklen mit dem Crockmeter. Eine deutlich stärkere Schädigung beim Polycarbonat im Vergleich zum ORMOCER®-beschichtetem Substrat ist sichtbar.

### 5.9 Universal Surface Tester (Fa. Innowep)

Die beschichteten Substrate wurden mit einem Universal Surface Tester der Firma Innowep untersucht. Dieses Gerät ermöglicht die Bestimmung mehrerer Meßgrößen wie Oberflächentopografie, Verformung und Elastizität. Zur Messung wird ein Prüfkörper mit einer Minimallast von 1 mN über die Oberfläche geführt und tastet das Oberflächenprofil ab. Es folgt eine Messung unter einer Last größer 1mN, bei der die Verformung der Oberfläche bestimmt wird. Danach wird ein weiteres Mal mit dem Prüfkörper bei 1mN die Oberfläche abgetastet, um die permanenten Veränderungen zu erfassen. Als Prüfkörper wurde ein Stahl-Kugelpopf mit 1,8 mm Durchmesser eingesetzt.

Jedoch zeigte sich, daß die Beschichtungen mit diesem Gerät nicht vermessen werden konnte, da die LPD-Beschichtung zu empfindlich für das Meßgerät beim Abtastvorgang mit der Minimallast von 1mN war. Schon das Aufsetzen des Meßfühlers führte zu einer Beschädigung der Oberfläche an der Aufsetzstelle. Beim Abtasten der Oberfläche mit Minimallast kam es zum einen zu einer gewissen Abtragung der Oberfläche vor allem von nur lose anhaftenden Partikeln, zum anderen zu einer gewissen Verdichtung der Schicht. Im Lichtmikroskop sind nach dem Abtastvorgang Kratzspuren entlang des Prüfkörperwegs sichtbar.

Beim eigentlichen Meßvorgang sammelten sich Partikel unter dem Prüfkörper, verfälschten die Höhenmessung und führten zu falschen Ergebnissen bei Bestimmung der Verformung. Durch Verdichtung und das Auffüllen von tiefergelegenen Bereichen der Schicht weisen die Meßkurven der zweiten und dritten Messung deutlich geringere Rauigkeiten auf, als die erste Meßkurve.

Als Ergebnis kann also nur festgehalten werden, daß die TiO<sub>2</sub>-Schicht die mit Hilfe des LPD-Prozesses abgeschieden wurde, eine so geringe Härte besitzt, daß sie von einer Stahlkugel (1,8 mm) bei 1mN Anpresskraft zerstört wird. Dies ist unabhängig vom eingesetzten Substrat. Eine Bestimmung weiterer Schichtparameter wie elastische oder permanente Verformung war nicht möglich.

## 5.10 Kalzinierung und Vergleich mit Sol-Gel-Schichten

Von teilweise amorphen Titandioxidpulvern aus dem LPD-Prozeß ist bekannt, daß der Kristallinitätsgrad unter thermischer Behandlung erheblich gesteigert werden kann [DUT 03]. Bei Temperaturen von über 300 °C steigt die Kristallinität von knapp 60 % schnell auf Werte über 80 % an, um bei Temperaturen größer 500°C ihr Maximum mit ca. 95 % zu erreichen. Bei Temperaturen größer 600°C wird die Bildung von Rutil beobachtet. Die Kristallitgröße der bei 50 °C abgeschiedenen Partikel wächst mit nachgeschaltetem Kalzinierungsschritt bei 600° von kleiner 10 nm auf rund 25 nm.

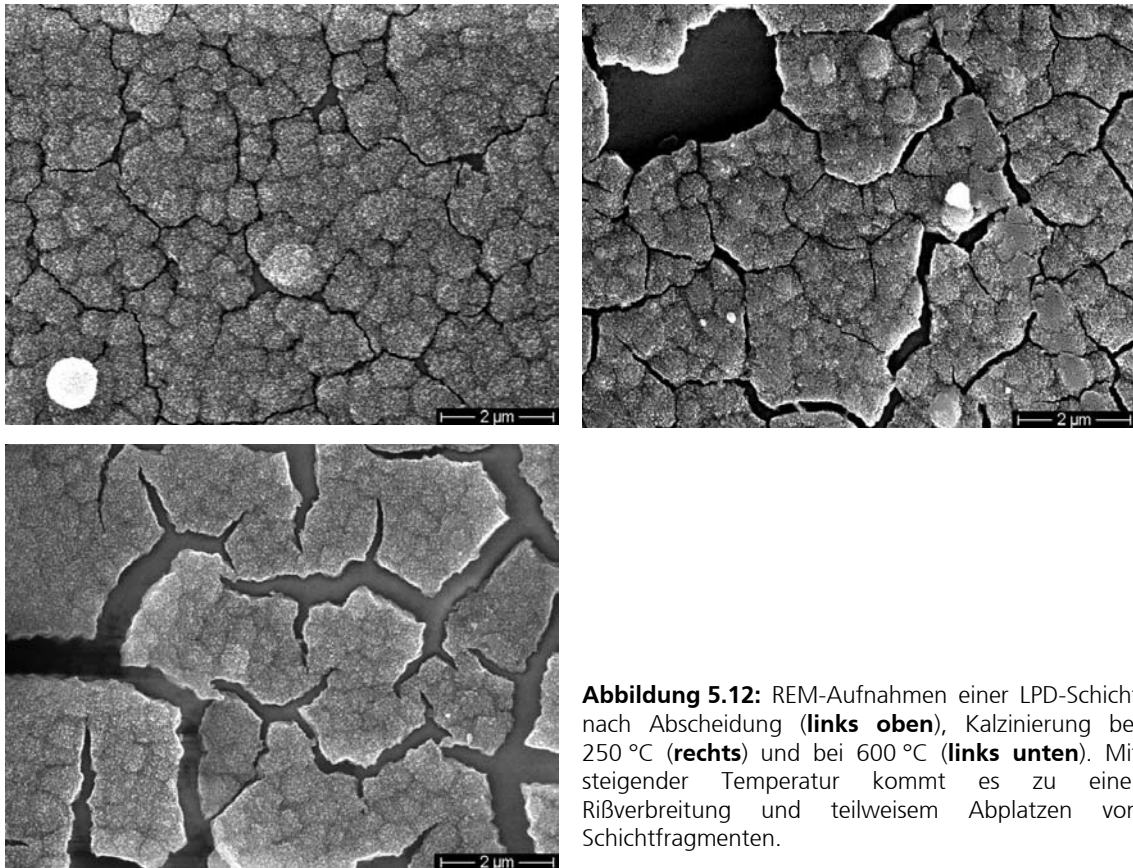
Zur Untersuchung des Einflusses eines nachgeschalteten Temperschrittes wurden Borosilicatglassubstrate durch Ätzen mit Natriumperoxodisulfat und anschließende Adsorption von PDADMAC und Polyacrylsäure modifiziert, um die Beschichtung mit Titandioxid im LPD-Prozeß in guter Schichtqualität sicherzustellen. Die erhaltenen Schichten wurden an Luft für 10 min einer Temperatur zwischen 100 °C und 600 °C ausgesetzt.

Damit ist ein systematischer Vergleich mit Sol-Gel-Schichten, die der gleichen Behandlung unterliegen, möglich. Der Vergleich erfolgt mit TiO<sub>2</sub>-Sol-Gel-Schichten, die aus einem Beschichtungssol bestehend aus löslichen Titandioxidvorstufenpulvern [LÖB 03] in 90% Ethanol und 10% Pentandiol [MAL 06]. Von Sol-Gel-Schichten ist bekannt, daß durch die Kalzinierung bei 400-700 °C erst die optimalen Schichteigenschaften erreicht werden. In den weiteren Unterkapiteln erfolgt der Vergleich zwischen den LPD-Schichten und TiO<sub>2</sub>-Schichten aus Sol-Gel-Prozess.

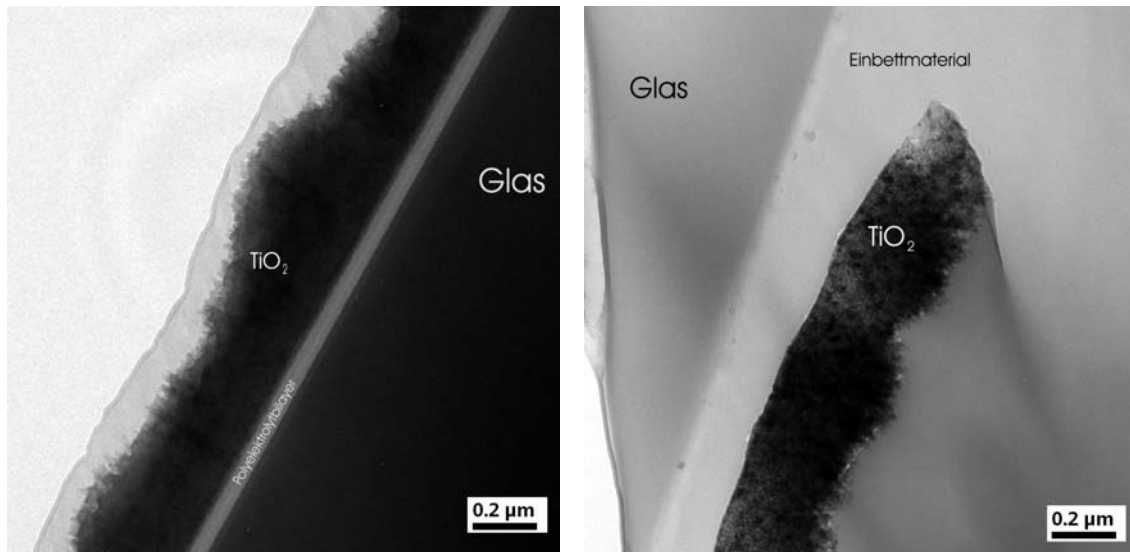
Durch die thermische Behandlung unterliegt das abgeschiedene Titandioxid einer gewissen Schrumpfung (siehe auch Kap. 5.11 (Schichtdicke). Da die Schichthaftung auf Borosilicatglas sehr schlecht ist, kann sich das Material innerhalb der Beschichtungsebene zusammenziehen und bereits vorhandene kleine Risse verbreitern sich deutlich (Abb. 5.12). Es kommt teilweise auch zum Abplatzen von Schichtfragmenten.

Es kann somit davon ausgegangen werden, daß die Defektvergrößerung nicht auf eine fehlende mechanische Stärke des abgeschiedenen Materials zurückzuführen ist, sondern auf die schwache Verbindung zwischen der Substratoberfläche zur TiO<sub>2</sub>-Schicht vermittelt über den adsorbierten Polyelektrolytlayer. Zudem scheint die Haftvermittlung durch den Polyelektrolytlayer bei höheren Temperaturen verloren zu gehen. Bei nicht temperaturbehandelten Proben ist die Polyelektrolytschicht weder auf rasterelektronischen Aufnahmen (Abb. 5.1) noch auf TEM-Aufnahmen [STR 05] sichtbar. TEM-Aufnahmen von

bei 200 °C behandelten Proben auf Borosilicatglas zeigen, daß sich dieser Bilayer durch Konformationsänderung der Polyelektrolyten auf ca. 20 nm verbreitert. Von Polyelektrolytkapseln ist bekannt, daß sich bei moderaten Kalznierungstemperaturen ihre Wandstärke um über 30% erhöht [LEP 00]. Durch die einsetzende Zersetzung bei höheren Temperaturen kann er seine Aufgabe der Haftvermittlung nicht weiter erfüllen und die Schichthaftung auf Glas wird weiter reduziert. Bei 600 °C ist der Polyelektrolytbilayer vollständig zersetzt, im TEM nicht mehr nachweisbar. Die Schichthaftung hat sich weiter verschlechtert. Die Beschichtung platzt schon bei geringsten Einwirkungen ab (siehe auch Kap. 5.10.4 Mechanische Eigenschaften der kalzinierten Schichten). Bei der TEM-Präparation tritt Einbettmaterial in den Bereich zwischen TiO<sub>2</sub>-Schicht und Substrat ein (Abb. 5.13).



**Abbildung 5.12:** REM-Aufnahmen einer LPD-Schicht nach Abscheidung (**links oben**), Kalznierung bei 250 °C (**rechts**) und bei 600 °C (**links unten**). Mit steigender Temperatur kommt es zu einer Rißverbreitung und teilweisem Abplatzen von Schichtfragmenten.



**Abbildung 5.13:** TEM-Aufnahmen der LPD-Schicht auf Borosilicatglas funktionalisiert mit einem Polyelektrolytblayer nach Kalzinierung bei 200 °C (**links**) und 600 °C (**rechts**). Bei 200°C ist aufgrund einer Konformationänderung ein sehr breiter Polyelektrolytlayer beobachtbar. Bei 600 °C ist die Polyelektrolytschicht vollständig pyrolysiert.

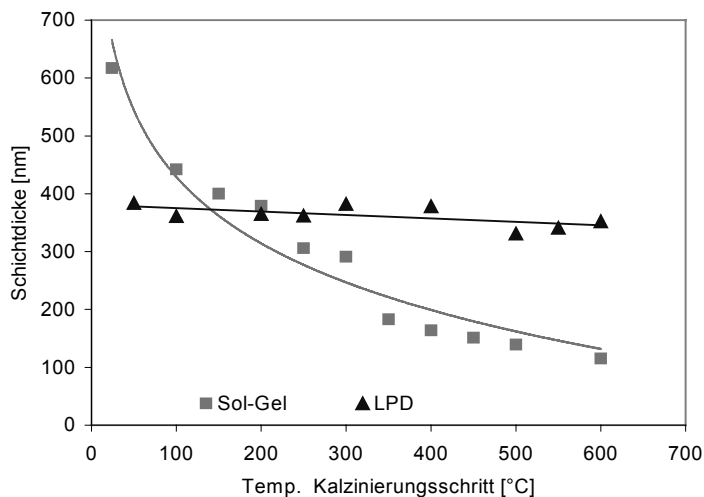
Bei den TEM-Untersuchungen kann ein Wachstum der  $\text{TiO}_2$ -Kristallite von knapp 10 nm (ohne Tempern) auf 15 nm (600 °C) festgestellt werden. Dabei deckt sich die anfängliche Kristallitgröße gut mit Größendaten, die aus XRD-Untersuchungen an LPD-Pulvern anhand der Scherrer-Gleichung bestimmt wurden (9 nm) [DUT 03]. Jedoch weisen die Pulver nach dem Tempern eine Kristallitgröße von 26 nm auf. Das geringere Kristallitwachstum in den Schichten kann jedoch darauf zurückgeführt werden, daß die Pulver in dieser Untersuchung 1 h Stunde kalzinert wurden und damit sechsmal so lange der Temperatur ausgesetzt waren, als die hier untersuchten Schichten. Trotz des Kristallitwachstums sind weder in REM- noch TEM-Untersuchungen neben der Rißverbreiterung Änderungen in der Schichtmorphologie durch die thermische Nachbehandlung sichtbar.

Im Gegensatz dazu zeigen die Sol-Gel-Schichten bei gleicher thermischer Behandlung nur kurze Risse, die sich auch beim Kalzinieren bei 600 °C nicht weiter ausbreiten. Die Kristallitgröße beträgt nach dem Tempern rund 25 nm und liegt damit im Bereich der LPD-Pulver.

### 5.10.1 Schichtdicke

Wie bereits durch die Rißbildung der Schichten sichtbar, unterliegt das abgeschiedene Material einer gewissen Schrumpfung. Aus REM-Aufnahmen läßt sich der Flächenzuwachs der Risse abschätzen. Er beträgt rund 23 %. Das entspricht ungefähr 12% für jede

Ebenenrichtung. Besser ist die Bestimmung der Schrumpfung bei der Schichtdicke möglich, da diese aus UV-VIS-Reflexionsdaten bestimmt werden kann [DIA 04]. Abbildung 5.14 zeigt den Verlauf der Schichtdicke in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur. Der Verlauf der Meßpunkte weist auf einen gleichmäßigen Verlauf dieser Schrumpfung hin. Die Schrumpfung beträgt für die bei 600 °C kalzinierten Probe knapp 10 % im Vergleich zur ungetemperten Probe.



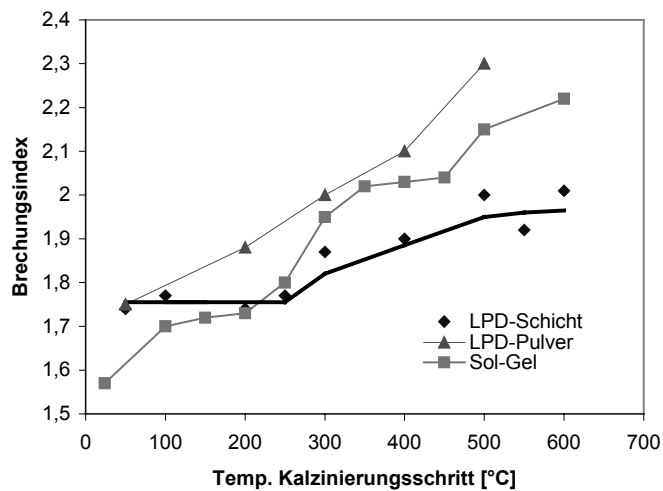
**Abbildung 5.14:** Grafische Auftragung der Veränderung der Schichtdicke beim nachträglichen zehninütigen Kalzinieren beschichteter Glassubstrate bei verschiedenen Temperaturen. Bei 600°C ist eine knapp 10 % Schrumpfung zu beobachten. Zum Vergleich ist die Schrumpfung von Sol-Gel-Schichten dargestellt. Sie beträgt rund 80%.

Dabei scheint die Abnahme der Schichtdicke im untersuchten Temperaturbereich bis 600 °C relativ gleichförmig zu erfolgen. Es sind keine großen Differenzen in der Schrumpfung in einem Temperaturintervall zu beobachten.

Die Sol-Gel-Schichten weisen eine deutlich höhere Schrumpfung von 80% auf, die auf den Verlust von organischen Rückständen und Lösungsmitteln zurückzuführen ist. Sogar im Bereich 400-600 °C, in dem das Material schon teilkristallin, ähnlich dem LPD-Material, vorliegt, geht die Schichtdicke nochmals um 30 % zurück. Selbst dieser Wert ist deutlich höher, als die ca. 10 % für das LPD-Material im gesamten untersuchten Temperaturbereich.

### 5.10.2 Brechzahl

Mit Zunahme der Verdichtung der Schicht und der Zunahme der Kristallinität des abgeschiedenen Materials [DUT03], nimmt auch der Brechungsindex der LPD-Schicht zu. Aus UV-VIS-Reflexionsdaten kann nach der Swanepoel-Methode [SWA 83] die Brechzahl der untersuchten Schicht bestimmt werden (Abb. 5.15).



**Abbildung 5.15:** Darstellung der Brechungsindices von LPD-Schichten und Pulvern bei nachträglicher Kalzinierung. Der geringere Brechungsindex der Schichten ist auf Schädigung durch Risse in der Schicht zurückzuführen. Im Vergleich der Brechungsindex des Sol-Gel-Materials. Es weist einen geringeren Brechungsindex als das LPD-Pulver auf. Bei Temperaturen über 200 °C weist die Sol-Gel-Schicht aufgrund fehlender Risse höhere Werte als die LPD-Schicht auf.

Der auf Borosilicatglas bestimmte Brechungsindex für ungetemperte Proben aus den UV-VIS-Daten stimmt nahezu mit den nach der Immersionsmethode bestimmten Brechungsindex von LPD-Pulver überein.

Ab 250 °C beginnt bei den  $\text{TiO}_2$ -Schichten eine Erhöhung der Brechzahl, die bei Temperaturen auch größer 500 °C auf Werte kleiner 2,0 begrenzt zu sein scheint. Dies ist überraschend, da das LPD-Material bei diesen Temperaturen bereits eine hohe Kristallinität besitzt [DUT 03a] und Anatas einen deutlich höheren Brechungsindex von 2,52 besitzt [WIK 06]. Wie auch beim Zusammenwachsen der Schicht (Kap. 5.1) hängt der effektive Brechungsindex nach der *effective medium theory* (EMT) u.a. aus dem Brechungsindex des Schichtmaterials und dem Füllfaktor ab [GOM 99]. Da durch den Tempersschritt sich die Risse bei höheren Temperaturen deutlich verbreitern und zudem noch Material abplatzt, nimmt der Füllfaktor immer mehr ab. Der Brechungsindex des Materials nimmt zwar deutlich zu, der effektive Brechungsindex steigt aber deutlich langsamer, da anteilig immer mehr Fläche entsteht, die keinen Beitrag zum Brechungsindex liefert. Um dies zu überprüfen, wurden LPD-Pulver kalziniert und ihr Brechungsindex nach der Immersionsmethode bestimmt. Mit dieser Methode konnten Brechzahlen bis 2,3 bestimmt werden. Das LPD-Pulver weist nach dem Tempersschritt deutlich höhere Brechzahlen auf, als die Schicht. Bei 500 °C wird bereits ein Brechungsindex von 2,3 erreicht. Bei 600 °C dürfte sich der Wert noch etwas erhöhen. Der Brechungsindex des Materials liegt damit in einem Bereich, der für Material, das aus 90 % Anatas besteht, sinnvoll erscheint.



Unklar bleibt, wieso der Brechungsindex der Schichten erst ab 200 °C ansteigt und bis dahin im Bereich von 1,75 liegt, während Pulver nach 200 °C thermischer Nachbehandlung bereits einen Brechungsindex von 1,88 aufweisen. Auch ist bis 200 °C keine große Verbreiterung der Risse oder eine Abplatzen von Schichtfragmenten sichtbar. Da vermutet wurde, daß sich die Pulver schlechter aufheizen, wurden die Pulver Proben 45 min getempert statt wie die Schichten 10 min. Jedoch scheinen die Pulver doch schneller eine höhere effektive Temperatur erreicht zu haben, als die Schichten. Hier scheinen die 3 mm dicken Glassubstrate doch stärker als Kühlkörper zu wirken als angenommen.

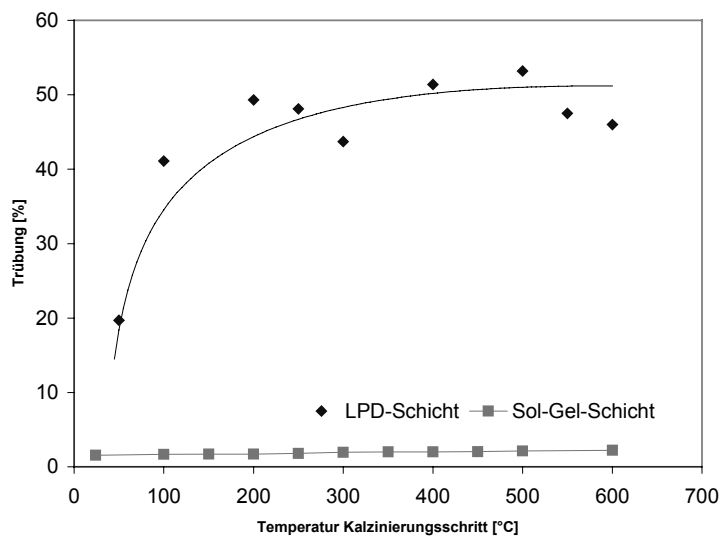
Der Vergleich mit den Brechungsindices der Sol-Gel-Schichten zeigt, daß bis 200 °C das amorphe Sol-Gel-Material nicht an das bereits zum Teil aus Anatas bestehende LPD-Material heranreichen kann. Auch bei höheren Temperaturen weist das LPD-Pulver einen höheren Brechungsindex auf. Jedoch fällt die LPD-Schicht aufgrund der Ribbildung und des damit geringeren Brechungsindex hinter die Sol-Gel-Schicht zurück, die keine Risse aufweist. Auch weist die 600 °C-LPD-Schicht in TEM-Untersuchungen (Abb. 5.13) einen gewissen Grad an Porosität auf. Unter der Annahme, daß diese Porosität bereits bei der Abscheidung besteht, kann dies auch ein weiterer Grund für die geringere Brechkraft der LPD-Schicht sein.

### 5.10.3 Lichtstreuung / Transparenz

Durch den Tempervorgang kommt es zu einer Ribverbreiterung. Dabei erlangen die Ribbreiten den Größenbereich der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes und stellen damit Streuzentren dar. Abbildung 5.16 zeigt die Lichtstreuung in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur.

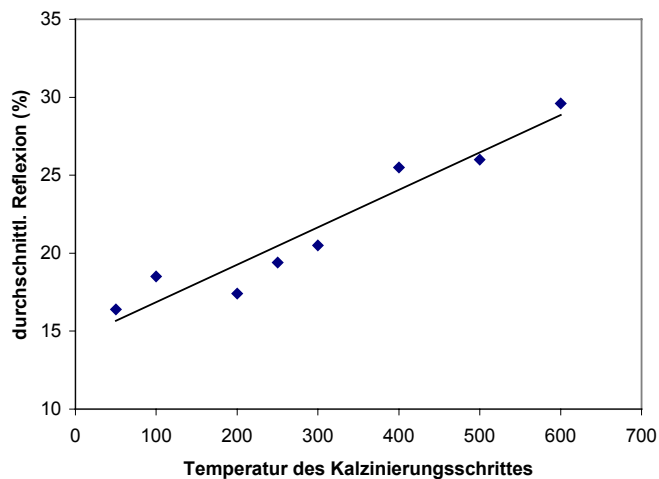
Dabei wird deutlich, daß durch jegliche Kalzinierung zu einer deutlich stärkeren Trübung kommt. Bei höherer Temperatur kommt es nur noch zu einer geringen weiteren Steigerung dieses Niveaus in der Lichtstreuung. Dies kann so gedeutet werden, daß die vorhanden Risse durch die Kalzinierung so weit verbreitert werden, daß sie daß Licht streuen. Jedoch werden auch bei höheren Temperaturen nicht in signifikantem Umfang neue Risse gebildet.

Die Sol-Gel-Beschichtung weisen hervorragende Werte bei der Lichtstreuung auf. Sie sind kaum trüb. Dies ändert sich auch kaum mit der Kalzinierung, da keine weiteren Defekte durch die thermische Behandlung entstehen.



**Abbildung 5.16:** Darstellung der Trübung LPD- und Sol-Gel-beschichteter Glassubstrate bei nachgeschalteter Kalzinierung bei verschiedenen Temperaturen. Durch die Rissbildung kommt es bei den LPD-Schichten zu einem starken Anstieg der Trübung.

Betrachtet man jedoch die LPD-Proben, scheint sich die Transparenz nicht schlagartig durch die Kalzinierung zu verschlechtern und sich dann kaum mehr zu ändern. Vielmehr entsteht visuell der Eindruck, die Transparenz würde in einem linearen Zusammenhang mit der Temperatur verringert (Abb. 5.17 oben). Diese Diskrepanz liegt allerdings daran, daß bei Bestimmung der Lichtstreuung nur die Lichtmenge analysiert wird, die die Probe passiert hat. Der reflektierte Anteil bleibt unberücksichtigt. Das reflektierte Licht ist aber entscheidend bei der Wahrnehmung der Transparenz bzw. Trübung der Probe. Aus den UV-VIS-Untersuchungen wurde die durchschnittliche Reflexion der Probe bestimmt. Diese steigt kontinuierlich an und hat sich bei den 600 °C kalzinerten Proben im Vergleich zu den nicht kalzinieren Proben nahezu verdoppelt (Abb. 5.17 unten).

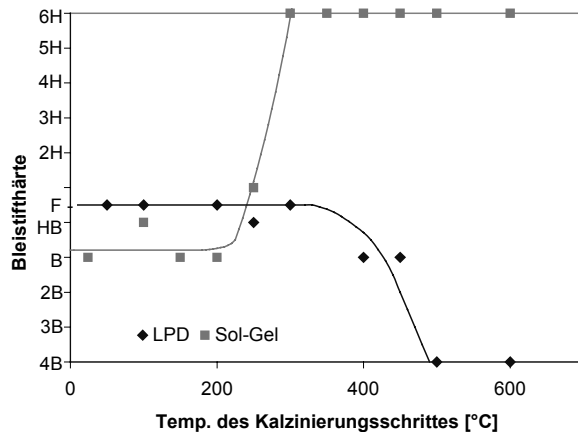


**Abbildung 5.17:** **Oben:** Optischer Eindruck der Transparenz LPD-beschichteter Glassubstrate. Die Zahl am oberen Teil der Probe gibt die Temperatur in °C an, bei dem die Probe für 10 min kalziniert wurde. **Unten:** Darstellung der aus UV-VIS-Daten bestimmten Reflexion.

#### 5.10.4 Mechanische Eigenschaften der kalzinierten Schichten

Beim Gitterschnitttest mit Klebebandabziehen weisen die Schichten auf Glas eine so schlechte Haftung auf, daß das Schichtmaterial vollständig entfernt wird. Eine Verbesserung der Haftung durch Kalzinierung kann nicht festgestellt werden. Jedoch beobachtet man bei Schichten, die Temperaturen größer 450 °C ausgesetzt waren, eine derart schlechte Schichthaftung, daß bereits geringste Belastungen zu einem Abplatzen von Schichtfragmenten führen. Mit dem Gitterschnitttest kann aber keine weitere Verschlechterung der Haftung nachgewiesen werden, da dieser bereits bei den nicht kalzinierten Proben seine unterste Grenze erreicht hat. Wie in Kapitel 5.7 bereits festgestellt, ist die Bleistifhärte der Schicht von der Haftung der Schicht abhängig. Damit

sollte sich eine Verschlechterung der Haftung in den Ergebnissen der Bestimmung der Bleistifthärte zeigen.



**Abbildung 5.18:** Einfluß der Kalzinierungstemperatur auf die Bleistifthärte. Der Rückgang bei den LPD-Schichten ist auf eine Verschlechterung der Haftung durch Zerstörung des Polyelektrolytbilayers zurückzuführen. Die Sol-Gel-Schichten zeigen eine Zunahme der Bleistifthärte durch Ausbildung des anorganischen Netzwerkes.

Abbildung 5.18 zeigt die Ergebnisse der Bleistifthärtenbestimmung der kalzinerten Proben. Bis 300 °C weisen die LPD-Proben eine Bleistifthärte von F auf. Ab 400 °C kann ein Rückgang der Bleistifthärte beobachtet werden. Eine weitere Erhöhung (> 450 °C) der Kalzinierungstemperatur führt zu einer Bleistifthärte von kleiner 4B. Das Absinken dürfte, wie oben bereits erwähnt, auf eine Verschlechterung der Schichthaftung zurückzuführen sein. Dies dürfte auf die temperaturbedingte Zersetzung des organischen Polyelektrolytbilayers zurückzuführen sein. Das Ausbrennen der Polyelektrolyten führt zum Verlust der haftvermittelnden Schicht und damit zu einem fast vollständigem Verlust der Schichthaftung.

Von der thermischen Behandlung von TiO<sub>2</sub>-Schichten auf SAMs ist jedoch bekannt, daß diese auch nach einem Ausbrennen der Organik noch gut haften [SHI 95a, SHI 99a]. Dieses gegenteilige Verhalten ist aber darauf zurückzuführen, daß nach der thermischen Zersetzung der Kohlenstoffkette, der anorganische Teil des Molekül eine silicatische Bindung zur Titandioxidschicht ausbilden kann [McE 05]. Dies ist den rein organischen Polyelektrolyten nicht möglich. Die Schichthaftung geht damit verloren.

Der Vergleich mit den Sol-Gel-Schichten zeigt, daß diese, wie erwartet, sehr weich sind und erst bei Temperaturen größer 200°C durch Verlust der organischen Reste und Ausbildung des anorganischen Netzwerkes an Härte gewinnen. Dies führt dann aber zu sehr harten Schichten mit Bleistifthärten größer 6H.

## 6 Zusammenfassung

Es wurden planare Substrate mittels Flüssigphasenabscheidung mit Titandioxid beschichtet. Durch Absorption von Polyelektrolyten konnte die chemische Beschaffenheit der Substratoberfläche so verändert werden, daß die verwendbaren Substratmaterialien zur Beschichtung mit dem LPD-Verfahren um Glas, Polycarbonat, PET und Polyethylen erweitert wurden. Bedeutung kommt besonders der LPD-Beschichtung auf Borosilicatglas zu, da damit erstmalig ein Vergleich zwischen  $\text{TiO}_2$ -Schichten aus der Flüssigphasenabscheidung und Schichten, die mittels Sol-Gel-Verfahren gewonnen wurden, möglich wurde.

Der systematische Vergleich zwischen den Schichten der beiden Beschichtungsverfahren, ergab, daß Sol-Gel-Beschichtungen eine thermische Nachbehandlung mit Temperaturen größer  $400^\circ\text{C}$  benötigen, um ihre optimalen optischen und mechanischen Eigenschaften zu erreichen. Dabei tritt zwar eine starke Schrumpfung durch die Pyrolyse organischer Reste und Kristallisation auf. Jedoch führt diese Schrumpfung zu keiner Ribbildung oder Delaminierung. Im Gegenteil, die Ausbildung eines anorganischen Netzwerkes führt zum Aushärten der Schicht. Die bei höheren Temperaturen auftretende Kristallisation ermöglicht einen höheren Brechungsindex der Schicht bei gleichbleibend sehr guter Transparenz.

Die bereits teilkristallin abgeschiedenen  $\text{TiO}_2$ -Filme aus dem LPD-Verfahren schrumpfen zwar weit weniger stark als die Sol-Gel-Schichten, durch eine schlechte Haftung auf der Glasoberfläche verbreitern sich jedoch bereits vorhandene schmale Risse. Die Pyrolyse des Polyelektrolytlayer führt zum Verlust der haftvermittelnden Schicht und damit zu einem drastischen Rückgang der Schichthaftung und daraus bedingend der Bleistifhärte. Die Ribbildung verursacht einen starken Anstieg der Schichttrübung. Weiterhin verursacht die Ribverbreitung bei steigender Temperatur einen geringeren Brechzahlanstieg, als dies das LPD-Material ermöglichen würde.

Durch diese Ergebnisse wird offensichtlich, daß für Substrate, die hohe Temperaturen ermöglichen, Sol-Gel-Beschichtungen dem LPD-Verfahren vorzuziehen ist. Für thermisch nicht belastbare Substrate stellt die Flüssigphasenabscheidung jedoch ein sehr gutes Beschichtungsverfahren dar.

Um bestmögliche Ergebnisse mit dem LPD-Verfahren zu erzielen, kommt der Modifizierung der Substratoberfläche eine entscheidende Bedeutung zu. Zur bereits bekannten Oberflächenmodifizierung durch Ätzen mit Natriumperoxodisulfat (Hydroxylierung) wurde hierbei die zusätzliche bzw. alleinige Funktionalisierung durch Adsorption eines Polyelektrolytbilayers untersucht.

Durch die Verwendung eines Polyelektrolytbilayers konnte die Dichte an Kristallisationsstellen im Vergleich zum unbehandelten bzw. hydroxylierten Substrat erhöht werden. Dies führte im Einklang mit dem bekannten Schichtwachstumsmodell zu gleichmäßigeren Beschichtungen.

Der Einsatz des Polyelektrolytbilayers konnte in allen Fällen dazu genutzt werden, die Trübung der Schicht zu verringern. Dabei wurden Trübungswerte größer 50 % meist auf Werte von ca. 20 % und kleiner verbessert. Hohe Keimdichten bewirken dabei eine geringe Trübung. Jedoch konnte auch bei geringeren Keimdichten durch den Polyelektrolytbilayer geringe Trübungswerte erreicht werden.

Bei der mechanischen Charakterisierung der TiO<sub>2</sub>-Schichten konnte festgestellt werden, daß bei den polymeren Substraten durch Hydroxylierung oder den Polyelektrolytbilayer die Schichthaftung verbessert werden. Eine Abhängigkeit der mechanischen Schichteigenschaften von der Substrathärte konnte mit Ausnahme des sehr weichen Polyethylens nicht gefunden werden. Jedoch ist für eine hohe Bleistiftheite eine gute Haftung nötig. Abriebuntersuchungen mit einem Filzstempel (Crockmetertest) zeigten ein analoges Verhalten zum Bleistiftheitetest.

Um eventuell auftretende Nachteile der weichen Polymere ausgleichen zu können, wurden parallel Polystyrolsubstrate, beschichtet mit einer ORMOCER®-Hartschicht, untersucht. Dabei wurden sehr gute Ergebnisse in Hinblick auf Keimstellendichte, optische und mechanische Eigenschaften erzielt.

## 7 Summary

Planar substrates were coated with titanium dioxide by liquid phase deposition. The chemical properties of substrate surface were changed through adsorption of polyelectrolytes, so that coating of glass, polycarbonate, PET and polyethylene with the LPD process could be done. Especially the LPD-Coating on borofloatglass is of importance. For the first time, a comparison between coatings from liquid phase deposition and coatings from sol-gel process became possible.

The systematic comparison between the films of the two coating processes showed that sol-gel coatings need a thermal treatment at temperature above 400 °C to unfold their optimal optical and mechanical properties. Thereby a high shrinkage caused by pyrolysis of organic residues and crystallisation occurs. But that shrinkage does not lead to formation of cracks or delamination. In Contrast, the formation of a inorganic backbone leads to a hardening of the film.

At higher temperature emerging crystallisation enables a higher refractive index with constant very good transparency.

The partially crystalline films from the LPD-process shrink much less than the sol-gel films. But caused by a bad adhesion on the glass surface small cracks get broadened. Pyrolysis of polyelectrolytes leads to a loss of the bonding agent and associated with that to dramatic decrease in adhesion and pencil hardness. The formation of cracks causes an high increase in the haze of the film. The broadening of cracks at rising temperature avoids a higher increase in refractive index as could be possible from the LPD-material properties.

These results reveal that for substrates tolerating high temperatures sol-gel-coating is preferable to the LPD-process. For thermal non-stable substrates the liquid phase deposition is a very suitable coating technique.

To achieve best possible results with the LPD-Process, the modification of the substrate surface is of importance. Beside the already known surface modification through etching with sodium peroxodisulfate (hydroxylation) the additional or exclusive surface-modification through of adsorption a polyelectrolytebilayer was investigated.

By the application of a polyelectrolytebilayer the density of nucleation sites could be increased in comparison with the untreated or hydroxylated substrate. This leads in consistence with the known film formation model to more homogeneous coatings.

In general the application of the polyelectrolytebilayer reduced the haze of the film. In most cases the haze was decreased from 50 % and higher to 20% and lower. High densities of nucleation sites effect a low haze. But using the polyelectrolytebilayer low haze could also achieved despite a low nuclei density.

Based on the mechanical characterisation of the  $\text{TiO}_2$ -films could be demonstrated that on polymeric substrates the adhesion increases if hydroxylation or polyelectrolytebilayers are used. A dependence of mechanical film properties on the hardness of the substrate could not be detected with the exception of the very soft polyethylene. For a high pencil hardness a high adhesion is the crucial factor. Abrasion test with a felt die (Crockmeter) showed an analogue behaviour as the pencil hardness test.

To compensate potential disadvantages from the soft polymers, polystyrene substrates with a ORMOCER®-hardcover-film were examined. Films on these substrates showed very good results refering to the density of nucleation sites, optical and mechanical properties.



## 8 Literatur

- ADD 85 L. Addadi, S. Weiner, "Interaction between acidic proteins and crystals: stereochemical requirements in biomineralization", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1985**, 82, 4110.
- AIZ 99 J. Aizenberg, A.J. Black, G.M. Whitesides, "Control of crystal nucleation by patterned self-assembled monolayers", *Nature* **1999**, 398, 495.
- AMB 98 Patent Nr. DE000019653480A1[DE], "Verfahren zur Herstellung von Überzügen auf Substraten und ein Beschichtungsmaterial hierzu".
- AOI 05 Y. Aoi, S. Kobayashi, E. Kamijo, S. Deki, "Fabrication of three-dimensional ordered macroporous titanium oxide by liquid-phase deposition method using colloidal template", *J. Mater. Sci* **2005**, 40, 5561.
- AST 97 The American Society for Testing and Materials, "Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics", ASTM-D 1003-97, West Conshohocken, USA, **1997**.
- BAS 98 S. Baskaran, L.Song, J. Liu, Y.L. Chen, G.L. Graff, "Titanium Oxide Thin Films on Organic Interfaces through Biomimetic Processing", *J. Am. Cer. Soc.* **1998**, 81, 401.
- BUN 94 B.C. Bunker, P.C. Rieke, B.J. Tarasevich, A.A. Campbell, G.E. Fryxell, G.L. Graff, L. Song, J. Liu, J.W. Virden, G.L. McVay, "Ceramic thin-film formation on functionalized interfaces through biomimetic processing", *Science* **1994**, 264, 48.
- BUR 89 G.P. Burns, "Titanium dioxide dielectric films formed by rapid thermal oxidation", *J. Appl. Phys.* **1989**, 65, 2095.
- CAL 92 P. Calvert, "Biomimetic ceramic and composites", *MRS Bull.* **1992**, 17, 37.
- CAL 96 P. Calvert, P. Rieke, "Biomimetic Mineralization in and on Polymers", *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1715.
- CHE 97 W. Chen, T.J. McCarthy, "Layer-by-layer deposition: a tool for polymer surface modification", *Macromolecules* **1997**, 30, 78.

- COL 96 R.J. Collins, H. Shin, M.R. De Guire, A.H. Heuer, C.N. Sukenik, "Low Temperature Deposition of Patterned TiO<sub>2</sub> Thin Films Using Photopatterned Self-Assembled Monolayers", *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 69, 860.
- DEC 97 G. Decher, "Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites", *Science* **1997**, 277, 1232.
- DEC 91 G. Decher, J.D. Hong, "Buildup of Ultrathin Multilayer Films by a Self-Assembly Process: II. Consecutive Adsorbing of Anionic and Cationic Bipolar Amphiphiles and Polyelectrolytes on Charged Surfaces", *Ber. Bunsenges. Phys. Chem* **1991**, 95, 1430.
- DEK 96 S. Deki, Y. Aoi, O. Hiroi, A. Kajinami, "Titanium(IV)oxide thin films prepared from aqueous solution, *Chem. Lett.* **1996**, 433.
- DEK 97 S. Deki, Y. Aoi, Y. Asaoka, A. Kajinami, M. Mizuhata, "Monitoring the growth of titanium oxide thin films by liquid-phase deposition method with a quartz microbalance", *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 733.
- DEK 97a S. Deki, Y. Aoi, J. Okibe, H. Yanagimoto, A. Kajinami, M. Mizuhata, "Preparation and characterization of iron oxyhydroxide and iron oxide thin films by liquid-phase deposition", *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 1769.
- DIA 04 A. Diaz-Parralejo, R. Caruso, A. Ortiz, F. Guiberteau, "Densification and porosity evaluation of ZrO<sub>2</sub>-3 mol.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol-gel thin films", *Thin Solid Films* **2004**, 458, 92.
- DUT 03 A. Dutschke, C. Diegelmann, P. Löbmann, "Preparation of TiO<sub>2</sub> thin films on polystyrene by liquid phase deposition", *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 1058.
- DUT 03a A. Dutschke, C. Diegelmann, P. Löbmann, "Nucleation and Growth of TiO<sub>2</sub> Thin films on Modified Polystyrene Surfaces", *Chem. Mater.* **2003**, 15, 3501.
- FEN 04 L. Feng, Y. Liu, J. Hu, "Molecularly Imprinted TiO<sub>2</sub> Thin Film by Liquid Phase Deposition for the Determination of L-Glutamic Acid", *Langmuir* **2004**, 20, 1786.
- GAO 04 Y. Gao, Y. Masudam, K. Koumoto, "Light-Excited Superhydrophilicity of Amorphous TiO<sub>2</sub> Thin Films Deposited in an Aqueous Peroxotitanate Solution", *Langmuir* **2004**, 20, 3188.

- GOH 04 G.K.L. Goh, S.K. Donthu, P.K. Pallathadka, "Cracking and Orientation of Solution-Deposited Rutile TiO<sub>2</sub> Films", *Chem. Mater.* **2004**, 16, 2857.
- GOM 99 A. Gombert, W. Glaubitt, K. Rose, J. Dreibholz, B. Bläsi, A. Heinzl, D. Sporn, W. Döll, V. Wittwer, "Subwavelength-structured antireflective surfaces on glass", *Thin Solid Films* **1999**, 351, 73.
- GOP 97 M. Gopal, W.J. Moberly Chan, L.C. De Jonghe, "Room temperature synthesis of crystalline metal oxides", *J. Mater. Sci.* **1997**, 32, 6001.
- GRA 03 O. Grassmann, R. Neder, A. Putnis, P. Löbmann, "Biomimetic control of crystal self-assembly by growth in an organic hydrogel network", *Am. Mineral.* **2003**, 88, 647.
- HER 02 J. Herrero, C. Guillen, "Transparent films on polymers for photovoltaic applications", *Vacuum* **2002**, 67, 611.
- HER 04 B. Herbig, P. Löbmann, "TiO<sub>2</sub> photocatalysts deposited on fiber substrates by liquid phase deposition", *J. Photochem. Photobiol. A*, **2004**, 163, 359.
- HER 99 J.-M. Herrmann, " Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants", *Catal. Today*, **1999**, 53, 115.
- HEY 00 B.R. Heywood, S. Hill, K. Pitt, P. Tibble, S. Williams, "Biogenic inspiration for the controlled nucleation and growth of inorganic materials", *Mat. Res. Soc. Symp.* **2000**, 620, M4.5.1.
- HEY 94 B. Heywood, S. Mann, "Template-directed nucleation and growth of inorganic materials", *Adv. Mater.* **1994**, 6, 9.
- HOF 95 M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis", *Chem. Rev.* **1995**, 95, 69.
- HOL 95 A.F. Hollemann, E. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **1995**.
- KIS 98 H. Kishimoto, K. Takahama, N. Hashimoto, Y. Aoi, S. Deki, "Photocatalytic activity of titanium oxide prepared by liquid phase deposition (LPD)", *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 2019.
- KOM 96 S.Komarneni, "Some significant advances in sol-gel processing of dense structural ceramics", *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1996**, 6, 127.

- KOU 99 K. Koumoto, S. Seo, T. Sugiyama, W.S. Seo, "Micropatterning of Titanium Dioxide on Self-Assembled Monolayers Using a Liquid-Phase Deposition Process", *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2305.
- LEP 00 S. Leporatti, C. Gao, A. Voigt, E. Donath, H. Möhwald, "Shrinking of ultrathin polyelectrolyte multilayer capsules upon annealing: A confocal laser scanning microscopy and scanning force microscopy study", *Eur. Phys. J. E* **2000**, *5*, 13.
- LI 05 L. Li, M. Mizuhata, S. Deki, "Preparation and characterization of alkyl sulfate and alkylbenzene sulfonated surfactants/TiO<sub>2</sub> hybrid thin films by liquid phase deposition (LPD) method", *Appl. Surf. Sci.* **2005**, 239, 292.
- LIT 97 A. Litvin, S. Valiyaveetil, D. Kaplan, S. Mann, "Template-directed synthesis of aragonite under supramolecular-bonded Langmuir monolayers", *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 124.
- LÖB 03 P. Löbmann, P. Röhlen, "Industrial processing of TiO<sub>2</sub> thin films from soluble precursor powders", *J. Glass Sci. Techn.* **2003**, *76*, 1.
- LÖB 05 P. Löbmann, "From Sol-Gel Processing to Bio-inspired Material Synthesis", Habilitationsschrift, Würzburg **2005**.
- LOK 04 C.D. Lokhande, E.-H. Lee, K.-D. Jung, O.-S. Joo, "Room temperature chemical deposition of amorphous TiO<sub>2</sub> thin films from Ti(III) chloride solution", *J. Mater. Sci.* **2004**, *39*, 2915.
- MAL 06 M. Mallak, M. Bockmeyer, P. Löbmann, „Liquid Phase Deposition of TiO<sub>2</sub> on Glass: Systematic Comparison to Films prepared by Sol-Gel Processing" *Thin Solid Films*, submitted
- MAN 01 S. Mann, *Biomaterialization. Principles and Concepts in Bioinorganic Materials Chemistry*, Oxford University Press, **2001**.
- MAN 96 S. Mann, *Biomimetic Materials Chemistry*, VCH, Weinheim, **1996**.
- MAR 00 L. Martinu, D. Poitras, "Plasma deposition of optical films and coatings: A review", *J. Vac. Sci. Technol. A*, **2000**, *18*, 2619.

- MAR 99 P.L. Marasco, H.L. Task, "The effect on vision of light scatter from HMD visors and aircraft windscreens," *Soc. Photo-Opt. Instr. Eng., Helmet- and Head-Mounted Displays IV*, **1999**, 3689, 2.
- MAS 01 Y. Masuda, T. Sugiyama, H. Lin, W.S. Seo, K. Koumoto, "Selective deposition and micropatterning of titanium dioxide thin film on self-assembled monolayers", *Thin Solid Films*, **2001**, 382, 153.
- MAS 02 Y. Masuda, T. Sugiyama, K. Koumoto, "Micropatterning of anatase TiO<sub>2</sub> thin films from an aqueous solution by a site selective immersion method", *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 2643.
- MAS 03 Y. Masuda, T. Sugiyama, W.S. Seo, K. Koumoto, "Deposition Mechanism of Anatase TiO<sub>2</sub> on Self-Assembled Monolayers from an Aqueous Solution", *Chem. Mater.* **2003**, 15, 2469.
- McE 05 J. McElwee, R. Helmy, A.Y. Fadeev, "Thermal stability of organic monolayers grafted to minerals", *J. Colloid Interface Sci* **2005**, 185, 551.
- NAG 88 H. Nagayama, H. Honda, H. Kawahara, "A new Process for silica coating", *J. Electrochem. Soc.* **1988**, 135, 2013.
- NIE 01 T.P. Niesen, M.R. De Guire, "Review: Deposition of Ceramic Thin films at Low Temperatures from Aqueous Solutions", *J. Electroceram.* **2001**, 6, 169.
- NIE 01a T.P. Niesen, J. Bill, F. Aldinger, "Deposition of Titania Thin Films by a Peroxide Route on Different Functionalized Organic Self-Assembled Monolayers", *Chem. Mater.* **2001**, 13, 1552.
- NIE 99 T.P. Niesen, M.R. De Guire, J. Bill, F. Aldinger, N. Rühle, A. Fischer, F.C. Jentoft, R. Schlögl, "Atomic force microscopic studies of oxide thin films on organic Self-Assembled Monolayers", *J. Mater. Res.* **1999**, 14, 2464.
- PAT 05 H.M. Pathan, W.Y. Kim, K.-D. Jung, O.-S. Joo, "A chemical route to room-temperature synthesis of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> thin films", *Appl. Surf. Sci.* **2005**, 246, 72.
- PEN 99 R.L. Penn, J. F. Banfield, "Morphology development and crystal growth in nanocrystalline aggregates under hydrothermal conditions: Insights from titania", *Geochim. Cosmochim. Acta* **1999**, 63, 1549.

- PIZ 02 H. Pizem, C.N. Sukenik, U. Sumpathkumaran, A.K. McIlwain, M.R. De Guire, "Effect of Substrate Surface Functionality on Solution-Deposited Titania Films", *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2476.
- SCH 60 R.H. Schmitt, E.L. Grove, R.D. Brown, "The Equivalent Conductance of the Hexafluorocomplexes of Group IV (Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Hf)", *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5292.
- SHI 00 S.S. Shiratori, M.F. Rubner, "pH-Dependent Thickness Behavior of Sequentially Adsorbed Layers of Weak Polyelectrolytes", *Macromolecules* **2000**, *33*, 4213.
- SHI 95a H. Shin, R.J. Collins, M.R. De Guire, A.H. Heuer, C.N. Sukenik, "Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> thin films on organic Self-Assembled Monolayers: Part I. Film formation from aqueous solutions", *J. Mater. Res.* **1995**, *10*, 692.
- SHI 98a H. Shin, M. Agarwal, M.R. De Guire, A.H. Heuer, "Deposition mechanism of oxide thin films on SAMs", *Acta mater.* **1998**, *46*, 801.
- SHI 99 K. Shimizu, H. Imai, H. Hirashima, K. Tsukuma, "Low-temperature synthesis of anatase thin films on glass and organic substrates by direct deposition from aqueous solutions", *Thin Solid Films* **1999**, *351*, 220.
- SHI 99a H. Shin, A. Wang, U. Sumpathkumaran, M.R. DeGuire, A.H. Heuer, S. N. Sukenik, "Pyrolysis of self-assembled organic monolayers on oxide substrates", *J. Mater. Res.* **1999**, *12*, 2116.
- STR 04 H. Strohm, P. Löbmann, "Porous TiO<sub>2</sub> hollow sphere by liquid phase deposition on polystyrene latex-stabilised Pickering emulsion", *J. Mat. Chem.* **2004**, *14*, 2667.
- STR 05 H. Strohm, P. Löbmann, "Liquid-Phase Deposition of TiO<sub>2</sub> on Polystyrene Latex Particles Functionalized by Adsorption of Polyelectrolytes", *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6772.
- STR 05a Holger Strohm, "Flüssigphasenabscheidung von Titandioxid auf Polymerlatextemplaten", Dissertation, Würzburg **2005**.
- SWA 83 Swanepoel, R., "Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon", *J. Phys. E.: Sci. Instrum.* **1983**, *16*, 1214.

- WIK 06 Wikipedia – Die freie Enzyklopädie, Artikel Brechzahl, <http://de.wikipedia.org/wiki/Brechzahl>, **2006**.
- WON 02 K. Wongcharee, M. Brungs, R. Chaplin, Y.J. Hong, R. Pillar, E. Sizgek, "Sol-gel processing by aging and pore creator addition for porous silica antireflective coatings", *J. Sol-Gel- Sci. Technol.* **2002**, 25, 215.
- YAM 02 S. Yamabi, H. Imai, "Crystal Phase Control for Titanium Dioxide Films by Direct Deposition in Aqueous Solutions", *Chem. Mater.* **2002**, 14, 609.
- YAN 03 H.G. Yang, H.C. Zeng, "Control of Nucleation in Solution Growth of Anatase TiO<sub>2</sub> on Glass Substrate", *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 12244.
- YOO 98 D. Yoo, S.S. Shiratori, M.F. Rubner, "Controlling bilayer composition and surface wettability of sequentially adsorbed multilayers of weak polyelectrolytes", *Macromolecules* **1998**, 31, 4309.
- YU 03 J-G. Yu, H.-G. Yu, B. Cheng, X.-J. Zhao, J.C. Yu, E.-K. Ho, "The Effect of Calcination Temperature on the Surface Microstructure and Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Thin Film Prepared by Liquid Phase Deposition", *J. Phys. Chem B* **2003**, 107, 13871.
- YU 05 H. Yu, S.C. Lee, C.H. Ao, J. Yu, "Low-temperature fabrication and photocatalytic activity of clustered TiO<sub>2</sub> particles formed on glass fibers", *J. Crystal Growth* **2005**, 280, 612.

## Veröffentliche Ergebnisse

M. Mallak, M. Bockmeyer, P.Löbmann, „Liquid Phase Deposition of TiO<sub>2</sub> on Glass: Systematic Comparison to Films prepared by Sol-Gel Processing“ *Thin Solid Films*, submitted.



## Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Gerd Müller für die Möglichkeit bedanken, diese Arbeit am Lehrstuhl für Silicatchemie anfertigen zu können.

Herrn Priv. Doz. Dr. Peer Löbmann danke ich für die praktische und theoretische Betreuung der Arbeit, insbesondere für seine stete Bereitschaft zu Diskussion und Unterstützung.

Danken möchte ich auch Carsten, Olaf, Christine, Christian (2x), Sandra und Frau Mitdbö, für die gute Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima. Sehr gerne habe ich auch mit Holger und Uta meine Ergebnisse diskutiert. Vielen Dank für die vielen konstruktiven und hilfreichen Anmerkungen dazu. Danke auch an Volker Dehm, der als wissenschaftliche Hilfskraft die Oberflächenfunktionalisierung auf Glas mit seinen Arbeiten vorangebracht hat. Ein Dankeschön auch an Matthias Bockmeyer für die Zurverfügungstellung der Sol-Gel-Schichten und die Mitwirkung an der Publikation.

Bedanken möchte ich mich auch bei den Mitarbeitern des Fraunhofer-Instituts für Silicatforschung und des AWZ für die Unterstützung bei REM, FTIR, UV/VIS, Randwinkel- und Profilometermessungen. Insbesondere danke ich Dr. Klaus Rose für die Rezepte zur ORMOCER®-Lackherstellung und Anke Dutschke für die Anfertigung und Hilfe bei der Interpretation der TEM-Aufnahmen.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern für Ihre Unterstützung während meines gesamten Studiums und Sonja für ihr Verständnis und Ermutigung während der Promotion.

# Lebenslauf

Matthias Mallak  
Petrinistraße 21  
97080 Würzburg

## Persönliche Angaben

Geboren am: 19. März 1977 in Wiesbaden-Sonnenberg  
Familienstand: ledig  
Nationalität: deutsch

## Schulbildung:

1983-1984 Grundschule Wiesbaden-Naurod  
1984-1987 Grundschule Weikersheim  
1987-1996 Gymnasium Weikersheim  
06/1996 Abitur

## Wissenschaftlicher Werdegang

10/1997 – Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg  
10/2002 Studium der Chemie  
12/2001- 10/2002 Diplomarbeit „Mineralisation anorganischer Phasen in  
Polyelektrolytlösungen“ am Lehrstuhl für Silicatchemie  
Seit 02/2003 Promotion am Lehrstuhl für Silicatchemie / Lehrstuhl für chemische  
Technologie der Materialsynthese, Bayerische Julius-Maximilians-  
Universität: „Beschichtung planarer Substrate durch  
Flüssigphasenabscheidung von Titandioxid“

## Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Dissertation "Beschichtung planarer Substrate durch Flüssigphasenabscheidung von Titandioxid" selbstständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, dass diese Dissertation weder in gleicher noch in anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsvorhaben vorgelegen hat.

Ich habe früher außer den mit dem Zulassungsbuch urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Würzburg, den 28. November 2006

(Matthias Mallak)