

# Thermomechanische Resistenz und chemische Beständigkeit spektral selektiver Mehrschichtsysteme für die Architekturverglasung

Friedrich-Schiller-Universität Jena



seit 1558

## Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen  
Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von

**Robert Meszaros**

geboren am 26.04.1981 in Temeschburg

---

Gutachter:

Prof. Dr. Lothar Wondraczek, Friedrich-Schiller-Universität Jena

Prof. Dr. Joachim Deubener, Technische Universität Clausthal-Zellerfeld

Prof. Dr. Dörte Stachel, Friedrich-Schiller-Universität Jena

Tag der öffentlichen Verteidigung:

25. Juni 2014

---

Diese Arbeit entstand am Lehrstuhl Glas und Keramik der Universität Erlangen-Nürnberg (2009-2012) sowie am Otto-Schott-Institut für Materialforschung (2012-2013) im Rahmen eines Forschungsverbundes (FORGLAS, „Multifunktionale Werkstoffe aus Glas für energieeffiziente Gebäudetechnologien“) gefördert durch das Bayrische Ministerium für Bildung und Forschung (BMBF) in Kooperation mit der Fa. Interpane Glasgesellschaft mbH Plattling als Industriepartner.



## Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit verfolgt das Ziel der Entwicklung neuer, hochresistenter Sonnen- und Wärmeschutzschichten für Architekturglas zur optimalen Kontrolle des Gesamtenergiedurchlassgrades (g-Wert) bei Gebäudeverglasung. Das Ziel hoher Resistenz bezieht sich dabei auf den Erhalt der Schichteigenschaften bei Wärmebehandlung (Temperung, thermisches Vorspannen), korrosivem Angriff (Glas- und Schichtkorrosion) und mechanischer Belastung (Handling und Reinigung). Mittels systematischer Analyse einer Reihe von Defekten bei Sonnen- und Wärmeschutzschichten, die gezielt durch Wärmebehandlung, Korrosionstest und mechanische Belastung herbeigeführt werden, erfolgt die Verknüpfung zwischen Schädigungsursache und -wirkung. Auf Basis der resultierenden Ergebnisse und mit dem Verständnis der schädigenden Prozesse werden Modellbeschichtungen hergestellt, hinsichtlich ihrer Resistenz und Materialeigenschaften untersucht und eine Verbindung zwischen Stabilitätsmerkmalen wie Temperatur, Abrieb- und Feuchtebeständigkeit und materialspezifischen Eigenschaften wie Struktur, Eigenspannungen und Elastizität hergestellt. Im Ergebnis dienen die gewonnenen Erkenntnisse als methodische Grundlage und erster Entwicklungsansatz hin zu Beschichtungen höherer Resistenz.

---

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b>	<b>5</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>7</b>
<b>1 Einleitung und Zielstellung</b>	<b>9</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>13</b>
2.1 Schichtfunktion und optische Eigenschaften	13
2.1.1 Spektrale Transmission und Selektivität .....	13
2.1.2 IR-Reflexion durch transparent leitfähige Schichten.....	15
2.1.3 Entspiegelung durch Interferenz .....	19
2.2 Schichtaufbau und Materialien	23
2.3 Schichtherstellung, -wachstum und -struktur	24
2.3.1 Magnetronspütern.....	25
2.3.2 Reaktives Sputtern .....	26
2.3.3 Abscheidung und Keimbildung .....	27
2.3.4 Grenzflächenphänomene und Haftmechanismen .....	28
2.3.5 Wachstum und Morphologie .....	29
2.4 Floatglas als Dünnschichtsubstrat	32
2.5 Klimaresistenz	34
2.6 Thermische Resistenz	36
2.7 Mechanische Resistenz	37
2.7.1 Spannung, Dehnung und Elastizität .....	38
2.7.2 Entstehung von Eigenspannungen.....	39
2.7.3 Härte und Abriebbeständigkeit.....	40
<b>3 Experimentelles</b>	<b>45</b>
3.1 Schicht- und Probenherstellung	45
3.2 Korrosions- und Klimatest	48
3.3 Temperversuche	49
3.4 Charakterisierung	50
3.4.1 Optik und Farbe .....	50
3.4.2 Oberfläche und Struktur.....	52
3.4.3 Elementar- und Phasenanalyse.....	53
3.4.4 Mechanische Eigenschaften.....	54

<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>61</b>
4.1	Glasoberflächeneinflüsse auf die Beschichtbarkeit	61
4.1.1	Die Oberfläche von Floatglas.....	62
4.1.2	Wascheffekte und Glasoberflächenrestaurierung.....	63
4.1.3	Korrosionserscheinungen bei der Lagerung von Floatglas.....	64
4.1.4	Beschichtung von korrodiertem Floatglas.....	69
4.1.5	Temperung von Schichten auf korrodiert beschichtetem Floatglas.....	71
4.1.6	Mechanisches Verhalten korrodierter Glasoberflächen.....	74
4.1.7	Beschichtungseinflüsse auf die Floatglasoberfläche.....	76
4.2	Diskussion der Glasoberflächeneinflüsse auf die Beschichtbarkeit	78
4.3	Chemische und thermische Schichtstabilität	81
4.3.1	Schichteffekte bei Klimabelastung.....	81
4.3.2	Schichteffekte bei Temperung.....	85
4.4	Diskussion chemischer und thermischer Schichtstabilität	99
4.5	Zusammenhänge zwischen Schichtkomponenten, -eigenschaften und -stabilität	103
4.5.1	Schichteigenschaften und -funktion.....	104
4.5.2	Schichtstruktur und -morphologie.....	106
4.5.3	Mechanische Eigenschaften.....	125
4.5.4	Klimaresistenz.....	143
4.5.5	Temperresistenz.....	146
4.5.6	Mechanische Stabilität.....	148
4.6	Diskussion der Zusammenhänge zwischen Schichtkomponenten, -eigenschaften und -stabilität	161
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>167</b>
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>173</b>
	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>185</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>187</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>197</b>
	<b>Anhang</b>	<b>199</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>211</b>
	<b>Veröffentlichungen</b>	<b>213</b>
	<b>Selbstständigkeitserklärung</b>	<b>215</b>



# 1 Einleitung und Zielstellung

Die zunehmende globale Erwärmung und der daraus resultierende menschlich verursachte Beitrag zum Klimawandel gehören zu den größten Herausforderungen, welchen unsere heutige Gesellschaft gegenübersteht. Dabei ist der kontinuierliche Anstieg der durchschnittlichen Temperatur der erdnahen Atmosphäre und der Ozeane mitunter Folge einer zunehmenden Konzentration an Treibhausgasen, hervorgerufen durch extensive menschliche Aktivitäten bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe und der Intensivierung von Forst- und Landwirtschaft [1]. Medienberichten zufolge sind Naturkatastrophen wie Überschwemmungen, Hurrikans, Taifune und Hitzewellen als Folge des Klimawandels anzusehen, wobei den Medien ein gewisses Maß an Eigennutzen zu unterstellen ist. Dennoch besteht kein Zweifel daran, dass menschliche Aktivitäten zum Klimawandel beitragen [2].

Zur Minderung des menschlichen Beitrags zur globalen Erwärmung beschlossen die Vereinten Nationen 1997 ein Protokoll, worin sich 37 Industrienationen zur Reduktion von Treibhausgasen verpflichteten [3]. In dessen Rahmen verabschiedeten z.B. die Länder der Europäischen Union im Jahr 2006 eine Police zur Energieeffizienz von Gebäuden, die bis zum Jahr 2020 eine 5 - 6 prozentige Reduktion des Primärenergiebedarfs sowie eine 4 - 6 prozentige Reduktion des CO<sub>2</sub> Ausstoßes vorgibt. Das Besondere an der Police ist die strikte Verpflichtung aller 27 EU-Mitglieder zu einem Minimalstandard an Energieeffizienz bei Neubauten und Sanierungen, sowie die Vorgabe, bis zum Jahr 2020 eine Verpflichtung zum Bau von „nahezu-Null-Energie-Gebäuden“, die ihren Restenergiebedarf aus regenerativen Energiequellen beziehen zu ratifizieren [4].

Die Ziele der Police sollen durch ein verbessertes Energiemanagement bei Gebäuden erzielt werden. Dabei ist die Fassade der dominierende Faktor, der die Versorgung betreffender Gebäude des Büro-, Wirtschafts-, und Wohnsektors mit Licht sowie entsprechend der jeweiligen Situation mit Wärme beeinflusst. Die Fassade moderner Gebäude definiert sich wiederum weitestgehend durch den Werkstoff Glas, für den sich neue Herausforderungen hinsichtlich der Kontrolle der Wärmedurchgangseigenschaften ergeben [5, 6].

Beim „energieeffizienten Bauen“ werden bereits heute Wärmeschutzschichten, sogenannte low-E-Beschichtungen auf die Glasoberfläche aufgebracht, die möglichst viel Sonnenlicht und -energie in das Gebäude eintreten lassen und gleichzeitig verhindern, dass langwellige Wärmestrahlung aus dem Innenraum an die Umgebung abgegeben wird. In südlichen Breiten ist ein zusätzlicher Sonnenschutz erforderlich, der in Form einer Sonnenschutzbeschichtung in den heißen Sommermonaten den Wärmeeintrag (kurzwellige Wärmestrahlung) in das Gebäude mindert und eine energieintensive Gebäudeklimatisierung gegebenenfalls unnötig macht.

Moderne Wärme- bzw. Sonnenschutzbeschichtungen basieren auf nur wenige hundert Nano-

meter dicken Mehrlagenschichtsystemen aus 10-15 Einzelschichten, die mit höchster Reproduzierbarkeit durch physikalisches Plasmazerstäuben (PVD) hergestellt werden. Derartige Schichten ermöglichen heute bereits eine Verbesserung der Gebäudeenergiebilanz durch Reduktion des Wärmeverlustes nach außen bzw. des Wärmeeintrages durch Sonnenstrahlung nach innen und damit der nötigen Klimatisierung (Heizung und Kühlung) um bis zu 50 % [7-9].

Problematisch bei Wärme- und Sonnenschutzbeschichtungen sind die thermische, chemische und mechanische Beständigkeit. Zum Beispiel ist in vielen Fällen thermisches Vorspannen oder Biegen von Flachgläsern mit aufgebrachtter Beschichtung notwendig und sollte idealerweise keinen Einfluss auf das optische Erscheinungsbild sowie auf die technischen Werte (g-Wert, Emissivität) haben. Tatsächlich können heute einzelne Schichtsysteme so stabil hergestellt werden, dass eine Temperaturbelastung bis 700°C, wie sie beim Vorspannen oder Biegen auftritt, mit nur geringen Änderungen der Schichteigenschaften durchgeführt werden kann. Allerdings wird in diesen Fällen ein sehr enges Prozessfenster bezüglich Schichtauftrag und Temperaturbehandlung betreten, das einerseits mögliche Anwendungen stark einschränkt, andererseits zu hohen Kosten und zu einem geringeren Produktionsdurchsatz führt [10]. Ähnlich problematisch sind die geringe Klima- und mechanische Beständigkeit der Beschichtungen, die bei Transport und Handling aufgrund aufwendiger Klimaschutz- und Handhabungsvorkehrungen ebenfalls zu erhöhtem Kostenaufwand führen. Die Verbesserungen derartiger Beschichtungssysteme hin zu höherer Resistenz würden demnach zu vereinfachteren Prozessen und zu geringeren Kosten führen.

Im allgemeinen verfolgt diese Arbeit das Ziel einen Beitrag zur Entwicklung neuer, hochresistenter Wärme- und Sonnenschutzbeschichtungen für Architekturglas zu leisten, wobei die hohe Resistenz sich auf den Erhalt bzw. die Optimierung der Schichteigenschaften bei Wärmebehandlungen, korrosivem Angriff und mechanischer Belastung bezieht. Dazu werden kommerzielle sowie Modellbeschichtungen mittels werkstoffanalytischer Methoden in Bezug auf strukturelle, chemische und mechanische Eigenschaften charakterisiert und mit der Resistenz der Beschichtungen in einen Zusammenhang gebracht.

Speziell erfolgt im ersten Teil der Arbeit (Kapitel 4.1) die Untersuchung des Einflusses von Glasoberflächenkorrosion auf die Beschichtbarkeit von Floatglas mit temperbaren Sonnen- und Wärmeschutzschichten in den Zuständen vor und nach Temperung. Zusammenhänge zwischen Effekten durch gezielt hervorgerufene Glasoberflächenkorrosion und nachträglich aufgetragenen Beschichtungen werden dabei hergestellt.

Im zweiten Teil (Kapitel 4.3) erfolgen allgemeine Untersuchungen zur klimatischen und thermischen Beständigkeit anhand detaillierter Untersuchungen an einem low-E Modellschichtsystem und Erkenntnisse über resultierende Schichteffekte auf die Beschichtungsfunktion, -erscheinung sowie auf die Beschichtungsstruktur, -chemie und den mechanischen Eigenschaf-

ten werden gewonnen.

Im dritten Teil der Arbeit (Kapitel 4.5) erfolgt basierend auf den Erkenntnissen und Methoden aus den vorhergehenden Teilen der Arbeit, die Herstellung von Modellbeschichtungen, bei welchen stabilitätsrelevante Schichtkomponenten gezielt durch Schichten anderer Modifikation und Materialart ausgetauscht und hinsichtlich einer verbesserten Stabilität und Materialeigenschaften untersucht werden. Dabei soll ein Zusammenhang zwischen der Stabilität und den Eigenschaften der Modellbeschichtungen generiert werden, der bis hin zum Beitrag einzelner Schichtkomponenten reicht.

---

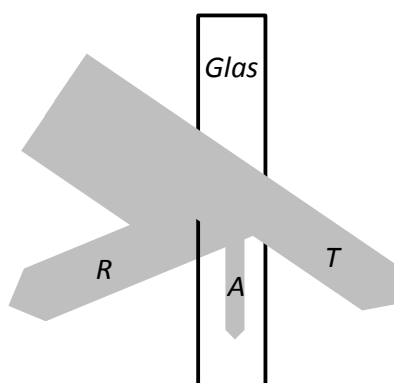
## 2 Grundlagen

Im Folgenden werden die Grundlagen zum Verständnis der physikalischen, chemischen und technologischen Eigenschaften von Sonnen- und Wärmeschutzschichten auf Architekturglas im Zusammenhang mit ihrer Funktion, der Herstellung, dem Schichtwachstum, dem Schichtaufbau und dem Substrat dargestellt.

### 2.1 Schichtfunktion und optische Eigenschaften

#### 2.1.1 Spektrale Transmission und Selektivität

Wärme- und Sonnenschutzbeschichtungen auf optisch transparenten Materialien definieren sich durch die Funktion einer kontrollierten Einstellung der Transmissions- und Reflexionseigenschaften des beschichteten Materials. Trifft beispielsweise Sonnenlicht auf Fensterglas, wird dieses zu bestimmten Teilen transmittiert, reflektiert, absorbiert, und in einem vernachlässigbarem Maß auch gestreut (Abbildung 2-1).



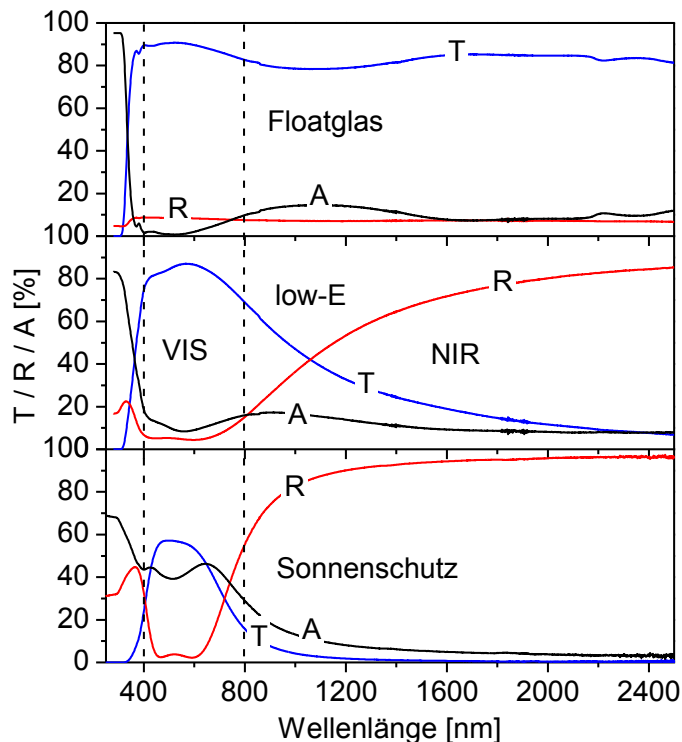
**Abbildung 2-1:** Schematische Darstellung der Reflexion, Absorption und Transmission eines Lichtstrahls beim Auftreffen auf eine Glasscheibe.

Resultierend aus dem Energieerhaltungsgesetz ist unter Vernachlässigung von Streueffekten die wellenlängenabhängige ( $\lambda$ ) Summe aus Transmission ( $T$ ), Reflexion ( $R$ ) und Absorption ( $A$ ) gleich eins entsprechend der Formel 2.1.

$$T(\lambda) + R(\lambda) + A(\lambda) = 1 \quad (2.1)$$

Durch das Aufbringen von Sonnen- oder Wärmeschutzbeschichtungen auf das Fensterglas kann das Verhältnis zwischen Transmission, Absorption und bedingt Absorption für bestimmte Wellenlängenbereiche definiert eingestellt werden. Sonnenschutzbeschichtungen sollen durch hohe Reflexion und Absorption im nahinfraroten (*NIR*,  $\lambda = 780 - 2500$  nm) sowie durch verminderte Transmission im sichtbaren (*VIS*,  $\lambda = 380 - 780$  nm) Bereich des elektromagnetischen Spektrums, den Wärmeeintrag in ein Gebäude hinein vermindern. Wärmeschutz-

beschichtungen, sogenannte „low emissivity“ oder low-E-Beschichtungen, zeichnen sich durch einen niedrigen Emissionsgrad im ferninfraroten (FIR,  $\lambda > 3200$  nm) Bereich des Spektrums aus, wodurch der Wärmeverlust aus dem Gebäude heraus minimiert wird (Abbildung 2-2).



**Abbildung 2-2:** Vergleich der Transmissions- (T), Reflexions- (R), und Absorptionsspektren (A) von unbeschichtetem, Wärmeschutz (low-E) und Sonnenschutz beschichtetem Floatglas.

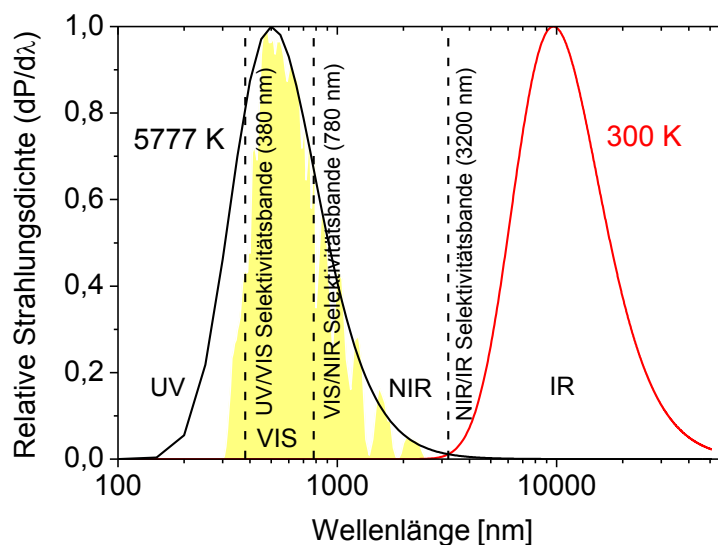
Die Lage der entsprechenden Selektivitätsbanden und die Strahlungsmaxima lassen sich näherungsweise anhand der normierten Planck'schen Strahlungsformel

$$dP = \frac{2\pi hc_0^2}{\lambda^5} (e^{-\frac{hc_0}{kT\lambda}} - 1)^{-1} d\lambda \quad (2.2)$$

und nach dem Wien'schen Verschiebungsgesetzes für einen schwarzen Strahler bei 5777 K (Sonnenoberfläche) und 300 K (Raumtemperatur)

$$\lambda_{max} = \frac{2,898 \cdot 10^{-3} mk}{T} \quad (2.3)$$

Berechnen: mit der Strahlungsleistung  $P$ , dem Planck'schen Wirkungsquantum  $h$ , der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum  $c_0$ , der Wellenlänge  $\lambda$  und der Boltzmannkonstante  $k$ . Die normierten Strahlungsspektren eines schwarzen Strahlers bei 5777 K (Sonnenoberfläche) und bei 300 K (Raumtemperatur), die tatsächliche relative solare Strahlungsintensität auf der Erdoberfläche nach ISO 9050 und die entsprechenden Selektivitätsbanden sind in Abbildung 2-3 dargestellt [11].



**Abbildung 2-3:** Normierte Strahlungsspektren eines schwarzen Strahlers bei 5777 K (Sonnenoberfläche) und bei 300 K (Raumtemperatur) und die tatsächliche relative solare Strahlungsdichte auf der Erdoberfläche nach ISO 9050.

### 2.1.2 IR-Reflexion durch transparent leitfähige Schichten

Das Funktionsprinzip von Sonnen- und Wärmeschutzschichten beruht auf der Verwendung transparent leitfähiger Schichten. Diese stellen aus kommerzieller Sicht auch das bedeutsamste Schichtsystem dar und machen ein Großteil der Glasbeschichtungen aus [12]. Derartige elektrisch leitfähige Schichten bestehen entweder aus Halbleitern wie Zinnindiumoxid (ITO) und Aluminiumzinkoxid (AZO) oder aus Metallen wie Kupfer, Silber und Gold. Beiden liegt das Prinzip freier beweglicher Elektronen in der Schicht zugrunde, wobei die Unterschiede im Leitungsmechanismus bestehen. Bei den Metallen herrscht Leitung durch freien Ladungstransport entsprechend dem Ohm'schen Gesetz vor, und bei den Halbleitern Leitung durch Fehlstellen bzw. Bandlücken bei Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung [13-15].

Zum Verständnis der für diese Arbeit relevanten Beschichtungssysteme wird im Folgenden lediglich das Funktionsprinzip von metallbasierten Schichtsystemen dargestellt.

Allgemein wird die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in Materie mittels der Maxwell Gleichungen beschrieben und ist ausführlich in den Referenzen [16-18] behandelt. Daraus abgeleitet, unter Annahme eines isotropen, nicht magnetischen Mediums, beschreibt die komplexe dielektrische Funktion,

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon + i \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} = (n - ik)^2 \quad (2.4)$$

mit der komplexen dielektrischen Konstante  $\varepsilon(\omega)$ , der dielektrischen Konstante  $\varepsilon$ , der elektrischen Feldkonstante  $\varepsilon_0$ , dem Brechungsindex  $n$  und dem Extinktionskoeffizienten  $k$ , die Beweglichkeit eines freien Elektronengases in Materie.

Bei einfacher Betrachtung besitzen leitfähige Metalle freie, von den Atomrümpfen gelöste Elektronen, die sich innerhalb des Metallgitters in Form eines Elektronengases bzw. Plasmas verteilen, und für dessen Leitfähigkeit verantwortlich sind. Im Idealfall (idealer Leiter), wenn keine Stöße mit den Atomrümpfen des Metallgitters stattfinden, können die Elektronen bei einfallender elektromagnetischer Strahlung mit dieser praktisch ungestört wechselwirken.

Mit der Plasmafrequenz  $\omega_p$  definiert durch

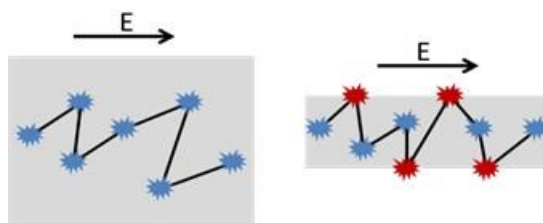
$$\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \quad (2.5)$$

mit der Leitungselektronendichte  $N$ , der Elektronenmasse  $m$  und der Elementarladung  $e$ , kann die Dielektrizitätskonstante eines Metalls folglich geschrieben werden als:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} = (n - ik)^2 \quad (2.6)$$

Betrachtet man dabei den Frequenzverlauf von  $\epsilon(\omega)$  bei großen Frequenzen  $\omega > \omega_p$ , ist zu erkennen, dass die Dielektrizitätskonstante positiv ist, und damit der Brechungsindex reell. Bei sehr großen Frequenzen  $\omega \gg \omega_p$  geht  $n$  gegen eins. In diesen Fall tritt keine Absorption auf. Dagegen zeigt der Frequenzverlauf von  $\epsilon(\omega)$  bei sehr niedrigen Frequenzen  $\omega \ll \omega_p$ , dass die Dielektrizitätskonstante negativ ist, und der Brechungsindex rein imaginär. In diesem Fall kommt es zur Absorption elektromagnetischer Wellen (Abbildung 2-5) [17, 19].

Für eine genauere Betrachtung muss jedoch in Betracht gezogen werden, dass die Beweglichkeit der freien Elektronen innerhalb dünner Schichten durch Streuvorgänge hervorgerufen durch das Metallgitter selbst (Zusammenstöße mit den Atomrümpfen), sowie durch strukturelle Defekte, Korngrenzen, Verunreinigungen und Versetzungen im Metall gedämpft wird. Bei sehr dünnen Schichten ( $\sim 10$  nm) kommt es wegen des großen Oberfläche-/ Volumenverhältnisses und der Oberflächenrauheit zu zusätzlichen Streuvorgängen mit den Grenzflächen (Abbildung 2-4) [20].



**Abbildung 2-4:** Schematische Darstellung des Kollisionsverhaltens bzw. des Elektronenplasmastreuverhaltens in kompakten Metallen und dünnen transparent leitfähigen Schichten, mit  $E$  gleich der Richtung des elektrischen Feldes.

Als globales Maß für die Beweglichkeit der Elektronen in Abhängigkeit der Streuvorgänge bzw. der Dämpfung, ohne diese genau zu kennen, hat sich die Verwendung der Kollisionsfrequenz  $\omega_c$  als nützlich erwiesen, welche die Wahrscheinlichkeit pro mittlere Zeiteinheit  $1/\tau$  beschreibt,



in der ein zufällig herausgegriffenes Elektron sich zwischen zwei Stoßvorgängen innerhalb des Metalls frei bewegen kann. Den Zusammenhang zwischen der Beweglichkeit bzw. der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  und der Kollisionsfrequenz  $\omega_c$  beschreibt das Modell von Drude [16]:

$$\sigma = \frac{Ne^2}{m(\omega_c - i\omega)} \quad (2.7)$$

Unter der Annahme, dass bei entsprechend niedrigen Kreisfrequenzen  $\omega$ , der Beitrag der stationären Ladungsträger im Vergleich zu den freien Elektronen sehr gering ist, kann der Beitrag zur komplexen dielektrischen Konstante  $\varepsilon(\omega)$  vernachlässigt werden, und für  $\varepsilon$  der Wert eins geschrieben werden. Ersetzt man nun in Gleichung 2.4 die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  durch die Gleichung 2.7, und darin wiederum einen Teil durch die Plasmafrequenz  $\omega_p$  nach Gleichung 2.5, erhält man folglich die dielektrische Funktion für transparent leitfähige Schichten.

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega - i\omega_c)} = (n - ik)^2 \quad (2.8)$$

Aus dieser Gleichung lässt sich der Imaginäranteil des Brechungsindex und damit der Absorptionskoeffizient  $a$  und die Eindringtiefe  $1/a$  in die Metallschicht berechnen.

Am Beispiel von Silber berechnet sich für gelbes Licht mit  $\lambda = 600$  nm, mit  $N_{Ag} = 6 \cdot 10^{22} \text{ s}^{-1}$ ,  $\omega_p = 1,38 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$  ( $\lambda = 136$  nm) und  $\omega_c = 10^{-2}\omega_p$  ( $\lambda = 13,65$   $\mu\text{m}$ ) ein imaginärer Brechungsindex  $n_i$  von [17],

$$n_i = \sqrt{\frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\omega_c)} - 1} = -4,5 \quad (2.9)$$

woraus sich nach,

$$1/a = \frac{-\lambda}{4\pi n_i} \quad (2.10)$$

eine Eindringtiefe  $1/a = 10,6$  nm ergibt.

Bei kleineren Frequenzen  $\omega \ll \omega_c$  wird die Eindringtiefe konstant:

$$1/a = \frac{c}{2\omega_p} \quad (2.11)$$

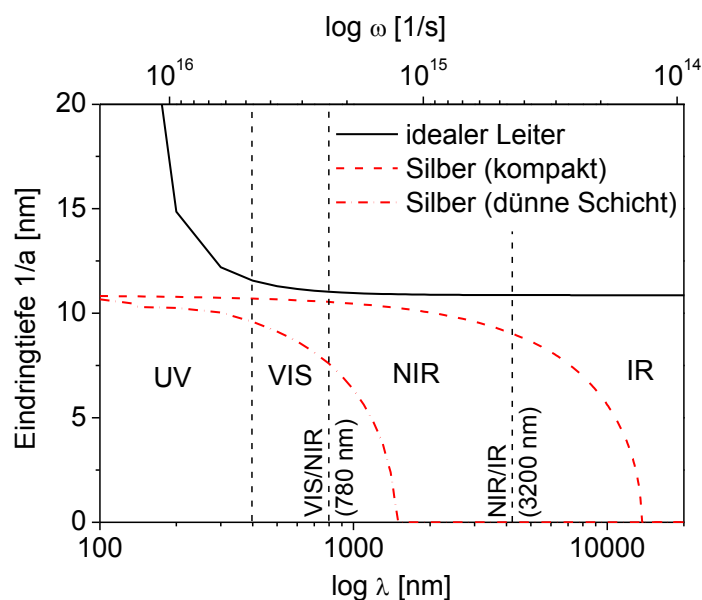
Der Zusammenhang zwischen Wellenlänge  $\lambda$  und Frequenz  $\omega$  durch

$$\lambda = 2\pi \frac{c}{\omega} \quad (2.12)$$

gegeben, mit der Geschwindigkeit des Lichts im Vakuum  $c$ .

Abbildung 2-5 zeigt die berechneten Eindringtiefen für elektromagnetische Wellen in einen idealen Leiter ohne den Einfluss der Kollisionsfrequenz  $\omega_c$  und für reales Silber im Wellenlängenrelevanzbereich für Sonnen- und Wärmeschutzschichten. Darin ist für das Silber folgendes

Verhalten zu beobachten. Erstens, für endliche Kollisionsfrequenzen  $\omega < \omega_c$  fällt die Eindringtiefe bzw. die Absorption mit zunehmender Frequenz proportional zu  $1/\sqrt{\omega}$  ab und elektromagnetische Felder werden praktisch nur noch über die Oberfläche abgeführt (Skin-Effekt). In Folge nimmt die Reflexion (IR-Reflexion) aufgrund der zunehmenden Elektronenkonzentration an der Oberfläche, entsprechend der Gleichung 2.1 stark zu. Für  $\omega_c < \omega < \omega_p$  wird die Eindringtiefe nahezu konstant, entsprechend Gleichung 2.11 (anomaler Skin-Effekt) und die Reflexion maximal. Für Frequenzen  $\omega \gg \omega_p$  steigt die Eindringtiefe extrem an,  $\epsilon(\omega)$  wird real und das Medium wird transparent [18, 19, 21, 22]. Weiterhin ist zu beachten, dass wie bereits erwähnt, bei sehr dünnen Schichten die Kollisionsfrequenz  $\omega_c$  von der Schichtdicke bzw. von der Oberflächenbeschaffenheit der Schicht abhängt, was zu einer Verschiebung der Selektivitätsbande zu höheren Frequenzen führt, wodurch es zu höherer Absorption im Sichtbaren Bereich des Spektrums kommt.



**Abbildung 2-5:** Eindringtiefe  $1/a$  als Funktion der Frequenz  $\omega$  bzw. Wellenlänge  $\lambda$  des Lichtes für einen idealen Leiter und für ein reales Metall am Beispiel von kompaktem Silber mit  $\omega_c = 10-2 \omega_p$  und einer dünnen Silberschicht  $\omega_c = 10-1.9 \omega_p$ .

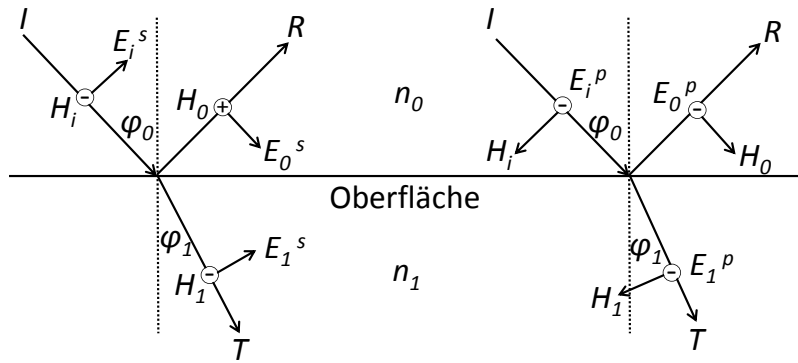
Für die Anwendung als Sonnen- und Wärmeschutzschichten mit hoher Transmission im sichtbaren, und hoher Reflexion im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums, muss die elektrisch leitfähige Schichtkomponente entsprechend der Abbildung 2-5, eine Schichtdicke  $s$  kleiner der maximalen Eindringtiefe haben. Dabei ist jedoch zu beachten, dass für eine maximale VIS-Transmission  $T$  wegen der schichtdickenabhängigen Verschiebung der Kollisionsfrequenz  $\omega_c$  ein Optimum zwischen dem Durchlass- und Reflexionsvermögen gefunden werden muss. Dabei beträgt die maximal erzielbare VIS-Transmission bei ausreichender IR-Reflexion mit Silberschichten circa 40-50 % [23].

### 2.1.3 Entspiegelung durch Interferenz

Neben den physikalischen Effekten freier Elektronen nutzen moderne transparent leitfähige Schichten die Reflexions- und Antireflexionseffekte von Interferenzschichten aus. Dabei kommt im einfachsten Fall auf die metallisch leitfähige Silberschicht eine niedrig absorbierende dielektrische Schicht mit hohem Brechungsindex  $n > 2$  (z.B. Titandioxid, Wismutoxid, Zinkoxid, Zinksulfid, Ceroxid), die durch sogenannte konstruktive bzw. destruktive Interferenz zu einer Erhöhung der Transmission im VIS-Bereich des elektromagnetischen Spektrums führt [24, 25]. Bei einer Goldschicht zum Beispiel kann das VIS-Transmissionsvermögen dadurch von 40 % auf 70 % erhöht werden [7]. Die hohe IR-Reflexion der Metallschicht bleibt dabei weitestgehend erhalten.

Als Interferenz versteht man die Überlagerung zweier kohärenter Wellen, die zu einer Verstärkung oder Schwächung der Wellenamplitude führen. Bei konstruktiver Interferenz, d.h. bei einer Phasenverschiebung von  $\varphi = 0$ , kommt es zu einer Maximierung bzw. Intensivierung der Wellenamplitude und somit zu einer höheren Reflexion. Dagegen kommt es bei destruktiver Interferenz bei einer Phasenverschiebung von  $\varphi = \pi$  zur gegenseitigen Auslöschung der Wellen und somit zu geringerer Reflexion. Die Phasenverschiebung zwischen zwei Wellen entsteht durch Teilreflexion einer einfallenden Welle an der Grenzfläche zweier dünner Schichten. Der Anteil des reflektierten Lichtes ist dabei abhängig vom Material der reflektierenden Schicht, vom Material der umgebenden Schichten und von den Schichtdicken. Im Folgendem werden die wichtigsten Zusammenhänge anhand der Fresnelgleichungen für dünne Schichten [26, 27], abgeleitet aus den Maxwellgleichungen aufgezeigt [17].

Elektromagnetische Wellen bestehen aus einer magnetischen  $H$  und einer elektrischen Feldkomponente  $E$ , die sich senkrecht zueinander sowie zur Ausbreitungsrichtung fortbewegen und ein Rechtssystem bilden. Ausgehend von einer Grenzschicht zwischen zwei Medien mit unterschiedlichen Brechungsindizes  $n_0$  und  $n_1$  wird ein Teil des Lichts reflektiert und ein Teil zum Lot hin gebrochen. Die Orientierung der elektrischen Feldes wird dabei als gleichbleibend, und die des magnetischen Feldes als umgekehrt angesehen. Zusätzlich wird bei schrägem Einfall einer beliebig polarisierten Welle, diese in eine Komponente mit der Amplitude der elektrischen Feldkomponente parallel zur Einfallsebene (p-polarisiert) und eine, die tangential zur Einfallsebene (s-polarisiert) ausgerichtet ist (Abbildung 2-6) aufgeteilt [22, 28],



**Abbildung 2-6:** Definition der positiven Ausbreitungsrichtungen der elektrischen und magnetischen Feldkomponenten für p-polarisiertes (links) und für s-polarisiertes Licht (rechts).  
 Quelle: Abzeichnung aus [22].

Das Snelliussche Brechungsgesetz beschreibt die Beziehung zwischen dem Winkel des einfallenden Strahls  $\varphi_0$  und dem Winkel des gebrochenen Strahls  $\varphi_1$  beim Übergang von einem Material in das andere:

$$n_0 \sin \varphi_0 = n_1 \sin \varphi_1 \quad (2.13)$$

mit den Brechungsindizes  $n_0$  und  $n_1$  der jeweiligen Medien [29].

Die Amplituden der transmittierten und reflektierten Strahlung im Verhältnis zur Amplitude der einfallenden Strahlung, definieren sich durch die Reflexions-  $r$  und Transmissionskoeffizienten  $t$ , für die Komponenten s- und p-polarisiert, und sind durch die Fresnelgleichungen für nicht absorbierende Materialien beschrieben durch

$$r_1^s = \frac{\varepsilon_0^s}{\varepsilon_i^s} = \frac{n_0 \cos(\varphi_0) - n_1 \cos(\varphi_1)}{n_0 \cos(\varphi_0) + n_1 \cos(\varphi_1)} \quad (2.13)$$

$$r_1^p = \frac{\varepsilon_0^p}{\varepsilon_i^p} = \frac{n_0 \cos(\varphi_1) - n_1 \cos(\varphi_0)}{n_0 \cos(\varphi_1) + n_1 \cos(\varphi_0)} \quad (2.14)$$

$$t_1^s = \frac{\varepsilon_1^s}{\varepsilon_i^s} = \frac{2n_0 \cos(\varphi_0)}{n_0 \cos(\varphi_0) + n_1 \cos(\varphi_1)} \quad (2.15)$$

$$t_1^p = \frac{\varepsilon_1^p}{\varepsilon_i^p} = \frac{2n_0 \cos(\varphi_0)}{n_0 \cos(\varphi_1) + n_1 \cos(\varphi_1)} \quad (2.16)$$

mit den Indizes dargestellt in Abbildung 2-6 [30].

Bei normalem Strahlungseinfall  $\varphi_0 = \varphi_1 = 0$  besteht keine p-, n-Polarisationsabhängigkeit mehr, und die Reflexions- und Transmissionskoeffizienten können folglich geschrieben werden:

$$r = r^p = r^s = \frac{n_0 - n_1}{n_1 + n_0} = \sqrt{R} \quad (2.17)$$

$$t = t^p = t^s = \frac{2n_0}{n_1 + n_0} = \sqrt{T} \quad (2.18)$$

Für den Fall  $n_0 < n_1$  ist  $r$  negativ, gleich

$$-r = r e^{\pm i\pi} \quad (2.19)$$

ergibt sich ein Phasensprung von  $\pi$  bei der Reflexion an einem optisch dichteren Medium. Für den Fall  $n_0 < n_1$  ist  $r$  positiv und es kommt zu keinem Phasensprung. Für den Fall, dass  $n_1 < n_0$ , ist die Phasenverzögerung der Fresnelkoeffizienten gleich null [30].

Im Falle absorbierender Materialien ist in den Fresnelgleichungen lediglich der Brechungsindex  $n$  durch den komplexen Brechungsindex  $(n-ik)$  zu ersetzen.

Angewandt auf dünne mehrlagige Schichten und entsprechend viele Grenzschichten, muss die Mehrfachreflexion der Teilwellen der einzelnen Lagen berücksichtigt werden. Vereinfacht kann eine Berechnung durchgeführt werden, indem man das gesamte Schichtsystem als eine Grenzfläche betrachtet. Dazu soll hier die optische Leitfähigkeit bzw. die optische Admittanz  $\eta$  eingeführt werden, die einer einfallenden Welle effektiv entgegengesetzt wird.

Die optische Leitfähigkeit definiert sich dabei als der Quotient aus den tangentialen Komponenten des elektrischen  $E$  und magnetischen Feldes  $H$ ,

$$\eta = \frac{H}{E} = (n - ik) \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} \quad (2.20)$$

mit der magnetischen Feldkonstante  $\mu_0$ . Die optische Admittanz ist demnach gleich dem Brechungsindex  $n$  des Mediums mal dem Proportionalitätsfaktor aus elektrischer und magnetischer Feldkonstante.

Für eine dünne Schicht auf einem Substrat, mit einer Dicke  $d$  und einem Brechungsindex  $n_1$  wird die optische Leitfähigkeit des Gesamtsystems Substrat und Schicht durch das Gleichungssystem

$$\begin{bmatrix} E \\ H \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \delta & \cos(isin\delta)/\eta \\ isin(\delta)\eta & \cos(\varphi) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_m \end{bmatrix} = y \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_m \end{bmatrix} \quad (2.21)$$

mit der Summe der optischen Leitfähigkeit  $\eta_m$  des Substrats und  $\eta$  der Schicht berechnet.

$\delta$  stellt die Phasenverzögerung dar, die den Durchgang einer Welle der Wellenlänge  $\lambda$  beim Durchlaufen einer Schicht der Dicke  $d$  unter einem Winkel von  $\varphi$  beschreibt.

$$\delta = \frac{2\pi (n-ik) d \cos(\varphi)}{\lambda} \quad (2.22)$$

Die Abhängigkeit der optischen Leitfähigkeit von der p- und t-Polarisation ist gegeben durch die Gleichungen:

$$\eta_p = \frac{\eta}{\cos(\varphi)} \quad (2.23)$$

$$\eta_t = \eta \cos(\varphi) \quad (2.24)$$

$\gamma$  in Gleichung 2-21 nennt sich charakteristische oder Transfermatrix einer Schicht, und für ein Schichtsystem mit  $q$  Anzahl an Schichten, kann die Transfermatrix des gesamten Schichtsystems nach

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \left\{ \prod_{l=1}^q \begin{bmatrix} \cos \delta & \cos(i \sin \delta) / \eta \\ i \sin(\delta) \eta & \cos(\varphi) \end{bmatrix} \right\} \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_m \end{bmatrix} \quad (2.25)$$

mit den Komponenten der charakteristischen Matrix B und C entsprechend berechnet werden.

Der Reflexionskoeffizient  $r_m$  für das gesamte Schichtpaket lässt sich durch Einsetzen von Gleichung 2.25 in Gleichung 2.17 folglich berechnen:

$$r_m = \frac{n_0 - \frac{C}{B}}{n_1 + \frac{C}{B}} \quad (2.26)$$

$$t_m = \frac{2n_0}{n_0 B + C} \quad (2.26)$$

Zu beachten ist hierbei, dass der Koeffizient  $r_m$ , gleich dem Fresnelkoeffizient in Gleichung 2.17 polarisationsabhängig ist, und die Fälle der s- und p-Polarisation müssen getrennt berechnet werden. Hierbei kann die Phase, anders als bei den Fresnelkoeffizienten, von 0 und  $\pi$  verschieden sein. Nach der Definition, dass die Reflexion  $R$  aus dem Verhältnis reflektierter zu einfallender Strahlung berechnet werden kann, kann diese für den indirekten Strahlungseinfall und absorbierende Materialien in Bezug auf die optische Leitfähigkeit der angrenzenden Materialien wie folgt dargestellt werden:

$$R_m = \left( \frac{\eta_0 - \frac{C}{B}}{\eta_0 + \frac{C}{B}} \right) \left( \frac{\eta_0 - \frac{C}{B}}{\eta_0 + \frac{C}{B}} \right)^* \quad (2.27)$$

$$T_m = \frac{4\eta_0 \operatorname{Re}(\eta_m)}{(\eta_0 B + C)(\eta_0 B + C)^*} \quad (2.22)$$

Die mit \* gekennzeichnete Terme stehen für die komplexen Anteile der Reflexion und Transmission. Hierbei gilt weiterhin das Energieerhaltungsgesetz Gleichung 2.1.

Mit diesen Gleichungen lassen sich die optischen Eigenschaften für jedes beliebige Mehrlagenschichtsystem berechnen, wenn die Schichtdicken und die optischen Konstanten  $n$  und  $k$  jeder einzelnen Schicht bekannt sind [28, 31]. Die Modellierung der optischen Eigenschaften von Schichtsystemen für Sonnen- und Wärmeschutzschichtanwendungen erfolgt gewöhnlicherweise mithilfe von Berechnungsprogrammen, da die Berechnung für jede Wellenlänge einzeln durchgeführt werden müssen.

Letztlich ist bei der Modellierung gesputterter Schichten zu beachten, dass zum Teil eine hohe Diskrepanz zwischen den optischen Eigenschaftsmodellen idealisierter und realer Schichtsys-

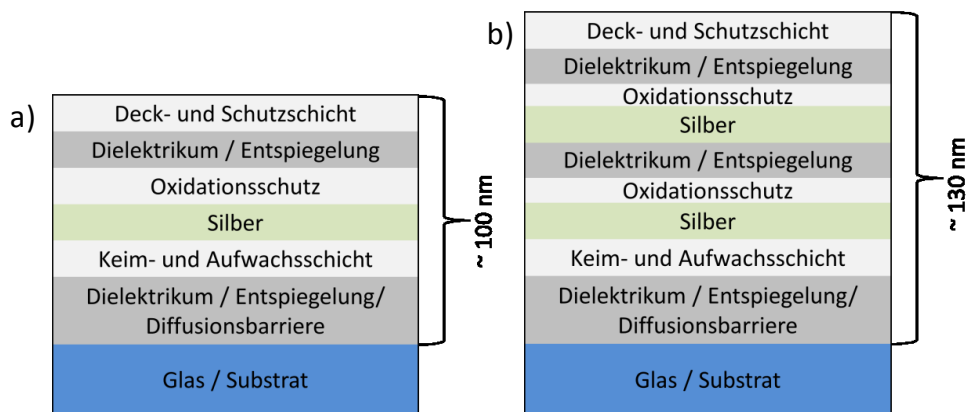
teme besteht, da diese in einem thermodynamischen Ungleichgewicht aufwachsen und eine starke Strukturausbildungsabhängigkeit vom Substratmaterial besteht [32].

Dahin gehend dient die Modellierung der optischen Eigenschaften von Schichtsystemen für Sonnen- und Wärmeschutzschichtanwendungen lediglich als Näherung bzw. Hilfsmittel bei der Schichtentwicklung.

## 2.2 Schichtaufbau und Materialien

Im einfachsten Fall bestehen Sonnen- und Wärmeschutzschichten, wie bereits erwähnt, aus einer niedrig brechenden Silberschicht ( $n = 0,05$ ) definierter Dicke mit hohem IR-Reflexionsgrad, eingebettet zwischen zwei hochbrechende dielektrische Schichten (z.B. ZnO, ZnAlO) mit niedriger spektraler Absorption. Für Wärmeschutzschichten mit niedriger Emission bzw. hoher IR-Reflexion im ferninfraroten Spektralbereich (*FIR*,  $\lambda > 3200$  nm) reicht solch ein vereinfachter Aufbau bereits aus. Für Sonnenschutzschichten hoher IR-Reflexion im nahinfraroten Bereich des Spektrums (*NIR*,  $\lambda = 780 - 2500$  nm) sind ein bis zwei weitere Silberschichten und die entsprechende Anzahl dielektrischer Schichten nötig, um eine ausreichend hohe Selektivität in Bezug auf die solare Wärmestrahlung zu erreichen [9, 33].

Zur Herstellung moderner hocheffizienter Schichten für kommerzielle Anwendungen ist jedoch eine Vielzahl weiterer Schichten nötig. Diese Schichten sind zum Beispiel Diffusionsbarrierschichten gegen volatile Bestandteile aus dem Substratglas, Keim- bzw. Aufwachsschichten für das Aufwachsen nachfolgender Schichten mit definierter Kristallstruktur, Oxidationsschutzschichten für die Silberschicht vor der Sauerstoffatmosphäre beim Sputtern nachfolgender oxidischer Schichten oder Deck- und Schutzschichten zur Erhöhung der mechanischen Stabilität bei Handhabung und Reinigung [34-36]. Weiterhin sind für temperbare Schichtsysteme Materialien nötig, die im Schichtpaket kurzzeitige Temperaturbelastungen von bis zu 650 °C überstehen, wie sie bei thermischen Vorspannen oder Biegen von Glas nötig sind, ohne dabei Legierungen zu bilden, zu oxidieren oder Struktur- und Phasenumwandlungen zu unterlaufen, welche die Funktion, Erscheinung und Stabilität der Schichtsysteme negativ beeinflussen würden [37]. Um diesen Anforderungen zu genügen, ist der Einsatz komplexer Schichtkonfigurationen und neuartiger Schichtmaterialien erforderlich, die den Spielraum bei der Entwicklung entsprechender Schichtsysteme deutlich erschweren [5, 10]. Folglich basiert der Aufbau kommerzieller Wärme- und Sonnenschutzschichtsysteme prinzipiell auf dem erweiterten Aufbau dargestellt in Abbildung 2-7.



**Abbildung 2-7:** Exemplarischer Aufbau einer Wärmeschutzschicht mit einer Silberschicht (links) und einer Wärmeschutzschicht mit zwei Silberschichten (rechts).

Tabelle 2-1 zeigt ihrer Funktion nach zugeordnet eine Auswahl von Schichtmaterialien, die für Sonnen- und Wärmeschutzschichtsysteme verwendet werden. Diese Schichtmaterialien können dabei gleichzeitig mehrere Funktionen erfüllen.

**Tabelle 2-1:** Beispiele für herkömmlich verwendete Schichtmaterialien geordnet nach ihrer Funktion im Schichtpaket.

Schichtfunktion	Schichtmaterial
Deck- und Schutzschicht	TiO <sub>x</sub> , SiO <sub>x</sub> , ZnSnO, AZO, Si <sub>y</sub> N <sub>x</sub> , SiO <sub>y</sub> N <sub>x</sub> , Si <sub>z</sub> Al <sub>y</sub> N <sub>x</sub> , Si <sub>z</sub> Al <sub>y</sub> O <sub>y</sub> N <sub>x</sub> , Ta <sub>y</sub> O <sub>x</sub> , SnO <sub>x</sub>
Ag-Oxidationsschutz und Haftschicht	NiCr, Cr, Ti, Cu, ZnSnO <sub>x</sub> , ZnAlO <sub>x</sub> , ZnBiO <sub>x</sub> , ZnSbO <sub>x</sub> , ZnInO <sub>x</sub>
Ag-Aufwachsschicht	AZO, ZnO
Basis-, Haft- und Barrierschicht	TiO <sub>x</sub> , ZnAlO, AZO, SiO <sub>2</sub> , Si <sub>y</sub> N <sub>x</sub> , SiO <sub>y</sub> N <sub>x</sub> , Si <sub>z</sub> Al <sub>y</sub> N <sub>x</sub> , Si <sub>z</sub> Al <sub>y</sub> O <sub>y</sub> N <sub>x</sub>

\*Referenzen [38-40]

### 2.3 Schichtherstellung, -wachstum und -struktur

Die Herstellung dünner optisch funktionaler Schichten erfolgt überwiegend mittels Kathodenzerstäubung, einem Verfahren der physikalischen Dampfphasenabscheidung. Mit diesem Verfahren ist die Abscheidung von Schichten metallischer oder keramischer Art auf einer Vielzahl von Substratmaterialien möglich. Die Schichten entstehen durch das kontinuierliche Auftreffen einzelner Atome oder Cluster aus der Dampfphase auf die Substratoberfläche. Die dabei entstandenen dünnen Schichten zeichnen sich dadurch aus, dass die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Schicht sich von jenen des gleichartigen Volumenmaterials deutlich unterscheiden können. Ein ungleich großes Verhältnis zwischen Schichtoberfläche und -volumen, sowie topografisch bedingte Effekte durch die Substratoberfläche als Keimbildungsvorlage, können gegenüber kompakten Materialien zu einer veränderten Mikrostruktur



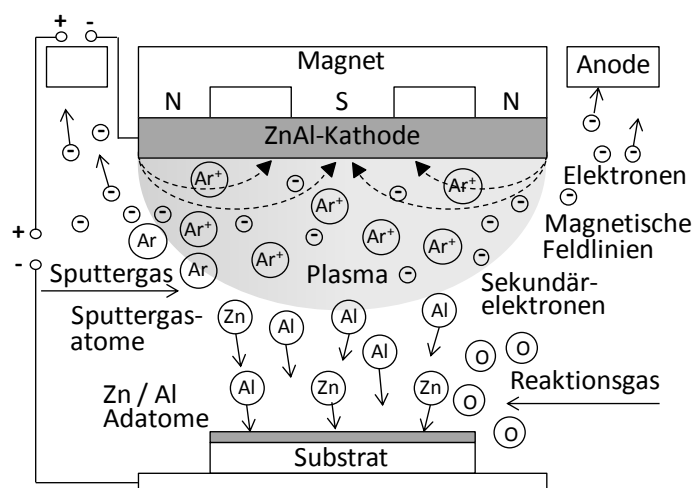
(Korn- oder Kristallitgröße) führen. Derartige metastabile, oft ungeordnete und amorphe Strukturen zeigen veränderte physikalische und chemische Eigenschaften, wie z.B. Korrosionsbeständigkeit, Schmelztemperatur oder optische Absorption.

Aus technologischer Sicht liegt die Herausforderung darin, die erforderliche Gleichmäßigkeit in den Schichtdicken über große Beschichtungsflächen zu erhalten. Insbesondere bei den Interferenzschichten sind die Anforderung besonders groß, da bereits geringste Dickenschwankungen  $\sim 2\%$  sich stark auf die Homogenität des Farbeindruckes auswirken. Das etablierteste Verfahren zur Aufbringung von Sonnen- und Wärmeschutzschichten auf Floatglas ist das Magnetronputtern, das sich bisher auch wirtschaftlich am besten bewährt hat.

Die folgenden Abschnitte geben einen kurzen Abriss zum Herstellungsverfahren und der Bildung dünner Schichten aus der Dampfphase, und einen Eindruck von den damit zusammenhängenden Schichteigenschaften. Zu einer ausführlichen Abhandlung von Schichtherstellung, -bildung und -wachstum wird auf das Werk „The Materials Science of Thin Films“ von Milton Ohring hingewiesen [30].

### 2.3.1 Magnetronputtern

Beim Magnetronputtern (Kathodenzerstäubung) treffen hochenergetische Ionen auf die Oberfläche eines Festkörpers (Target) auf, wobei es durch Wechselwirkung zur Emission von Atomen, Atomclustern und Molekülen des beschossenen Materials kommt und diese mittels eines elektrischen Feldes auf die zu beschichtende Substratoberfläche gelenkt werden und eine Schicht bilden.



**Abbildung 2-8:** Schematische Darstellung der magnetfeldunterstützten Kathodenzerstäubung (Magnetronputtern). Quelle: Nachzeichnung aus [41].

Das Verfahren findet in einer geschlossenen Hochvakuumkammer statt, worin im einfachsten Fall Elektroden in Plattenkondensatoranordnung eingebracht sind. Das Target und das zu be-

schichtende Material befinden sich jeweils an den Elektroden. Durch das Einleiten von Argon bei einem Druck  $p$  von gewöhnlicherweise 0,5 - 1 Pa und das Anlegen einer negativen Spannung  $U$  von mehreren hundert Volt zwischen den Elektroden, entsteht durch Ionisation ein Plasma aus positiv geladenen Argonionen, die zum Target hin beschleunigt werden (Ionenbeschuss) und Targetatome sowie zusätzlich Sekundärelektronen herauslösen. Die Targetatome kondensieren dabei auf der Substratoberfläche und bilden eine dünne Schicht (Abbildung 2-8). Die Sekundärelektronen führen zu einer weiteren Ionisierung des Gases. Diese ist abhängig vom Gasdruck  $p$  und den Abstand  $d$  der Elektroden und bestimmt dabei die Durchlassspannung  $U_D$ , die zu einer selbstständigen Glimmentladung nötig ist. Nach Paschen definiert sich die Durchlassspannung als

$$U_D = \frac{A p d}{\ln(p d) + B} \quad (2.23)$$

mit den Materialkonstanten  $A$  und  $B$  [42]. Bei Druckerhöhung steigen demnach die Ionisationswahrscheinlichkeit, die Anzahl der Ionen und die Leitfähigkeit des Gases. Resultierend sinkt die Durchbruchspannung und ein stabiles Plasma mit ausreichend Ionen des zu beschichtenden Materials entsteht und ermöglicht eine gleichmäßige und reproduzierbare Beschichtung [43].

Das bei Magnetronspaltern angelegte Magnetfeld dient prinzipiell der Erhöhung des Ionisationsgrades bzw. der Beschichtungsrate durch die Konzentration der Sekundärelektronen in der Umgebung des Targets und fern des Substrates. Die Magneten sind dabei mit einem Pol auf der Zentralachse des Targets und dem zweiten Pol ringförmig um das Target herum angeordnet (Abbildung 2-8). Die durch das Magnetfeld eingefangenen Elektronen führen zu einer erhöhten Wahrscheinlichkeit von Elektron-Atomkollisionen, und dadurch zu einer höheren Ionisationseffizienz und zu einem dichteren Plasma in der Umgebung des Targets, und das wiederum zu einem verstärkten Ionenbeschuss. Folglich haben die gesputterten Atome eine höhere kinetische Energie, wodurch homogene und dichte Schichten von wenigen Nanometer Dicke hergestellt werden können. Zusätzlich kann durch die höhere Ionisationseffizienz bei geringerer Sputterleistung und niedrigerem Druck gesputtert werden, was wiederum die thermische Belastung auf das Substrat vermindert und Sputtern zu einem Niedertemperaturverfahren macht [44].

### 2.3.2 Reaktives Sputtern

Reaktives Sputtern kann als das Sputtern elementarer Targets in der Gegenwart reaktiver Gase beschrieben werden. Dabei kann es zu Reaktionen mit den Targetatomen sowie mit dem Substrat kommen. Gewöhnlicherweise wird zum Sputtergas ein zusätzliches Reaktionsgas, wie z.B. Sauerstoff, Stickstoff oder Kohlenstoffdioxid zugegeben, wodurch es zu einer Reaktion

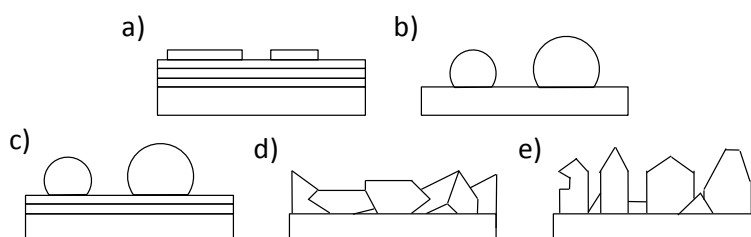
zwischen Reaktionsgasatomen mit Targetatomen kommt, und sich oxydische, nitridische oder karbidische Schichten bilden können. Die Stöchiometrie und Phasenzusammensetzung der Schichten kann über die Reaktionsgasmenge sowie über die Targetzusammensetzung, z.B. bei Targets aus metallischen Legierungen, gezielt eingestellt werden. Daraus resultiert für die Sonnen- und Wärmeschutzschichtenanwendung ein breites Spektrum generierbarer Schichtmaterialien und –eigenschaften. Gewisse prozessbedingte Instabilitäten des Beschichtungsverfahrens, wie beispielsweise Plasmaentladung sind dennoch zu beachten, die unkontrolliert zu unerwünschten Beschichtungsdefekten führen können [45].

### 2.3.3 Abscheidung und Keimbildung

Die grundlegenden Mechanismen der Schichtentstehung beim physikalischen Dampfabscheiden auf der Oberfläche eines Materials beruht im Falle einer ideal kristallinen Unterlage ohne Diffusionsvorgänge zwischen Schichtmaterial und Substrat auf der klassischen Theorie von Keimbildung und -wachstum.

Bei der Keimbildung werden auf der Substratoberfläche auftreffende Atome entweder unmittelbar innerhalb einer Gitterschwingung reflektiert, oder sie können ihre Energie an den Substratfestkörper abgeben und werden als Adatome lose gebunden. Als Adatome könne diese diffundieren, bis sie einen festen Platz eingenommen haben und mit anderen Adatomen einen Keim bilden. Die Keime können ebenfalls diffundieren und mit anderen Atomen zu Clustern und Inseln koalieren und unter Umständen einen zusammenhängenden Film bilden. Keimwachstum und Keimdichte bestimmen dabei die Kontaktfläche im Grenzbereich und definieren dadurch schon in einem sehr frühen Stadium des Schichtwachstums die weitere Morphologie der Schicht [46].

Beim Schichtwachstum werden prinzipiell drei Modi unterschieden. Diese sind grundsätzlich von der Bindungsenergie zwischen den Depositatomen, zwischen diesen und dem Substrat, sowie von den Gitterparametern bei kristallinen Substraten abhängig (Abbildung 2-9).



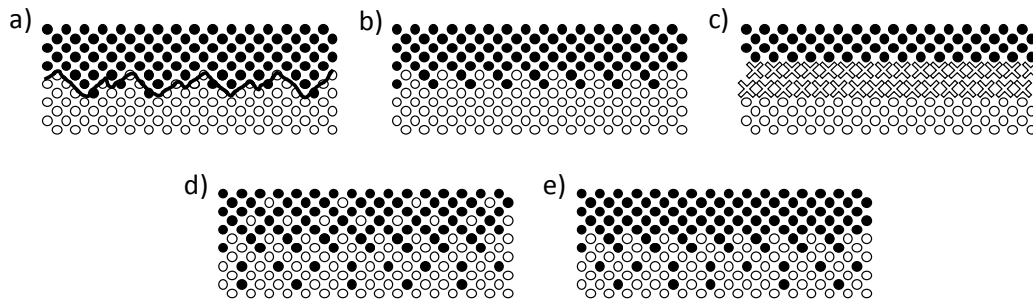
**Abbildung 2-9:** Schematische Darstellung der Wachstumsmoden bei der Abscheidung dünner Filme auf ideal kristallinen Substraten und hoher Clustermobilität nach a) Frank-van der Merwe, b) Stranski-Krastanov und c) Volmer-Weber, sowie das Wachstum d) polykristalliner und e) kolumnarer Strukturen auf nicht idealen Substraten und eingeschränkter Clustermobilität. Quelle: Nachzeichnung aus [47].

- a) Im Falle, dass die Bindungsenergie zwischen Depositatomen und Substrat höher ist, bildet sich nach Frank-van der Merwe bereits anfangs eine gleichmäßige Schicht, die im Idealfall Monolage für Monolage nacheinander aufwächst. Dies sollte für die meisten Materialpaarungen zutreffen, jedoch wird es in Wirklichkeit nur sehr selten beobachtet [48].
- b) Im Falle, dass die Bindungsenergie zwischen den Depositatomen höher ist als zum Substrat, bilden sich anfangs nach Volmer-Weber Inseln, die je nach Keimgröße und -dichte in die Höhe wachsen, Cluster bilden und koalieren.
- c) Beide Fälle, mit anfänglicher Ausbildung einiger Monolagen und anschließender Inselbildung treten nach Stranski-Krastanov auf, wenn anfangs eine starke Wechselwirkung zwischen Substrat und Depositatomen stattfindet, die nach der vollständigen Bedeckung des Substrats nachlässt und die Bindungsenergie zwischen den Depositatomen dominiert [47].

Basierend darauf, dass keiner der unterschiedlichen Wachstumsmodi, abgesehen vom Frank-van der Merwe-Wachstum stabil ist, und mit Hinblick auf die Clustermobilität und der Abhängigkeit von den Schichtwachstumsbedingungen, findet für die meisten realen Schichten das Wachstum unter Vorhandensein aller Modi statt, wodurch polykristalline, kristalline, amorphe sowie texturiert kolumnare Strukturen entstehen [30]. Der Einfluss erhöhter Temperaturen beim Schichtwachstum würde sich in einer erhöhten Diffusion und Clustermobilität zeigen und sich entscheidend auf die entstehende Schichtstruktur auswirken. Die untersuchten Schichten dieser Arbeit werden jedoch nahezu bei Raumtemperatur abgeschieden, wobei es lediglich prozessbedingt zu einer unwesentlichen Temperaturerhöhung des Substrates bis maximal 50 °C kommen kann.

### **2.3.4 Grenzflächenphänomene und Haftmechanismen**

Wechselwirkungen zwischen den auftreffenden Atomen und dem Substrat können abhängig von der Auftreffenergie der Atome, sowohl von den chemischen als auch den physikalischen Gegebenheiten abhängig sein. Aus chemischer Sicht können die auftreffenden Atome mit dem Substrat eine chemische Reaktion eingehen, sich in der Substratmatrix lösen oder aufgrund hoher kinetischer Energie in das Substratmaterial eindiffundieren. Daneben kommt aus physikalischer Sicht bei realen Substratmaterialien zudem der Oberflächentopographie eine besondere Rolle zu. Diese prägt maßgeblich die Anlagerung von Adatomen und somit die Übergangszone zwischen Substrat und Schicht. Neben der Bedeutung für die Keimbildung und das Schichtwachstum ist diese aus technischer Sicht entscheidend für die Adhäsion beider Materialien. Dabei wird allgemein in fünf unterschiedliche Übergangszonen unterteilt (Abbildung 2-10) [49].



**Abbildung 2-10:** Schematische Darstellung der Übergangszonen zwischen Substrat und Schicht: a) mechanisch, b) Monolage/Monolage, c) chemische Bindung, d) Diffusion und e) Pseudodiffusion. Quelle: Nachzeichnung aus [49].

- a) Mechanischer Übergang: Bei rauen und porösen Substratoberflächen kommt es zu einer mechanischen Verankerung zwischen Schicht und Substrat, die zu einer ausreichenden Haftung zwischen den beiden Materialien führt. Solche Übergänge finden sich überwiegend bei makroskopischer Beschichtung.
- b) Monolagen/Monolagenübergang: Bei vollkommen ebenen Substratoberflächen, bei denen sich der Übergang von Substrat- zu Schichtmaterial abrupt von einer Monolage auf die andere vollzieht. Ein solcher Übergang findet statt, wenn keiner der anderen Übergangstypen vorhanden ist.
- c) Verbindungsübergang: Bei chemischer Reaktion zwischen Substrat- und Schichtmaterial unter Einhergehen einer chemischen Bindung. Dabei entsteht eine Übergangszone aus einem dritten Material über mehrere Atomabstände mit individuellen Eigenschaften und meist sehr guter Haftung trotz der Entstehung von oft hohen Grenzflächenspannungen. Derartige Übergänge sind bei Metall-Keramikverbänden zu finden.
- d) Diffusionsübergang: Bei gegenseitiger Löslichkeit zwischen Substrat- und Schichtmaterial kommt es besonders bei erhöhten Temperaturen zur Ausbildung einer Interdiffusionsschicht mit einem kontinuierlichen Übergang in der chemischen Zusammensetzung. Dabei findet eine kontinuierliche Anpassung der Gitterparameter statt, die dem Abbau innerer Spannungen an der Grenzfläche dienen kann.
- e) Pseudodiffusionsübergang: Hierbei besteht keine Löslichkeit zwischen dem Substrat- und Schichtmaterial, jedoch können Teilchen mit hoher kinetischer Energie in das Substratmaterial eindringen und steckenbleiben. Bei diesem Übergang kommt es meist zur Entstehung erhöhter innerer Spannungen.

### 2.3.5 Wachstum und Morphologie

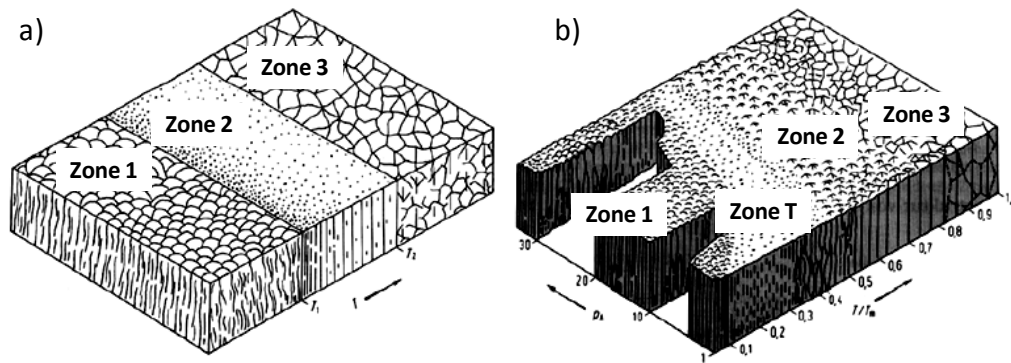
Nach der wesentlichen Beschreibung der elementaren Schichtentstehung bei der physikalischen Dampfphasenabscheidung, wird im Folgenden der Übergang zur Ausbildung des Gefü-

ges und der Kornstruktur dünner, durch Sputtern hergestellter Schichten kurz aufgezeigt.

Externe und interne strukturelle Defekte, Oberflächenrauheit, Poren und Fehlstellen führen dazu, dass dünne Filme tatsächlich mit polykristalliner oder kolumnarer Struktur (Morphologie) aufwachsen, wobei zugleich auch Bereiche amorpher Struktur vorhanden sein können [30, 47, 50]. Dabei bestimmt die Morphologie der Schichten weitestgehend deren optische, elektrische, chemische und mechanische Eigenschaften [51]. Den Zusammenhang zwischen Schichtwachstum bzw. Abscheidebedingungen und resultierender Morphologie beschreiben die Strukturzonenmodelle von Movchan und Demchishin sowie das Modell von Thornton [52, 53].

Allgemein sind drei Faktoren für das Wachstum von Schichten und die Ausbildung der Struktur maßgebend. Das sind die Oberflächenrauheit des Substrates, die Aktivierungsenergien der Oberflächen- und Volumendiffusion der Schichtatome und die Bindungsenergie zwischen Depositatom und Substrat. Technische Oberflächen besitzen eine Oberflächenrauheit, die Abschattungen gegenüber den aus einer bestimmten Richtung einfallenden Atomen bewirkt und zu einer ungleichmäßigen Belegung der Oberfläche führt. Dadurch entstehen poröse und ungleichmäßige Strukturen, die jedoch unter bestimmten Bedingungen durch Oberflächendiffusion ausgeglichen werden können.

Dieser Ausgleich durch Oberflächendiffusion erfolgt abhängig von den genannten Aktivierungs- und Bindungsenergien, die beispielsweise für reine Metalle proportional zu ihrer Schmelztemperatur  $T_m$  ist. Nach Movchan und Demchishin dominieren zwischen den Schichtstruktur bestimmenden Faktoren Abschattung, Oberflächendiffusion und Volumendiffusion, jeweils einer in einem bestimmten Bereich von  $T / T_m$ , der auf die Schmelztemperatur normierten Substrattemperatur. Dabei wurden 3 Strukturzonen beobachtet (Abbildung 2-11, links). Thornton erweiterte dieses Modell um einen weiteren wichtigen Faktor der Schichtentstehung bei Sputterprozessen, nämlich dem Argondruck  $D_A$ . Zudem führte er eine weitere Zone T (Übergangszone), zwischen den Zonen 1 und 2 ein (Abbildung 2-11, rechts) [54, 55]. Diese Zone ist bei Metallen nicht ausgeprägt, jedoch ist sie bei Legierungen und refraktären Materialien wie Keramiken zu finden, und insbesondere bei reaktiv gesputterten Schichten.



**Abbildung 2-11:** Strukturmodelle von a) Movchan und Demchishin und b) Thornton (Abbildung. Quelle: Übernommen aus [53].

Die unterschiedlichen Strukturzonen und die resultierenden Schichten und ihre Beschaffenheit werden wie folgt erläutert.

- Zone 1:** Bei  $T/T_m < 0,3$  besitzen die Adatome eine geringe Mobilität und verbleiben am Ort des Auftreffens auf der Substratoberfläche, bzw. die Diffusion der Adatome reicht nicht aus, um die Abschattungseffekte auszugleichen. Dabei entstehen feine versetzte nadelförmige Kristallite, die in der Höhe zunehmend dicker werden und eine poröse und feinkörnige Schichtstruktur ausbilden. Wegen der hohen Defekt- bzw. Versetzungsdichte besitzen Schichten der Zone 1 gewöhnlicherweise hohe innere Druckspannungen, eine sehr hohe Härte und raue Oberflächen. Die laterale Festigkeit dagegen ist gering.
- Zone 2:** Bei  $T/T_m > 0,3$  besitzen die Adatome eine ausreichend hohe Mobilität, um die Abschattungseffekte durch Oberflächendiffusion mit Aktivierungsenergien von 0,1-0,3 eV auszugleichen und eine dichte, durchgehende und gleichmäßige kolumnare Struktur auszubilden. Dabei kommt es bei Zunahme der Substrattemperatur  $T_m$  zu einer gleichzeitigen Zunahme der Säulendurchmesser und Abnahme der Porosität. Abgeschiedene Metallschichten in dieser Strukturzone besitzen Eigenschaften ähnlich den Eigenschaften ihres Gusspendants, nämlich eine hohe Festigkeiten bei geringer Duktilität.
- Zone 3:** Bei  $T/T_m > 0,5$  dominiert Volumendiffusion mit Aktivierungsenergien von  $> 0,3$  e.V das Wachstum der Schicht, wobei durch Koaleszenz kleinerer Gefügebestandteile ein dreidimensional rekristallisiertes und dichtes Gefüge mit rauer Oberfläche entsteht [32]. Die mechanischen Eigenschaften folgen im Falle von metallischen Schichten allgemein der Hall-Petch-Beziehung, die eine Festigkeitserhöhung durch Kornverfeinerung besagt [56].
- Zone T:** Die Zone T ist eine Erweiterung der Zone 1 hin zu einer faserförmigen, feineren und

dichteren Struktur mit abnehmendem Argongasdruck  $p_A$ . Diese ist bedingt durch einen hohen Strom energiereicher Teilchen (weniger Kollisionen mit Argon) und der damit zunehmenden Defekt- und Keimdichte. Die Oberflächendiffusion und die Abschattungseffekte nehmen dadurch zu. Die Schichten besitzen hohe Härte bei sehr geringer Duktilität.

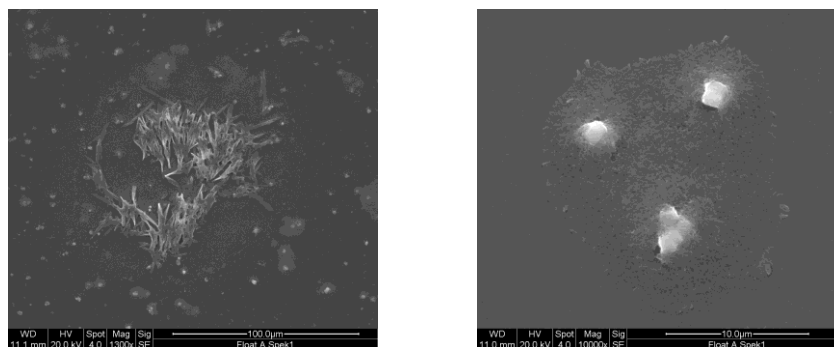
Die beschriebenen Zusammenhänge zwischen der Struktur und den mechanischen Eigenschaften beziehen sich überwiegend auf Untersuchungen an Metallen. Bei Keramiken dagegen ist meist ein inverser Trend zu beobachten, da diese anders als Metalle allgemein durch strukturelle Fehler in ihren Eigenschaften negativ beeinflusst werden [57, 58].

Zuletzt sind bei gesputterten Schichten noch die Einflüsse durch das Inert- und Reaktivgas (Arbeitsgase) zu nennen. Die Arbeitsgasdruck der Gase beeinflusst die Schichteigenschaften insofern, dass es während der Abscheidung bei niedrigerem Druck zu einer verminderten Anzahl an Kollisionen zwischen den Arbeitsgasatomen und den Beschichtungsteilchen kommt, wodurch dann ein erhöhter Strom energiereicher Teilchen hin zum Substrat entsteht. Der höhere Teilchenstrom führt zu einer höheren Defekt- und Keimdichte und zu einer für die Zone T signifikanten Variation der Schichtstruktur und Topologie. Des Weiteren kommt es zu einer verstärkten Erwärmung des Substrats und möglicherweise zu veränderter Schichtmorphologie [59, 60].

## 2.4 Floatglas als Dünnschichtsubstrat

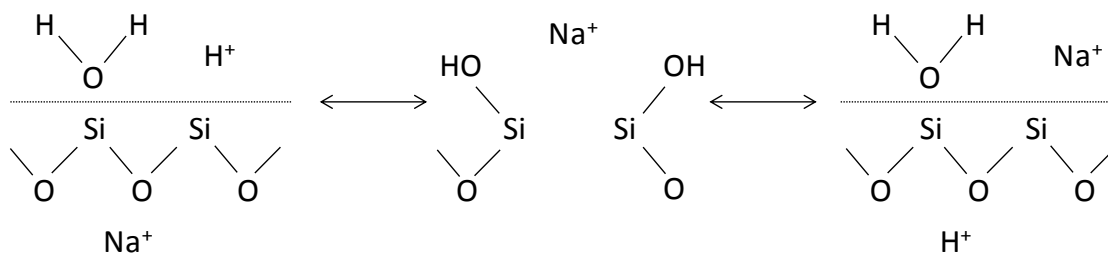
Kalk-Natron-Silikat-Floatglas eignet sich aufgrund seiner prozessbedingt hohen Oberflächenqualität und seiner Verfügbarkeit hervorragend als Substratmaterial für dünne optische Schichten und Schichtsysteme [5, 6, 10]. In Anwesenheit von atmosphärischer Feuchtigkeit während der Lagerung, des Transportes und der Weiterverarbeitung können an der Glasoberfläche dennoch bemerkenswerte chemische und topologische Veränderungen des Oberflächenzustandes auftreten, die sich auf anschließend aufgebrachte Sonnen- oder Wärmeschutzschichten, beispielsweise in Form optischer und funktionaler Defekte oder in Form einer verminderten Schichtadhäsion auswirken können. Derartige Veränderungen der Glasoberfläche sind als Glasoberflächenkorrosion bekannt und werden einer Interaktion der Glasbestandteile mit Feuchtigkeit und Gasen der umgebenden Atmosphäre zugeschrieben [61-66].





**Abbildung 2-12:** Exempel für kristalline Ausblühungen an der Oberfläche von Floatglas als Folge von atmosphärischer Feuchtekorrosion.

Derzeitige Interpretationen der Glasoberflächenkorrosion beschreiben eine feuchte-kondensations- bzw. hydrationsbedingte Dealkalisierung der Glasoberfläche (Abbildung 2-13) und die daraus resultierende Bildung einer „Gelschicht“, in der die Hauptglaskomponenten Silizium, Natrium und Calcium, in Kombination mit den gasförmigen Komponenten der Umgebung lokal kristalline Hydrate, Karbonate und Hydrokarbonate ausbilden [62, 67-71].



**Abbildung 2-13:** Schematische Darstellung von Hydratation und Dealkalisierung einer Glasoberfläche. Quelle: Nachzeichnung aus [72].

Im Vergleich zur Glaskorrosion in flüssigen Medien, unterscheidet sich die atmosphärische Korrosion im Wesentlichen dadurch, dass die Reaktionsprodukte von der Glasoberfläche nicht kontinuierlich abtransportiert werden (inkongruente Korrosion) können und sich dementsprechend dort teilweise irreversibel niederschlagen [73-76].

Der zeitliche Verlauf der Glasoberflächenkorrosion ist stark abhängig von der relativen Luftfeuchtigkeit sowie der Umgebungstemperatur bei der Lagerung. Während bei hoher Luftfeuchtigkeit ( $r.F. > 50\%$ ) das Auftreten von schwerwiegenden nicht reversiblen Effekten binnen weniger Tage zu beobachten ist, treten bei geringerer relativer Luftfeuchtigkeit ( $r.F. < 50\%$ ) Veränderungen erst über längere Zeiträume und im geringeren und schwer detektierbaren Maße auf [77]. Obwohl für die meisten Glasanwendungen sowie bei der Herstellung, beim Transport, der Lagerung und bei der Weiterverarbeitung das Floatglas Feuchtigkeits- und Temperaturschwankungen unterliegt, spielen diese keine signifikante Rolle, da die auftretenden Oberflächeneffekte für das menschliche Auge nur schwer zu erkennen sind oder sich durch z.B. Rei-

nigen zu einem nicht mehr erkennbaren Maße entfernen lassen. Trotzdem sind abhängig von der betrachteten Skala, physikalische und chemische Veränderungen der Glasoberfläche, beispielsweise in Bezug auf die Rauheit, die thermische Dehnung, den Brechungsindex, der Oberflächenenergie sowie der Plastizität und Härte zu verzeichnen [78-81]. Problematisch sind diese Veränderungen bei der Applikation sehr dünner Schichten ( $< 100$  nm), wie im Falle von Sonnen- und Wärmeschutzschichten, für die juvenile Glasoberflächen vonnöten sind [82]. Veränderungen der Glasoberfläche, wie sie vorhergehend beschrieben sind, können signifikante Einflüsse auf die optischen Eigenschaften, bis hin zum völligen Verlust der Schichtfunktion sowie zur Reduktion der chemischen und mechanischen Beständigkeit führen [82]. Dies ist insbesondere der Fall, wenn die Beschichtung „off-line“, und daher die Glasherstellung und die Beschichtung räumlich und zeitlich voneinander getrennt stattfinden, oder wenn z.B. thermisches Vorspannen oder Biegen nötig sind [10, 83].

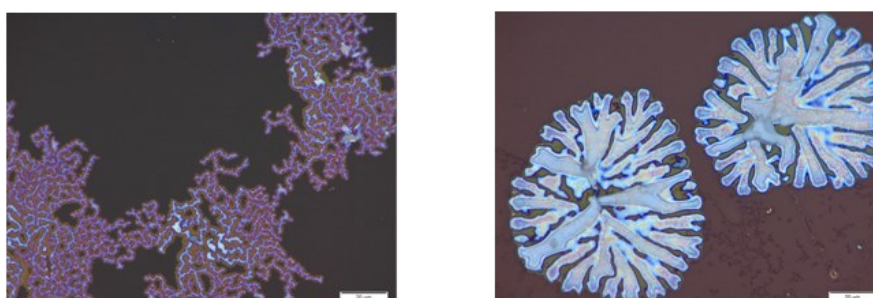
Neben Glasoberflächenkorrosion sind topografische und chemische Unterschiede der Glasoberfläche zu verzeichnen, die durch Temperaturbehandlung hervorgerufen werden. Jang et. al. berichten beispielsweise mit Hinblick auf die Beschichtbarkeit von Floatglas von erhöhten Natriumkonzentrationen und erhöhter Rauheit der Glasoberfläche bei unterschiedlicher Temperatur [84]. Von besonderer Relevanz sind diese Beobachtungen für temperbare Schichtsysteme oder in Hinblick auf die Glasherstellung selbst. Bei der Temperung von temperbaren Schichtsystemen wird von Natriumdifusion aus dem Glas in das Schichtsystem berichtet, und bei der Glasherstellung wären wiederum abhängig von der betrachteten Skala, abhängig von beispielsweise den Temperaturen beim Floatbad oder in der Abkühlzone, chemisch sowie topografisch unterschiedliche Oberflächen zu erwarten, die sich auf nachfolgende Beschichtungen auswirken können.

## 2.5 Klimaresistenz

Die durch Feuchtigkeit bedingte Degradation von Sonnen- und Wärmeschutzschichten, mit dem prinzipiellen Aufbau Glas/Dielektrikum/Silber/Dielektrikum, ist ein wohlbekanntes Phänomen [85-88]. Die Defekte entstehen gewöhnlicherweise ausgehend von winzigen Fehlstellen in der Schicht und bilden ein für das menschliche Auge punktförmiges Muster aus. Bei genauer Betrachtung zeigen sich innerhalb eines Defektpunktes jedoch Delamination an Grenzflächen innerhalb des Schichtpaketes sowie aggregierte Schichtkomponenten. In manchen Fällen wurden an den Defekten auch Verunreinigungen wie Schwefel, Chlor und Natrium gefunden, die vermutlich von der Glasoberfläche herrühren [89]. Zum Schutze des Schichtpaketes und insbesondere um die Silberschicht vor Feuchtigkeit sowie Oxidation zu schützen, werden diverse Schutzschichten eingesetzt, wie in Kap. 2.2 beschrieben. Diese Schutz- bzw. Barrierschichten sollen einerseits vor Umgebungseinflüssen und andererseits vor diffundierenden Spe-

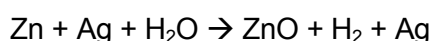
zies aus dem Substratglas schützen. Daneben werden die beschichteten Gläser für die Lagerung und den Transport mit Trockenmittel dicht in Plastikfolie verpackt. Nach dem endgültigen Einbau der beschichteten Gläser in ein Edelgas versiegeltes Isolierfenster, ist die Beschichtung fürs weitere vor äußeren Einflüssen geschützt, und die chemische Beständigkeit der Beschichtung nicht mehr von Relevanz. Trotzdem kommt es bei der Lagerung, dem Transport und der Weiterverarbeitung durch klimatische Schwankungen zu Korrosionserscheinungen des Schichtpaketes.

Abbildung 2-14 zeigt typische Defektbilder der Silberagglomeration und Deckschichtdelamination an zwei modernen low-E-Beschichtungssystemen, einmal mit Siliziumnitrid- und einmal mit Zinkstannatdeckschicht.



**Abbildung 2-14:** Lichtmikroskopische Aufnahmen von feuchteinduzierten Defekten in zwei-erlei low-E-Beschichtungen mit Titanoxid- (links) und Zinkstannatdeckschicht (rechts).

Der Degradationsmechanismus bei derartigen Schichten durch Feuchtigkeit ist in vielen Fällen durch elektrochemische Korrosion bedingt. An einer Fehlstelle kondensiertes Wasser ( $H_2O$ ), kann z.B. an die Grenzfläche einer Silber/Zink Schicht eindringen, wobei es dort durch thermodynamische Bevorzugung zur Oxidation von Zink zu Zinkoxid und Zersetzung von  $H_2O$ , nach folgender Reaktionsgleichung,



kommt. Silber würde die Reaktion dabei noch beschleunigen, da es als Kathode agieren würde. Die Folge wäre ein Grenzflächenversagen zwischen den Grenzpartnern. Eine Verallgemeinerung dieses Mechanismus kann in Anbetracht der Komplexität heutiger Schichtsysteme dennoch nicht gemacht werden. Generell kann dennoch in vielen Fällen mit Deckschichtmaterialien wie z.B. Siliziumoxid, Siliziumnitrid, Zinkstannat, Aluminium-Siliziumoxid und Titanoxid, gegenüber dem klassischen Zinkoxid, sowie durch die Verwendung von dotierten Schichten eine ausreichende Feuchteresistenz erzielt werden. Die Problematik liegt dabei darin, dass die Prozessparameter bei der Schichtabscheidung eine wesentliche Rolle bei der erzielbaren Schichtresistenz einnehmen. Bereits eine geringe Veränderung der Sputterleistung oder des Sputter- oder Reaktionsgasdrucks kann zu veränderter Schichtstruktur führen, so dass sich auch die Feuchteresistenz ändert. Weiterhin hat man herausgefunden, dass die Schichteigen-

spannung ebenfalls eine entscheidende Rolle bezüglich der Feuchteresistenz hat [90]. Ando et. al. zeigten z.B. an Aluminium-, Titan-, Magnesium-, sowie Calciumdotierten Zinkoxiddeckschichten, dass die Feuchte- und Klimaresistenz dieser Schichten, mit abnehmender Druckeigenspannung verbessert werden kann [86, 88]. Dabei war es auch entscheidend, die geeignete Dotiermenge zu finden, da es z.B. bei zu hohen Aluminiumkonzentrationen unter Anwesenheit von Feuchtigkeit zur Bildung von Aluminiumhydraten und damit zur Ausbildung anderweitiger Schichtdefekte kommen kann [91]. Ando et. al. berichten ebenfalls von feuchteinduzierten Defekten, bei welchen sich die obere Zinkoxidschicht aufgrund dessen, dass Feuchtigkeit bis an die Grenzschicht zwischen dem Zinkoxid und dem Silber eindringt und zur Migration des Silbers führt, was wiederum die Grenzflächenhaftung verringert und zum lokalen Abbau von Eigenspannungen der Zinkoxidschicht und deren Ablösung führt [92]. Weiterhin wird über die Stabilität von Zinkoxid/Silber/Zinkoxidschichten gegenüber natriumchloridhaltigem Wasser und Feuchtigkeit von Nadel und Ross berichtet [93, 94].

## 2.6 Thermische Resistenz

Thermisch vorgespanntes oder gebogenes Floatglas erfordern eine Wärmebehandlung (Temperung) bei Temperaturen bis zu 700 °C. Bei beschichteten Gläsern findet gewöhnlicherweise der Zuschnitt und die Temperung bereits vor dem Beschichtungsprozess statt wodurch vermieden wird, dass es zu einer Schädigung der Beschichtungen kommt. Neuerdings ist es aus wirtschaftlichen und ökologischen Gründen jedoch nötig, dass die Beschichtung vor dem Tempern auf Bandmaß (3,2 x 6 m<sup>2</sup>) Floatglas aufgebracht wird und der Zuschnitt und die Temperung individuell beim Anwender stattfinden. Dadurch entfallen unnötige Transportwege und die unwirtschaftliche Beschichtung komplexer Geometrien. Sonnen- sowie Wärmeschutzbeschichtungen können heutzutage zwar temperstabil hergestellt werden, jedoch wird dabei, wie bereits erwähnt, ein sehr enges Prozessfenster beschränkt. Bereits kleinste Veränderungen im Beschichtungsprozess können sich auf die Temperbeständigkeit der Schichten bemerkbar machen. Dazu kommen immer komplexere Schichtkonfigurationen zum Einsatz, wie beispielsweise bei Sonnenschutzschichten, die zwar bessere Funktionalität aufweisen, aber aufgrund ihrer Komplexität (zwei bis drei Silberschichten) auch empfindlicher sind.

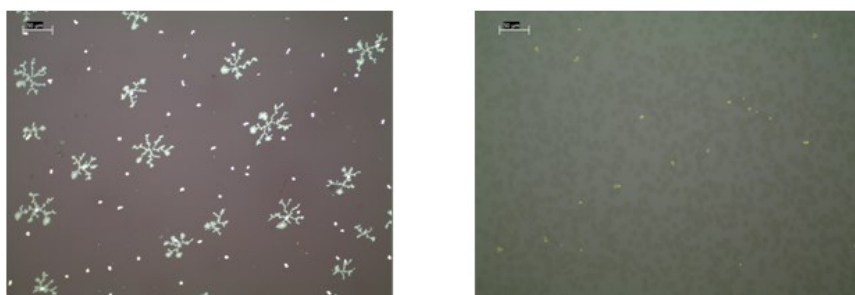
Aus physikalischer Sicht treten bei Temperaturen oberhalb 500 °C diverse thermodynamische Prozesse in der Beschichtung selbst sowie zwischen der Beschichtung und dem Glassubstrat auf. Wie allgemein bekannt, verändern Materialien ihre Eigenschaften beim Erhitzen. Dieser Umstand ist dadurch bedingt, dass durch Ab- oder Zuführung thermischer Energie die einzelnen Atome und Moleküle des Materials ihren Zustand kinetischer oder potenzieller Energie ändern. Im ersten Fall hängt die Änderung der Temperatur eines Körpers direkt mit der Änderung der durchschnittlichen kinetischen Energie dessen einzelner elementarer Bestandteile

zusammen. Im zweiten Fall führt beispielsweise eine geringere Bindungsenergie zwischen den Elementarteilchen zu möglichen Phasenumwandlungen etc.

Die thermischen Eigenschaften von Festkörpern stehen dabei mit einer Änderungen der Temperatur in einem direkten Zusammenhang und haben eine unmittelbare Reaktion zur Folge. Diese Reaktion können Phasenübergänge, Dimensionsänderungen oder die Aktivierung chemischer Prozesse, sowie anderweitige physikalische oder chemische Phänomene sein. Dabei sind primär Eigenschaften wie die mechanischen, elektrischen oder optischen Eigenschaften temperaturabhängig, aber auch Eigenschaften wie die Korrosions-, Reib- und Abriebbeständigkeit, es sei denn, sie wurden gezielt so entworfen, um in bestimmten Temperaturbereichen keine Veränderung zu durchlaufen.

Aus technologischer Sicht führen die genannten, durch Temperatur hervorgerufenen physikalischen Phänomene in der Beschichtung zu erhöhter Diffusion oder gegebenenfalls zur Schmelzpunktüberschreitung bestimmter Schichtkomponenten. Die Folge sind Oxidations-, Migrations-, Agglomerations-, Rekristallisations- und Legierungsvorgänge, die Veränderungen der optischen, chemischen und mechanischen Eigenschaften der Beschichtung bis hin zum Funktionsverlust mit sich führen [95-98].

Abbildung 2-15 zeigt am Beispiel einer Sonnenschutzbeschichtung auf Floatglas typische Effekte, die durch Temperaturbehandlung in der Beschichtung auftreten können.



**Abbildung 2-15:** Lichtmikroskopische Aufnahmen von typischen Effekten, entstanden bei der Temperung von Sonnen- und Wärmeschutzschichten bei 700 °C für 4 min.

Weiterhin treten neben Effekten innerhalb der Beschichtung Effekte auf, die vom Substratglas herrühren. Dabei sind insbesondere die thermisch aktivierte Migration des im Floatglas vorhandenen Natriums in die Beschichtung zu nennen, das mit Komponenten der Beschichtung reagieren kann und unerwünschte Effekte [34, 36, 99], sowie chemische und topografische Veränderungen der Floatglasoberfläche, wie sie im Falle von Floatglasoberflächenkorrosion auftreten, hervorruft (siehe Kapitel 2.4).

## 2.7 Mechanische Resistenz

Die Stabilität dünner Schichten mit Hinblick auf die mechanischen Eigenschaften ist haupt-

sächlich von den inneren Spannungen (Eigenspannungen), der Elastizität sowie der damit zusammenhängenden Härte und der Abriebbeständigkeit der Schichten abhängig, und steht in enger Relation zu den Sputterbedingungen und der Schichtstruktur. Der Zusammenhang zwischen Eigenspannung und Elastizität der dünnen Schichten besteht darin, dass bei Überschreitung der Fließspannung, hervorgerufen durch thermische oder chemische Exposition, es zu plastischer Deformation der Schicht kommen kann, die in Form von Kriechen, Ermüdung, Bruch, Delamination und Aufwölbung zum Versagen der Schicht führt. Bei mehrlagigen Beschichtungen aus unterschiedlichen Materialien kommen zusätzlich komplexe Eigenspannungszustände innerhalb des Schichtpaketes dazu, welche die Schichtstabilität ebenfalls beeinflussen. Weiche Materialien mit niedriger Schmelztemperatur, wie metallisches Aluminium zum Beispiel, können Spannungen durch Relaxation abbauen, bergen jedoch zugleich die Gefahr, dass dabei durch die stattfindenden Diffusionsprozesse Defekte wie Löcher und Agglomerate sich bilden können. Harte Materialien wie Chrom dagegen bauen Spannungen kaum ab, wodurch sich sehr hohe Spannungen aufbauen und es zu Rissen oder Delamination bzw. Aufwölbungen kommen kann [100]. Untersuchungen zu den Ursachen, der Wechselwirkung und den Folgen von Eigenspannungen bei sehr dünnen gesputterten Mehrschichtsystemen von wenigen Nanometer Schichtdicke, wie Sonnen- und Wärmeschutzschichten, sind aufgrund des hohen analytischen Aufwands nur vereinzelt zu finden und behandeln überwiegend einfachere Schichtsysteme mit dickeren Einzelschichten [101-108].

### 2.7.1 Spannung, Dehnung und Elastizität

Spannung  $\sigma$  ist als die Reaktion eines Körpers auf eine angelegte Kraft zu beschreiben. Über die Atome an der Oberfläche breitet sich über den gesamten Körper ein Spannungsfeld aus, wodurch das atomare Netzwerk bzw. die Struktur in einen Ungleichgewichtszustand versetzt werden. Durch die angelegte Kraft erfährt der Körper zusätzlich eine Dehnung  $\epsilon$  proportional zum Verhältnis zwischen Dimensionsänderung und Ausgangsdimension. Das Dehnungsverhältnis zwischen den Ebenen mit den Koordinaten  $x$ ,  $y$ , und  $z$  eines Körpers beschreibt die Querkontraktionszahl (Poissonzahl)  $\nu$ .

In Falle dünner Schichten befinden sich die Koordinaten  $x$  und  $y$  in einer Ebene, und Koordinate  $z$  senkrecht zu dieser Ebene. Unter Annahme einer homogenen und isotropen Schicht, und dass sehr dünne Schichten keinen signifikanten Spannungen in  $z$ -Richtung ausgesetzt sind, kann ein biaxialer Spannungszustand innerhalb der Schicht angenommen werden. Die Spannungskomponenten  $(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$  können als  $(\sigma_f, \sigma_f, 0)$  geschrieben werden. Die Berechnung der Dehnungskomponenten  $(\epsilon_x, \epsilon_y, \epsilon_z)$  erfolgt nach dem Hook'schen Gesetz. Demnach gilt für die  $x$ -Ebene im idealelastischen Fall, ohne plastische Verformung

$$\epsilon_x = \frac{(\sigma_x - \nu_f \sigma_y)}{E_f} \tag{2.24}$$

mit der Elastizitätskonstante (E-Modul)  $E_f$  und der Querkontraktionszahl  $\nu_f$  der Schicht. Für die biaxiale Spannung  $\varepsilon_f$ , ist die Dehnung der Ebene  $\varepsilon_f$  gegeben durch

$$\varepsilon_f = \frac{1-\nu_f}{E_f} \sigma_f \quad (2.25)$$

und die Dehnung zur Ebene in z-Richtung  $\varepsilon_z$  durch

$$\varepsilon_z = \frac{2\nu_f}{E_f} \sigma_f. \quad (2.26)$$

Auf Basis dieser Betrachtungen erfolgt die spätere Bestimmung der isotropen Eigenspannung der untersuchten Schichtsysteme mittels des Bulgetests sowie der Substratkrümmungsmethode nach Stoney [30, 109, 110].

## 2.7.2 Entstehung von Eigenspannungen

Bei dünnen Schichten auf verhältnismäßig dicken Substraten, die durch die Beschichtung keine Verformung erfahren, wirkt sich jegliche zum Substrat relative Dimensionsänderung der Schicht  $\varepsilon_r$  in Form von Spannungen innerhalb der Schicht aus, entsprechend:

$$\sigma_f = -\frac{E_f}{1-\nu_f} \varepsilon_r \quad (2.27)$$

Durch die feste Anbindung der Schicht an das Substrat, kommt es laut Konvention bei positiver Dimensionsänderung der Schicht ( $\varepsilon_r > 0$ ) in der Ebene  $x, y$  zu Druckspannungen ( $\sigma_f < 0$ ), und bei negativer Dimensionsänderung ( $\varepsilon_r < 0$ ) zu Zugspannungen ( $\sigma_f > 0$ ) in der Schicht.

Die Ursache der Schichteigenspannungen wird in zwei Spannungsanteile unterteilt. In einen thermischen  $\sigma_t$  und einen intrinsischen  $\sigma_i$  Spannungsanteil.

$$\sigma_f = \sigma_t + \sigma_i \quad (2.28)$$

Die thermischen Spannungen  $\sigma_t$  haben ihre Ursache in den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Schicht  $\alpha_f$  und Substrat  $\alpha_s$  und lassen sich nach

$$\sigma_t = \frac{E_f}{1-\nu_f} (\alpha_f - \alpha_s) (T - T_0) \quad (2.29)$$

mit  $T$  der Temperatur bei der Schichtabscheidung und  $T_0$  der Temperatur im abgekühlten Zustand berechnen.

Die intrinsischen Spannungen  $\sigma_i$  sind wie bereits in Kapitel 2.7.2. beschrieben von Schichtwachstum und dessen Struktur abhängig, und beruhen auf der damit zusammenhängenden relativen Volumenänderung  $V_r$  der Schicht. Mit der relativen Längenänderung  $V_r/3$  für jede Richtungscoordinate berechnet sich die intrinsischen Spannungen nach:

$$\sigma_i = \frac{E_f}{1-\nu_f} \cdot \frac{(\Delta V_r)}{3} \quad (2.30)$$

Bei Sonnen- und Wärmeschutzschichten erfolgt die Schichtabscheidung durch Magnetronspütern für gewöhnlich in der Zone T des Strukturmodells bei geringen Temperaturen und geringer Adatommobilität. Platzwechselforgänge sind dabei relativ selten und durch die hohe Defekt- bzw. Versetzungsdichte kommt es in der Schicht zu sehr hohen intrinsischen Spannungen [101, 111], die im Extremfall die Festigkeit des Schichtmaterials bei weitem übersteigen können und abhängig von der Schichtdicke und der Haftfestigkeit an der Grenzfläche zwischen einzelnen Schichten oder am Substrat zum Versagen führen. Die thermischen Spannungen sind dagegen nur sehr gering und können in erster Linie vernachlässigt werden.

Bei temperbaren Schichten dagegen, die eine nachfolgende Temperaturbehandlung erfahren, muss die thermische Spannung jedoch mit in Betracht gezogen werden. Je nachdem ob die Schicht durch die thermische Kontraktion unter Druck- oder Zugspannung gesetzt wird, können „Löcher“ oder „Erhebungen“ entstehen, wie sie beispielsweise bei Silberschichten zu beobachten sind [96], wodurch die optischen Eigenschaften der Schicht und insbesondere der Farbeindruck stark beeinflusst werden.

Eine allgemeine Übersicht über die Spannungsabhängigkeit in dünnen Schichten von Parametern wie Material, Struktur, Temperatur und Abscheidebedingungen, wie Leistung und Gasdruck gibt die Arbeit von Windischmann [112]. Im Falle der Schichten, die in dieser Arbeit verwendet werden, zeigt vor allem die Arbeit von Thornton am Beispiel von verschiedenen Metallschichten, dass die Schichtspannungen bei niedrigen  $T/T_m$  Werten stark abhängig vom Prozessgasdruck sind [100]. Bei höheren Drücken entstehen Zugspannungen, und bei niedrigeren Drücken Druckspannungen. Dabei lässt sich die Entstehung von Druckspannungen bei niedrigeren Drücken auf einen stärkeren Beschuss durch Prozessgas- und Sputteratome und die damit zusammenhängende höhere Versetzungsdichte und Verfestigung der Schicht zurückführen [104]. Daneben zeigt auch die Arbeit von Cuff und Chuang et. al., dass auch eine höhere Sputterleistung aufgrund des höher energetischen Substratbeschusses verstärkt zu Druckspannungen führen kann [113, 114].

### 2.7.3 Härte und Abriebbeständigkeit

Dünne Schichten und Schichtsysteme sind während der Herstellung, der Lagerung, dem Transport und der Verarbeitung, neben intrinsischen und thermischen Spannungen, zusätzlich extrinsischen Belastungen wie Druck- und Scherkräften ausgesetzt, die zu nicht tolerierbaren Schädigungen wie Kratzern und Abplatzungen führen.

Diverse Methoden wurden in den letzten Jahren entwickelt, um aus Eindruckversuchen, bei welchen der Widerstand gegen das definierte Eindringen eines Prüfkörpers bekannter Geo-



metrie in die Beschichtung und das Substrat bestimmt wird, auf Schichteigenschaften wie Härte, E-Modul, Adhäsion und Abriebbeständigkeit zu schließen. Die Problematiken bei der Bestimmung dieser Eigenschaften an sehr dünnen Schichten sind die geringen Eindringvolumina, die dem Prüfkörper zur Verfügung stehen und die Überlagerung der elastischen Spannungsfelder von Substrat und Beschichtung. Als Methode zur Härtebestimmung von Schichten weniger Nanometer Dicke eignet sich lediglich die Nanoindentation [115, 116]. Mit dem Nanoindenter können neben der Normalkraft auch laterale Kräfte aufgebracht werden, womit Kratz- und Verschleißuntersuchungen durchgeführt werden können.

Die Härte und der E-Modul von Schichten lassen sich in gewissen Grenzen nach der Methode von Oliver und Pharr bestimmen [117]. Dabei wird gewöhnlicherweise ein Diamanteindringkörper mit Berkovich-Geometrie senkrecht in die Oberfläche des Materials gedrückt. Die Reaktionskraft  $F$  als Funktion der Eindringtiefe  $h_c$  wird dabei aufgezeichnet. Über die bekannte Prüfkörpergeometrie und dessen projizierte Kontaktfläche lassen sich Rückschlüsse auf Härte und E-Modul machen. Dabei wird die Kontaktfläche  $A$ ,

$$A = 24,5h_c^2 + \varepsilon(h_c) \quad (2.31)$$

mit Spitzenkorrekturfaktor  $\varepsilon(h_c)$ , aus der Eindringtiefe,

$$h_c = h_{max} - \frac{F_{max}}{S} \quad (2.32)$$

mit der maximalen Eindringtiefe  $h_{max}$ , der Maximalkraft  $F_{max}$  und der Steigung der Entlastungskurve  $S$  im linear elastischen Bereich berechnet.

Die Härte  $H$  eines Materials berechnet sich aus dem Verhältnis der Maximalkraft zur projizierten Kontaktfläche nach

$$H = \frac{F_{max}}{A} \quad (2.33)$$

Der E-Modul berechnet folgt wiederum aus dem effektiven E-Modul  $E_{eff}$

$$E_{eff} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{S}{\sqrt{A}} \quad (2.34)$$

und unter Einbeziehung des Elastizitätsverhaltens des Prüfkörpers nach

$$\frac{1}{E_{eff}} = \frac{1-\nu^2}{E} \cdot \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (2.35)$$

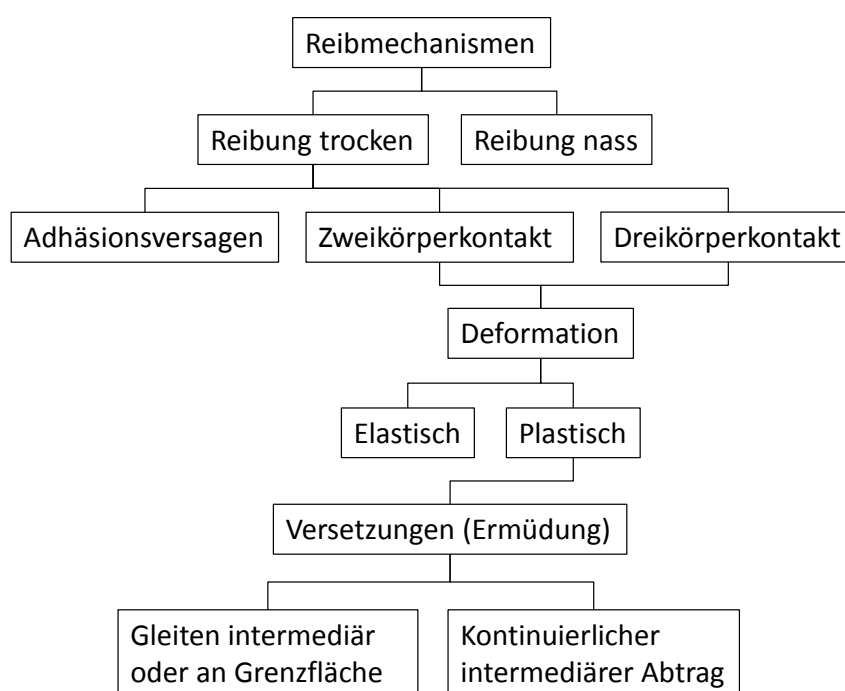
mit dem E-Modul  $E_i$  und der Querkontraktionszahl  $\nu_i$  des Prüfkörpers.

Anders als die Härte und der Elastizitätsmodul, können die tribologischen Eigenschaften Reibung, Abrieb und Adhäsion dünner Schichten nur unter bestimmten Bedingungen quantitativ ermittelt werden. Derartige Untersuchungen finden gewöhnlicherweise an monolithischen

Schichten mit Schichtdicken  $> 50$  nm statt, und liefern dennoch zweifelhafte Ergebnisse, die stark von theoretischen Annahmen bzw. Modellen und Vernachlässigungen beeinflusst sind. In der Regel erfolgt die Untersuchung nanoskaliger Beschichtungen semi-quantitativ im Vergleich unter identischen Testbedingungen mittels Mikro- sowie Nanoanalytischer Zweikörperkontakt-Reibversuche [118-120]. Als quantitatives Maß dient dabei der Reibungskoeffizient  $\mu$ ,

$$\mu = \frac{F_N}{F_L} \quad (2.36)$$

der sich als Quotient aus der Normalkraft  $F_N$  und der gemessenen Lateralkraft  $F_L$  während eines linearen Kratz- bzw. Reibversuches definiert. Die wichtigsten auftretenden Reibmechanismen sind in Abbildung 2-16 dargestellt.



**Abbildung 2-16:** Reibmechanismen, Entstehung und Propagation von Versetzungen bei Reibbelastung. Quelle: Teilübernahme aus [121].

In erster Linie ist zwischen trockener und nasser Reibung zu unterscheiden, wobei deutlich unterschiedliche Reib Szenarien auftreten. Die Nassreibung kommt dabei überwiegend als praxisnahe Prüfbedingung infrage, zum Beispiel wenn Beschichtungen bei Waschprozessen mechanisch belastet werden. Primär kommt jedoch zur Beurteilung tribologischer Eigenschaften die Trockenreibung zum Einsatz.

Als Versagensmechanismus können wiederum zwei Szenarien, Adhäsionsversagen oder Deformation, im Zwei- oder Dreikörperkontakt vorkommen. Beim Adhäsionsversagen ist ein eindeutiges Versagenskriterium auszumachen und kann beispielsweise an einem drastischen Anstieg bzw. Abfall des Reibungskoeffizienten beobachtet werden. Das Deformationsverhalten ist lediglich von elastischer Natur und führt zu den erhöhten Spannungen, die zur Überwindung

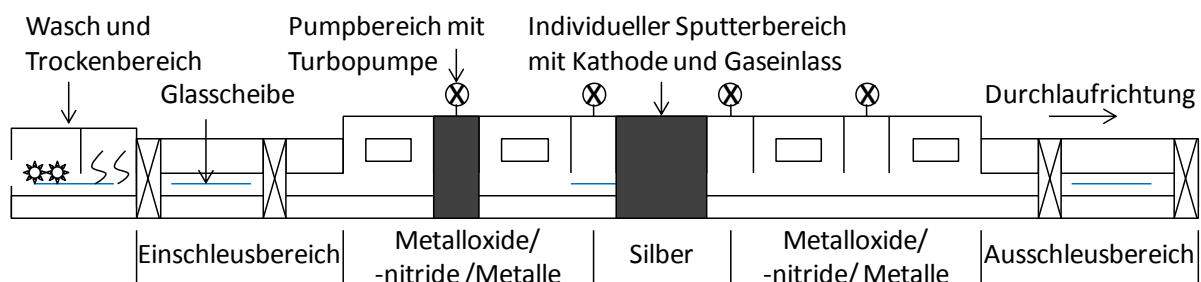
der Adhäsionskräfte und damit zum Versagen nötig sind. Beim plastischen Versagen dagegen kommt es zu einem Zusammenspiel aus elastischer und plastischer Deformation. Die dabei entstehenden Versetzungen führen entweder zu einem Gleiten an der Grenzfläche zwischen den beiden Reibpartnern und Verdrängung von Material, oder es wird kontinuierlich Material abgetragen. Zur Dreikörperkontaktreibung kommt es ohne Zutun eines Abrasionsmittels, beispielsweise im Falle von Mehrfachbeschichtungen unterschiedlicher Materialpaarung, wobei bereits abgetragene Schichtbestandteile als Abrasions- oder Gleitmittel wirken können [121]. Bei der Bestimmung der Abriebbeständigkeit von Sonnen- und Wärmeschutzschichten ist in Anbetracht der Schichtdimensionen und des komplexen Aufbaus, lastabhängig ein komplexes Zusammenspiel zwischen allen beschriebenen Reibmechanismen zu erwarten. Eine noch komplexere Situation ist gegeben, wenn unter der Beschichtung, aufgrund von Glaskorrosion, oberflächennah mechanisch unterschiedliche Bereiche vorhanden sind.



## 3 Experimentelles

### 3.1 Schicht- und Probenherstellung

Alle untersuchten Schichtsysteme wurde mit einer kommerziellen horizontalen Durchlaufmagnetronspalterlinie (HIP Coater, Interpane Glasgesellschaft mbH, Plattling, DE) kontinuierlich aufgebracht. Eine schematische Skizze der Anlage zeigt die Abbildung 3-1.



**Abbildung 3-1:** Schematische Darstellung einer Durchlaufmagnetronspalterlinie. Quelle: Nachzeichnung aus [12].

Die Aufbringung erfolgte unter individueller Variation der Sputterleistung  $P$  und des Gasdurchflusses  $q$  für die Sputter- und Reaktionsgase Argon, Sauerstoff und Stickstoff in jeder einzelnen Sputterkammer bei Verwendung planarer sowie rotierender Kathoden (Targets). Zum Einsatz kamen metallische sowie keramische Kathoden (siehe Tabelle 3-2 und Tabelle 3-3).

Für die Untersuchung der Glasoberflächenkorrosionseffekte auf die Beschichtung und für einen Teil der Untersuchungen zur Klima- und Temperresistenz, wurden ein nicht temperbares low-E-Modellbeschichtungssystem mit dem Schichtaufbau: Substrat //  $\text{MeO}_x$  / ZnO / Ag / ZnO /  $\text{MeO}_x$ , mit  $\text{MeO}_x = [\text{SiO}_2, \text{TiO}_2, \text{ZnSnO}]$  und mit einer Gesamtschichtdicke von 85 nm sowie ein temperbares low-E-Modellbeschichtungssystem mit dem Schichtaufbau: Substrat //  $\text{MeO}_x$  / NiCr / Ag / NiCr /  $\text{MeO}_x$ , mit  $\text{MeO}_x = [\text{SiO}_2, \text{ZnO}, \text{TiO}_2, \text{ZnSnO}]$  und mit einer Gesamtschichtdicke von  $100 \pm 2$  nm verwendet. Für den größten Teil der Untersuchungen wurden die Beschichtungen auf die Luftseite von  $400 \text{ mm} \times 1000 \text{ mm}$  großen Kalk-Natron-Silikatfloatglasscheiben (f-glass GmbH, Sülzetal, DE) mit einer Glasdicke von  $3,8 \pm 0,05 \text{ mm}$ , einer Dichte  $\rho$  von  $2,5 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ , einem E-Modul  $E$  von  $71 \pm 1 \text{ GPa}$ , einer Querkontraktionszahl  $\nu$  von 0,23 und einer Glasübergangstemperatur  $T_g$  von  $515 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$  aufgebracht. Vor der Beschichtung wurden die Glasscheiben in einer Flachglaswaschanlage mit rotierenden Polymerbürsten unter Verwendung von demineralisiertem Wasser gereinigt und anschließend mittels eines Drucklufttrakels getrocknet (HIP Coater, Interpane Glasgesellschaft mbH, Plattling, DE). Für spezielle Untersuchung, wie der Bestimmung von Eigenspannungen nach der Substratkrümmungsmethode nach Stoney, wurden die Beschichtungen auf  $24 \text{ mm} \times 60 \text{ mm} \times 0,145 \pm 0,05 \text{ mm}$  große Boro-silikatmikroskopdeckgläser (Dünnglas D 263, Schott, Mainz, DE) mit einer Dichte  $\rho$  von  $2,50 \pm$

0,01 g/cm<sup>3</sup>, einem E-Modul  $E$  von  $72 \pm 1$  GPa, einer Querkontraktionszahl  $\nu$  von 0.21 und einer Glasübergangstemperatur  $T_g$  von 557°C aufgebracht. Weiterhin wurden für die Elastizitäts- und Eigenspannungsbestimmung mit der Bulgetestmethode (Kap. 3.4.4.5) Bulgeproben-träger beschichtet, die aus 15 mm x 15 mm x 0,5 mm großen Siliziumsubstraten, beschichtet mit einer siliziumreichen LPCVD-SiN<sub>x</sub>- (Chemische Dampfphasenabscheidung bei Niederdruck) Schicht und in die lithografisch durch das Herausarbeiten eines 1 mm x 4 mm großen Fensters eine  $100 \pm 2$  nm dicke freistehende Membrane hergestellt wurde. Diese Schritte wurden durch die Firma Silson Ltd. (Northampton, UK) durchgeführt.

Bei der Schichtentwicklung und für weitere Untersuchungen zur Klima- und Temperresistenz wurde ein temperbares low-E-Modellbeschichtungssystem mit dem Schichtaufbau: Substrat // ZnAlO / AZO / Ag / A / B, mit A und B als Variationen der Haft- und der Deckschicht verwendet, woraus die Modellbeschichtungsvarianten, dargestellt in Tabelle 3-1, resultieren. Neben unterschiedlichen Deckschichtmaterialien, wurden die Prozessparameter Sputterleistung  $P$  und Sputtergasdurchflussrate  $q$  bei der Herstellung der ZnSnO-Deckschicht variiert, wodurch Schichten unterschiedlicher Eigenschaften entstehen sollten (Modellbeschichtungsvarianten V3 - V4).

Zur Vereinfachung und aufgrund der Vielfalt an Phasen, die durch Sputtern entstehen können, werden die Schichtbestandteile im Weiteren wie folgt abgekürzt: Zinkaluminiumoxid mit ZnAlO, 2 Gew % Aluminium dotiertes Zinkoxid mit AZO, Zinkzinnoxid mit ZnSnO, Siliziumoxinitrid mit SiON und Siliziumnitrid mit SiN.

**Tabelle 3-1:** Aufbau der Modellbeschichtungen (V0 - V6) zur Untersuchung von Haft- und Deckschichteffekten auf die Schichtstabilität. Die Zahlen in den Klammern stehen für die Schichtdicke.

Probe	Basisschicht	Funktions-schicht	Haftschicht (A)	Deckschicht (B)
V0				ZnSnO (25)
V1	ZnAlO (30)/ AZO (6)	/ Ag (7)/	Ti (9)/ ZnAlO (6)/	SiON (36)
V2				SiN (26)
V2a				SiN (26) / ZnSnO (15)
V3				ZnSnO (25)
V3a	ZnAlO (30)/ AZO(6)	/ Ag (7)/	Ti (9)/ ZnAlO (6)/	ZnSnO (26)
V4				ZnSnO (24)
V5	ZnAl (30)/ AZO (6)	/ Ag (7)/	NiCr (11) / AZO (20) /	ZnSnO (25)
V6				ZnSnO (25)

Die Prozessparameter für alle Schichtkomponenten der Schichten aus Tabelle 3-1 sind in Tabelle 3-2 dargestellt.

**Tabelle 3-2:** Prozessparameter Sputterleistung  $P$  und Sputter- und Reaktionsgasdurchfluss  $q$  bei der Herstellung der Basisschichten (ZnAlO, AZO), der Funktionsschicht (Ag) und der Haftschichten (Ti, NiCr, AZO).

Kathode	ZnAlO	AZO	Ag	Ti	ZnAlO	NiCr	AZO
Leistung (kW)	45	9	5	4	50	3	4
Gasfluss Ar / O <sub>2</sub> / N <sub>2</sub> (g/min)	0,9 / 1,1 / -	0,5 / - / -	1,8 / - / -	1,8 / - / -	2,7 / 0,9 / -	1,1 / - / -	0,5 / - / -

Die Prozessparameter für die Deckschicht der Schichten V0 – V4 zeigt Tabelle 3-3, wobei für die Deckschichten V5 und V6 die gleichen Bedingungen gelten wie für die Schicht V0.

**Tabelle 3-3:** Prozessparameter Sputterleistung  $P$  und Sputter- und Reaktionsgasdurchfluss  $q$  bei der Herstellung der Deckschichten der Schichtsysteme V0 - V6.

Schicht	V0/V5/V6	V1	V2	V2a	V3	V3a	V4
Kathode	ZnSnO	SiON	SiN	ZnSnO	ZnSnO	ZnSnO	ZnSnO
Leistung (kW)	30	60	50	16	29	43	45
Gasfluss Ar / O <sub>2</sub> / N <sub>2</sub> (g/min)	2,1 / 0,7 / -	1,8 / 0,5 / 0,3	1,8 / - / 0,9	2,1 / 0,3 / -	0,7 / 0,5 / -	0,7 / 0,6 / -	2,1 / 0,8 / -

Zur Untersuchung der Eigenschaften und des Einflusses einzelner Schichtkomponenten, im Kontext mit identischen Schichtwachstumsbedingungen bzw. Substratbedingungen wie im Gesamtschichtsystem, wurde die Schicht V2a (Tabelle 3-1) von der Deckschicht an um jeweils eine weitere Schichtkomponente dezimiert hergestellt. Die dabei entstandenen Teilschichtpakete sind in Tabelle 3-4 dargestellt. Durch die nachträgliche Extraktion der Eigenschaften des jeweiligen Teilschichtpaketes mit und ohne betrachtete Schichtkomponente, können die individuellen Eigenschaften der Einzelschicht bestimmt werden.

**Tabelle 3-4:** Dezimiertes Schichtsystem V2a zur Untersuchung der Eigenschaften einzelner Schichtbestandteile durch nachträgliche Extraktion.

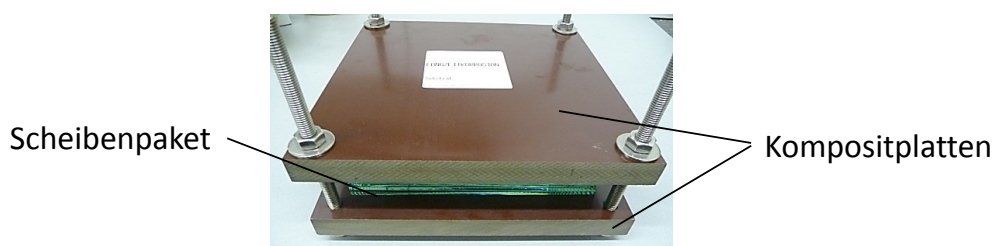
Probe	Verbleibendes Schichtpaket						
V2a-0	ZnAlO /	AZO /	Ag /	Ti /	ZnAlO /	SiN /	ZnSnO
V2a-1	ZnAlO /	AZO /	Ag /	Ti /	ZnAlO /	SiN	
V2a-2	Substrat	ZnAlO /	AZO /	Ag /	Ti /	ZnAlO /	
V2a-3		ZnAlO /	AZO /	Ag /	Ti /		
V2a-4		ZnAlO /	AZO /	Ag /			
V2a-5		ZnAlO /	AZO				
V2a-6		ZnAlO					

Als Substrat für die Beschichtungen V0-V6 und für die dezimierten Teilschichten der Beschichtung V2a wurden für die allgemeinen Untersuchungen, für die Eigenspannungsuntersuchungen nach Stoney und die Bulgetestuntersuchungen, Floatglasscheiben (f-glass GmbH, Sülzetal, DE), Borosilikatmikroskopdeckgläser (Dünnglas D 263, Schott, Mainz, DE) sowie Bulgeproben-träger (Silson Ltd, Northampton, UK) verwendet, wie vorhergehend bereits beschrieben. Für hochauflösende raster- und transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen und zur Vermeidung von Aufladungen wurden die Beschichtungen zusätzlich auf leitfähige, einseitig polierte 1,5 Zoll Siliziumwafer mit einer Dicke von 0,25 mm (p-type, <111>, Wacker Chemie AG, Burghausen, DE) aufgebracht.

Alle Proben wurden bis zur Verwendung mit Kieselgel als Trockenmittel in einem Exsikkator bei einer relativen Luftfeuchtigkeit < 5% aufbewahrt.

### 3.2 Korrosions- und Klimatest

Feuchtekorrosionsversuche wurden an Paketen aus 20 Floatglasscheiben der Größe 20 cm x 20 cm mit und ohne Beschichtung durchgeführt. Die Trennung der Scheiben erfolgte mittels reinem Polymethylmethacrylatpulver mit einem mittleren Kugeldurchmesser von  $65 \pm 15 \mu\text{m}$  bei einer Belegungsdichte von ca.  $0,15 \text{ mg/cm}^2$ . Das Scheibenpaket wurde zwischen zwei 250 mm x 250 mm x 20 mm große Kompositplatten aus Phenolharz - Hartpapier (PF CP 201, KTK Kunststofftechnik, Germering, DE) gebettet, das über vier Bohrungen in den Plattenecken mit Gewindestangen verschraubt wurde (Abbildung 3-2). Die Schrauben wurden jeweils mit einem Drehmoment von 1 Nm festgezogen. Dadurch sollten die kommerziellen Packbedingungen bei der Scheibenlagerung und dem Transport simuliert werden.



**Abbildung 3-2:** Scheibenpaket für die Feuchtekorrosionsversuche bestehend aus zwei über die Ecken mit Gewindestangen verschraubte Kompositplatten.

Die Auslagerung der Pakete fand bei  $21 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  und bei relativen Luftfeuchtigkeiten von 5, 45 und 95 % für insgesamt 64 Wochen statt. Konstante relative Luftfeuchtigkeiten von 5 und 95 % wurden in mit Silikonfett versiegelten Polypropylenbehältern der Größe 40 cm x 30 cm x 30 cm, mit Hilfe von 1 kg Silikagel für die trockene und mit 1,5 l übersättigter Kaliumnitratlösung für die feuchte Atmosphäre erzeugt. Die Auslagerung bei relativer Luftfeuchtigkeit von 45 % erfolgte in einem klimatisierten Raum bei konstanter Temperatur, in welchem auch die anderen



Polypropylenbehälter gelagert wurden. Die Temperatur und die relative Luftfeuchtigkeit wurden wöchentlich mittels Thermo- und Hygrometer überwacht, die sichtbar innerhalb der Behälter befestigt wurden.

Die Probenentnahme fand nach 2, 4, 8, 16, 32 und 64 Wochen statt. Die beschichteten Gläser wurden nach der Entnahme mit Druckluft abgeblasen, um das Trennmittel zu entfernen. Die unbeschichteten Floatglasscheiben wurden zur Hälfte mit demineralisiertem Wasser gespült und mit Druckluft abgeblasen, um verbliebenes Trennmittel und wasserlösliche Korrosionsprodukte von der Glasoberfläche zu entfernen. Nach der Entnahme und Säuberung wurden für die Analytik und Lagerung passende Proben von 2 cm x 4 cm Größe aus der Mitte der ausgelagerten Scheiben heraus präpariert. Die zweite Hälfte der unbeschichtet ausgelagerten Proben wurde im entnommenen Zustand mit der temperbaren low-E-Beschichtung, beschrieben in Kap. 3.1 nachbeschichtet.

Feuchteauslagerungsversuche wurden identisch den Feuchtekorrosionsversuchen durchgeführt, jedoch mit dem Unterschied, dass kleinere Glasproben einer Größe von 50 mm x 50 mm verwendet und ebenfalls nicht im Paket sondern freistehend ausgelagert wurden.

Klimatests wurden im sogenannten „heat damp“-Test in einer Klimakammer (Vötsch VCL 4010, Balingen-Frommern, DE) bei 85 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 85 % für Expositionszeiten von 12, 24, 48 und 72 Stunden an senkrecht freistehenden Proben der Größe 50 mm x 50 mm durchgeführt. Vor der Analyse der Proben wurden diese mittels Abblasen mit Druckluft vor Staub und losen Verunreinigungen befreit.

### **3.3 Temperversuche**

Die Wärmebehandlung der Schichten erfolgte angelehnt an das thermische Vorspannverfahren von Floatglas, bei welchem das Glas für eine Zeit von circa 1 / min / mm Glasdicke bei einer Temperatur von 700 °C verweilt, und anschließend durch kontrollierte und gleichmäßige Beaufschlagung mit kalter Druckluft, zur Erzeugung von Oberflächendruckspannungen, abgekühlt wird [122]. Alle auf Floatglas aufgetragenen Schichten wurden auf Scheiben der Größe 100 mm x 100 mm, in einem Temperofen (Nabertherm N17, mit Controller B150, Lilienthal, DE) für 4 Minuten bei 700 °C getempert und anschließend mit Druckluft definiert abgekühlt. Die Temperzeit wurde so gewählt, dass trotz der Temperung bei Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$  eine Verformung des Glases nicht stattfindet. Das Transfer der Glasscheiben in und aus dem Ofen erfolgte mittels einer speziellen Vorrichtung, die die Scheiben senkrecht an der Unterkante gestützt hält und einen kontrollierten Transfer zwischen Ofen- und Abkühlzone ermöglicht (Abbildung 3-3).



**Abbildung 3-3:** Thermischer Laborvorspannofen mit Scheibentransfervorrichtung zwischen Ofen- und Abkühlzone.

Die beschichteten Mikroskopdeckgläser zur Untersuchung der Schichteigenspannung nach der Substratkrümmungsmethode nach Stoney wurden unterhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$  bei 500 °C für eine Zeit von 3 Minuten getempert und durch Entnahme aus dem Ofen an Luft abgeschreckt. Die Temperung erfolgte in einem Temperofen (Nabertherm, LHT 02/17 LBR, Lilienthal, DE) auf einer 1 mm dicken Aluminiumoxidkeramikfolie, versehen mit Bornitridantihafmittel (ESK, EKamold, Kempten, DE).

Beschichtete Bulgeprobenträger wurden generell in einem computergesteuerten Dilatometerofen (DIL 402 C, Netzsch, Selb, DE) bei 700 °C für 3 Minuten getempert und anschließend durch Herausnehmen aus dem Ofen bei Raumtemperatur abgekühlt. Zusätzlich wurde das low-E-Beschichtungssystem unter Argonatmosphäre getempert, um mögliche Oxidationseffekte und deren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften Elastizität und Eigenspannung festzustellen. Dazu wurde der beschichtete Bulgeprobenträger im argongefluteten Dilatometerofen bei 700 °C für 3 Minuten getempert, und durch anschließendes Fluten der Ofenkammer mit kaltem Argongas abgekühlt.

### 3.4 Charakterisierung

Die Charakterisierung nanoskaliger Schichtsysteme erfordert aufgrund der betrachteten Dimensionen einen hohen analytischen Aufwand, und erfolgte unter Anwendung multipler Verfahren auf nano- und makroskopischer Ebene. Die verwendeten Methoden und ihre Relevanz für die Charakterisierung derartiger Schichten werden im Folgenden für die Bereiche Optik und Farbe, Oberfläche und Struktur, Biegebruchfestigkeit, Härte und Abrieb sowie Eigenspannung und Elastizität dargestellt.

#### 3.4.1 Optik und Farbe

##### 3.4.1.1 UV-VIS-NIR und FTIR Spektroskopie

Die Transmissions-, Reflexions- und Absorptionsspektren der Beschichtungen wurden bei

schichtseitiger Durchstrahlung mit einem Doppelstrahl-UV-NIR-Spektrometer (Lambda 950, Perkin Elmer, Unterhaching, DE), ausgestattet mit einer 150 mm Integrationskugel und einem PbS Detektor in einem Wellenlängenbereich von 200 – 2500 nm mit einer Auflösung von 2 nm gemessen. Die durchstrahlte Fläche beträgt bei diesem Gerät ca. 0,5 cm<sup>2</sup>.

Der Wellenlängenbereich 2500 - 18000 nm wurde mittels Fourier-transformierter Infrarotspektroskopie (FTIR, Nicolet Impact 420, Thermo, Dreieich, DE) mit einer Auflösung von 5 nm aufgenommen. Unter Anwendung einer ATR-Einheit (Attenuated Total Reflection, DuraSampi/R, Smiths Detection, Herts, UK), wurde die FTIR Spektroskopie ebenfalls für die Oberflächenuntersuchung des korrodierten Floatglases verwendet, mit der die Bestimmung der molekularen Struktur und das Ausmaß an Oberflächenkorrosion untersucht werden kann. Dabei wird die zu untersuchende Oberfläche auf einen Diamanten mit einer Analysefläche von 7 mm<sup>2</sup> aufgesetzt, und für jede Probe 64 Reflexionsspektren in einem Wellenlängenbereich von 2500 - 18000 nm mit einer Auflösung von 5 nm an 2 unterschiedlichen Stellen aufgezeichnet.

#### 3.4.1.2 Beschichtungseffizienz

Die Beschichtungseffizienz  $\tau$  dient als Maß für die Intaktheit (IR-Reflexionsvermögen) der Beschichtung und wird für eine bestimmte Wellenlänge (hier 2,6  $\mu\text{m}$ ) mit den Annahmen nahezu unveränderter Absorption, und dass die Schichtreflexion im gleichen Maße abnimmt wie die Schichttransmission zunimmt, berechnet. Die Berechnung erfolgt entsprechend der Gleichung

$$\tau_{(2,6 \mu\text{m})} = \frac{T_x - T_s}{T_0 - T_s} \quad (3.1)$$

mit  $T_x$  der Transmission der Korrosion ausgesetzten Beschichtung,  $T_s$  der Transmission von unbeschichtetem Floatglas als Maß für den maximalen Funktionsverlust und  $T_0$  dem minimalen Transmissionsvermögen der intakten Beschichtung.

#### 3.4.1.3 Farbmeterik

Die Farbe der Beschichtungen als Maß für Schichtveränderungen durch Glasoberflächenkorrosion und Temperung wurde im CIE76 L\*a\*b Farbenraum aus Reflexionspektren in einem Spektralbereich von 340 – 830 nm bei einem Pupillenöffnungswinkel von 10 ° und konstanter Beleuchtung D65 nach DIN-ISO 11664 bestimmt. Der Farbunterschied bzw. die Farbveränderung  $\Delta E_{1,2}$  zwischen zwei Schichten wurde anhand des Euklidischen Abstandes zwischen den Farbraumkoordinaten L\*a\*b der beiden Schichten nach

$$\Delta E_{1,2} = \sqrt{(L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2} \quad (3.2)$$

berechnet. Dabei ist bei  $\Delta E_{1,2} > 3$  ein für das menschliche Auge merklicher Farbunterschied erkennbar. Für die zweidimensionale Darstellung des Farbortes wurden die L\*a\*b Werte in den xy-Farbenraum transferiert.

### 3.4.2 Oberfläche und Struktur

#### 3.4.2.1 Profilometrie

Die Dicke der Beschichtungen bzw. Schichten wurde mittels Stylus Profilometer (Dektak 150, Veeco Instruments, NY, USA) über eine Abtastlänge von 3 mm direkt oder als Differenz zwischen Schicht- und Substratniveau mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,5$  nm bestimmt.

#### 3.4.2.2 Mikroskopie

Topografische Effekte an Substrat und Schicht wurden komplementär auf unterschiedlicher Skala mittels Auflicht- (LM, Olympus XC50, Hamburg, DE), Rasterelektronen- (REM, Quanta 200, FEI, Prag, CH) Rasterfeldemissionselektronen- (FESEM, 1540 EsB Cross Beam, Zeiss, DE) und Atomrasterkraftmikroskopie (AFM, Veeco Dimension 3100, Veeco Instruments, NY, USA) untersucht.

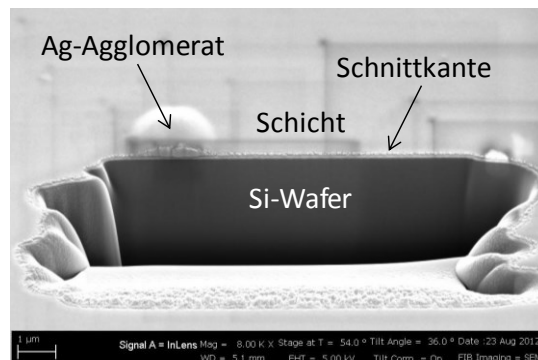
Die meist isolierenden Proben wurden für die Rasterelektronenmikroskopie mit einer hauchdünnen Goldschicht 15 s lang bei einem Druck von 6,7 Pa mit 30 mA besputtert (Desk V, Denton Vacuum, Moorestown, US). Dadurch sollten unerwünschte Aufladungseffekte verhindert und eine höhere Auflösung erzielt werden.

AFM-Scans im Kontaktmodus wurden unter atmosphärischen Bedingungen mit einer Siliziumspitze mit einem nominalen Spitzenradius von  $\sim 6$  nm (CSG10/50, NT-MDT, Eindhoven, NL) aufgenommen. Aufnahmebereiche von  $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$  und  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  wurden mit einer Abtastrate von 1 Hz ( $\sim 2 \mu\text{m/s}$  Spitzengeschwindigkeit) und einer Auflagekraftkonstante von 0,08 N/m durchgeführt. AFM-Scans im „tapping“ Modus wurden ebenfalls unter atmosphärischen Bedingungen mit einer „tapping“ Spitze (NSG10/50, NT-MDT, Eindhoven, NL) mit einem Spitzenradius von  $\sim 6$  nm aufgenommen. Aufnahmebereiche von  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  wurden mit einer Abtastrate von 0,4 Hz, einer Schwingfrequenz von 253 kHz, einer Spitzengeschwindigkeit von  $2 \mu\text{m/s}$  durchgeführt. Alle Aufnahmen wurden mehrfach an unterschiedlichen Stellen der Probenoberfläche aufgezeichnet, da bereits geringste Verunreinigungen oder Kratzer auf der Oberfläche der Beschichtung zur Unbrauchbarkeit der AFM-Messungen führten. Die graphische sowie die statistische Auswertung der AFM-Scans erfolgte mittels Gwyddion 2.22 Auswertungssoftware [123].

#### 3.4.2.3 Ionenfeinstrahlschnitt

Querschnitte durch Schichtpakete und Schichtdefekte wurden mittels Ionenfeinstrahlschnitt (Focused Ion Beam, FIB, 1540 EsB Cross Beam, Zeiss, DE) erzeugt. Dabei wurde auf die zu bearbeitende Oberfläche zuerst ein Platinstreifen chemisch aufgedampft um die zu betrachtende Beschichtung vor dem energiereichen Galliumionenstrahl zu schützen. Anschließend wurde eine keilförmige Vertiefung in die Probenoberfläche durch die Beschichtung hindurch

hergestellt (Abbildung 3-4). Der finale Feinmahlschritt wurde mit 50 pA bei 30 kV durchgeführt, um einen sauberen Querschnitt zu erhalten.



**Abbildung 3-4:** FIB-Schnitt durch eine getemperte low-E-Beschichtung auf einem Silizium Wafer.

Für die REM Untersuchungen wurden die Schnitte mit einer minimalen Goldschicht besputtert (Kap. 3.4.2.2).

#### 3.4.2.4 Widerstandsmessung

Als Maß für die Intaktheit der leitenden Silberschicht sowie als Indiz für strukturelle Veränderungen der Schicht durch Temperatur oder Feuchtigkeit, wurde der Ohm'sche Widerstand der Schichten bestimmt. Dies erfolgte mit einem kontaktlosen Ohmmeter (SRM-12, Nagy Messsysteme GmbH, Gäufelden, DE), mit einer Genauigkeit von  $\pm 0.001 \Omega$ .

### 3.4.3 Elementar- und Phasenanalyse

#### 3.4.3.1 Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektrometrie

Die Elementare Verteilung über den Schichtquerschnitt wurde am Institut für nichtmetallische Werkstoffe der Universität Clausthal quantitativ mittels Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS, INA-X, Specs GmbH, Berlin, DE), mit einer materialabhängigen Tiefenauflösung von 1 - 5 nm an einer gesputterten Fläche von  $0,2 \text{ cm}^2$  unter Verwendung eines Quadrupolmassenspektrometers untersucht. Zum Sputtern wurde eine Beschussspannung von 500 V bei einer Frequenz von 1000 kHz und einem Taktverhältnis von 60 % gewählt. Aus der Tiefe des Sputterkraters am Ende der Messungen, vermessen mittels Stylus-Profilometrie, wurde eine gemittelte Sputterrate zu  $0,4 \text{ nm/s}$  bestimmt, mit der unter Annahme einer konstanten Sputterrate über alle Schichtkomponenten hinweg eine Umrechnung der Sputtertiefe in nm erfolgen konnte.

#### 3.4.3.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Ergänzend wurden Elementare Verteilungsspektren über den Schichtquerschnitt mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, PHI 5600, Physical Electronics, Chanhassen, US),

ausgestattet mit einer 1486,6 eV Al K $\alpha$  Röntgenstrahlquelle bestimmt. Breitbandspektren wurden mit 300 W Strahlungsleistung mit einem Einstrahlwinkel von 45 ° zur Probenoberfläche in einem Bindungsenergiebereich von 0 - 1200 eV an einer gesputterten Fläche von 2 cm x 2 cm aufgezeichnet. XPS hat gegenüber SNMS den Vorteil, dass zusätzlich Informationen über den chemischen Bindungszustand von Materialien gewonnen werden können. Die Kernbindungsenergien der C1s, O1s, Si2p, Na1s, Ca2p, Zn2p<sub>3</sub>, Ag3d, Al2p, Sn3d<sub>5</sub> und Ti2p-Rumpfelektronen wurden bei einer Abtastrate von 0,25 eV und einer Durchlassenergie von 117,4 eV aufgezeichnet. Als Referenz für die Bestimmung der Bindungsenergie entsprechender Photoelektronen diente die Bindungsenergie von C1s Kohlenwasserstoff bei 284,8 eV. Die mittlere Sputterrate zur Abschätzung der Sputtertiefe in nm wurde gleich der SNMS mittels Stylus-Profilometrieermessung der Sputterkratertiefe am Ende der Messungen zu 0,9 nm/s bestimmt.

### 3.4.3.3 Augerelektronenspektroskopie

Die Bestimmung lokaler elementarer Zusammensetzungen diverser Schichtbereiche erfolgte mittels Augerelektronenspektroskopie (AES, PHI 670, Physical Electronics, Chanhassen, US), mit koaxialem CMA Analysator und Schottkyfeldemissionsquelle mit einem Elektronenstrahlstrom von 0,024 mA. Im Vergleich zur SNMS und XPS, ermöglicht AES die Betrachtung spezifischer Bereiche einer Probe mit einer lateralen Auflösung von ca. 3 - 18 nm bei einer Elektrodeneindringtiefe von bzw. 1 - 5 nm, abhängig von der Leitfähigkeit des zu untersuchenden Materials.

### 3.4.3.4 Röntgenphasenanalyse

Röntgendiffraktometrie bei streifendem Einfall (GID, Grazing incidence Diffraction, X'Pert Pro MPD, ausgestattet mit einem X'CeleratoDetektor, PANanalytical, Almelo, NE) wurde für die Phasenbestimmung kristalliner Schichtbestandteile verwendet. Diffraktogramme wurden mittels Cu-K $\alpha_1$ -Strahlung ( $\lambda = 154,18$  pm) in einem 2 $\theta$ -Bereich von 20 - 70° bei einem Einfallswinkel von 0,5 ° und einer Abtastrate von 0,02 °/s unter Verwendung eines Göbelspiegels aufgezeichnet. Die Auswertung und Identifikation der Beugungsspektren erfolgte mittels DIFFRAC Plus EVA-Auswertungssoftware (Bruker AXS, Karlsruhe, D).

## 3.4.4 Mechanische Eigenschaften

### 3.4.4.1 Biaxiale Doppelring-Biegebruchfestigkeit

Die korrosionsabhängige biaxiale Biegebruchfestigkeit im Vergleich zwischen unbeschichtetem und low-E-beschichtetem Floatglas wurde unter Belastung der Atmosphärenseite bzw. der beschichteten Atmosphärenseite des Floatglases nach DIN EN 843-1 und DIN 52292 im Doppelring-Biegebruchfestigkeitsversuch ermittelt. Die Messungen wurden an jeweils 12 quadrati-

schen Proben mit einer Kantenlänge von  $60 \pm 0.8$  mm und einer Glasdicke von 4 mm unter Verwendung von Ringen mit einem Auflage- und Belastungsringdurchmesser von 5 und 22 mm aus gehärtetem Stahl und einer Universalprüfmaschine (Instron 4204, Instron Corporation, Texas, USA) durchgeführt. Die Last wurde unter Verwendung einer 50 kN Kraftmessdose bei einem Vorschub von 0,5 mm/min aufgebracht. Um eine gleichmäßige Auflage zwischen den Ringen und der Glasprobe zu gewährleisten, wurden 0,2 mm dicke Silikonfolien dazwischen gelegt. Zur Vermeidung von Kantenversagen wurde auf alle Glaskanten eine dicke Silan-schicht aufgebracht. Die Berechnung der Biegebruchfestigkeit  $\sigma$  erfolgte nach,

$$\sigma = \frac{F}{t^2} \cdot \frac{3(1+\mu)}{2\pi} \cdot \left[ \ln \frac{d_1}{d_2} + \frac{(1-\mu)}{(1+\mu)} \cdot \frac{d_1^2 - d_2^2}{2d_3^2} \right] \quad (3.2)$$

mit  $F$  gleich der Bruchlast,  $t$  der Probendicke,  $d_1$  dem Auflage-,  $d_2$  dem Belastungsringdurchmesser und  $d_3$  dem Geometrieparameter

$$d_3 = \frac{l(1+\sqrt{2})}{2} \quad (3.3)$$

Im Vergleich zur 3-Punkt oder 4-Punkt Biegung, ermöglicht der Doppelring-Biegebruchversuch die Bestimmung der biaxialen glasoberflächendefinierten Biegebruchfestigkeit ohne signifikante Einflüsse der Glaskante.

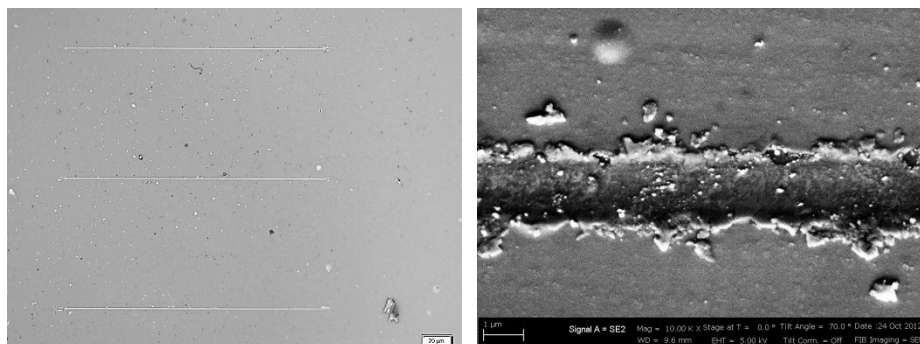
#### 3.4.4.2 Nanoindentierung

Die scheinbare Härte  $H$  und der Elastizitätsmodul  $E$  der auf Floatglas aufbrachten Schichten wurde tiefenaufgelöst mittels dynamischer Nanoindentation bestimmt [117]. Dazu wurde ein Nanoindenter (XP, MTS Nano Instruments, Oak Ridge, USA) verwendet. Kalibriert wurde mithilfe einer Quarzglasreferenzprobe mit bekannten Eigenschaften. Die Kraftaufbringung erfolgte mit einer Oszillationsfrequenz von 45 Hz bei einer Amplitude von 2 nm und einer konstanten Deformationsgeschwindigkeit von 0,05 nm/s bis zu einer maximalen Eindringtiefe von 300 nm. Die Ergebnisse jeder Messung wurden jeweils aus 50 Eindrücken, verteilt über eine Fläche von  $2 \times 10^4 \mu\text{m}^2$ , ermittelt.

#### 3.4.4.3 Nanotribologie

Die nanotribologischen Eigenschaften Abrieb und Reibkoeffizient der Schichten wurden bei der Fa. Agilent Technologies in Frankfurt mittels zyklischen Nanoabriebtests bestimmt. Die Messungen wurden mit einem Nanoindenter (U9820A-020 G200, Agilent Technologies, Chandler, AZ) mit Lateralkraftmesseinheit (U9820A-020, Agilent Technologies, Chandler, AZ) unter Verwendung einer konischen Saphirindenter Spitze mit einem Spitzenradius 5  $\mu\text{m}$  (XP/CON060/005/SA, Synton-MDP, Nidau, CH) durchgeführt. Dabei wurde mit einer konstanten Normalkraft von 7 mN, auf einer Verfahrlänge von 200  $\mu\text{m}$ , mit einer Verfahrgeschwindigkeit von 50  $\mu\text{m/s}$  und unter Berücksichtigung der Oberflächenrauheit für 90 Reibzyklen verfahren.

ren. Die mittlere Abriebtiefe in die Beschichtung wurde jeweils nach 3 Reibzyklen durch lastfreie Scans als mittlere Differenz zwischen der Abriebebene und der Probenoberfläche bestimmt. Abbildung 3-5 zeigt beispielhaft die Verschleißspuren eines Nanoabriebversuches mit drei parallelen Verschleißspuren in der Übersicht und im Detail Schichtaufwurf und Abplatzungen.



**Abbildung 3-5:** Lichtmikroskopische Übersichts- (links) und Elektronenmikroskopische Detailaufnahme (rechts) von Nanoabriebspuren nach 90 Reibzyklen an einer low-E-Beschichtung.

#### 3.4.4.4 Makroabrieb

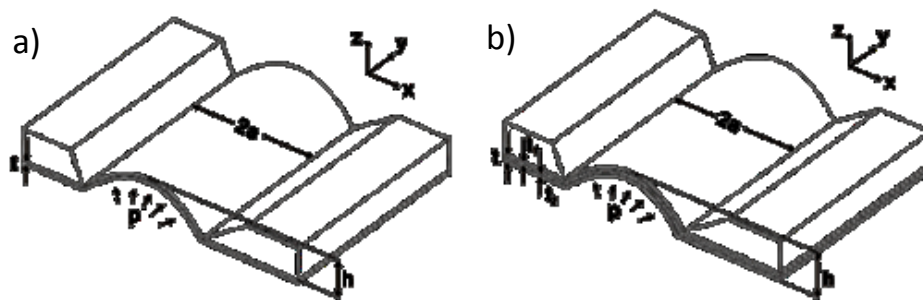
Taberabrasionstests wurden als Vergleichsmethode und als simple Alternative zu den nanoskopischen Abriebuntersuchungen durchgeführt. Dabei wurden Versuche mit Beschichtungen im trockenen und nassen Zustand unternommen, um zusätzlich die Abriebbeständigkeit der Beschichtungen beim Waschen zu simulieren. Die Versuche wurden mit einem Abrasionstestgerät (Taber-Abraser 352 G, type 5135, Erichsen GmbH & Co. KG, Hemer, DE) an beschichteten Glasscheiben der Größe 100 mm x 100 mm, unter mit Filzstreifen (Filzstreifen selbstklebend Bst.-Nr. 650000341, Erichsen GmbH & Co. KG, Hemer, DE) beklebten Reibrollen (DIN 68 861, Teil 3) mit einem Durchmesser von 53 mm und einer Breite von 1,2 cm unter einer Auflagelast von 5 N durchgeführt. Bis zu 1000 Zyklen (1 Zyklus = eine Umdrehung der Glasscheibe unter den Reibrollen) wurden in 50-Zyklenschritten angewandt, wobei nach jedem Schritt die Beschichtung mittels Lichtmikroskop auf erste Anzeichen von Schädigungen wie Kratzer, Delamination und Ablösung geprüft wurde. Als Maßstab für die Resistenz der Schichten wurde die Anzahl an Reibzyklen bis zum ersten Anzeichen einer Schädigung genommen.

#### 3.4.4.5 Bulgetest

Die Eigenspannung und die Elastizität einzelner Schichtbestandteile sowie für gesamte Schichtpakete wurde mittels Bulgetest bestimmt. Der Bulgetest ist einer der präzisesten Verfahren zur Bestimmung der Eigenspannung, Elastizität [124-129] und gegebenenfalls der Bruchfestigkeit [130] sehr dünner Schichten. Die meist verbreitete Variante des Bulgetests ist der



sogenannte „plane-strain“-Bulgetest, bei welchem eine festgeklemmte rechteckige Membran mit großem Aspektverhältnis ( $b/a \geq 4$ ) biaxial verformt wird (Abbildung 3-6a).



**Abbildung 3-6:** Schematische Darstellung der zentralen Sektion der rechteckigen Membran während des Bulgetests für den Fall a) einer freistehenden Einzelschicht und b) einer Doppelschichtmembran.

Beim verwendeten Testaufbau wird die Membran von der Unterseite mit Druck  $p$  beaufschlagt, wodurch diese zentral eine Verformung erfährt. Aus den bekannten Messwerten Druck und Verformung können die Spannung  $\sigma_{xx}$  und die Dehnung  $\varepsilon_{xx}$  der Membran nach dem analytischen Modell von Vlassak berechnet werden [127, 129],

$$\sigma_{xx} = \frac{pb^2}{2th} \quad \text{und} \quad \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{0,xx} + \frac{2h^2}{3a^2} \quad (3.3)$$

mit der Dicke  $t$ , der Breite  $2a$  und der Eigenspannung  $\varepsilon_{x,0}$  der freistehenden Membran. Aufgrund des großen Aspektverhältnisses der Membran befindet sich das Material in der Mitte in einem ebenen Spannungszustand entsprechend,

$$\sigma_{xx} = \frac{E}{1-\nu^2} (\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{0,xx}) + \sigma_{0,xx} \quad (3.3)$$

mit dem Elastizitätsmodul  $E$ , der Querkontraktionszahl  $\nu$  und  $\varepsilon_{0,xx}$  der Eigenspannung der Membran. Abbildung 3-6 b) zeigt eine Doppelschichtmembran. In diesem Fall wird auf die erste Membran, die ein ideal elastisches Substrat darstellt (hier  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\alpha \approx 3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), eine oder mehrere Schichten mit unbekanntem Eigenschaften (low-E, Sonnenschutzmodellbeschichtungen) aufgebracht, deren mechanischen Eigenschaften unter der Annahme eines isotropen Dehnungsverhaltens (ideale Adhäsion zwischen den einzelnen Schichten) extrahiert werden können. Demnach ist die Spannung in der zweiten Schicht [129]

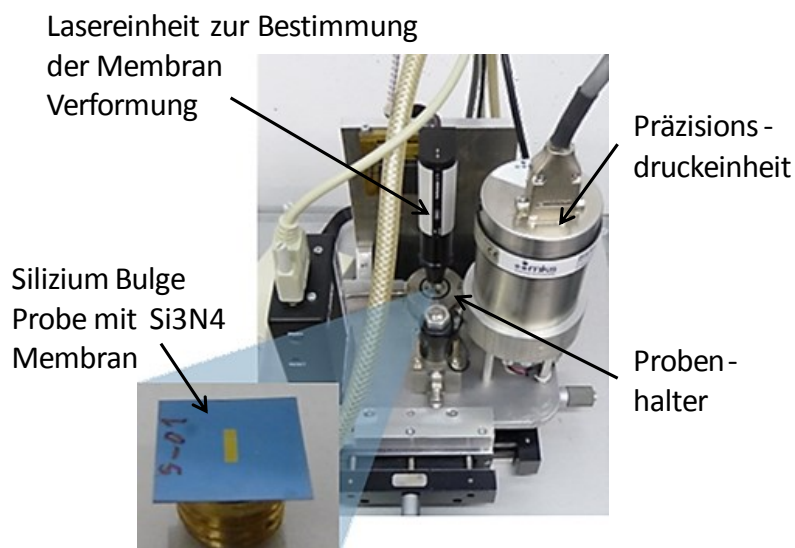
$$\sigma_{2,xx} = \frac{t}{t_2} \sigma_{total,xx} - \frac{t_1}{t_2} \sigma_{1,xx} \quad (3.6)$$

oder nach Gleichung 3.5,

$$\sigma_{2,xx} = \frac{pb^2}{2t_2h} - \frac{t_1}{t_2} \left( \frac{E_1}{1-\nu_1^2} (\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{0,xx}) + \sigma_{10,xx} \right) \quad (3.7)$$

mit dem Elastizitätsmodul  $E_1$  und  $\sigma_{10,xx}$  der Eigenspannung der Substratmembran. Zur Extraktion der mechanischen Eigenschaften der unbekanntenen Schicht, in diesem Fall der  $n$  Schichten und der Modellbeschichtungen (Kapitel 3.1), waren zuerst die Eigenschaften der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Substratmembran zu bestimmen. Dazu wurden mehrere Bulge- $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Probenträger (Kapitel 3.1) mehrfach getestet. Zur Anwendung des gleichen Verfahrens zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften von bei  $700\text{ °C}$  für 3 min getemperten Schichten und Schichtsystemen, wurden Bulge- $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Probenträger ebenfalls getempert und die Eigenschaften bestimmt. Dabei erfolgte die Temperung bei Luft und unter Argonatmosphäre (Kapitel 3.3).

Der apparative Aufbau mit Probenhalter, Bulgeprobe, Laser zur Bestimmung der Membrandeformation und Präzisionsdruckeinheit ist in Abbildung 3-7 dargestellt.



**Abbildung 3-7:** Darstellung der Bulgetestvorrichtung mit Silizium/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bulgeprobenträger.

#### 3.4.4.6 Eigenspannung nach Stoney

Als simple Alternative zur Bestimmung der Eigenspannung von Schichten und Schichtsystemen wurde die Substratkrümmungsmethode verwendet. Nach Stoney erfährt dabei ein dünnes ebenes Substrat mit bekannten Eigenschaften durch die Beschichtung eine Krümmung, wonach sich dann aus dem gemessenen Krümmungsradius  $r$ , die absolute Eigenspannung  $\sigma_{res}$  der Schicht nach [131-133]

$$\sigma_{res} = -\frac{E_s}{(1-\nu_s)} \left( \frac{d_s^2}{6rd_c} \right) \quad (3.3)$$

mit dem Elastizitätsmodul  $E_s$ , der Querkontraktionszahl  $\nu_s$  und der Dicke  $d_s$  des Substrats, so-

wie der Dicke der Beschichtung  $d_c$  berechnet lässt. Die Bestimmung der Krümmung erfolgte mittels Reflexionslaserprofilometrie (UBM Messtechnik GmbH, Karlsruhe, DE) mit einer vertikalen und lateralen Genauigkeit von  $0.06\ \mu\text{m}$  bzw.  $1\ \mu\text{m}$ . Der mittlere Krümmungsradius wurde jeweils durch Anpassung (Fitten) einer Kreisfunktion an den kreisförmigen Teil der parabolischen Krümmungskurven ermittelt.



---

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Glasoberflächeneinflüsse auf die Beschichtbarkeit

Die Beschichtbarkeit von Floatglas mit Sonnen- und Wärmeschutzschichten ist von dessen Oberflächenzustand abhängig [64, 82]. Bereits geringste Veränderungen der Glasoberfläche können zu Fehlern in der Beschichtung führen, vor allem wenn das beschichtete Glas anschließend noch getempert wird. Dabei ist der Zustand der Glasoberfläche neben der Glaschemie von Umgebungseinflüssen wie der relativen Luftfeuchtigkeit (r.F.) und den Gasen der umgebenden Atmosphäre abhängig. Bedingt durch diese Faktoren tritt unter bestimmten Bedingungen Glasoberflächenkorrosion auf (siehe Kap. 2.4), die sich negativ auf die Beschichtbarkeit des Glases auswirkt.

Je nach Glashersteller, Produktionsketten- und Lieferantenmanagement ist der Zustand der Glasoberfläche zum Zeitpunkt der Beschichtung nicht bekannt und kann bezüglich Glasoberflächenkorrosion, insbesondere in dessen frühen Phase, nicht ohne aufwendige analytische Mittel bestimmt werden. Folglich können eine fehlerhafte Beschichtung und damit zusammenhängende kostenintensive Unterbrechungen der Produktion oder das Auftreten von Schichtdefekten bei der Weiterverarbeitung, wie dem Tempern bzw. thermischen Vorspannen, nicht verhindert werden.

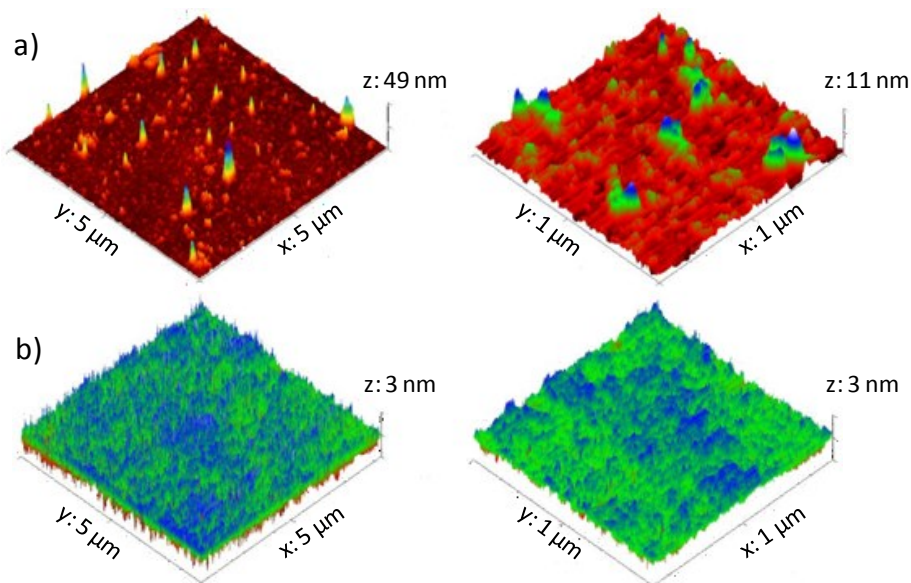
In diesem Zusammenhang wurden systematische, zeitlich und konditionell (Temperatur, Luftfeuchtigkeit, Handhabung etc.) definierte Untersuchungen zur Feststellung von Zusammenhängen zwischen Glasoberflächenkorrosion und Beschichtbarkeit mit anschließender Temperung der beschichteten Gläser durchgeführt. Die Untersuchungen fokussieren dabei folgende Schwerpunkte:

- Allgemeine Beschaffenheit der Glasoberfläche und ihre Relevanz für die Beschichtung mit Sonnen- und Wärmeschutzschichten
- Glasoberflächeneffekte bei Konditionierung durch Waschen und Polieren (Glasoberflächenrestaurierung)
- Glasoberflächenkorrosion (Floatglas Atmosphärenseite) in Abhängigkeit von Lagerungszeit und relativer Umgebungsfeuchte
- Beschichtbarkeit von definiert korrodiertem Floatglas
- Temperbarkeit von Beschichtungen auf definiert korrodiertem Floatglas
- Nanomechanische Eigenschaften von korrodiert beschichtetem Floatglas und Einflüsse auf die schichtmechanischen Eigenschaften
- Beschichtungseinflüsse auf die Stabilität der Floatglasoberfläche mittels indirekter oberflächensensitiver Biegebruchfestigkeitsmessungen

Die Ergebnisse der Untersuchungen werden in den folgenden Abschnitten dargestellt.

#### 4.1.1 Die Oberfläche von Floatglas

Studien berichten unterschiedlich vom initialen topografischen Zustand der Floatglasoberfläche, je nachdem von welchem Hersteller das Glas bezogen wurde, inwiefern das exakte Alter des Glases bekannt war, welche Konditionierungsmaßnahmen zum Korrosionsschutz vorgenommen wurden und unter welchen Bedingungen die Lagerung bzw. Aufbewahrung des Glases bis zur Untersuchung erfolgte [70, 82, 134]. Als Grundlage für systematische Untersuchungen zum Einfluss des Glasoberflächenzustands auf Beschichtungen von wenigen Nanometer Schichtdicke können diese jedoch nicht herangezogen werden, weshalb eigene Untersuchungen vonnöten waren. Den initialen „produktionsfrischen“ Zustand der Oberflächen des in dieser Studie verwendeten Floatglases zeigt Abbildung 4-1 mittels AFM für a) die Atmosphärenseite und b) die Zinnbadseite bei unterschiedlicher Vergrößerung. Dabei eignet sich die AFM aufgrund der hohen topografischen Auflösung von ca. 0,1 nm besonders gut zur Feststellung der Oberflächenbeschaffenheit von Gläsern [67, 135].



**Abbildung 4-1:** AFM-Oberflächentopografie der Atmosphären- a) und Zinnbadseite b) von „produktionsfrischem“ Floatglas bei unterschiedlicher Vergrößerung.

Auf einer Fläche von  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  sind auf der Atmosphärenseite des Glases regelmäßig verteilte und in z-Richtung abstehende Spitzen mit einer mittleren Größe von 48 nm zu erkennen. Diese deuten auf frühe Anzeichen von Glasoberflächenkorrosion [72, 134]. Die quadratische Rauheit der Oberfläche (*rms*-Rauheit) beträgt dabei 1,9 nm. Auf kleinerer Fläche von  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  zwischen den großen Spitzen sind kleinere Spitzen einer mittleren Größe von 9 nm erkennbar. Die *rms*-Rauigkeit bleibt dabei nahezu gleich. Die Zinnbadseite erscheint im Vergleich zur Atmosphärenseite deutlich glatter mit einer *rms*-Rauheit von 0,27 nm. Spitzen wie auf der Atmo-

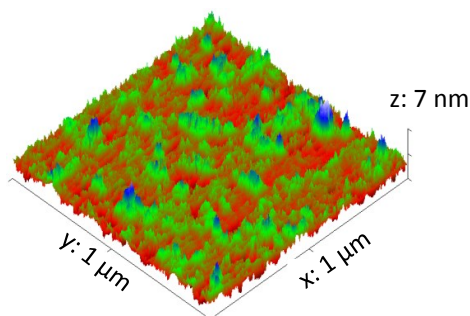
sphärenseite zu finden sind, sind hierbei nicht erkennbar, wogegen andere Studien auch Abweichendes berichteten [70].

Insgesamt zeigt sich, dass die Atmosphärenseite des Floatglases rauer als die Zinnbadseite ist. Für die Beschichtung kann die Zinnbadseite dennoch nicht verwendet werden, da bei der Glasherstellung mechanischer Kontakt zu den Transportvorrichtungen (Rollen, Bänder etc.) im Herstellungsprozess besteht, wodurch winzigste Kratzer, Riefen und Scheuerstellen auf der Oberfläche entstehen, die für das menschliche Auge zwar nicht erkennbar sind, bei Beschichtung sich jedoch stark bemerkbar machen. Aus diesem Grund wird die Zinnbadseite für die Beschichtung mit Sonnen- und Wärmeschutzschichten nicht verwendet, weshalb auch im weiteren Verlauf der Arbeit sich alle Untersuchungen lediglich auf die Atmosphärenseite des Floatglases beziehen.

#### 4.1.2 Wascheffekte und Glasoberflächenrestaurierung

Durch Reinigen lässt sich die Rauheit der Glasoberfläche deutlich minimieren, wodurch sich auch die Beschichtbarkeit verbessern lässt. Die Spitzen auf der Atmosphärenseite des Floatglases, die für die Beschichtung ein Problem darstellen könnten, lassen sich beispielsweise durch Waschen von Hand mit deionisiertem Wasser und mit einem Zellstofftuch oder unter Bürsten in einer Floatglaswaschanlage (nasschemische Reinigung) entfernen.

Abbildung 4-2 zeigt die Oberfläche des Glases aus Abbildung 4-1 nach dem Reinigen von Hand und anschließendem Trockenblasen mit Druckluft.

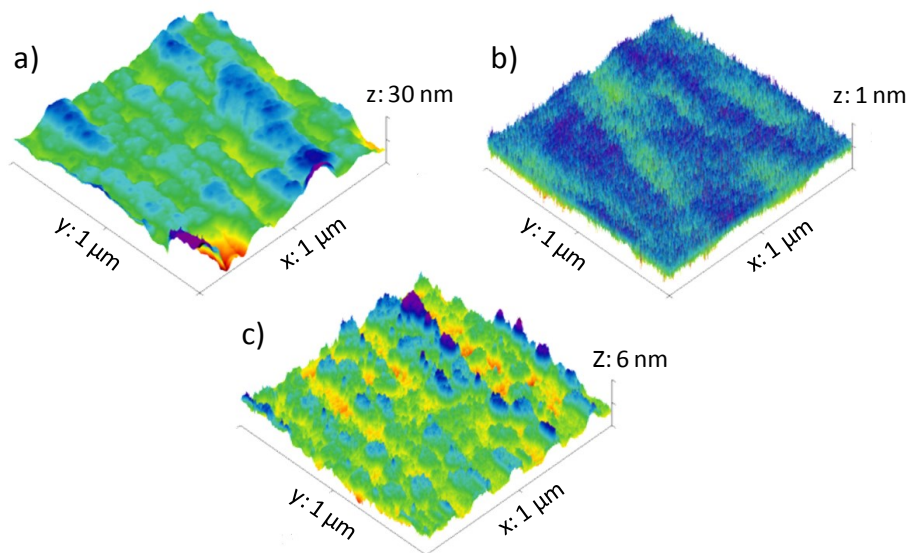


**Abbildung 4-2:** AFM-Topografie der Atmosphärenseite des Floatglases aus Abbildung 4-1 nach dem Waschen von Hand mit einem Zellstofftuch und deionisiertem Wasser und anschließendem Trockenblasen mit Druckluft.

Im Vergleich zur ungereinigten Glasoberfläche lässt diese eine wesentlich glattere Oberfläche erkennen. Die zuvor sichtbaren Spitzen sind bis auf geringe Überbleibsel nicht mehr vorhanden und die maximale Spitzenhöhe in z-Richtung reduziert sich auf  $\sim 7$  nm. Die dazugehörige *rms*-Rauheit lässt sich ebenfalls auf 0,7 nm reduzieren.

Beispiele für nasschemisch gereinigte Floatglasoberflächen, gereinigt mit einer industriellen Reinigungsanlage, wie sie bei Sonnen- und Wärmeschutzbeschichtungsprozessen zur An-

wendung kommt, zeigt Abbildung 4-3 an mehrere Wochen altem produktionshallengelagertem Floatglas vor a) und nach nasschemischer Reinigung ohne Poliermittel b) und mit Poliermittel c).



**Abbildung 4-3:** Oberflächentopografie der Atmosphärenseite von Floatglas vor a) und nach nassmechanischer Reinigung unter Bürsten ohne Poliermittel b) und mit Poliermittel c).

Die Ausgangs-*rms*-rauheit der Glasoberfläche von 4,13 nm kann dabei ohne Poliermittel auf 0,12 nm und mit Poliermittel auf 0,77 nm reduziert werden. Eine signifikante Verbesserung der Oberflächentopografie ist dadurch möglich.

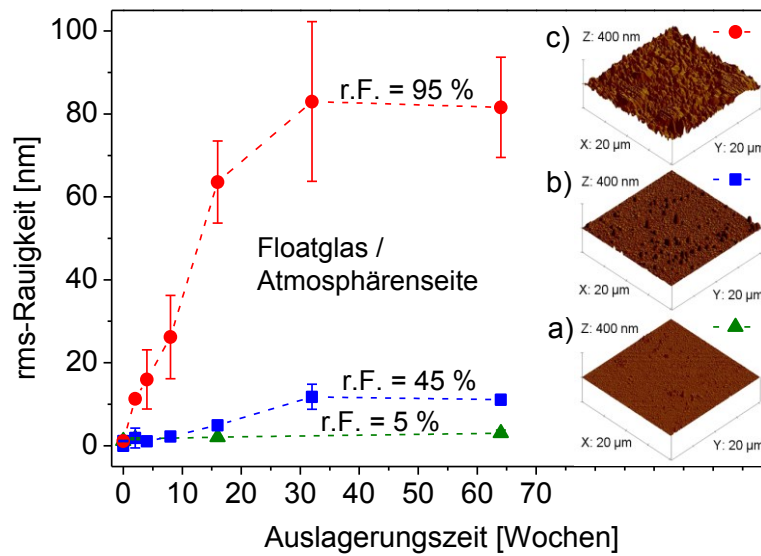
Zusammengefasst zeigen die dargestellten Untersuchungen, dass die Floatglasoberflächen in den unterschiedlichsten topografischen Ausgangszuständen vorliegen, durch Reinigungs- bzw. Polierprozesse verändert und für die Beschichtung in einem gewissen Maße konditioniert werden können. Beispielsweise kann eine gereinigte Glasoberfläche wie in Abbildung 4-3 b) dargestellt, im Vergleich zu einer ungereinigten Glasoberfläche wie in Abbildung 4-3 a) dargestellt, für die Beschichtung mit einer nicht getemperten Sonnen- oder Wärmeschutzschicht problemlos verwendet werden, wogegen bei gleicher Beschichtung getempert, ein solcher Oberflächenzustand bereits zu Schichtdefekten wie Verfärbungen führen kann.

#### 4.1.3 Korrosionserscheinungen bei der Lagerung von Floatglas

Erste Indikatoren zum zeitlichen Verlauf von Glasoberflächenkorrosion in Abhängigkeit der umgebenden Atmosphäre während der Lagerung sind anhand von topografischen Veränderungen festzustellen. Abbildung 4-4 zeigt die Rauheitsentwicklung der Floatglasoberfläche während der Auslagerung für 64 Wochen bei relativen Luftfeuchtigkeiten (r.F.) von 5, 45 und 95 %. Messungen wurden jeweils an vier Stellen einer Fläche von 100 μm x 100 μm auf ein



und derselben Probe durchgeführt.

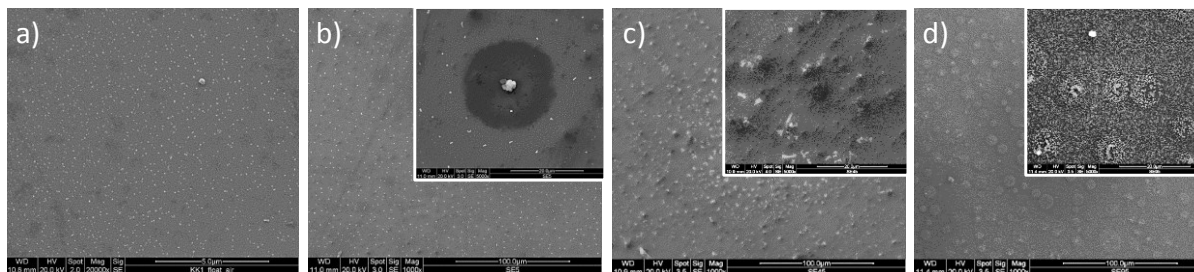


**Abbildung 4-4:** Rauheitsentwicklung der Floatglasatmosphärenseite während der Lagerung über einen Zeitraum von 64 Wochen bei r.F. a) 5 %, b) 45 % und c) 95 %, gemittelt aus multiplen AFM-Messungen in einem Scanbereich von  $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ . Die AFM-Bilder zeigen die jeweilige Topografie nach der 64. Lagerungswoche.

Die Fehlerbalken repräsentieren die Abweichung zwischen den vier Abtastbereichen. Zur Verdeutlichung der Topografie sind die dreidimensionalen AFM-Abbildungen der für die 64. Woche bei den unterschiedlichen relativen Luftfeuchtigkeiten korrodierten Floatglasoberflächen dargestellt. Bei gleicher z-Skalierung sind deutlich unterschiedliche Topografien zu erkennen. Auffällige Strukturen wie Spitzen oder Kristallite sind aufgrund gezielter Scans (zwischen Artefakten, die sich außerhalb des AFM-Messbereichs in z-Richtung befinden) und der Größe des betrachteten Bereichs jedoch nicht erkennbar. Betrachtet man auf Basis dieser Scans die zeitliche Entwicklung der *rms*-Rauheit sind bei r.F. 5 % nur geringe Veränderung von 1,1 nm auf 3,0 nm binnen 64 Wochen zu beobachten. Bei r.F. 45 % nimmt die *rms*-Rauheit dagegen in den ersten 8 Wochen von 1,1 nm auf 2,2 nm zu, wonach zwischen der 8. Woche und der 32. Woche eine weitere Zunahme auf 11,5 nm stattfindet und anschließend bis zur 64. Woche konstant bleibt. Noch intensiver nimmt die Rauheit bei r.F. 95 % gleich zu Beginn der Auslagerung binnen 2 Wochen drastisch von 1,1 nm auf 11,3 nm zu und steigt anschließend kontinuierlich bis zur 32. Woche auf 83 nm an, wonach sich dann ein konstanter Wert einstellt. In allen drei Fällen finden während der Lagerung topografische Veränderungen statt, wobei bei höherer relativer Luftfeuchtigkeit eine stärkere Ausprägung zu verzeichnen ist. Die größte Streuung zwischen den vier betrachteten Messarealen, die ebenfalls auf lokale Unterschiede des Korrosionszustandes deutet, zeigt das r.F. 95 % gelagerte Glas.

Ergänzend zu den AFM-Abbildung 4-4 veranschaulicht Abbildung 4-5 die Floatglasoberfläche

auf größerer Skala anhand von REM-Aufnahmen. Bild a) zeigt die Floatglasoberfläche im Anfangsstadium der Korrosion und die Bilder b), c) und d) zeigen die bei r.F. 5 %, 45 % und 95 % für 64 Wochen gelagerten Gläser. Die Bildeinsätze zeigen vergrößerte Ausschnitte charakteristischer Korrosionsstrukturen.

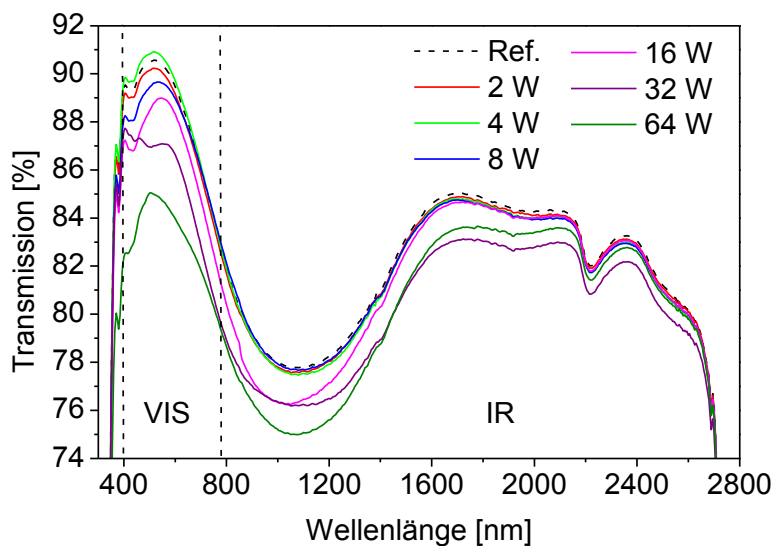


**Abbildung 4-5:** REM-Aufnahmen der Floatglas Atmosphäreseite im a) produktionsfrischen Zustand und nach 64 Wochen Paketauslagerung bei r.F. b) 5 %, c) 45 % und d) 95 %.

Die REM-Aufnahme zu Anfang der Korrosionsversuche a) auf einer Fläche von  $15\ \mu\text{m} \times 15\ \mu\text{m}$  zeigt über die gesamte Oberfläche des Glases eine Vielzahl regelmäßig verteilter, absteher Punkte bzw. Spitzen, wie sie bereits in den AFM-Aufnahmen in Abbildung 4-1 als erste Anzeichen von Glasoberflächenkorrosion erkennbar waren. Nach 64 Wochen Auslagerung bei r.F. 5 % ist ein ähnliches Bild zu beobachten, jedoch auf einer größeren Fläche von  $250\ \mu\text{m}^2$ . Zu den winzigen Spitzen, die auch auf der Oberfläche des Ausgangsglases zu finden waren, kommen weitere größere Spitzen. Bei genauer Betrachtung sind diese jedoch als Kristallite mit einem Durchmesser von ca.  $5\ \mu\text{m}$ , die von einem abgesenkten Hof von durchschnittlich  $20\ \mu\text{m}$  Durchmesser umgeben sind erkennbar. Bei r.F. 45 % waren ebenfalls Kristallite zu erkennen, jedoch noch größer und in höherer Anzahl als bei r.F. 5 %. Morphologisch erscheinen diese gar in der Glasoberfläche bzw. in einer Gelschicht eingebettet zu sein. Bei r.F. 95 % veränderte sich die Glasoberfläche verstärkt zu einer porösen Schicht mit regelmäßig verteilten kreisförmigen Erhebungen mit ähnlicher Verteilung wie die Kristallite auf der Glasoberfläche im REM-Bild c), die jedoch in die poröse Schicht eingeschlossen bzw. in ihr gelöst zu sein scheinen. EDX-Messungen an den größeren Kristalliten zeigen erhöhte Natrium- und Kalziumkonzentrationen, die auf die Bildung von Alkali- und Erdalkal karbonaten deuten. Unterschiede in der Topografie zwischen den AFM- und REM-Abbildungen begründen sich in der Skalierung und der Selektivität der AFM-Messung, die zur korrekten Abbildung der Oberfläche und im Rahmen des Messbereichs die Auswahl von gleichmäßigen Arealen erfordern und entsprechend für Stadien fortgeschrittener Glasoberflächenkorrosion nur noch bedingt aussagekräftig sind.

Neben Auswirkungen auf die Rauheit kann Glasoberflächenkorrosion sich auf die optischen Eigenschaften des Glases auswirken. Daher wurde bei allen ausgelagerten Gläsern die VIS-IR-Transmission über den zeitlichen Verlauf der Lagerung gemessen.

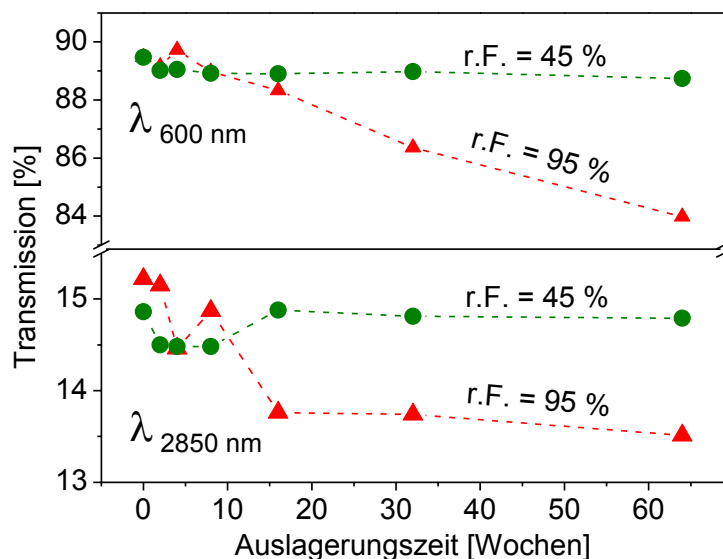
Die deutlichsten Veränderungen zeigen die Gläser gelagert bei der r.F. 95 %, dargestellt in Abbildung 4-6 für die unterschiedlichen Entnahmezeiten von 2, 4, 8, 16, 32 und 64 Wochen (W).



**Abbildung 4-6:** Veränderung der UV-IR-Transmission von Floatglas (beidseitige Korrosion) während der Auslagerung für 64 Wochen bei r.F. 95 %.

Die Transmission nimmt kontinuierlich um bis zu 6 % über beinahe den ganzen VIS-IR-Spektralbereich ab.

Den Vergleich zu den r.F. 45 % gelagerten Gläsern zeigt Abbildung 4-7 anhand der VIS- und FIR-Transmissionsänderung bei den Wellenlängen ( $\lambda$ ) 600 nm im sichtbaren und 2850 nm im Wasserabsorptionsbandenbereich die Transmission der Gläser als Funktion der Zeit. VIS- und FIR-Messungen wurden dabei mit unterschiedlichen Spektrometern gemessen.

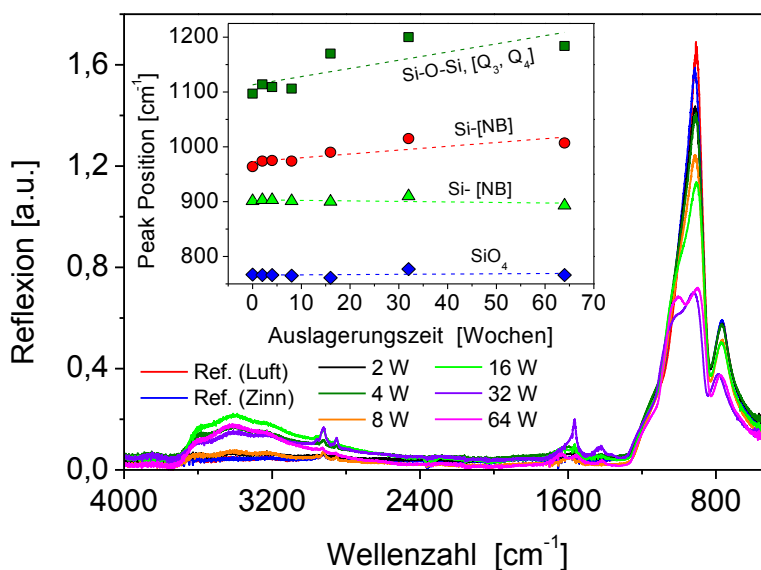


**Abbildung 4-7:** Veränderung der VIS-FIR-Transmission von Floatglas bei den Wellenlängen 600 und 2850 nm während der Auslagerung für 64 Wochen bei r.F. 45 und 95 %.

Eine deutliche Veränderung der Transmission ist wie bereits erwähnt bei den r.F. 95 % ausgelagerten Gläsern erkennbar. Bei  $\lambda$  600 nm ist nach 64 Wochen eine kontinuierliche Abnahme der Transmission von anfänglich 89,5 % auf 84 % (-5,5 %) und bei  $\lambda$  2850 nm von 15,25 % auf 14 % (-1,75 %) zu verzeichnen. Dabei nimmt innerhalb der ersten 8 Lagerungswochen die Transmission stark ab, wonach im weiteren Verlauf kaum noch Veränderungen stattfinden. Eine Erklärung dieses Verhaltens könnte in der Hydratation bzw. der Gelschichtbildung der Glasoberfläche begründet sein, wobei sich innerhalb von ca. 16 Wochen die Gelschicht zu einer bestimmten Dicken ausgebildet hat und weitere Hydratation einschränkt oder sogar verhindert. Die Bildung der Gelschicht ist an der Zunahme des Wasserabsorptionspeaks bei  $\lambda$  2850 nm zu beobachten, der als Maß für die Hydratation der Glasoberfläche herangezogen werden kann. AFM- und REM-Aufnahmen bestätigen anhand der topografischen Gegebenheiten diese Beobachtung.

Bei den Gläsern ausgelagert bei r.F. 45% und insbesondere 5 % bleibt die Transmissionsänderung im Rahmen der Messfehler konstant. Lediglich bei r.F. 45 % ist eine geringe Abnahmetendenz zu verzeichnen.

Die Bildung der Gelschicht zeigen die FTIR-ATR-Spektren in Abbildung 4-8 für die bei r.F. 95 % ausgelagerten Gläser.



**Abbildung 4-8:** FTIR-ATR-Spektren der Atmosphäreseite von Floatglas während der Auslagerung für 64 Wochen bei r.F. 95 %. Die eingesetzte Abbildung zeigt die Verschiebung der Peakpositionen unterschiedlicher Vibrationsmodi von Siliziumbindungen.

Vibrationspeaks für Silizium und Siliziumbindungen mit Natrium und nichtbrückenbildendem Sauerstoff (NB) sind im Wellenzahlbereich zwischen 750 bis  $1200\text{ cm}^{-1}$  zu sehen. Durch Mehrfaches Fitten der  $\text{SiO}_4$ ,  $\text{Si-O-[NB]}$ ,  $\text{Si-O-[Na]}$  und  $\text{Si-O-Si}$  Vibrationsbanden, zeigen sich für die  $\text{Si-O-Si}$ - und  $\text{Si-O-Na}$ -Peaks Verschiebungen zu höher Wellenzahl mit zunehmender Feuchteexposition (Einsatz Abbildung 4-8). Dies kann als Hinweis auf die Art und Anzahl von Oszillatoren, und somit als Hinweis auf den Dealkalisierungsprozess der Glasoberfläche herangezogen werden [136, 137]. Weiterhin ist die Entstehung von OH-typischen Vibrationsbanden bei Wellenzahlen zwischen  $3600$  und  $3000\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, die in Kombination mit weiteren kleinen scharfen Peaks bei  $2900$  und  $1500\text{ cm}^{-1}$  und beim Abgleich mit Datenbanken, hydratisierten Karbonaten des Natriums, Kalziums und Siliziums, wie beispielsweise Trona, Gaylussite oder Pecolite zugeordnet werden können [138]. Ein Zusammenhang zu den Kristalliten aus den topografischen Untersuchungen besteht.

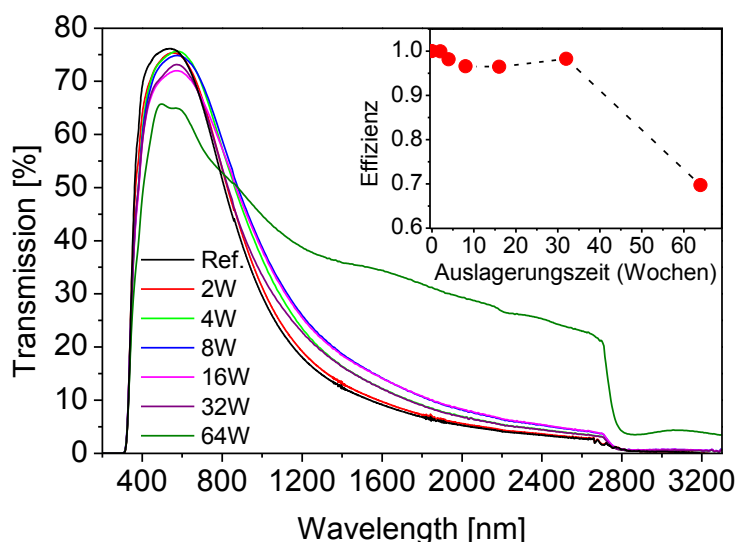
#### 4.1.4 Beschichtung von korrodiertem Floatglas

Abbildung 4-9 zeigt mikroskopische Aufnahmen der low-E beschichteten Gläser, die für 64 Wochen bei r.F. 5, 45 und 95 % ausgelagert wurden.



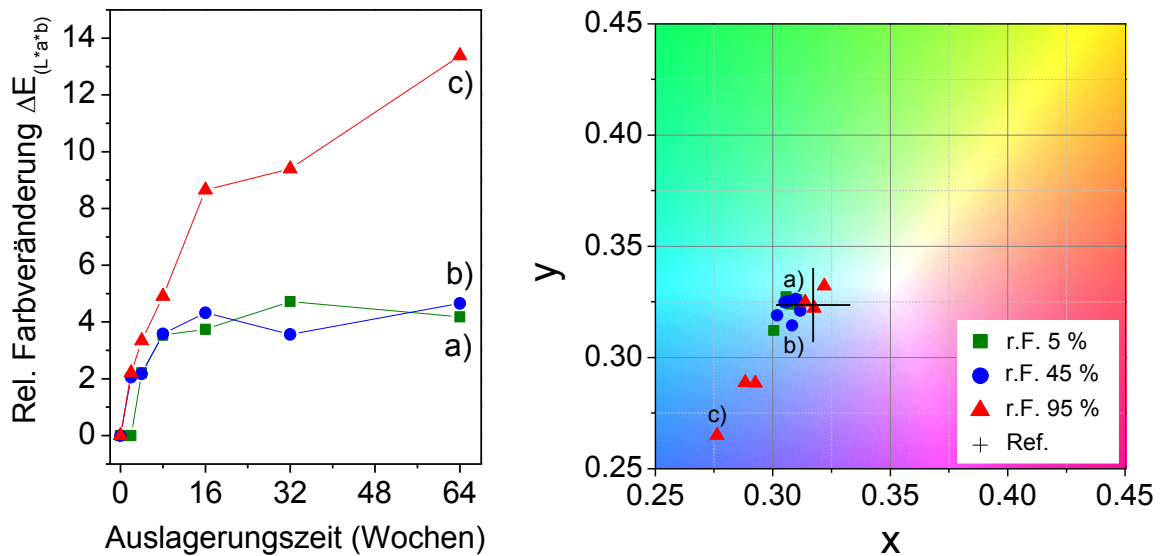
**Abbildung 4-9:** Mikroskopische Aufnahmen temperbarer low-E-Beschichtungen auf für 64 Wochen bei r.F. 5 a), 45 b) und 95% c) ausgelagertem Floatglas.

Im Bild a) ist optisch auf dem r.F. 5 % gelagertem Substratglas eine intakte low-E-Beschichtung erkennbar. In den Bildern b) und c) ist die gleiche Beschichtung auf den Gläsern gelagert bei r.F. 45 und 95 % zu sehen. In beiden Fällen ist eine deutliche Schädigung der Beschichtung, mit Verfärbungen und sogar Löchern im Falle des bei r.F. 95 % gelagerten Glases erkennbar. Für die r.F. 95 % Versuchsreihe zeigt Abbildung 4-10 die Transmissionsspektren der korrodiert beschichteten Gläser zu den unterschiedlichen Entnahmestadien.



**Abbildung 4-10:** Veränderung der VIS-IR-Transmission von low-E-beschichtetem Floatglas (beidseitige Korrosion) während der Auslagerung für 64 Wochen bei r.F. 95 % im nicht getemperten Zustand.

Bei Betrachtung der Spektren im VIS-Bereich ist für die Gläser, gelagert bis zur 32. Woche, eine Abnahme und im IR-Bereich eine Zunahme der Transmission von ~ 4 % ersichtlich. Für 64 Wochen gelagertes Glas ist die Funktion der Beschichtung nicht mehr gegeben. Abbildung 4-15 zeigt die relative Farbveränderung zur initialen Schichtfarbe (links) und die Lage im CIE76  $L^*a^*b^*$ - bzw. umgerechnet im xy-Farbenraum der low-E-Beschichtung in Abhängigkeit der Substratglasauslagerungszeit und der relativen Lagerungsfeuchte.

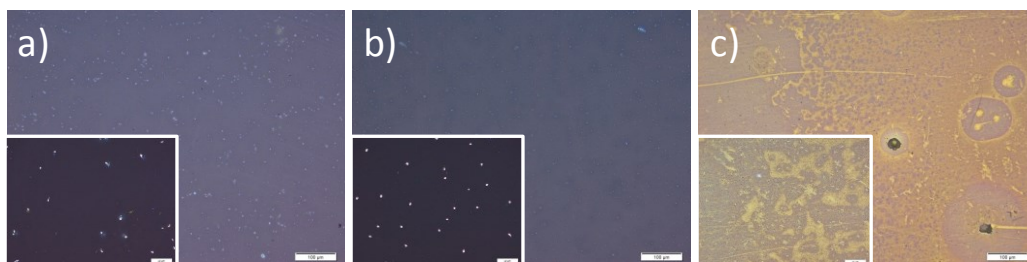


**Abbildung 4-11:** Farbveränderung und -eindruck im CIE76  $L^*a^*b$ - bzw. im  $xy$ -Farbenraum von nachträglich low-E beschichteten Floatglas, das bei r.F. 5, 45 und 95 % für bis zu 64 Wochen ausgelagert wurde.

Ein äquivalentes Farbänderungsverhalten über die Zeit ist bei den Schichten auf den r.F. 5 und 45 % gelagerten Gläsern zu sehen. Die Beschichtungen auf bis zu 8 Wochen ausgelagertem Glas zeigen eine zunehmende relative Farbveränderung  $\Delta E$  von bis zu 4 im Vergleich zur gleichen Beschichtung auf juvenilem Glas. Bei noch länger ausgelagertem Glas ist keine weitere Farbveränderung der Beschichtung zu verzeichnen. Die Farbkoordinaten im Farbenraum bewegen sich von Neutral-hellblau hin zu blau. Bei den r.F. 95 % ausgelagertem Glas ändert sich die Farbe der Beschichtung kontinuierlich um  $\Delta E$  bis zu 13. Die Beschichtungen nehmen eine zunehmend dunkelblaue Farbe an. Das menschliche Auge nimmt relative Farbveränderungen von  $\Delta E > 3$  wahr. Demnach ist die Beschichtung von Floatglas, das eine Lagerungszeit von 4-6 Wochen bei r.F.  $< 45$  % überschritten hat, nicht ohne wahrnehmbare farbliche Veränderung der Beschichtung möglich.

#### 4.1.5 Temperung von Schichten auf korrodiert beschichtetem Floatglas

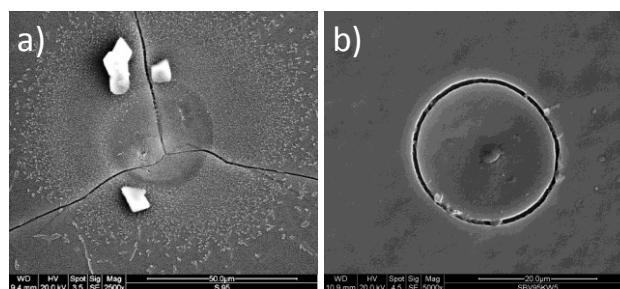
Weit kritischer als nach der Beschichtung zeichnet sich der Zustand der Glasoberfläche in den Beschichtungen ab, die zusätzlich noch getempert werden. Abbildung 4-12 zeigt mikroskopische Aufnahmen der temperbaren low-E-Beschichtung auf 32 Wochen bei r.F. 5 a), 45 b) und 95 % c) gelagerten Floatgläsern nach Temperung bei 700 °C für 4 min.



**Abbildung 4-12:** Lichtmikroskopische Aufnahmen der bei 700 C für 4 min getemperten low-E-Beschichtung, auf bei r.F. 95 % für a) 2, b) 8 und c) 32 Wochen korrodiertem Floatglas.

Auf dem ersten Blick wirken die Beschichtungen auf den r.F. 5 und 45 % gelagerten Gläsern, abgesehen von geringfügigen farblichen Veränderungen weitestgehend intakt zu sein. Bei Betrachtung mit höherer Vergrößerung sind jedoch über die ganze Oberfläche regelmäßig verteilte helle Punkte mit einem Durchmesser von ca. 1  $\mu\text{m}$  zu erkennen. Diese stellen Agglomerate der Silberkomponente der Schicht dar (siehe Kapitel 4.3.2). Die Silberagglomerate, die bei Temperung von Beschichtungen auf juvenilem Substrat ebenfalls vorhanden sind, haben ihre Ursache im Schichtsystem selbst, und scheinen vom Substrat nahezu unbeeinflusst. Dennoch ist im Vergleich zwischen getemperten Schichten auf den r.F. 5 % und r.F. 45 % gelagerten Gläsern für Letzteres eine erhöhte Anzahl an Agglomeraten zu verzeichnen.

Die Beschichtung auf dem r.F. 95 % gelagertem Glas ist dagegen stark verfärbt und Korrosionseffekte der Glasoberfläche spiegeln sich in ihr wieder. Die gelbliche Farbe der Beschichtung ist ein Anzeichen für die Oxidation der Silberschichtkomponente und den nicht mehr gegebenen Schutz der umgebenden Schichten. In Anbetracht der Rauheit des Substratglases (Kapitel 4.1.3) scheint trotz nasschemischer Reinigung, die verbleibende Rauheit von kritischem Ausmaß für die Beschichtung zu sein. Des Weiteren machen sich Inhomogenitäten der Gelschicht, die während der hochfeuchten Lagerung entstehen, unter der Beschichtung bemerkbar. Abbildung 4-13 zeigt die auf PMMA-Trennmittlereindrücke in der Gelschicht aufgebrachte Beschichtung, die nach dem Tempern charakteristisch aufreißt und Eindrücke abbildet.

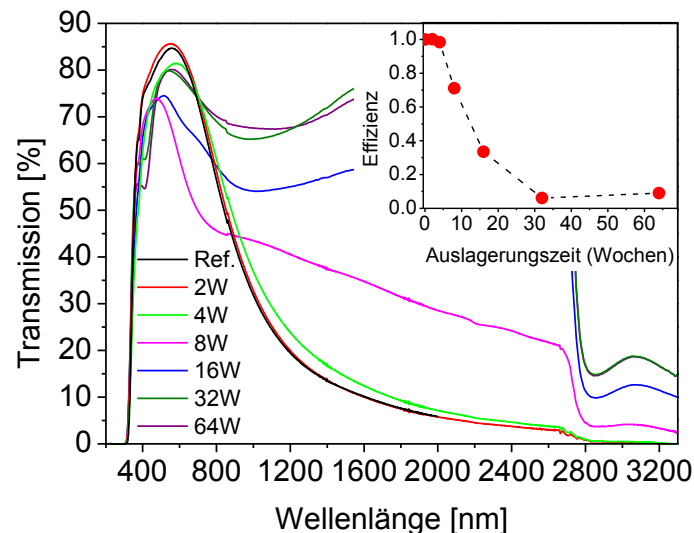


**Abbildung 4-13:** PMMA-Scheibenmittel Eindruck in a) die Floatglasgelschicht bei r.F. 95 % und b) dessen Effekt auf die getemperte low-E-Beschichtung.

Die UV-VIS-Transmission der korrodiert beschichteten und getemperten Gläser wurde eben-



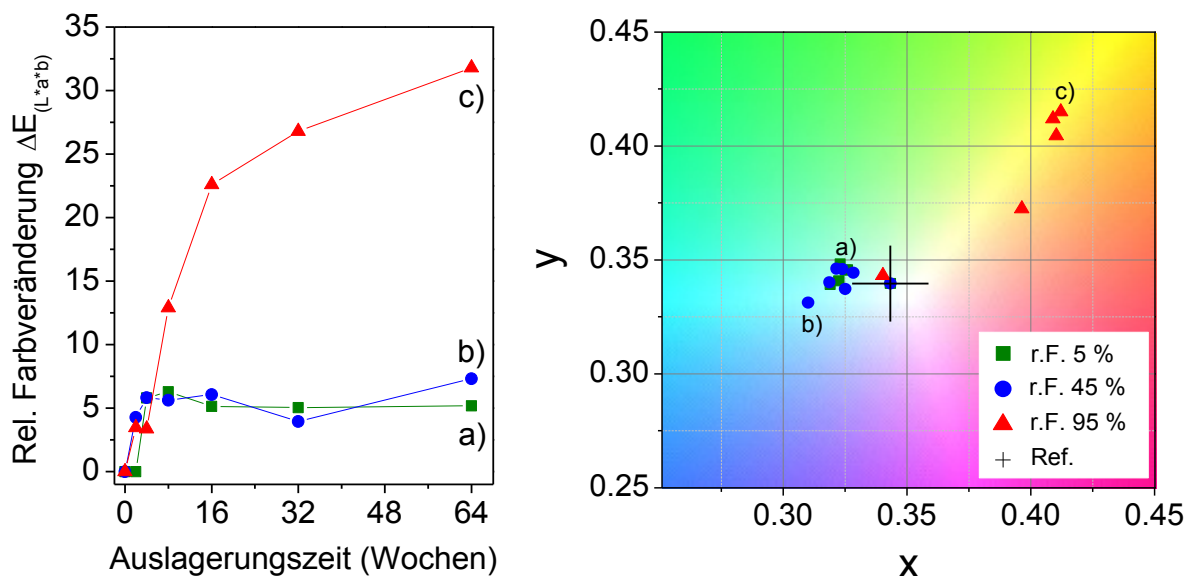
falls untersucht. Generell erfährt die untersuchte Beschichtung durch das Tempern, im Falle der Referenz auf juvenilem Substrat, eine Verbesserung der optischen Eigenschaften. Die Transmission erhöht sich beim Tempern im VIS- und erniedrigt sich im IR-Bereich des Spektrums um ~10 % bzw. ~5 %. Bei den Schichten auf r.F. 5 und 45 % korrodiertem Substratglas ist die Verbesserung ebenfalls ersichtlich. Optische Veränderungen über die Auslagerungszeit weichen lediglich um den Tempereffekt von jenen ungetemperten Schichten ab. Für das r.F. 95 % ausgelagerte Glas zeigt Abbildung 4-14 die UV-VIS-Transmissionspektren.



**Abbildung 4-14:** Veränderung der VIS-IR-Transmission der low-E-Beschichtung bei Aufbringung auf bis zu 64 Wochen bei r.F. 95 % korrodiertes Floatglas (Gläser aus Kap. 4.1.2) und nach Temperung bei 700 °C für 4 min.

Innerhalb der ersten zwei Lagerungswochen zeigt sich auch bei dem r.F. 95 % gelagertem Glas lediglich der Tempereffekt mit marginalen Abweichungen von der Referenz. Ab der zweiten Woche beginnt jedoch ein stetiger Verlust an Performance bis ab einer Auslagerungszeit > 4 Wochen eine starke Transmissionszunahme im IR stattfindet, die mit der Gelbfärbung bzw. Diffusion und -reduktion der Silberkomponente aus der Beschichtung in das Glas einhergeht.

Die farbliche Veränderung der getemperten Beschichtung in Abhängigkeit von der Lagerungsfeuchte und der Auslagerungszeit zeigt Abbildung 4-15.



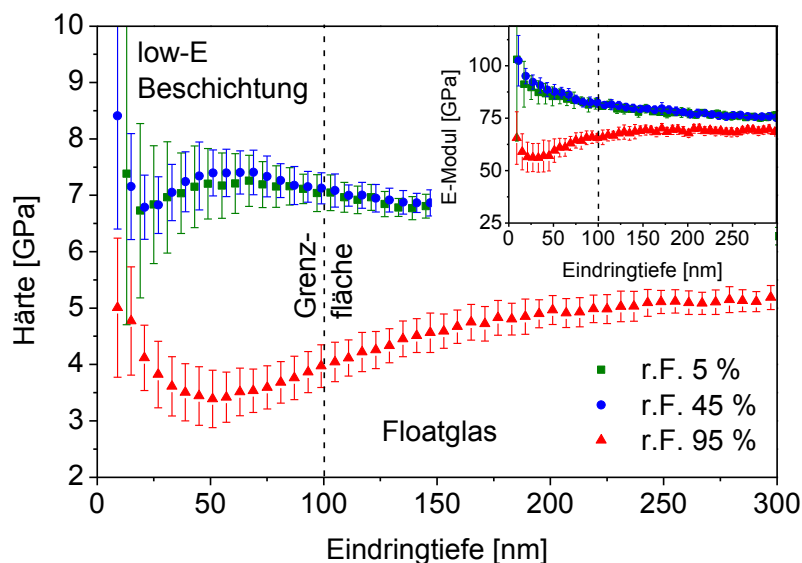
**Abbildung 4-15:** Farbveränderung und -eindruck im CIE76  $L^*a^*b$ - bzw.  $xy$ -Farbenraum von nachträglich low-E beschichteten und getemperten Floatglas, das bei r.F. 5, 45 und 95 % für bis zu 64 Wochen ausgelagert wurde.

Unabhängig von der Lagerungsfeuchte ändert sich für auf bis zu vier Wochen gelagertes Glas die Farbe der aufgetragenen und getemperten Beschichtung um einen Wert von  $\Delta E \sim 5$  von neutral zu grün bis blau. Ab der vierten Woche bleibt auf den r.F. 5 und 45 % gelagerten Substratgläsern die Farbe der Beschichtung konstant. Bei dem r.F. 95 % gelagertem Glas findet eine weitere Farbveränderung hin zu gelb statt mit Differenzwerten von  $\Delta E > 5$ . In allen Fällen verändert sich die Floatglasoberfläche während der ersten vier Lagerungswochen unabhängig von der Lagerungsart und führt bei Beschichtung zu leicht unterschiedlicher Schichtfärbung. Bei trockener Glaslagerung (r.F. < 45 %) stellt sich nach 4 Wochen ein Gleichgewicht ein, das eine defektfreie Beschichtung erlaubt, wogegen bei feuchter Glaslagerung keine stabilen Beschichtungsbedingungen mehr gewährleistet sind.

#### 4.1.6 Mechanisches Verhalten korrodierter Glasoberflächen

Die Härte und der Elastizitätsmodul der korrodiert low-E beschichteten Floatgläser (Auslagerung bei r.F. 5, 45 und 95 %) wurde mittels dynamischer Nanoindentation bestimmt. Die Messungen sollen unabhängig von optischen Veränderungen der Beschichtung durch Glasoberflächenkorrosion, Auskunft über die Stabilität der Beschichtung in Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaftsveränderung der Glasoberfläche bei unterschiedlichem Korrosionszustand geben.

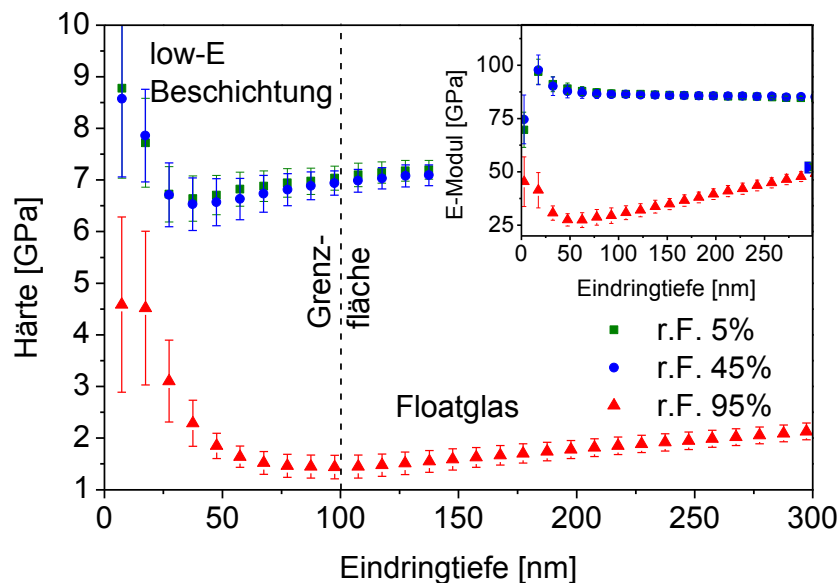
Abbildung 4-16 zeigt für 4 Wochen ausgelagerte Gläser tiefenaufgelöst über eine Tiefe 100 nm die Eigenschaftswerte der Beschichtung und darüber hinaus jene des Floatglases.



**Abbildung 4-16:** Tiefenaufgelöste Härte und E-Modul des Verbundes Schicht/Floatglas von bei r.F. 5, 45 und 95 % für 4 Wochen gelagertem und anschließend low-E-beschichtetem Floatglas.

Für trocken gelagertes Floatglas gelagert, bei r.F. 5 und 45 %, ist ein identisches Verhalten erkennbar. Die Beschichtung zeigt in beiden Fällen mit einer Härte von 7,5 GPa in einer Tiefe von 50 nm eine etwas höhere Härte als das Floatglas mit einer Härte von 7 GPa in einer Tiefe von 300 nm. Der E-Modul ist für die Beschichtung mit 87 GPa ebenfalls etwas höher als jener des Glases mit 75 GPa. Das feucht gelagerte Floatglas (r.F. 95 %) zeigt ein abweichendes Verhalten. Die Härte der Beschichtung, sowie die des darunter liegenden Floatglases sind deutlich geringer. Die Beschichtung mit einer durchschnittlichen Härte von 3,5 GPa scheint in das korrodierte Substratglas, das bei 100 nm Indentationstiefe eine Härte von ~ 4 GPa aufweist einzubrechen. Ab einer Indentationstiefe von 300 nm erreicht das Substratglas die Härte des Kompaktglases von 7 GPa. Der E-Modul zeigt ein paralleles Verhalten zur Härte. Den Messungen zufolge sind für relativ trocken (r.F. 5 und 45 %) gelagertes Floatglas keine mechanisch erfassbaren Effekte durch Glasoberflächenkorrosion vorhanden. Es zeigten sich lediglich eine geringfügig höhere Härte und ein höherer E-Modul im Bereich der Grenzfläche zwischen Beschichtung und Floatglas. Feucht gelagertes Floatglas hat dagegen einen deutlichen Einfluss auf die Härte und den E-Modul der Beschichtung sowie der Glasoberfläche mit deutlich geringeren Werten. Dabei ist unter der Beschichtung ein ca. 200 nm tiefer Bereich korrodierter Glasoberfläche (Gelschicht) mit zum Kompaktglas abweichendem mechanischem Verhalten festzustellen. Konsistente Substrateigenschaften für die Beschichtung sind nicht mehr gegeben.

Nach 64 Wochen Auslagerungszeit des Floatglases wurde für die bei r.F. 5 und 45 % Gläser weiterhin kein Einfluss durch Glasoberflächenkorrosion auf die Härte und den E-Modul des Beschichtungs-/Glasverbundes beobachtet, wie in Abbildung 4-17 dargestellt.



**Abbildung 4-17:** Tiefenaufgelöste Härte und E-Modul der Schicht/Floatglasoberfläche von bei r.F. 5, 45 und 95 % für 64 Wochen gelagertem und anschließend low-E-beschichtetem Floatglas.

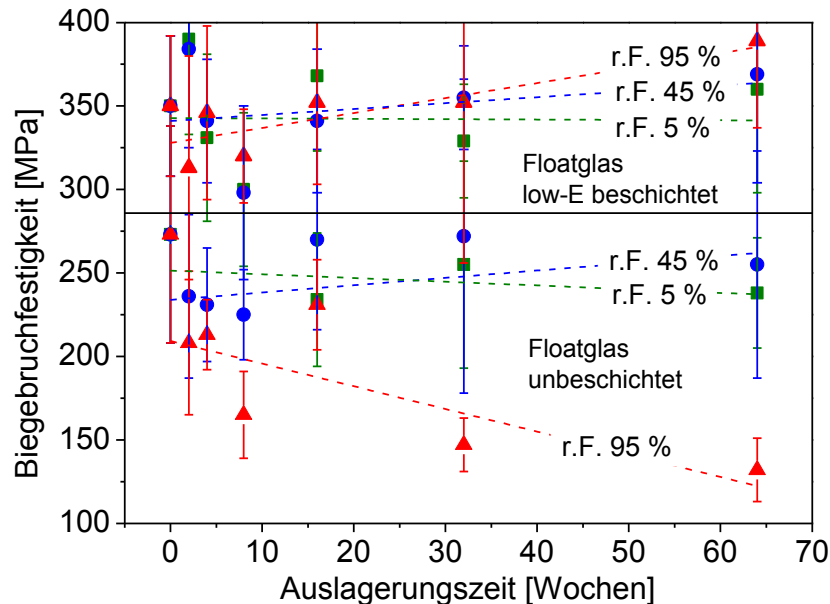
Geringfügige Unterschiede zwischen den Messungen der vierten und 64. Woche, sind im Rahmen der Messgenauigkeit durch das Messverfahren selbst (Kalibration der Spitzengeometrie bei geringen Eindringtiefen) bedingt. Für das bei r.F. 95 % gelagerte Floatglas nehmen die Härte und der E-Modul weiter ab. Zwar zeigt die Beschichtung während der ersten 25 nm eine höhere Härte, ähnlich jener auf dem vier Wochen gelagerten Floatglas, doch das Floatglas selbst besitzt nach dem Durchbruch der Beschichtung eine Härte unterhalb 2 GPa über eine Eindringtiefe größer 200 nm. Beim E-Modul ist das gleiche Verhalten erkennbar, jedoch steigt dieser mit zunehmender Eindringtiefe etwas stärker als die Härte hin zu dem Wert des Kompaktglases an. Zusammenfassend lässt sich auf die mechanischen Eigenschaften Härte und den E-Modul des Beschichtung-/ Floatglasverbundes bei trocken gelagertem Floatglas (r.F. 5 und 45 %) kein Glasoberflächeneinfluss mittels Nanoindentation erkennen. Bei feucht gelagertem Floatglas könnte dagegen binnen kürzester Zeit eine mehrere Hundert Nanometer tiefe Schicht mit weit geringerer Härte und E-Modul als juveniles Floatglas gemessen werden.

#### 4.1.7 Beschichtungseinflüsse auf die Floatglasoberfläche

Einflüsse der Beschichtung auf die Floatglasoberfläche wurden mittels Doppelring-Biegebruchfestigkeitsversuchen an unbeschichteten sowie beschichteten, bei r.F. 5, 45 und 95 % für bis zu 64. Woche ausgelagerten Proben bestimmt. Die Methode erlaubt, eine indirekte Korrelation zu korrosionsbedingten Veränderungen der Glasoberfläche unter der Beschichtung herzustellen, da die Biegebruchfestigkeit von Glas neben der Glaschemie und der Spannungsverteilung im Glas, maßgebend von dessen Oberflächenbeschaffenheit, die durch Glasober-

flächenkorrosion verändert werden kann, bestimmt wird [122, 139].

Abbildung 4-18 zeigt den zeitlichen Verlauf der Biegebruchfestigkeit von Floatglas (Zugbelastung der Atmosphärenseite) im Vergleich zu low-E-beschichtetem Floatglas in Abhängigkeit der relativen Lagerungsfeuchte.



**Abbildung 4-18:** Entwicklung der Doppelringbiegebruchfestigkeit (Schicht- und Atmosphärenseite unter Last) von Floatglas und low-E-beschichtetem Floatglas während der Auslagerung bei r.F. 5, 45 und 95 % für bis zu 64 Wochen.

Das unbeschichtete Floatglas zeigt im Falle feuchter Lagerung (r.F. 95 %) einen kontinuierlichen korrosionsbedingten Abfall der Doppelring-Biegebruchfestigkeit von 250 MPa auf 130 MPa innerhalb von 64 Wochen. Neben der abnehmenden Biegebruchfestigkeit ist eine geringer werdende Standardabweichung zu erkennen. Diese deutet in Anbetracht dessen, dass die Zugfestigkeit von Glas von der Dichte, der Verteilung und der Intensität bzw. Größe von Defekten auf der Glasoberfläche abhängig ist, auf eine durch die Glasoberflächenkorrosion zunehmende Anzahl gleichmäßig verteilter Defekte ähnlicher Defektgröße hin [139, 140]. Im Vergleich zum feucht gelagerten Floatglas zeigen die relativ trocken gelagerten Gläser (r.F. 5 und 45 %) eine konstante Festigkeit von 250 MPa über den gesamten Auslagerungszeitraum. Eine die Biegebruchfestigkeit affektierende Schädigung der Glasoberfläche tritt in diesem Fall nicht auf. Dagegen zeigt das beschichtet ausgelagerte Floatglas einerseits eine signifikant höhere Biegebruchfestigkeit von durchschnittlich 350 MPa im Vergleich zu unbeschichtetem Floatglas und andererseits keinen Festigkeitsverlust durch die Feuchteauslagerung trotz einer partiellen Schädigung der Beschichtung bei r.F. 95 %. Die Festigkeitserhöhung selbst rührt von der frischen und gereinigten Glasoberfläche (chemische Reinigung vor der Beschichtung) und der Beschichtung selbst her, was zur Abschattung und Versiegelung der Glasoberfläche hin zu einer reduzierten Anzahl und Größe von Oberflächendefekten und einer entsprechend höhe-

ren Biegebruchfestigkeit führt. Zudem schützt die Beschichtung die Glasoberfläche vor korrosivem Angriff.

## **4.2 Diskussion der Glasoberflächeneinflüsse auf die Beschichtbarkeit**

Im Folgenden wird ein Zusammenhang zwischen Glasoberfläche und Beschichtung anhand der Ergebnisse aus den Kapiteln 4.1.1 bis 4.1.3 zur Glasoberflächenkorrosion und aus den Kapiteln 4.1.4 und 4.1.5 zur Beschichtung korrodierter Glasoberflächen hergestellt und diskutiert. Ergänzt wird die Diskussion durch die Ergebnisse der mechanische Untersuchungen aus Kapitel 4.1.6 und 4.1.7, die das räumliche Ausmaß der Gelschicht unterhalb der Beschichtung sowie die Schutzwirkung bzw. die Resistenz der Beschichtung gegenüber der Glasoberfläche bei Feuchteauslagerung zeigen.

Zuerst einmal soll auf die Ergebnisse der Floatglasoberflächenkorrosion eingegangen werden, wobei der topografische Zustand der beschichtungsrelevanten Floatglasoberfläche (Atmosphärenseite) und die Bildung der Gelschicht mittels Infrarotspektroskopie systematisch in Abhängigkeit der Lagerungskonditionen Luftfeuchtigkeit (r.F. 5, 45 und 95 %) und Lagerungszeit (>64 Wochen) untersucht wurde. Ziel dieser Untersuchungen war es nicht, ein grundlegendes Verständnis der chemischen und physikalischen Vorgänge bei der Korrosion der Glasoberfläche zu generieren, sondern den Einfluss unterschiedlicher im realen Produktionsablauf auftretender Korrosionszustände von Glasoberflächen nachzustellen und den Einfluss auf eine nachfolgende Beschichtung mit Sonnen- und Wärmeschutzschichten aufzuzeigen. Betrachtet man nun die Ergebnisse zur Glasoberflächenkorrosion, finden sich diese in Bezug auf Gelschichtbildung und Entstehung kristalliner Phasen sowie den zeitlichen und konditionellen Ablauf, allgemein in guter Übereinstimmung mit den bereits bekannten Beobachtungen aus der Literatur (siehe Kapitel 2.4). Neu ist aber die temporäre Betrachtung der oberflächentopografischen und chemischen Entwicklung der Glasoberfläche bei unterschiedlichen Umgebungsbedingungen. Die vorliegende Studie ergänzt somit die bereits bestehende Literatur um eine systematische Betrachtung von Korrosionsstadien und Gelschichtbildung anhand nano- und makromikroskopischer, oberflächensensitiv infrarotvibrationsspektroskopischer sowie mechanischer Untersuchungen.

Literaturvergleiche lassen sich hinsichtlich der topografischen Veränderungen der Glasoberfläche und der infrarotspektroskopischen Untersuchungen anstellen. Dabei lassen die topografischen Veränderungen der Floatglasoberfläche sich am besten mit der aktuellsten Studie von Rädlein et. al. zur „Lagerung von Halbzeugen aus Glas“ vergleichen, worin für unterschiedliche Glasarten (Kalknatron- und Borosilikatgläser) Veränderungen der Glasoberfläche bei industrieller Lagerung und stichprobenartiger Entnahme hinsichtlich nachfolgender Veredelungsschritte

(Beschichtung, Formgebung etc.) beurteilt wurden [141]. Der Vergleich ergibt eine prinzipiell gute Übereinstimmung in Bezug auf die physikalischen (Topografie) und die chemischen (Gelschicht- und Phasenbildung) Erscheinungen, z.B. stimmen die gemessenen Oberflächenrauigkeiten bei bestimmter Lagerungszeit und -bedingung gut überein, obwohl insgesamt Unterschiede in der Analysesystematik, den Auslagerungsbedingungen und der Kontinuität der Studien bestehen. Die Abgrenzung der vorliegenden Studie findet sich vor allem in der Kontinuität bzw. Systematik, die bei den Korrosionsbedingungen (relative Luftfeuchtigkeit und Temperatur) und der Probenentnahme über einen längeren Zeitraum eine repräsentative zeitliche Zuordnung bestimmter Korrosionszustände während der Lagerung ermöglicht.

Die infrarotspektroskopischen (FTIR-ATR) Untersuchungen an den unterschiedlichen Glasoberflächenkorrosionszuständen, die einen Eindruck über die chemischen Gegebenheiten bestimmter Gelschichtstadien und die Bildung kristalliner Phasen geben, können vor allem auf die Studie von Smith et. al. referenziert werden, worin die Wirkung unterschiedlicher Glaskorrosionsschutzmittel auf die Oberfläche von Floatglas bei klimatischer Belastung ebenfalls mittels Infrarotspektroskopie untersucht worden ist [142]. Übereinstimmungen der Studien finden sich in der allgemeinen Methodik und vor allem in Hinblick auf die OH-Bandenintensitäten in den IR-Vibrationsspektren, die mit zunehmendem Korrosionsausmaß eine zunehmende Hydratation der Glasoberfläche, ausgehend von Feuchte- und Temperaturbelastung darstellen. Eine hundertprozentige Interpretation der kristallinen Phasen erfolgt in beiden Studien nicht. Im Rahmen dieser Arbeit werden aufgrund mangelnder Literatur zur Thematik und in Anbetracht der Vielzahl möglicher Phasen, die bei der Korrosion der Glasoberfläche entstehen, keine weiteren Aussagen getroffen. Die dazu ergänzend nötigen Analysen sind nicht Gegenstand dieser Untersuchungen.

Betrachtet man die Ergebnisse zu den Einflüssen der korrodierten Glasoberfläche auf die Beschichtungsqualität des Floatglases im Vergleich mit Literaturquellen, sind hierzu deutlich weniger bzw. keine vergleichbaren Studien vorhanden, vor allem keine, die die direkten Folgen von Glasoberflächenkorrosion auf Wärme- und Sonnenschutzbeschichtungen bzw. Mehrschichtsysteme mit Schichtdicken < 100 nm aufzeigen [64, 82]. Systematisch über einen längeren Zeitraum angelegte Studien, worin definiert korrodiertes und anschließend beschichtetes Floatglas beschichtet wurde, sind in der Literatur ebenfalls nicht zu finden. Dahin gehend zeigen die Ergebnisse dieser Arbeit erstmalig für Floatglas die topografischen Veränderungen der atmosphärenseitigen Floatglasoberfläche im Verlauf eines Jahres bei drei unterschiedlichen relativen Luftfechtigkeiten unter praxisrelevanten Lagerungsbedingungen und die Folgen auf die Beschichtbarkeit mit kommerziellen Sonnen- und Wärmeschutzschichten. Im Ergebnis liefern die Untersuchungen Grenzlagerungszeiten für Floatglas unter definierten Bedingungen, die eine noch suffiziente Beschichtung erlauben. Tabelle 4-1 zeigt zusammengefasst darge-

stellt die ermittelten Grenzlagerungszeiten basierend auf Grundlage der ermittelten Schichtfunktionalität gemessen am Vergleich der Transmissions-, Reflexions- und Farbwerte; dies erfolgt unter Beachtung von visuellen bzw. mikroskopischen Schichtdefekten am nachträglich low-E beschichteten Floatglas für die Fälle direkt nach Beschichtung und nach Temperung.

**Tabelle 4-1:** Grenzlagerungszeiten für Floatglas bei unterschiedlicher relativer Luftfeuchtigkeit, die eine fehlerfreie bzw. qualitativ akzeptable Beschichtung der Atmosphärenseite mit nicht zu tempernden und zu tempernden Wärme- und Sonnenschutzbeschichtungen erlauben, repräsentativ für die praxisrelevante Lagerung im Paket mit PMMA-Trennmittel.

Lagerungsfeuchte	Lagerungszeit für Beschichtbarkeit ohne Temperung	Lagerungszeit für Beschichtbarkeit mit Temperung
r.F. 5 %	> 64 Wochen	> 64 Wochen
r.F. 45 %	< 32 Wochen	< 4 Wochen
r.F. 95 %	< 2 Wochen	< 2 Wochen

Die experimentell ermittelten Zeiten ergeben im Vergleich mit Beobachtungen aus der Praxis der Glashandhabung und Beschichtung sinnvolle Zeiten, die als Richtwerte herangezogen werden können. Die Lagerungsgrenzzeiten bei trockener, mittlerer und feuchter Atmosphäre unterscheiden sich wesentlich und zeigen, dass die Glasoberflächenkorrosion stark von der umgebenden Atmosphäre beeinflusst ist. Im Falle, dass das Glas-/Schichtsystem auf korrodiertem Substratglas noch getempert wird, findet eine Verschiebung der grenzwertigen Zeiten statt. Dies fällt insbesondere bei dem r.F. 45 % gelagertem Floatglas auf, bei dem die Grenzlagerungszeit für die Beschichtung ohne Temperung von < 32 Wochen auf < 4 Wochen mit Temperung abnimmt und den Lagerungszeitraum für das Floatglas deutlich einschränkt. Mechanisch eindeutig erfassbar war die Gelschicht bei den korrodiert beschichteten Floatgläsern, die hoher relativer Luftfeuchtigkeit (r.F. 95 %) ausgesetzt waren. Dabei zeigte sich unter der Beschichtung eine Schicht geringerer Härte und mit abweichenden E-Modul im Vergleich mit der Beschichtung und dem Glassubstrat an sich, wenn dieses keiner Glaskorrosion unterlag. Bereits ab der zweiten Lagerungswoche konnte eine ca. 100 nm dicke Schicht detektiert werden, die ab der 32. Woche eine Dicke von weit über 300 nm überschreitet. Bei dem r.F. 45 % gelagertem Glas kann in der 64. Lagerungswoche ebenfalls eine geringere Härte gegenüber dem trocken gelagerten Floatglas festgestellt werden, die ebenfalls auf die Gelschichtbildung deutet, mittels Nanoindentation jedoch nur grenzwertig zu erfassen ist.

Zuletzt soll noch kurz auf die Schutzwirkung der Beschichtung gegenüber der Glasoberfläche bei feuchtekorrosivem Angriff eingegangen werden. In Kapitel 4.1.7 wurden die Doppelring-Biegebruchfestigkeit von Floatglas und von juvenil beschichtetem Floatglas bei unterschiedlicher klimatischer Belastung im Vergleich untersucht. Im Ergebnis lieferten die Untersuchungen erweiterte Erkenntnisse zur oberflächenbestimmten Festigkeitsabnahme bei Floatglas, wenn



dieses für unterschiedliche Zeiten feuchtebedingte, Oberflächenkorrosion ausgesetzt war, und bestätigen im Weiteren auf eine indirekte Art eine negative Schädigung der Floatglasoberfläche durch Korrosion. Auch konnte nachgewiesen werden, dass die low-E-Beschichtung, wenn diese auf unbeschädigtes Floatglas aufgebracht wurde, bei gleicher Feuchteexposition wie das unbeschichtete Glas, trotz einer partiellen Schädigung der Beschichtung selbst, es als Schutzschicht gegenüber Feuchtigkeit und resultierender Glasoberflächenkorrosion dient und eine Festigkeitsabnahme verhindert bzw. sogar zu einer Festigkeitserhöhung von bis zu 70 % führt, ähnlich Effekten die in der Literatur mehrfach für Beschichtungen anderer Art, z.B. auf Sol-Gel- oder Epoxidharzbasis und signifikant höheren Schichtdicken beschrieben sind [143-148].

### **4.3 Chemische und thermische Schichtstabilität**

Neben Schichteffekten, hervorgerufen durch die korrodierte Floatglasoberfläche mit und ohne Temperung der Beschichtung, können Sonnen- und Wärmeschutzschichten selbst korrodieren bzw. Defekte hervorgerufen durch Temperaturbehandlung aufzeigen. Die dabei auftretenden Effekte sollen im Rahmen einer Defektcharakterisierung durch gezielte Klima- und Temperaturbelastung in den folgenden Kapiteln untersucht werden. Dabei sollen resultierende Defekte detektiert und hinsichtlich Ihrer Ursache und Auswirkungen auf die Beschichtung analysiert und diskutiert werden. Gleichzeitig sollen auch analytische Methoden für die Schichtentwicklung erarbeitet und auf Relevanz geprüft werden.

#### **4.3.1 Schichteffekte bei Klimabelastung**

Sonnen- und Wärmeschutzschichten können korrodieren, vor allem bei Exposition gegenüber aggressiven Medien wie z.B. Säuren und Laugen aber auch in Anwesenheit von Wasser sowie hoher Luftfeuchtigkeit. Letzteres kommt vor allem beim Transport, beim Waschen oder der Weiterverarbeitung der beschichteten Gläser vor, wogegen Säuren- und Laugenkontakt im Prozess meist die Ausnahme bilden [149]. Im Gegensatz zu Säuren und Laugen benötigen Feuchtigkeit bzw. Wasser eine gewisse Zeit um korrosiv zu wirken. Beim Transport und bei der Lagerung beschichteter Gläser wird häufig von feuchtegeschädigten Beschichtungen berichtet, auch wenn eine Verpackung in Plastikfolie mit Trockenmittel erfolgt. Dabei kommt es auf langen Transportwegen meist durch eine Beschädigung oder ungenügende Verpackung der beschichteten Gläser zu einem Eindringen von Feuchtigkeit in die Verpackung, die dann zur Schädigung der Beschichtung führt. Weiterhin kommen Temperaturschwankungen während des Transportes hin zu, die zur Kondensation von Feuchtigkeit an der Glas-/Schichtoberfläche führen. Dies ist insbesondere bei Überseetransporten der Fall, bei welchen beispielsweise ein starker Temperaturanstieg wie beim Übergang von Nacht auf Tag, dass Glas sich langsamer aufwärmt als die umgebende Atmosphäre im Paket, und es zur Kondensation von Feuchtigkeit auf der Glasoberfläche kommt. Zusätzlich begünstigen Kapillarkräfte an der Kontaktfläche zwi-

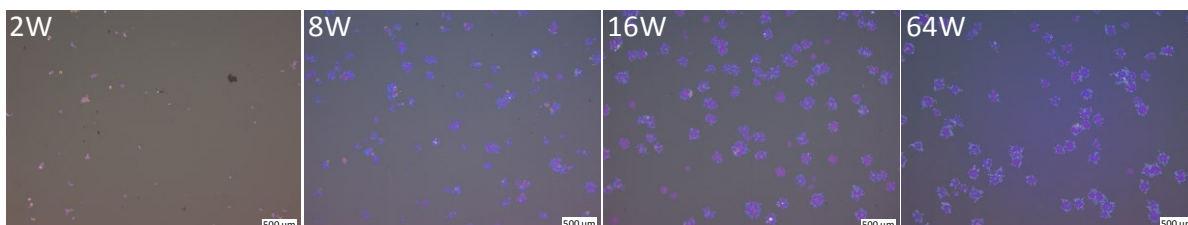
schen PMMA-Trennmittel die Feuchtecondensation und -konzentration an der Glas-/Schicht-/PMMA-Oberfläche.

Die folgenden Abschnitte zeigen Untersuchungen zum Schichtkorrosionsverhalten bei Auslagerung von atmosphärenseitig mit low-E-Beschichtung beschichtetem Floatglas bei r.F. 5, 45 und 95 % für bis zu 64 Wochen. Die Auslagerung der Scheiben erfolgte dabei freistehend sowie im Paket mit PMMA-Trennmittel. Untersuchungen erfolgten primär mittels Licht- und Elektronenmikroskopie, wobei im Falle von erkennbaren Effekten durch Feuchtekorrosion eine detaillierte Analyse der Schichtfunktion sowie der Defekte mittels UV-NIR-Spektroskopie, AFM und AES erfolgte. Ziel der Untersuchungen war explizit:

- Die Feststellung von Einflüssen unterschiedlicher Feuchtebelastungsfälle auf die Erscheinung und Funktion einer low-E-Modellbeschichtung auf ZnO-Basis
- Die Lokalisierung der Position festgestellter Defekte im Schichtpaket bzw. die Auffindung von Versagensgrenzflächen oder durch Korrosion affektierter Schichtkomponenten

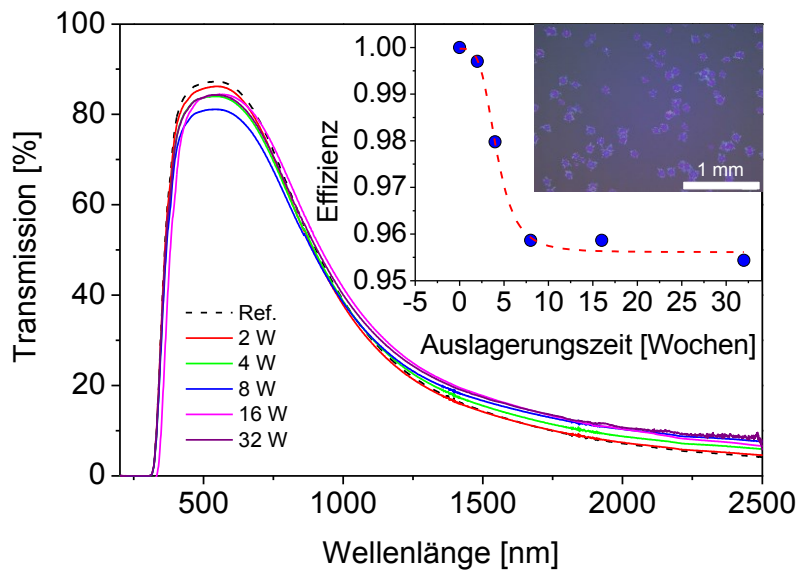
### 4.3.1.1 Effekte auf Erscheinung und Funktion

Licht-, elektronen- und atomkraftmikroskopische sowie UV-NIR-spektroskopische Untersuchungen der beschichteten Glasoberflächen zeigen für die r.F. 5 und 45 % ausgelagerten Proben weder Veränderungen der Beschichtung noch des darunterliegenden Glases während der gesamten Auslagerungszeit. Unterschiede zwischen freier und Paketlagerung waren nicht erkennbar. Schädigungen der Beschichtung waren bei r.F. < 45 % weder in Bezug auf die Topografie noch auf die Funktion zu verzeichnen. Bei den r.F. 95 % im Paket ausgelagerten Scheiben wurde dagegen bereits nach kürzester Zeit (2 Wochen Auslagerung) eine Vielzahl punktförmiger Defekte mit einem mittleren Durchmesser von ~ 200  $\mu\text{m}$  in der Beschichtung beobachtet, die sich mit zunehmender Auslagerungszeit zu Stellen teilabgelöster Schichtbestandteile entwickelten (Abbildung 4-19).



**Abbildung 4-19:** Lichtmikroskopische Aufnahmen der low-E-Beschichtung auf Floatglas nach der Auslagerung bei r.F. 95 % für 2, 8, 16 und 64 Wochen.

Die zum Defekt dazugehörigen Transmissionsspektren der bei r.F. 95 % gelagerten Proben zu den unterschiedlichen Auslagerungszeiten zeigt Abbildung 4-20.

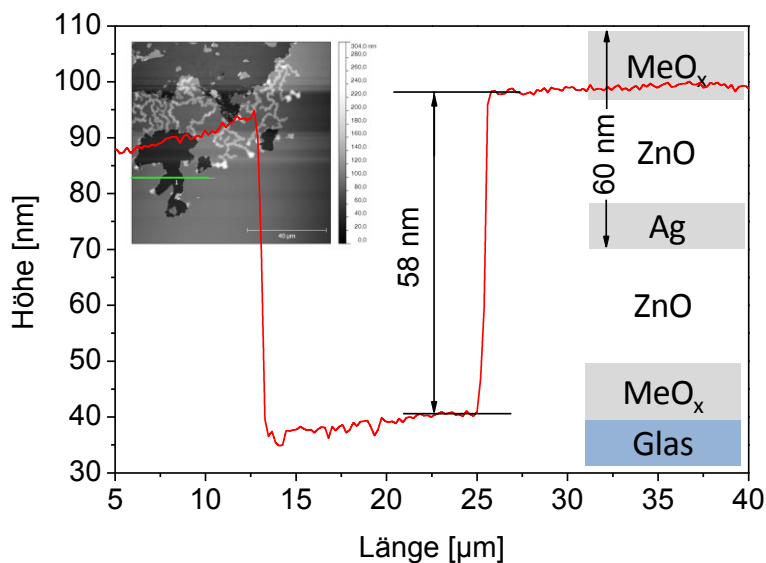


**Abbildung 4-20:** VIS-IR-Transmissionsabnahme bei der low-E-Beschichtung während der Auslagerung für 64 Wochen bei r.F. 95 %. Im Bildeinsatz ist die relative Abnahme an IR-Schichteffizienz als Maß für die Funktionalität der Beschichtung dargestellt.

Ein Transmissionsverlust im VIS-Bereich von 3 - 5 % und ein Transmissionszuwachs im IR-Bereich des Spektrums von 3 - 5 % sind zu verzeichnen. Beide Effekte sind auf die Schädigung der Beschichtung durch feuchteinduzierte Defektstellen zurückzuführen. Die Abnahme im VIS-Bereich lässt sich anhand des höheren Reflexionsvermögens der Defektstellen erklären (hell leuchtend unter dem Auflichtmikroskop). Die Effizienz der Beschichtung nimmt innerhalb von 8 Wochen um 4 % ab und bleibt im weiteren Verlauf der Lagerung unverändert, wie auch in den lichtmikroskopischen Aufnahmen der 16. und 64. Woche anhand der Defektgröße zu erkennen ist. Bei den r.F. 95 % frei gelagerten Proben war die Bildung punktförmiger Defekte nicht zu beobachten. Interessant ist hierbei, dass Schichtdefekte nur in Zusammenhang mit dem PMMA-Trennmittel bei der Paketauslagerung auftreten. Dazu wurden zum besseren Verständnis der Defektursachen zusätzliche Untersuchungen zur Lokalisierung der Grenzfläche, an der die Schichtablösung stattgefunden hat durchgeführt.

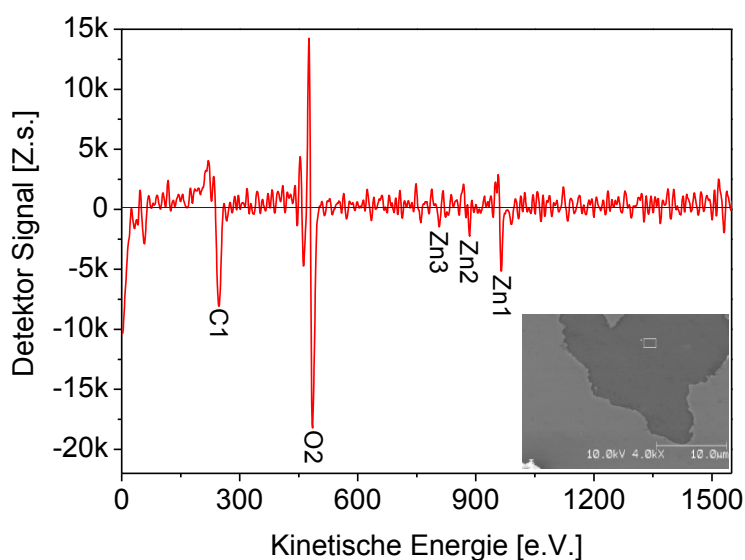
#### 4.3.1.2 Defektlokalisierung

Mittels AFM-Profilierung nach dem Entfernen der abgelöst aufliegenden Schichtbestandteile durch leichtes Wischen mit einem Zellstofftuch konnte die Ablösetiefe bestimmt werden. Abbildung 4-21 zeigt das Messprofil über eine freigelegte feuchteinduzierte Defektstelle in der low-E-Beschichtung.



**Abbildung 4-21:** AFM-Tiefenprofil an delaminierter Stelle der low-E-Beschichtung. Die Bild-einsätze zeigen die topografische Abbildung des untersuchten Schichtdefektes und den schematischen Schichtaufbau.

Eine Höhendifferenz von  $58 \pm 2$  nm konnte zwischen dem Schichtoberflächenniveau und dem Niveau der Ablösungsgrenzfläche festgestellt werden. Entsprechend dem Schichtaufbau und der bestimmten Ablösetiefe delaminiert die Beschichtung an der Grenzfläche zwischen der Unterseite der Silberschicht und der darunterliegenden dielektrischen Schicht. Zur sicheren Bestimmung der Delaminationsstelle in der Beschichtung wurden AES-Messungen mit hoher lokaler Auflösung durchgeführt.



**Abbildung 4-22:** AES-Spektrum an durch Feuchtekorrosion delaminierter Stelle der low-E-Beschichtung.

Abbildung 4-22 zeigt das AES-Spektrum der Schicht, an der die Ablösung stattgefunden hat. Signale für die Elemente Zink und Sauerstoff sind zu erkennen und bestätigen Zinkoxid als die

dielektrische Schicht unterhalb des Silbers. Die Beobachtung widerspricht in diesem Fall Untersuchungen aus Literaturquellen, worin aus mechanischer Sicht [150] und auch aus korrosiver Sicht [92] eine geringere Haftung zwischen der oberen Zinkoxidschicht zum Silber benannt wird.

Erklären lässt sich dieser Umstand primär anhand der unterschiedlichen Belastungsfälle, Paket und Freilagierung sowie der Tatsache, dass bei der Beschichtung unter freier Lagerung keine Defekte auftreten. Des Weiteren bestehen unterschiedliche Eigenspannungszustände zwischen der komplexen und der einfachen Glas/ZnO/Ag/ZnO-Beschichtung. Generell werden aber höhere Schichtstabilitäten gegenüber Feuchtigkeit bei Reduzierung der Schichteigenspannung berichtet. In Anbetracht dessen ist die Eigenspannung der low-E-Beschichtung dieser Studie mit Druckspannungen von 96 MPa im Vergleich zu den Literaturwerten mit Werten > 300 MPa relativ gering, was eine höhere Stabilität zur Folge haben sollte (Kapitel 4.3.2.4). Dennoch müssen im speziellen Unterschiede in der Eigenspannung der einzelnen Schichtbestandteile des Beschichtungspaketes als die Hauptursache für die Instabilität der Beschichtungssysteme gegenüber Feuchtigkeit angesehen, die für diese Beschichtung nicht differenziert betrachtet werden konnten [86, 90, 91]. Insgesamt jedoch decken sich bei abweichender Delaminationsgrenzfläche und unter der Annahme, dass der Kontakt der Beschichtung zu dem PMMA-Trennmittel lokal zu veränderten Spannungszuständen führt, die Aussagen dieser Studie mit jenen der Literatur.

#### **4.3.2 Schichteffekte bei Temperung**

Die Temperaturbehandlung temperbarer Schichtsysteme ist nur in einem sehr engen Prozessfenster möglich. Dabei können bereits geringste Abweichungen der Prozesstemperatur oder -zeit zu mikroskopischen Defekten im Schichtpaket und zu gegebenenfalls nicht tolerierbaren Effekten der Beschichtung führen. Einflüsse auf die optischen, chemischen und mechanischen Eigenschaften können die Folge sein. Außerdem kommt eine Vielzahl an Phänomenen dazu, die aufgrund der unterschiedlichen Materialien des Schichtpakets sowie der nanoskopischen Skala der betrachteten Beschichtungen noch nicht oder nur teilweise verstanden sind. Dazu gehören vor allem die Chemie, die Struktur und die Eigenspannung derartiger Schichtsysteme.

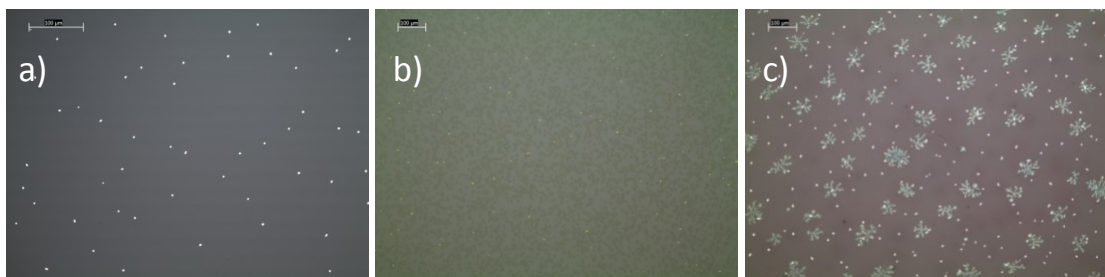
Die folgenden Kapitel zeigen am Beispiel einer temperbaren low-E-Modellbeschichtung, welche Effekte bei der Temperung auftreten können. Untersuchungen erfolgten in Hinblick auf:

- die am häufigsten auftretenden Defekte (signifikante Defektbilder), ihre Morphologie, Chemie und möglichen Ursachen
- Interdiffusion zwischen Floatglas- und Beschichtungskomponenten (Schicht- und Grenzflächenreaktionen)
- Strukturelle und topografische Einflüsse auf die Beschichtung (Struktureffekte)

- Schichteigenspannung und mechanische Eigenschaften (schichtmechanische Eigenschaften)

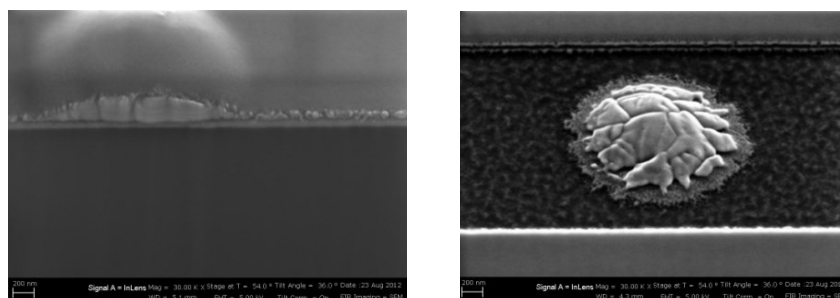
#### 4.3.2.1 Signifikante Defektbilder

Bei der Temperung der low-E-Beschichtung auf 4 mm Floatglas bei 700 °C für 4 - 8 min treten im Rahmen eines kommerziellen Produktionsablaufes drei signifikante Effekte auf. Abbildung 4-23 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen dieser Effekte, benannt als a) Silberaggregation, b) Leopard Haze und c) Delamination.



**Abbildung 4-23:** Lichtmikroskopische Aufnahmen der Schichteffekte a) Ag-Aggregation, b) Leopard Haze und c) Delamination bei der low-E-Beschichtung infolge von Temperung bei 700°C für 4 min.

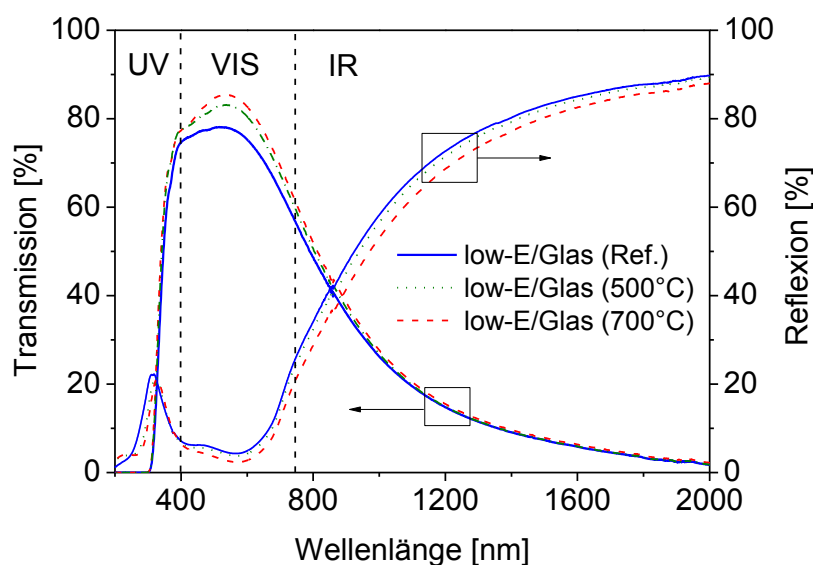
Silberaggregation zeigt sich unter dem Lichtmikroskop bei Aufsicht als hell reflektierend, für das menschliche Auge nicht sichtbare und über die gesamte Oberfläche gleichmäßig verteilte Punkte, und tritt abhängig vom Substratalter sowie den Temperbedingungen unterschiedlich intensiv auf. Der durchschnittliche Durchmesser der punktförmigen Aggregate beträgt ~ 1 µm. EDX-Messungen an den Aggregaten zeigen geringfügig höhere Konzentrationen an Silber im Vergleich zu aggregatfreien Stellen. Literaturquellen zu Folge ist bei Temperaturbehandlung von Silberschichten bei Temperaturen oberhalb 500 °C und abhängig von den umgebenden Schichten eine Aggregation des Silbers zu erwarten [151]. Abbildung 4-24 zeigt für die untersuchte low-E-Beschichtung FESEM-Abbildungen eines Silberaggregats im Querschnitt und nach lateraler Ablation mittels FIB-Ionenstrahlmahlung.



**Abbildung 4-24:** FESEM-Abbildung von in der low-E-Beschichtung aggregiertem Silber im Querschnitt (links) und nach lateraler Ablation (rechts) mittels FIB.

Es zeigt sich ein nach oben gewölbtes Aggregat mit einem Durchmesser von 1,2  $\mu\text{m}$  und einer Höhe von 120 nm. Die deckenden Schichten oberhalb des Silbers wölben sich auf und es ist zu erwarten, dass Zugspannungen im Beschichtungspaket entstehen. Als Entstehungsursachen der Aggregate sind erhöhte Diffusion, Schmelzpunktniedrigung und eine ungenügende Benetzbarkeit der Silberschicht zu den umgebenden dielektrischen Schichten anzunehmen [23, 152].

Auf die optischen Eigenschaften bzw. Funktion der Beschichtung nimmt die Silberaggregation primär keinen Einfluss, da zugleich mehrere Veränderungen durch die Temperaturbehandlung aufgetreten und Rückschlüsse auf alleinig den Effekt der Silberaggregation nicht möglich sind. Theoretisch sollte jedoch ein gewisser Einfluss durch Streuung vorhanden sein [23]. Die Veränderung der UV-NIR-Transmissions- und Reflexionsspektren der low-E-Beschichtung vor und nach dem Tempern bei 500 °C und 700 °C für jeweils 4 min ist in Abbildung 4-25 gezeigt.

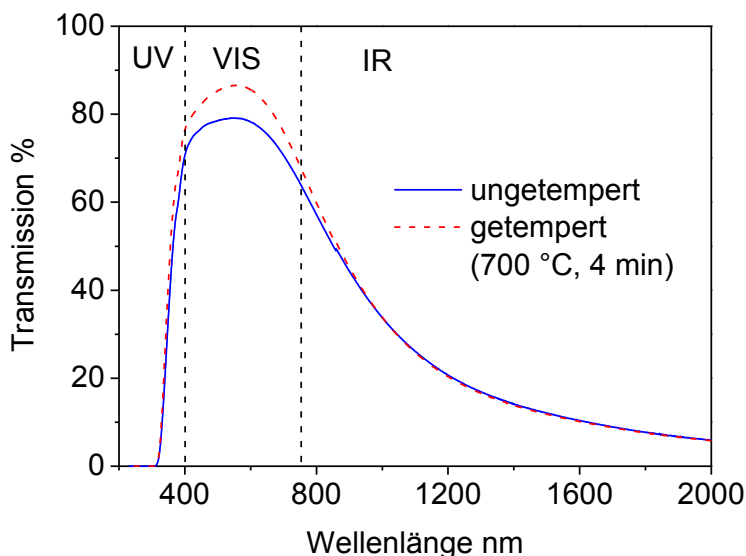


**Abbildung 4-25:** UV-NIR-Transmission und Reflexion der low-E-Beschichtung auf Floatglas getempert bei 500 °C und 700 °C für jeweils 4 min im Vergleich zur ungetemperten Beschichtung.

In beiden Fällen nimmt die Transmission im VIS-Bereich des Spektrums bei nur geringfügiger Abnahme der Reflexion und mit zunehmender Temperatur zu. Im NIR-Bereich nimmt die Reflexion bei kaum veränderter Transmission ab, und die Absorption nimmt im VIS Bereich ab und im IR-Bereich zu. Eine der Lichtmikroskopie nach zu erwartende Reflexionserhöhung aufgrund der hell reflektierenden Aggregate im VIS-Spektralbereich ist nicht gegeben. Insgesamt erfährt die Beschichtung eine Funktionsverbesserung.

Leopard Haze tritt systematisch bei Floatglas auf, das älter als 6 Wochen nach Produktion ist. Der Effekt zeigt sich nach Temperung unter dem Lichtmikroskop als gleichmäßiges und leopardenfällartiges Muster in der Beschichtung. Parallel dazu ist Silberaggregation vorhanden

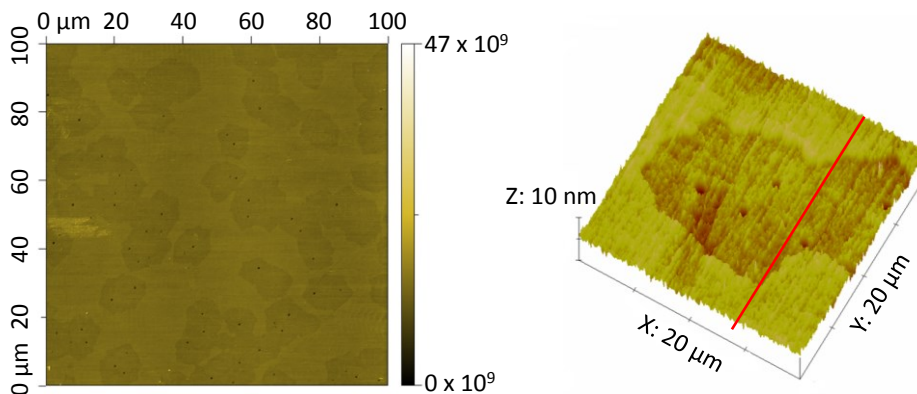
und das farbliche Erscheinungsbild der Beschichtung ändert sich von blau zu rot, vor allem bei Betrachtung der Beschichtung im flachen Einfallswinkel. Bei lotrechter Betrachtung ist die Farbänderung nicht erkennbar. Die zugehörigen Transmissionspektren der Beschichtung mit Leopard Haze vor und nach Temperung bei 700 °C für 4 min zeigt Abbildung 4-26.



**Abbildung 4-26:** UV-NIR-Transmission der low-E-Beschichtung mit Leopard Haze auf Floatglas vor und nach dem Tempern bei 700 °C für 4 min.

Die Transmission der Beschichtung mit Leopard Haze weist im Vergleich zur Beschichtung mit lediglich Silberaggregation, im Grenzbereich zwischen dem VIS- und NIR-Bereich des Spektrums und gemessen bei einer Wellenlänge von 780 nm, eine höhere Transmission mit einer Zunahme von 59 % auf 64 % auf.

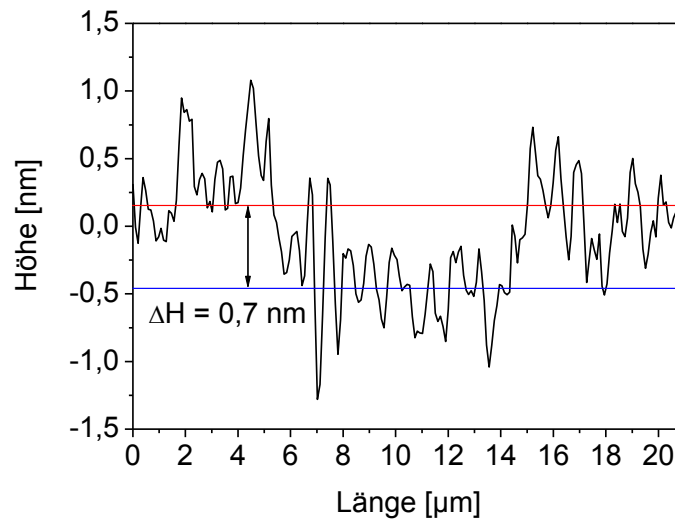
Die Topografie des Leopard Haze zeigen AFM-Messungen, woraus diese als regelmäßig über die Oberfläche verteilte, topografisch abgesenkte Bereiche mit nicht erklärbaren Löchern bzw. Einstichstellen in die Beschichtung hervorgehen (Abbildung 4-27).



**Abbildung 4-27:** AFM-Oberflächenabbildungen des Schichteffektes Leopard Haze auf einer Fläche von 100 μm x 100 μm in zweidimensionaler Darstellung (links) und in dreidimensionaler Darstellung als Teilausschnitt (rechts).



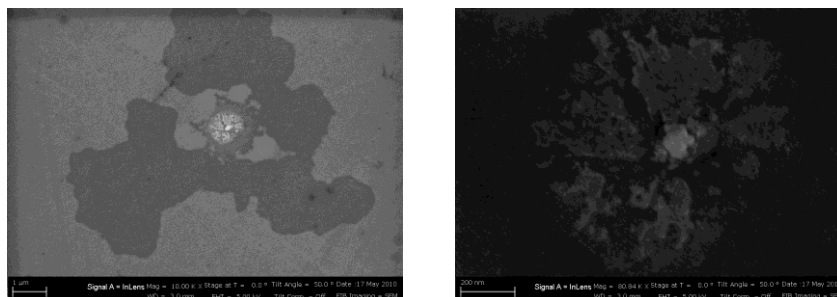
Die *rms*-Rauigkeit beträgt auf einer Fläche von 5  $\mu\text{m}$  x 5  $\mu\text{m}$  in nicht abgesenkten Schichtbereichen 0,4 nm und in abgesenkten Hazebereichen 0,6 nm. Dabei überschreiten die „Löcher“ im Hazebereich die Gesamtschichtdicke von 100 nm. Die mittlere Absenktiefe beträgt ca. 0,7 nm (Abbildung 4-28).



**Abbildung 4-28:** Lineares AFM-Scanprofil über eine Leopard Hazeabsenkung (siehe Abbildung 4-27).

Im Vergleich mit der getemperten low-E-Beschichtung aus den Auslagerungsversuchen in Kapitel 4.1.5, konnte jedoch kein Zusammenhang festgestellt werden. Leopard Haze wurde in dieser Versuchsreihe nicht beobachtet und scheint durch anderweitige Oberflächeneinflüsse auf die Floatglasoberfläche verursacht zu sein.

Delamination tritt bei Temperzeiten von größer 6 min bei 700 °C auf und ist mit dem bloßen Auge erkennbar. Eine Deformation des Glases findet dabei nicht statt. Der Effekt selbst zeigt sich als eine von einem Silberaggregat ausgehende Ablösung von Schichtbestandteilen, die infolge eines Aufbrechens der deckenden Schichten zustande kommt (Abbildung 4-29). Die Silberaggregation im Zentrum des delaminierten Bereichs wurde mittels EDX-Messung festgestellt.



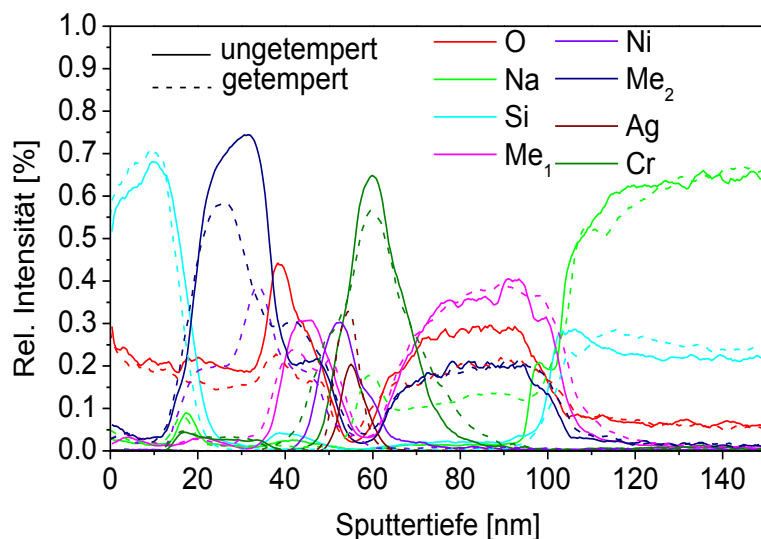
**Abbildung 4-29:** FESEM-Abbildungen vom Schichteffekt Delamination (links) und der durch die deckenden Schichten durchgebrochene Stelle mit Silberaggregation (rechts).

Betrachtet man die gesamten Untersuchungsergebnisse zur Delamination, ist anzunehmen, dass in die silberverarmte Umgebung des Silberaggregats Wasser oder CO<sub>2</sub> eindringt und die Ablösung bzw. Delamination von Schichtbestandteilen verursacht. Die Grenzflächen bzw. der Bereich an dem der Delaminationseffekt auftritt, sind entsprechend dem hell reflektierenden Erscheinungsbild der delaminierten Stellen unter dem Auflichtmikroskop, als die angrenzenden Flächen zum Silber oder die Silberschicht selbst anzunehmen.

Zuletzt sollen noch die Auswirkungen der Tempereffekte angesprochen werden, die von unterschiedlichem Ausmaß sind. Z.B. wird die Silberagglomeration als ein primär für das menschliche Auge nicht wahrnehmbar Effekt bis zu einem gewissen Maße toleriert, wobei das Maß stark von der Ausprägung des Effektes abhängt und zu einer rötlichen Verfärbung der Beschichtung führen kann. Die Toleranzgrenze der Verfärbung liegt dabei betrachtet im L\*a\*b Farbenraum bei Deltawerten des euklidischen Abstandes von kleiner 3. Der Leopard Haze-effekt wird anders als die Silberagglomeration nicht toleriert. Die Auswirkungen sind teils mit bloßem Auge erkennbar und führen über größere Bereiche der Glasfläche zu unterschiedlichen Farbeindrücken bzw. zu einer Fleckigkeit.

#### 4.3.2.2 Schicht- und Grenzflächenreaktionen

Neben den genannten Tempereffekten wurde untersucht, ob innerhalb des Schichtpaketes temperbedingte Reaktionen in Form von Interdiffusion und Migration stattfinden. Dabei war insbesondere von Interesse, inwieweit Natrium aus dem Glas in die Beschichtung diffundiert, da es beim Eindringen in die Beschichtung mit Schichtkomponenten reagieren und zu optischen Störungen sowie zur Beeinflussung der chemischen und mechanischen Beständigkeit führen kann [34, 36, 99]. Die Untersuchungen erfolgten mittels SNMS-Spektroskopie. Das Ergebnis zeigt Abbildung 4-30 anhand des Unterschiedes der Elementverteilung über die Schichtdicke der low-E-Beschichtung auf „frischem“ Floatglas vor und nach Temperung bei 700 °C für 4 min.



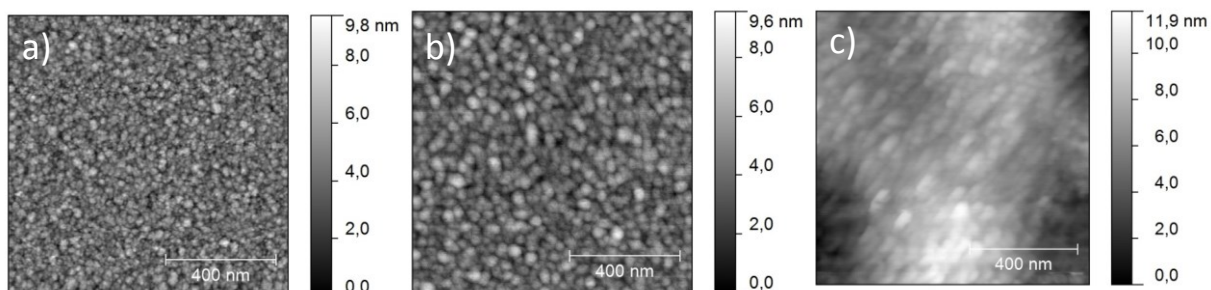
**Abbildung 4-30:** SNMS-Profil der elementaren Verteilung der Schichtkomponenten über die Schichtdicke der low-E-Beschichtung auf Floatglas vor und nach dem Tempern bei 700 °C für 4 min.

An der Grenzfläche Glas/Beschichtung zeigt das Natriumkonzentrationsprofil in einem Bereich von ca. 10 nm eine Stufe mit einem kleinen Peak, der auf eine Ansammlung von Natrium an der Grenzfläche zur ersten Metalloxidschicht deutet. Im Rahmen der Messgenauigkeit lässt sich aber keine klare Trennung zwischen Glas und der ersten Metalloxidschicht machen. Die Trennschärfe zwischen den einzelnen Schichtkomponenten definiert sich dabei durch die Gleichmäßigkeit des Sputterkraters, der gewöhnlicherweise eine geringe Kalottenform aufweist und durch die Oberflächenrauigkeit der einzelnen Beschichtungskomponenten. Im Vergleich dazu ist nach dem Tempern eine deutliche Diffusion von Natrium bis hin zur Silberschicht feststellbar. Das Natriumprofil ähnelt dem im ungetemperten Zustand, jedoch mit einer Ansammlung an der Grenzfläche zum Silber und durchgehend durch die darunter liegenden Komponenten des Schichtpaketes. Der Schichtaufbau selbst ist bei Betrachtung der Intensitätsmaxima der jeweiligen Elemente von der Deckschicht an wie zu erwarten als  $\text{SiO}_x/\text{Me}_1\text{O}_x/\text{Me}_2\text{O}_x/\text{Ni}/\text{Ag}/\text{Cr}/\text{Me}_1\text{Me}_2\text{O}_x/\text{Glas}$  erkennbar. Nach dem Tempern ist der gleiche Schichtaufbau erkennbar, jedoch mit dem Unterschied, dass die Elemente Natrium und Nickel deutlich in der Beschichtung migriert sind. Nickel diffundiert Richtung Beschichtungs Oberfläche und verteilt sich auf die Metalloxidschichten ( $\text{Me}_1\text{O}_x/\text{Me}_2\text{O}_x$ ) unterhalb der Siliziumoxidschicht und zeigt an der Grenzfläche zwischen den Metalloxidschichten ein Konzentrationsmaximum. Die Silberkomponente der Beschichtung behält ihre Position im Schichtpaket, wobei kein Einfluss auf die Messung durch Silberaggregate vorhanden ist.

#### 4.3.2.3 Struktureffekte

Die Morphologie und die Schichtdicke der Beschichtung wurden mittels AFM untersucht, um temperbedingte strukturelle Veränderungen wie Oxidations-, Rekristallisations- und Phasen-

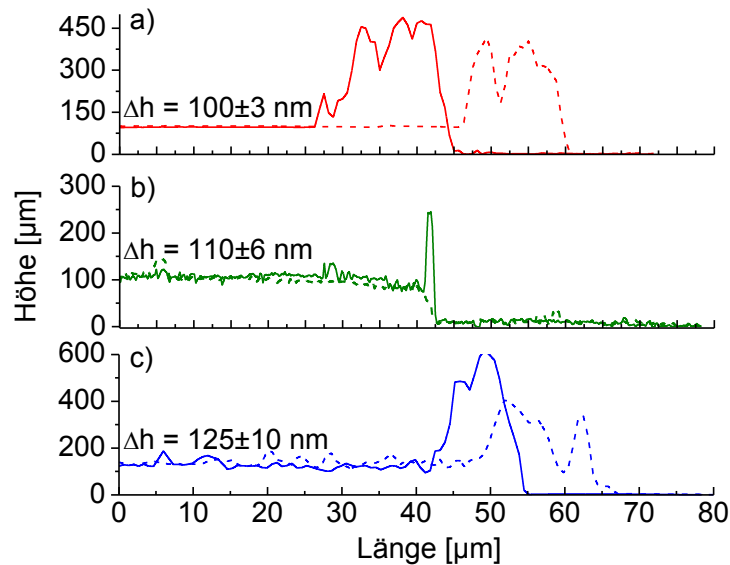
umwandlungsprozesse festzustellen. Zur Feststellung von Oxidationseinflüssen wurde unter Argonatmosphäre getempert. Abbildung 4-31 zeigt am Beispiel beschichteter  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bulgeproben-träger die Oberflächenstruktur der low-E-Beschichtung a) vor und nach Temperung bei 700 °C für 3 min unter b) Luft- und zusätzlich unter c) Argonatmosphäre.



**Abbildung 4-31:** AFM-Topografische Aufnahmen der Oberfläche der low-E-Beschichtung vor a) und nach Temperung für 4 min bei 700 °C unter Luft- b) und Argonatmosphäre c).

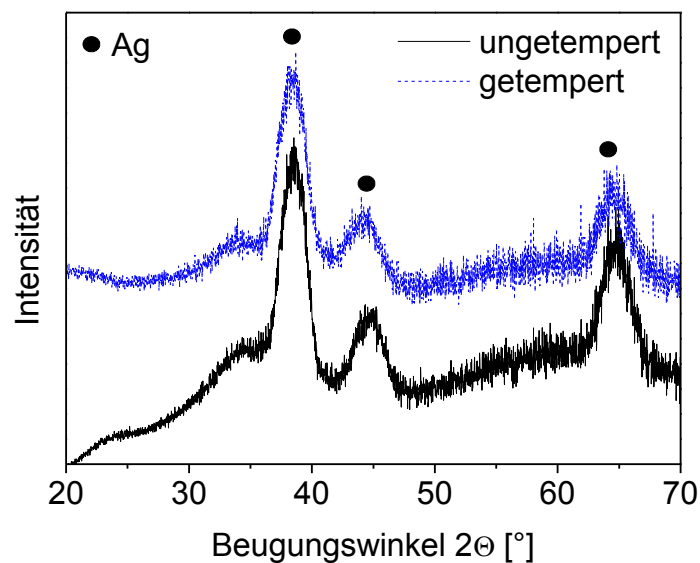
Die ungetemperte Beschichtung zeigt eine sehr fein gekörnte Struktur mit einer *rms*-Rauheit von 1,2 nm. Die dazugehörigen AFM-Linienscans zur Bestimmung der Schichtdicke beim Übergang Beschichtung/Substrat zeigt Abbildung 4-32. Die Schichtdicke der ungetemperten low-E-Beschichtung beträgt  $100 \pm 2$  nm.

Bei Temperung unter Luftatmosphäre vergrößert sich die Oberflächenstruktur hin zu größerer Körnung bei geringerer *rms*-Rauheit von 1,1 nm. Die Schichtdicke beträgt  $110 \pm 2$  nm. Bei Temperung unter Argonatmosphäre ist ebenfalls eine Vergrößerung der Oberflächenstruktur erkennbar, jedoch bei höherer *rms*-Rauigkeit von 2,4 nm. Die Schichtdicke beträgt  $125 \pm 10$  nm. Zusätzliche Messungen mittels Stylus-Profilometrie bestätigen die Ergebnisse der AFM-Messungen. Die Zunahmen bei Schichtdicke sowie Rauigkeit im Falle beider Temperkonditionen deutet auf strukturelle Veränderungen der Beschichtung hin.



**Abbildung 4-32:** Schichtdicke der low-E-Beschichtung vor a) und nach dem Tempern bei 700 °C für 3 min unter Luft- b) und Argonatmosphäre c) mittels AFM-Linienscans beim Übergang Beschichtung/Substrat.

Die Untersuchung der strukturellen Verhältnisse der low-E-Beschichtung vor und nach Temperung wurden mittels Röntgenphasenanalyse unter streifendem Einfall durchgeführt. Gemessen wurden die Beschichtung auf Glas und das Glas ohne Beschichtung, um anschließend das Diffraktogramm des reinen Glases von jenem des beschichteten Glases zu subtrahieren und im Resultat das alleinige Diffraktogramm der Beschichtung zu erhalten. Abbildung 4-33 zeigt die subtrahierten Diffraktogramme der low-E-Beschichtung vor und nach Temperung bei 700 °C für 4 min.



**Abbildung 4-33:** Diffraktogramme der temperbaren low-E-Beschichtung vor und nach Temperung unter Umgebungsbedingungen.

Für die ungetemperte sowie für die getemperte Beschichtung können mit einer gewissen Un-

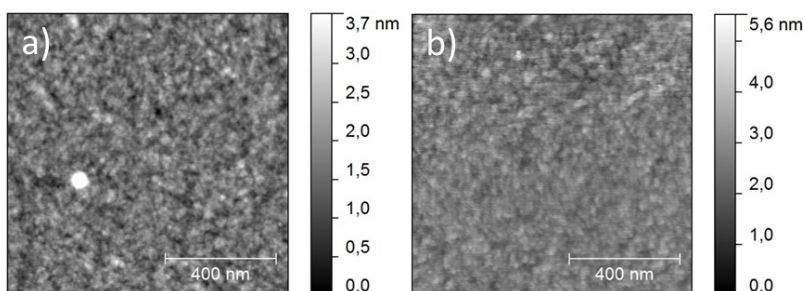
schärfe und aufgrund von möglicher Überlagerung mit Beugungsreflexen anderer Beschichtungskomponenten lediglich die Beugungsreflexe für Silber zugeordnet werden. Für weitere Schichtkomponenten können keine Beugungsreflexe festgestellt werden. Im Ergebnis zeigen die Diffraktogramme jedoch zwei temperbedingte Effekte der Beschichtung. Einerseits ändert sich das Aspektverhältnis zwischen den Beugungsreflexen, das auf eine Änderung der Textur einer Phase hinweist und andererseits findet eine Verschiebung der Beugungsreflexe zu kleinerem Beugungswinkel statt, die auf eine Veränderung der Eigenspannungszustände deutet.

#### 4.3.2.4 Schichtmechanische Effekte

Der Einfluss der Temperung auf die mechanischen Eigenschaften der low-E-Beschichtung wurde in Bezug auf die Eigenspannung, den Elastizitätsmodul und die Härte mittels Bulgetest und dynamischer Nanoindentation untersucht.

Dazu wurde die low-E-Beschichtung auf  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bulgeprobeneträger aus LCPVD- $\text{Si}_3\text{N}_4$  aufgebracht (siehe Kapitel 3.4.4.5). LCPVD- $\text{Si}_3\text{N}_4$  gilt je nach Abscheidebedingung als temperaturstabil bis  $\sim 850^\circ\text{C}$  und ist an seiner Oberfläche von einer wenige Nanometer dicken  $\text{SiO}_2$ -Oxidationsschicht bedeckt, die der Oberfläche von Glas ähnelt und für Beschichtungen ein ähnliches Aufwachsverhalten bieten sollte [153, 154]. Vor der Beschichtung wurden die Bulgeprobeneträger bei  $700^\circ\text{C}$  für 3 min getempert, um Effekte der Temperung auf die  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Membran festzustellen bzw. auszuschließen, sowie um die Membranreferenzwerte Eigenspannung und Elastizitätsmodul für die spätere Berechnung der Schichteigenschaften zu bestimmen.

Abbildung 4-34 zeigt AFM-topografische Aufnahmen der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Membran vor und nach Temperung bei  $700^\circ\text{C}$  für 3 min unter Luftatmosphäre.

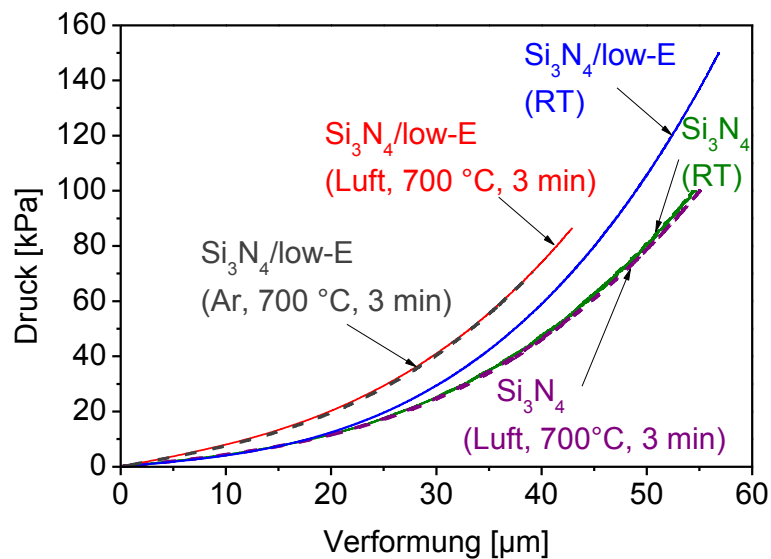


**Abbildung 4-34:** AFM-Topografie der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bulgeprobeneträgermembran a) vor und b) nach dem Tempern bei  $700^\circ\text{C}$  für 3 min.

Auf einer Abtastfläche von  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ , sind für die ungetemperte a) sowie die getemperte Probe b) sehr glatte Oberflächen ohne besondere Auffälligkeiten zu erkennen. Die *rms*-Rauheit nimmt von 0,2 nm im ungetemperten auf 0,4 nm im getemperten Zustand zu. Zuschulden ist die geringfügige Veränderung der Rauheit entweder der weiteren Oxidation der

SiO<sub>2</sub>-Oxidschicht oder der Freisetzung von während des LPCVD-Prozesses eingebrachten Sauerstoffes [154, 155]. Dabei sind beide Vorgänge selbstlimitierend, wodurch der Einfluss auf die absolute Rauheit nur sehr gering ausfallen sollte. Die Topografie und Struktur der verwendeten low-E-Beschichtung auf den Bulgeprobenträger vor und nach dem Tempern unter Luft- und Argonatmosphäre wurden bereits im Kap. 4.3.2.3 beschrieben.

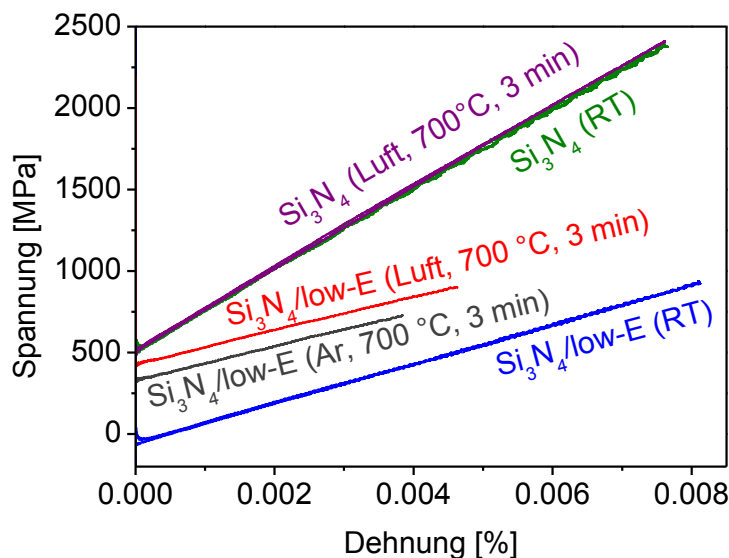
Die Ergebnisse des Bulgetests für die Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Membran sowie für die ungetemperte und getemperte low-E-Beschichtung zeigt Abbildung 4-35.



**Abbildung 4-35:** Bulgetest: Druck-/Verformungskurven der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Membran und der temperbaren low-E-Beschichtung vor und nach Temperung für 3 min bei 700 °C unter Luft- und Argonatmosphäre.

Dargestellt sind die Druck-/Verformungskurven der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Membran und der low-E-Beschichtung vor und nach dem Tempern bei zweimaliger Druckbeaufschlagung und -entlastung. Die Kurvenverläufe der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Membran zeigen unabhängig von der Temperung ein identisches Verhalten, wonach ein Einfluss der Temperung auf das mechanische Verhalten des LPCVD-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> vernachlässigt und die Membran als temperaturstabil angesehen werden kann. Dagegen zeigt der Kurvenverlauf der low-E beschichteten Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Membran im Vergleich mit der unbeschichteten Membran ein abweichendes Verhalten. Es wird bei gleicher Verformung ein höherer Druck benötigt. Einen noch höheren Verformungsdruck benötigen die unter Luft- oder Argonatmosphäre getemperten Beschichtungen, jedoch bei abweichender Verformung.

Aus den Druck-Verformungskurven lassen unter Verwendung des in Kap. 3.4.4.5 beschriebenen analytischen Modell von Vlassak und unter Berücksichtigung der Schichtdicken, die Spannungs-Dehnungskurven der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Membran sowie der low-E-Beschichtung berechnen, dargestellt in Abbildung 4-36.



**Abbildung 4-36:** Bulgetest-Spannung-Dehnungskurven der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Membran und der temperbaren low-E-Beschichtung vor und nach Temperung für 3 min bei 700 °C unter Luft- und Argonatmosphäre.

Die  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Membran sowie die low-E-Beschichtung zeigen bei Be- und Entlastung und einer Flächendehnung von 0,004 bis 0,008 % ein nahezu ideal elastisches Spannungs-Dehnungsverhalten. Am Schnittpunkt der Kurven mit der y-Achse und der Steigung der Kurven können die Eigenspannung  $\sigma_0$  und der Elastizitätsmodul  $E$  ermittelt werden. Demnach ergeben sich für die  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Membran vor und nach Temperung Druckeigenspannungen von  $-518 \pm 10$  MPa bzw.  $-522 \pm 10$  MPa und Elastizitätsmodule von  $246 \pm 5$  GPa bzw.  $249 \pm 5$  GPa, die im Rahmen der Messgenauigkeit identisch sind und einen Effekt der Temperung ausschließen. Die ungetemperte low-E-Beschichtung zeigt eine Zugeigenspannung von  $-48 \pm 9$  MPa und einen Elastizitätsmodul von  $120 \pm 8$  GPa. Bei Temperung der Beschichtung unter Luftatmosphäre wandelt sich die Druckspannung der Beschichtung in Zugspannung von  $427 \pm 17$  MPa um. Bei Temperung unter Argonatmosphäre findet ebenfalls eine Umwandlung von Druck zu Zug statt, jedoch hin zu geringer Zugeigenspannung von  $329 \pm 13$  MPa. Der E-Modul der getemperten low-E-Beschichtung ist mit  $104,5 \pm 6$  GPa und unabhängig von der Temperatmosphäre etwas geringer als jener der ungetemperten Beschichtung.

Eine Übersicht der Ergebnisse der topografischen und mechanischen Kennwerte der Membran sowie der low-E-Beschichtung vor und nach dem Tempern zeigt Tabelle 4-2.

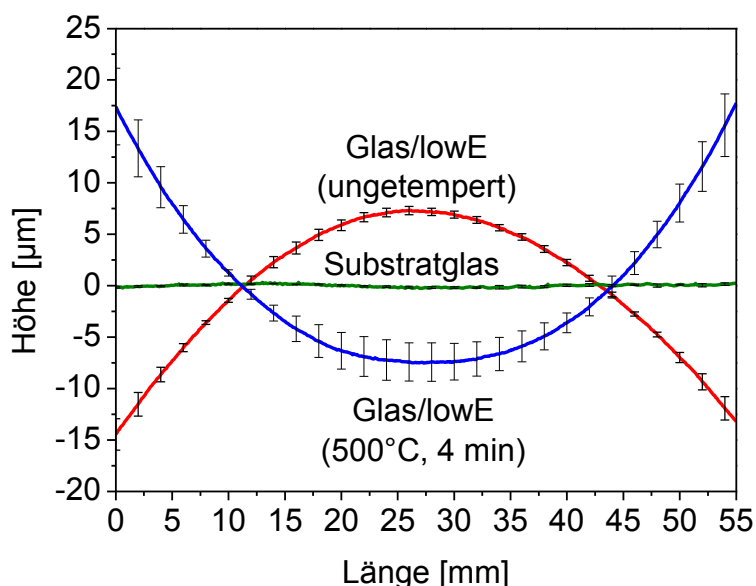


**Tabelle 4-2:** Schichtdicke, rms-Rauheit, Elastizitätsmodul und Eigenspannung der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bulge-Probenträgermembran und der low-E-Beschichtung vor und nach Temperung.

Probe	Schichtdicke (nm)	rms-Rauheit (nm)	E-Modul (GPa)	Eigen- spannung (MPa)
$\text{Si}_3\text{N}_4$	100±2	0.2	246±5	518±10
$\text{Si}_3\text{N}_4$ (Luft, 700°C, 3 min)	100±2	0.4	249±5	522±10
$\text{Si}_3\text{N}_4$ /low-E	100/100±4	1.2	120±8	-48±9
$\text{Si}_3\text{N}_4$ /low-E (Luft, 700 °C, 3 min)	100/110±8	1.1	105±6	427±17
$\text{Si}_3\text{N}_4$ /low-E (Ar, 700°C, 3 min)	100/125±12	2.4	104±6	329±13

Zusammengefasst konnten mittels Bulgetest die Schichteigenspannung und der Elastizitätsmodul der temperbaren low-E-Beschichtung vor und nach dem Tempern sehr genau bestimmt werden. Im Zusammenhang mit den topografischen und strukturellen Untersuchungen zeigt sich, dass bei Temperung der Beschichtung eine Umwandlung des Eigenspannungszustandes der Beschichtung von Druck- auf Zugeigenspannung bei gleichzeitiger Zunahme der Schichtdicke stattfindet.

Tendenziell bestätigend zum Bulgetest zeigt Abbildung 4-37 auf makroskopischer Skala die Umwandlung des Eigenspannungszustandes der low-E-Beschichtung von Druck zu Zug unter Verwendung der Substratkrümmungsmethode nach Stoney, jedoch bei geringerer Temperatur.

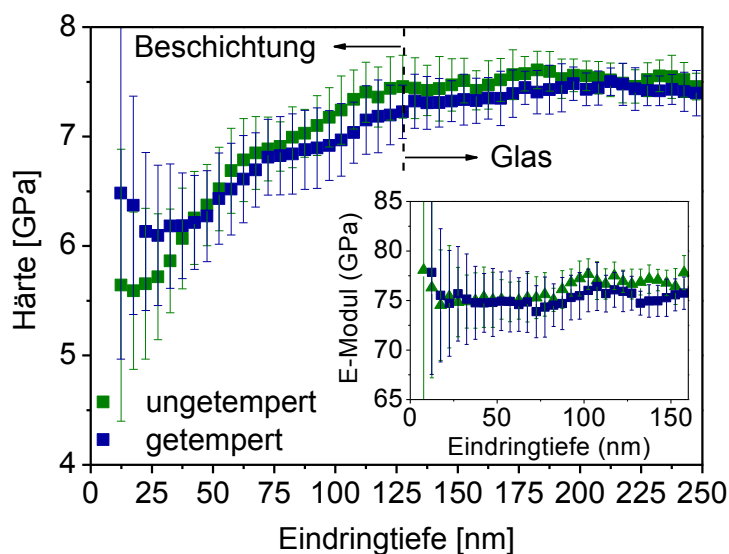


**Abbildung 4-37:** Laserprofilometrisch bestimmte mittlere Krümmung unbeschichteter und low-E-beschichteter Mikroskopdeckgläser vor und nach Temperung für 4 min bei 500 °C.

Die Temperung erfolgte bei 500 °C für 4 min und bei Abkühlung im Ofen unterhalb der Glas-  
transformationstemperatur  $T_g$  des dünnen Substratglases zur Vermeidung viskoser Deformati-  
on. Die Messergebnisse an jeweils 20 Proben zeigen für den ungetemperten Zustand eine

mittlere Zugeigenspannung von  $-155 \pm 10$  MPa und im getemperten Zustand eine mittlere Druckeigenspannung von  $129 \pm 26$  MPa. Die unterschiedlichen Eigenspannungswerte auf mikroskopischer und makroskopischer Ebene beruhen auf den unterschiedlichen Substratmaterialien, sowie dem der Temperprozedur bei geringerer Temperatur und geringerer Abkühlrate.

Die tiefenaufgelöste Härte und den E-Modul als Konvolut (Überlagerung der Eigenschaften von Beschichtung und Substrat) über low-E-Beschichtung und Glassubstrat gemessen mittels dynamischer Nanoindentation vor und nach Temperung ( $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 3 min) zeigt Abbildung 4-38.



**Abbildung 4-38:** Härte und E-Modul der temperbaren low-E-Beschichtung vor und nach Temperung für 3 min bei  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Zu erkennen ist generell eine zunehmende Härte der low-E-Beschichtung mit Annäherung an das Substratglas hin zu einer Glasoberflächenhärte von 70 - 75 GPa binnen 150 nm Eindringtiefe. Ein Unterschied zwischen ungetemperter und getemperter low-E-Beschichtung zeigt sich während der ersten 50 nm Eindringtiefe. Unter Nichtbeachtung der ersten 20 nm und im Rahmen der hohen Streuung der Messwerte kann dennoch ein kumulierter Härteunterschied für Beschichtung und Substrat von ca. 1 GPa festgestellt werden. Dieser bestätigt auch die vorhergehenden Ergebnisse in Bezug auf Schichttopografie und Eigenspannungsveränderung. Die durch das Tempern erhöhte Dichte und Druckspannung der Beschichtung wirkt sich demnach in Form einer erhöhten Schichthärte aus. Der E-Modul verändert sich durch das Tempern dagegen nicht, wie auch schon bei der Bulge-Messung festgestellt wurde. Indentiert zeigt sich ein Wert von 80 GPa (Konvolut über Beschichtung und Substrat) im Vergleich zum Bulge-Messwert von 105 GPa (nur Beschichtung).

## 4.4 Diskussion chemischer und thermischer Schichtstabilität

Im Folgenden wird die chemische (Kapitel 4.3.1) und thermische Stabilität (Kapitel 4.3.2) in Form der Klima- und Temperbeständigkeit der in den ersten Teilen der Arbeit verwendeten temperbaren low-E-Beschichtung unter verschiedenen Aspekten und hinsichtlich ihrer Relevanz für die Stabilitätsanalytik übergreifend diskutiert.

Zuerst soll auf die Klimabeständigkeit der silberbasierten low-E-Beschichtung eingegangen werden, die zwar in diversen Literaturquellen benannt wird aber dennoch zu den hauptoptimierungsbedürftigsten Eigenschaften derartiger Schichtsysteme gehört (siehe Kapitel 2.5). Umfassende Studien zu dem Thema stellen jene von Ross et. al. dar, die an unterschiedlichen Schichtsystemen und unter verschiedenen Korrosionsbedingungen hohe Luftfeuchtigkeit als die ausschlaggebende Schädigungsursache bei derartigen Schichtsystemen benennen [86, 90-92]. In der Praxis stellt hohe Luftfeuchtigkeit ebenfalls das höchste Schichtschädigungsrisiko dar und ist bei der Lagerung und der Weiterverarbeitung beschichteter Gläser stets zu berücksichtigen. Die Ursache der Feuchtekorrosion wird abhängig von der betrachteten Schichtpaarung, wie beispielsweise bei Silber und Zink, als elektrolytische Reaktion an der Grenzfläche der beiden Materialien beschrieben, wobei in die Beschichtung eindringende Feuchtigkeit, begünstigt durch naturgemäße Fehlstellen und unter Herabsetzung der Grenzflächenhaftung, zum Abbau von Schichteigenspannungen, die zwischen den beiden Schichten meist unterschiedlich sind und entsprechend zu Defekten führt. Weitere Defektmechanismen die zu Fehlstellen und Defekten führen können, wie das Kriechen, die Diffusion und Aggregation von Schichtkomponenten, die mit den hohen Schichteigenspannungen derartiger Beschichtungssysteme zusammenhängen, werden ebenfalls genannt [88, 94]. In Summe lässt sich den vorhandenen Literaturquellen entnehmen, dass die Klima- bzw. Feuchtebeständigkeit silberbasierter Mehrschichtsysteme von der verwendeten Materialart (Materialkombination des Schichtpaketes), der Defektdichte (Versetzungen und Einschluss von Sputter- und Reaktionsgasen) und der Eigenspannung der jeweiligen Schichtkomponenten in Abhängigkeit des Sputterprozesses abhängen.

Die auf die Klimastabilität sich auswirkenden Einflussfaktoren sind so weit bekannt, jedoch finden sich nur wenige Studien, die unter Variation dieser, die Einflüsse auf die Klima-, Temper- und mechanische Beständigkeit von mehrlagigen Beschichtungen mit Einzelschichtdicken kleiner 10 nm und in der gesamten Komplexität eines kommerziellen Schichtsystems betrachten [156]. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sollen ergänzend zur Thematik, einerseits das Feuchtekorrosionsverhalten der kommerziellen low-E-Beschichtung dieser Studie und andererseits den methodischen und zeitlichen Rahmen für die systematischen Stabilitätsuntersuchungen des nachfolgenden Kapitels 4.5 zeigen. Bei der untersuchten Beschichtung ist Delamination als offensichtliche Schichtschädigung zu erkennen. Es zeigte sich, dass diese bei Anwe-

senheit hoher relativer Luftfeuchtigkeit (r.F. 95 %) bevorzugt an den Kontaktstellen der Beschichtung mit dem PMMA-Trennmittel bei Lagerung im Paket stattfindet, wo auch eine erhöhte Feuchtekondensation bzw. -konzentration aufgrund von Kapillarkräften zu erwarten ist. Bei geringerer relativer Luftfeuchtigkeit (r.F. < 45 %) findet dagegen weder Delamination noch anderweitige Schichtschädigung statt, wodurch hohe Luftfeuchtigkeit als auslösende Schädigungsursache bestätigt wird. Das Defektbild entspricht stellenweise der Delamination von Schichtkomponenten innerhalb des low-E-Beschichtungspaketes an der Grenzfläche zwischen der Silberschicht (Ag) und der sich darauf befindenden Zinkoxidschicht (ZnO). Der zeitliche Rahmen bis zum sichtbaren Einsetzen der Schichtkorrosion bzw. die Defektentstehung beläuft sich auf zwei Wochen, wobei über einen Zeitraum von 32 Wochen eine flächenmäßig kontinuierliche Ausdehnung der delaminierten Bereiche stattfindet. Der Verlust an Schichteffizienz nimmt binnen 32 Wochen bis auf 5 % zu, verbleibt bei weiterer Lagerung jedoch nahezu konstant. Als Ursache der Delamination sind Spannungen anzunehmen, die durch den Kontakt der Beschichtung mit dem PMMA-Trennmittel lokal entstehen und getriggert durch die Feuchtigkeitskonzentration an den Kontaktstellen zum Grenzflächenversagen innerhalb des Schichtpaketes führen, bevorzugt am Interface zwischen dem „haftungsschwachen“ Silber und den angrenzenden Schichtkomponenten. Die Eigenspannung des gesamten Schichtpaketes mit ermittelten -48 MPa (siehe Kapitel 4.3.2.4) scheint auf dem ersten Blick eine geringe Rolle zu spielen, wobei zwischen den Schichten, unterhalb und oberhalb der Silberschicht, unterschiedliche und deutlich höhere Eigenspannungszustände vorherrschen können. Im Vergleich mit Schichtspannungswerten aus Literaturquellen ist die gemessene Gesamteigenspannung der Beschichtung dennoch gering. Ando et. Al. berichten beispielsweise für monolithische Zinkoxidschichten (ZnO) und mehrlagige Schichten aus ZnO/Ag/ZnO Druckspannungen von mehreren Hundert MPa [86]. Der gleichen Studie zufolge lassen sich diese aber auch durch Dotierung mit geringen Anteilen an Mg, Si, Ca und Ti wesentlich reduzieren, mit dem Ergebnis einer höheren Korrosionsbeständigkeit der Schichten und Schichtsysteme. Anderweitigen Studien zufolge, lässt sich die Beständigkeit von silberbasierten Mehrschichtsystemen ebenfalls durch Veränderungen des Eigenspannungszustandes signifikant verbessern [99, 101], wobei während des Sputterns durch Variation von Sputterparametern wie der Sputter- und Reaktionsgasmenge, der Sputterleistung oder der Substrattemperatur großer Einfluss auf die Eigenschaften ausgeübt werden kann. Vor allem wirken sich diese Parameter direkt auf die Schichtstruktur und die damit zusammenhängende Schichteigenspannung aus. Resultierend lässt sich aus der vorliegenden Arbeit schließen, dass bedingt durch hohe Luftfeuchtigkeit und durch den PMMA-Kontakt, es zu extern in die Beschichtung eingebrachte lokale Eigenspannungen kommt, die in weniger als zwei Wochen zu Bereichen lokalen Grenzflächenversagens innerhalb der Beschichtung führen. Für die Praxis lassen sich wesentliche Erkenntnisse dahingehend ableiten, dass Beschichtungen auf ZnO-basis bei Lagerung und Transport im Paket

mit PMMA-Trennmittel stets trocken (vorzugsweise r.F. < 45 %) und bei möglichst geringem Druck auf das Schichtpaket gehandhabt werden sollten, um eine mögliche Schädigung durch Feuchtekorrosion zu vermeiden. Der Druck auf das Schichtpaket ließe sich beispielsweise durch eine idealerweise vertikale (90°) Aufstellung der Scheiben zueinander oder durch eine mögliche Verwendung eines PMMA-Trennmittels gröberer Körnung reduzieren. Zuletzt liefern die Ergebnisse der Klimabeständigkeitsuntersuchung Erkenntnisse hinsichtlich der Erkennung von Defektbildern und deren Ursache und ermöglichen somit schnelle Rückschlüsse auf bestimmte Defekte bei Betrachtung anderweitiger und artverwandter Schichtsysteme.

Neben der Klimabeständigkeit der silberbasierten low-E-Beschichtung, stehen jene Schichteffekte hervorgerufen durch Temperatur (Glastemperung bzw. thermisches Vorspannen) zur Diskussion. Die phänomenologischen Betrachtungen auftretender Schichtdefekte und die analytische Untersuchung von Schichttopografie, -struktur und -mechanik vor und nach Temperung aus Kapitel 4.3.2 stellen dazu die Grundlage. Nach Differenzierung identifizierter Schichtdefekte, in z.B. Leopard Haze hervorgerufen durch den Zustand der Substratglasoberfläche, Delamination hervorgerufen durch Übertemperung und Silberaggregation als Effekte stattfindend in der Beschichtung selbst (Kapitel 4.3.2.1), wurde der Fokus der Untersuchungen auf jene Tempereffekte gelegt, die in der Beschichtung selbst stattfinden. Darunter fallen ebenfalls die topografischen, strukturellen, elementaren und mechanischen Untersuchungen aus den Kapiteln 4.3.2.2, 4.3.2.3 und 4.3.2.4.

Die Fokussierung auf die intrinsischen Schichteigenschaften und deren Auswirkung auf die Schichtstabilität begründen sich darin, dass die Effekte hervorgerufen durch den Substratglasoberflächenzustand und durch Übertemperung, vermeidbare Einflussfaktoren darstellen, wogegen die Effekte im Schichtsystem selbst noch wenig offensichtlich sind und hinsichtlich Schichttopografie, -struktur und -mechanik vor und nach Temperung bisher nur Gegenstand weniger und bedingt vergleichbarer Untersuchungen in Literatur und Praxis sind (siehe Kapitel 2.6). Zusätzlich nimmt die Komplexität der Untersuchung inklusive Interpretation der Ergebnisse zu, wenn mehrere Schichteffekte aufeinandertreffen, wie z.B. im Falle von Phasenumwandlung, Rekristallisation, Verdichtung und Silberaggregation. In so einem Fall ist keine direkte Zuordnung von Ursache und Wirkung möglich und es müssen kumulative Annahmen getroffen werden. Intrinsische Schichteffekte gelten zudem als entscheidender Einflussfaktor auf vielfältige Materialeigenschaften und können sich dahin gehend signifikant auf die Schichtfunktion und -stabilität von Schichtsystemen auswirken [101].

Unter den Ergebnissen des untersuchten low-E-Beschichtungssystems fällt neben topografischen Veränderungen wie der Silberagglomeration (laterale mediale Diffusion) sowie der Interdiffusion an den Grenzflächen zwischen Schichtkomponenten (diagonale intermediale Diffusion), vor allem das Umschlagen der Schichteigenspannung von Druck auf Zug mit einem Delta

von ca. 0,5 GPa auf. Dabei wurde zum ersten Mal bei einem derartigen Schichtsystem das Bulgetestverfahren zur Bestimmung von Eigenspannung und E-Modul erfolgreich eingesetzt (siehe Kapitel 3.4.4.5). Das Verfahren ermöglicht im Vergleich mit herkömmlichen Methoden der Eigenspannungs- und E-Modulbestimmung dünner Schichten, wie dem Substratkrümmungsverfahren nach Stoney und der Nanoindentation (siehe Kapitel 4.3.2.4), eine sehr präzise und simultane Bestimmung dieser Eigenschaften und ist anwendbar auf Schichten bis zu 5 nm Dicke. In Anbetracht dessen und dass die Entwicklung nanoskaliger Schichtsysteme auf Basis mechanischer Eigenschaften erfolgt, kann das Verfahren somit als ein probates Mittel für die Entwicklung von Mehrlagenbeschichtungen herangezogen werden, wie in den nachfolgenden Kapiteln noch belegt werden soll. Blickt man zurück auf den Eigenspannungsumschlag, ist noch zu erwähnen, dass parallel dazu eine Zunahme der Nominalhärte der low-E-Beschichtung im Vergleich zwischen vor und nach Temperung zu beobachten war (Kapitel 4.3.2.4), die eine Zunahme der Schichthärte mit zunehmender Druckspannung impliziert. Ein solcher Zusammenhang ist naheliegend und wird zugleich in der Literatur vielfach berichtet, obwohl die Aussagekraft der Untersuchung bezüglich derart dünner Beschichtungssysteme nur bedingt aussagefähig ist und speziell in diesem Fall nur an einem einzelnen Schichtsystem durchgeführt wurde. Eine knappe Zusammenfassung zu diesem Thema sowie Verweise auf entsprechende Referenzen sind in der Arbeit von Chuang et. al. zu finden [114]. Daraus ist zu entnehmen, dass vor allem bei monolithischen Schichten oftmals ein linearer Zusammenhang zwischen Schichteigenspannung und -härte besteht, was auch für manche der Einzelschichtkomponenten des low-E-Beschichtungssystems gelten sollte. Weiterhin ist noch zu erwähnen, dass mittels Bulgetest Einflüsse der Temperung und Temperatmosphäre auf die Eigenspannung und den E-Modul der low-E-Beschichtung ermittelt werden konnten. Dabei war die Temperung des low-E-Beschichtungspaketes direkt auf dem Bulgeträger möglich, da dieser nachweislich keine Veränderung durch das Tempern erfährt, somit keinen Einfluss auf die Schichteigenschaften hat und direkte Änderungen der Beschichtung widerspiegelt.

Insgesamt kann aus Ergebnissen zur Klima- und Temperresistenz eine Einschätzung der analytischen Möglichkeiten und Randbedingungen, sowie die nötigen Kenntnisse über Schichteffekte und -verhalten unter klimatischen und thermischen Bedingungen entnommen werden, die nötig sind um die im nächsten Kapitel dargestellte Schichtentwicklung durchzuführen.

## 4.5 Zusammenhänge zwischen Schichtkomponenten, -eigenschaften und -stabilität

Die Untersuchung von Zusammenhängen zwischen Schichtkomponenten, -eigenschaften und -stabilität erfolgt in Anbetracht der Erkenntnisse aus den vorhergehenden Untersuchungen (Kapitel 4.3) zu den Einflüssen von Klimakorrosion und Temperung auf die strukturellen und mechanischen Eigenschaften temperbarer Sonnen- und Wärmeschutzbeschichtungen. Daraus und aus Literaturquellen (Kapitel 2.3 und 2.7) geht hervor, dass die Eigenspannungen und das elastisch/plastische Deformationsverhalten der einzelnen Schichtkomponenten und deren Kombinationsformen, eng mit klimatisch, thermisch, chemisch und mechanisch bedingten Instabilitäten der Beschichtung verknüpft sind und die Stabilität derartiger Schichtpakete maßgebend beeinflussen [47, 90, 108, 120, 157].

Um dies zu untersuchen, wurden Modellbeschichtungen (V0 - V6) mit dem grundlegenden Schichtaufbau Substrat // ZnAlO / AZO / Ag / A / B hergestellt, systematisch in Materialart und Modifikation der Haft- (A) und Deckschicht (B) variiert und bezüglich ihrer optischen, topografischen, strukturellen und mechanischen Eigenschaften analysiert. Weiterhin wurde zur detaillierten Feststellung der Eigenschaften einzelner Schichtbestandteile (rechnerische Extraktion), die Modellbeschichtung (V2) durch sukzessive Teilabscheidung quasisegmentiert (siehe Kapitel 3.1). Die Modellbeschichtung V2 besitzt dabei einen für alle Modellbeschichtungen repräsentativen Grundaufbau bis zur Silberschichtkomponente (Ag-Schicht) und dient dadurch auch als Basis für die Eigenschaftsextraktion der Deck- und Haftschichteigenschaften bei allen Modellbeschichtungen.

Der Fokus der Untersuchungen liegt auf der Ermittlung semi-quantitativer und quantitativer mechanischer Schichteigenschaften und deren Korrelation mit topografischen, strukturellen, thermischen und chemischen Schichteigenschaften (Schichtstabilität). Explizit wurden an den Modellbeschichtungsvariationen beschrieben in Kapitel 3.1 folgende Untersuchungen durchgeführt:

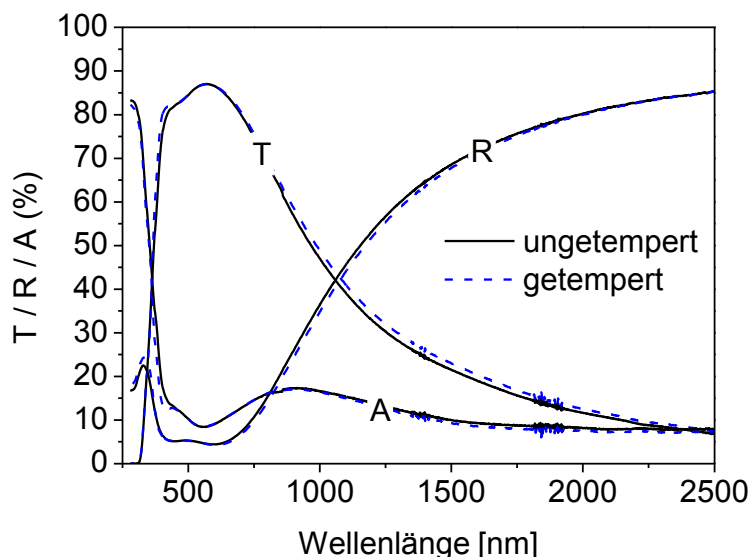
- Grundlegende optische (UV-NIR Spektroskopie), elektrische (Ohm'scher Widerstand) topografische (AFM), chemische (SNMS, XPS) und strukturelle (XPS, GID) Charakterisierung aller Modellbeschichtungen und Schichtbestandteile vor und nach Temperung
- Bestimmung der mechanischen Eigenschaften Schichteigenspannung und Elastizitätsmodul (Bulgetest) der Modellbeschichtungen im ganzen vor und teilweise nach Temperung sowie aufgelöst über die einzelnen Schichtkomponenten des Schichtpaketes (Eigenspannungsprofil des Schichtpaketes)
- Bestimmung der Klimabeständigkeit (Feuchteauslagerung und Klimakammer)
- Bestimmung der Temperbeständigkeit inklusive Quantifizierung (Temperung und opti-

sche Evaluierung)

- Bestimmung tribologischer Schichteigenschaften (mechanische Beständigkeit) auf makro- und nanoskopischer Skala vor und nach Temperung (Taber- und Nanoabriebtest)

#### 4.5.1 Schichteigenschaften und -funktion

Die Schichtfunktion wurde anhand der optischen Eigenschaften VIS-Transmission und IR-Reflexion sowie anhand des Ohm'schen Widerstands der Silberschicht bestimmt. Abbildung 4-39 zeigt exemplarisch für alle Modellbeschichtungen, die sich in ihrem Kurvenverlauf grundsätzlich ähneln, die Transmissions-, Reflexions- und Absorptionsspektren der Referenzmodellbeschichtung V0 mit dem Aufbau Substrat // ZnAlO / AZO / Ag / Ti / ZnAlO / ZnSnO vor und nach Temperung bei 700 °C für 4 min.



**Abbildung 4-39:** Transmission, Reflexion und Absorption der Schicht V0 auf Floatglas vor und nach Temperung bei 700 °C für 4 min.

Die Referenzbeschichtung zeigt im ungetemperten Zustand gleich kommerziellen Beschichtungen mit einer Silberschicht und auf identischem Floatglassubstrat, integral eine VIS-Transmission von 81,5 % und IR-Reflexion von 65,2 %. Nach der Temperung erfährt die Beschichtung eine Zunahme in der VIS-Transmission von 0,8 % und eine Abnahme in der IR-Reflexion von 0,7 %. Die Absorption liegt im IR-Bereich bei 10,8 % und nimmt bei Temperung um 0,5 % ab. Die Absorptionsbande bei ca. 900 nm ist dem Floatglas und dem darin enthaltenen  $\text{Fe}^{2+}$ -Eisenanteil zuzurechnen [158]. Der Beitrag der jeweiligen Einzelschichtkomponenten zur spektralen Funktion der Schicht V0 kann Anhang A1 entnommen werden.

Die optischen Kennwerte der Modifizierten Modellbeschichtungen V1 - V6, dargestellt in Tabelle 4-3, ähneln wie bereits erwähnt jenen der Schicht V0.



**Tabelle 4-3:** Integralwerte der VIS-Transmission und IR-Reflexion sowie der Ohm'sche Widerstand der Modellbeschichtungen V0 - V6 vor (links vom Schrägstrich) und nach dem thermischen Vorspannen bei 700 °C für 4 min (rechts vom Schrägstrich).

Schicht	VIS-Transmission 380-780 nm (%)	IR-Reflexion 780-2500 nm (%)	Ohm'scher Widerstand ( $\Omega$ )
V0	81,5 / 82,3	65,2 / 64,5	6.3 / 6.7
V1	79,1 / 78,7	67,6 / 62,4	6.2 / 10.5
V2	82,3 / 83,4	64,6 / 65,7	7.0 / 6.1
V2a	79,8 / 81,2	62,3 / 63,9	5.9 / 5.3
V3	81,5 / 81,7	65,2 / 64,4	6.3 / 6.0
V3a	81,6 / 82,2	64,9 / 65,8	6.2 / 6.3
V4	81,4 / 82,0	65,7 / 65,8	6.0 / 6.1
V5	79,7 / 79,9	65,8 / 58,5	6.1 / 6.3
V6	81,8 / 81,8	66,6 / 66,6	5.7 / 5.3

Die mittlere Abweichung der VIS-Transmission beläuft sich im Vergleich bei allen Modellbeschichtungen vor und nach Temperung im Rahmen von 1 %, mit den geringsten Werten für die Schichten mit SiON und SiN/ZnSnO basierter Deckschicht (V1, V2a) sowie mit NiCr-Haftschiicht (V5). Bei Temperung ist mit Ausnahme der Schicht V1 bei allen Schichten eine Erhöhung der Transmission von 0,5 bis 1 % zu verzeichnen.

Bei der IR-Reflexion beläuft sich die mittlere Abweichung im Vergleich ebenfalls im Rahmen von 1 % vor Temperung und 1,7 % nach Temperung. Signifikante Einbußen in der IR-Reflexion durch die Temperung zeigen die Beschichtungen mit SiON-Deckschicht (V1) und NiCr-Haftschiicht (V5). Die IR-Reflexions- bzw. Funktionsverluste betragen für diese Beschichtungen 5 % bzw. 7 %, im Vergleich mit  $\pm 1$  % Schwankung der anderen Beschichtungen.

Neben den optischen Kennwerten dient der Ohm'sche Widerstand als Maß für die Leitfähigkeit der Silberschichtkomponente und gibt Auskunft über deren Intaktheit, insbesondere bei Temperung. Dabei deuten Veränderungen des Widerstandes auf strukturelle Veränderungen der Beschichtung durch beispielsweise Oxidation, Aggregation oder Phasenumwandlung hin [159-161]. Die ungetemperten Modellbeschichtungen zeigen untereinander nur geringfügige Widerstandsabweichungen, die im Rahmen der Messgenauigkeit und der umgebenden Schichten dem Widerstand einer 7 nm dicken Silberschicht entsprechen. Bei Temperung sind ebenfalls kaum Veränderungen zu verzeichnen, was auf einen guten Schutz der Silberschichtkomponente durch die umgebenden Schichten hinweist. Eine Ausnahme ist die Schicht V1, deren Widerstand nach dem Tempern um 40 % ansteigt.

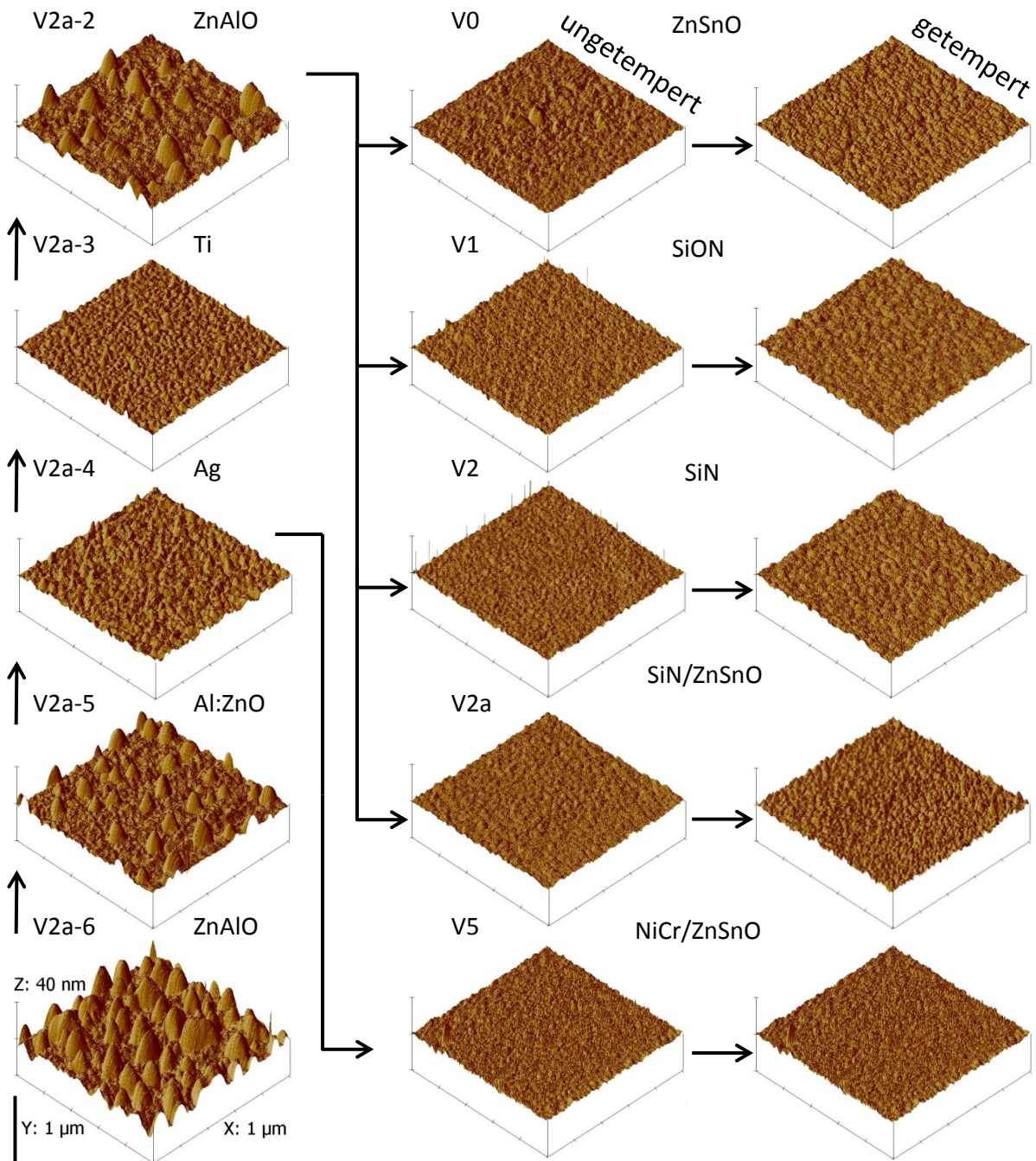
Insgesamt erfüllen alle Modellbeschichtungen die Funktionsanforderungen an eine moderne temperbare Wärmeschutzbeschichtung (low-E), mit Ausnahme der Beschichtungen V1 und V5, die in der aktuellen Konfiguration und im ungetemperten Zustand zwar gute optische

Kennwerte, bei Temperung jedoch hohe IR-Reflexionseinbußen aufweisen.

## **4.5.2 Schichtstruktur und -morphologie**

### 4.5.2.1 Topografie

Die Schichtdicke und die Struktur der Modellbeschichtungen sowie der sequenziell abgebauten Schicht V2a wurden primär mittels Atomrasterkraftmikroskopie (AFM) untersucht. Abbildung 4-40 zeigt die AFM-topografische Darstellungen der Oberfläche der einzelnen Schichten des grundlegenden Schichtaufbaus Glas // ZnAlO / AZO / Ag bzw. Glas // ZnAlO / AZO / Ag / Ti / ZnAl mit entsprechend unterschiedlicher Haftschicht bzw. Deckschicht an einer Rasterfläche von 1  $\mu\text{m}$  x 1  $\mu\text{m}$ .



**Abbildung 4-40:** AFM-Topografie der ungetemperten Schichtbestandteile V2a-0 – V2a-2 und der ungetemperten sowie getemperten Deckschichten der Modellbeschichtungen V0, V1, V2, V2a und V5.

In der linken Spalte ist die Topografie der sequenzierten Schichtbestandteile V2a-6 - V2a-2 im ungetemperten Zustand dargestellt. Die mittlere Spalte zeigt die Topografie der unterschiedlichen Deckschichten der Beschichtungen V0, V1, V2, V2a sowie der Beschichtung V5 mit unterschiedlicher Haftschiicht vor Temperung und die rechte Spalte nach Temperung. Die gewählte Darstellung soll die Topografie der Schichtaufbauten mit unterschiedlicher Haft- und Deckschichtoption vor und nach Temperung des Gesamtschichtpakets darstellen und die Be-

schreibung erleichtern.

Beginnend mit der Beschreibung der ersten ZnAlO Schicht (V2a-6) die direkt auf die Glasoberfläche aufgebracht wird, zeigt diese eine auffällige inselartige Struktur wie sie nach Volmer-Weber bzw. Stranski-Krastanov zu erwarten wäre, mit einer mittleren Inselhöhe von 30 nm und einem durchschnittlichen Inseldurchmesser von 58 nm. Die maximale Inselhöhe in z-Richtung beträgt dabei 40 nm. Die dazugehörige *rms*-Rauheit, dargestellt in Tabelle 4-4 beträgt 6,7 nm bei einer mittels Stylus Profilometrie gemessenen Schichtdicke von 30 nm. Die Messunsicherheit bei der Schichtdickenbestimmung ist mit ca.  $\pm 1$  nm anzunehmen.

**Tabelle 4-4:** Gesamt- und Individualschichtdicke sowie die *rms*-Rauheit der sequenziell abgebauten Beschichtung V2a.

Schicht	Gesamtschichtdicke ( $\pm 1$ nm)	Individualschichtdicke ( $\pm 1$ nm)	<i>rms</i> -Rauigkeit (nm)
V2a-0	99	15	1.0
V2a-1	84	26	1.2
V2a-2	58	6	4.2
V2a-3	52	9	1.2
V2a-4	43	7	1.8
V2a-5	36	6	3.5
V2a-6	30	30	6.7

Die folgende Schicht (V2a-5) aus AZO die auf die erste ZnAlO-Schicht („Insel-schicht“) aufgebracht wird, und für die Ag Schicht (V2a-4) als Substrat dient, scheint lediglich die Inseltäler auszugleichen, was nach Frank van der Merwe aufgrund der artgleichen Adatome auch zu erwarten ist. Dabei werden die Inselspitzen der darunterliegenden ZnAlO-Schicht durch die AZO-Schicht jedoch nicht vollständig ausgeglichen. Es verbleibt eine *rms*-Rauheit der Schicht von 3,5 nm bei einer Schichtdicke von ca. 6 nm. Die maximale Höhe der verbleibenden Inselspitzen wird auf 28 nm reduziert bzw. ausgeglichen.

Die folgend auf die AZO-Schicht aufgebraute Ag-Schicht (V2a-4) bildet eine sehr ebene Schicht ohne Auffälligkeiten (Spitzen) aus, mit einer *rms*-Rauheit von 1,8 nm und einer Schichtdicke von 7 nm. Die darunterliegenden Inselspitzen werden ausgeglichen und ein gutes Benetzungsverhalten der Ag-Schicht auf der AZO-Schicht ist zu beobachten.

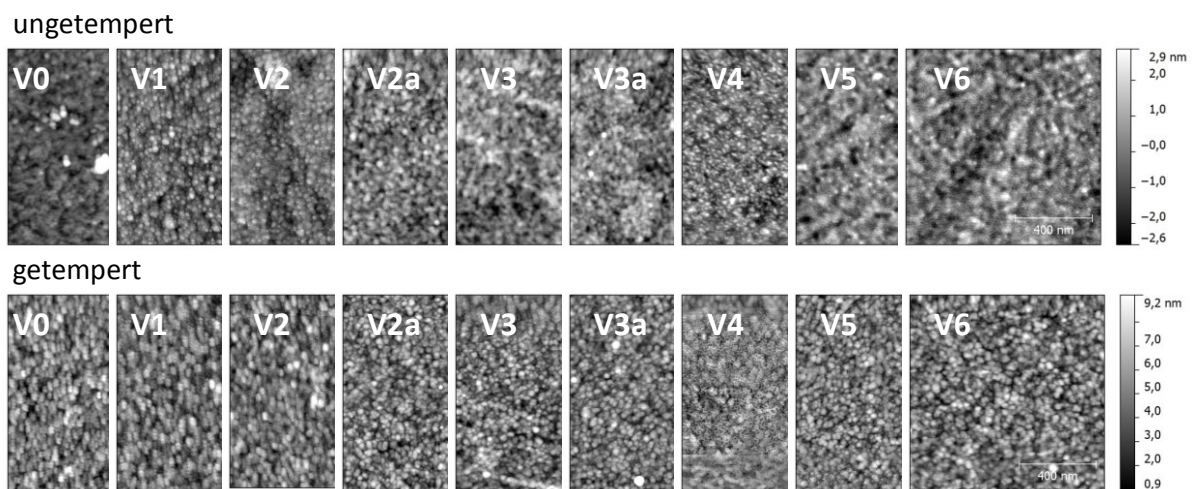
Die Ti-Schicht (V2a-3) benetzt die Ag Schicht ebenfalls sehr gut und bildet eine fein strukturierte Oberfläche ohne Auffälligkeiten aus. Die Schichtdicke beträgt 9 nm bei einer *rms*-Rauheit von 1,2 nm.

Die letzte Schicht ZnAlO (V2a-2), die als Substrat für die meisten Deckschichten bei der Modellierung dient, wächst unter Sauerstoffatmosphäre auf der Ti-Schicht gleich der ersten ZnAlO- Schicht auf der Glasoberfläche unter Inselbildung auf, wenn auch bei geringerer Insel-

dichte und mit einer geringeren maximalen Inselhöhe von 13 nm und möglicherweise unter Bildung einer  $\text{TiO}_x$ -Oxidschicht an der Grenzfläche. Die *rms*-Rauheit der Schicht beträgt 4,2 nm und die Schichtdicke 6 nm. Die Inselbildung von ZnAlO scheint auf Ti bzw.  $\text{TiO}_x$  sowie auf Floatglas mit einer  $\text{SiO}_x$ - bzw. Si-OH-Oberfläche stark ausgeprägt zu sein.

Die Ursache für die Diskrepanzen zwischen der Inselhöhe und den Schichtdicken ist vermutlich der Messmethode zuzuschreiben, wobei die feinen Inselfspitzen sich unterhalb der Messspitze des Stylus-Profilometers deformieren und in den entsprechenden mittleren Schichtdicken resultieren. Genauere Werte lassen sich mittels AFM bestimmen, jedoch liegt dabei die Schwierigkeit eine ausreichend repräsentative Messlänge (Messweg) am Übergang Beschichtung zu Substrat zu gewährleisten, was im Falle der Modellbeschichtungen nur unter sehr hohem Aufwand möglich gewesen wäre (siehe dazu Kapitel 4.3.2.3, Abbildung 4-32).

Basierend auf dem beschriebenen grundlegenden Schichtaufbau erfolgte anschließend die Aufbringung der Deck- (V0 - V4) und Haftschichtvariationen (V0, V5 und V6). Die Topografie bzw. die Oberflächenstruktur dieser Schichten auf einer Abtastfläche von  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  vor und nach Temperung bei  $700^\circ\text{C}$  für 4 min zeigt Abbildung 4-41.



**Abbildung 4-41:** AFM-Topografie bzw. Oberflächenstruktur der Deckschichten verschiedener Deckschichtvarianten (Material und Prozessparameter) und Haftschichten zur Silberschicht vor und nach Temperung bei  $700^\circ\text{C}$  für 4 min.

Auf den ersten Blick sind unterschiedlich feine Strukturen erkennbar, die bei Temperung sich weiter verfeinern oder vergrößern. Die *rms*-Rauheit im ungetemperten Zustand beträgt bei allen Beschichtungen  $1,1 \pm 0,3$  nm und verändert sich nach dem Tempern in unterschiedlichem Ausmaß wie in Tabelle 4-5 zu erkennen ist.

**Tabelle 4-5:** Gesamtschichtdicke und rms-Rauheit der Modellbeschichtungen V0 - V6 vor und nach Temperung bei 700 °C für 4 min.

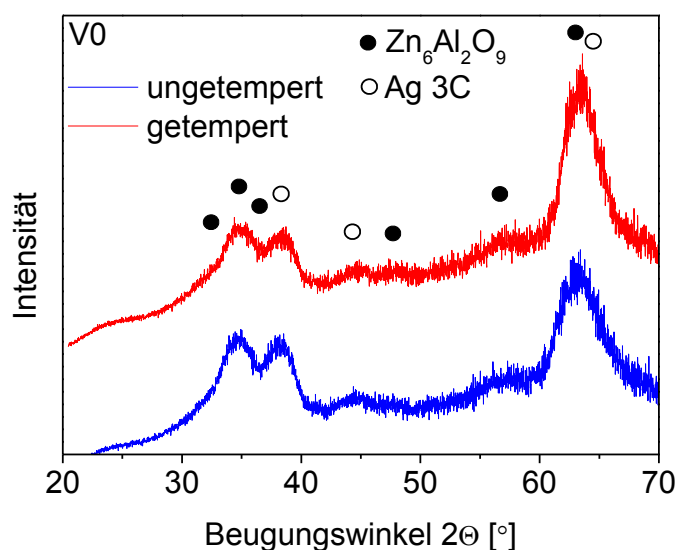
Schicht	Gesamtschichtdicke „vor / nach Temp.“ (±1 nm)	Schichtdicken- schwundung (%)	rms-Rauheit „vor / nach Temp.“ (nm)
V0	83 / 65	22	0.8 / 1.0
V1	94 / 85	10	1.3 / 1.6
V2	84 / 71	15	1.2 / 1.3
V2a	99 / 87	12	1.1 / 1.3
V3	83 / 66	20	1.0 / 1.4
V3a	84 / 67	20	1.1 / 1.6
V4	82 / 74	10	0.9 / 1.4
V5	79 / 69	13	0.9 / 1.5
V6	88 / 72	18	0.9 / 1.6

Generell nimmt bei allen Modellbeschichtungen die rms-Rauheit zu. Die Schichtdicken, ebenfalls dargestellt in Tabelle 4-5, nehmen dagegen durch das Tempern ab. Eine deck- und haftschichtabhängige Kompaktierung bzw. Verdichtung der Beschichtungen von bis zu 22 % wie im Falle der Referenzmodellbeschichtung V0 ist ersichtlich. Betrachtet man im Vergleich dazu die Schichten V3 - V4, die einen identischen Aufbau besitzen jedoch mit unterschiedlichen Prozessparametern abgeschieden wurden, ist die Temperschwindung geringer. Es zeigt sich anhand der Beschichtungsdicken bereits an dieser Stelle, dass Variationen der Prozessparameter der Deckschicht einen entscheidenden Einfluss auf das Temperverhalten der gesamten Beschichtung haben können. Des Weiteren zeigen die AFM-Abbildungen, wenn man bei der Topografie der deckenden Schichten von einer Säulen- oder Kornstruktur mit unterschiedlichem mittleren Säulen- bzw. Kornquerschnitt ausgeht, dass die Schichten V1, V2, V4 und V3a eine feine Struktur mit kleinem Querschnitt und die Schichten V0, V3, V5 und V6 eine gröbere Struktur mit größerem Durchmesser besitzen. Nach dem Tempern werden die Schichten mit feiner Struktur gröber und die Schichten mit grober Struktur feiner. Bei den AFM-Messungen ist noch zu beachten, dass die getemperten Schichten teilweise Silberaggregation zeigen weshalb in aggregatfreien Bereichen gescannt wurde. Ein Einfluss der Silberaggregation auf die Gesamtschichttopografie sowie auf die Schichtdicke kann dennoch vorhanden sein und sich in Form von Diffusions- und Spannungseffekten auswirken, was jedoch im Rahmen der bisherigen Untersuchungen nicht direkt festgestellt werden konnte.

#### 4.5.2.2 Phasenbestand

Die Phasenbestimmung der Modellbeschichtungen als ganzes sowie sequenziell zerlegt erfolgte, soweit für derart dünne Beschichtungen möglich, mittels Röntgenphasendiffraktometrie unter streifendem Einfall (siehe Kapitel 3.4.3.4). Zur besseren Erkennbarkeit der Beugungsreflexe der betrachteten Beschichtung wurde das Diffraktogramm des Substratglases sowie der nicht betrachteten Beschichtungen jeweils abgezogen (Extraktion). Abbildung 4-42 zeigt am

Beispiel der Referenzmodellbeschichtung V0 die extrahierten Diffraktogramme des Gesamtschichtpaketes vor und nach Temperung.



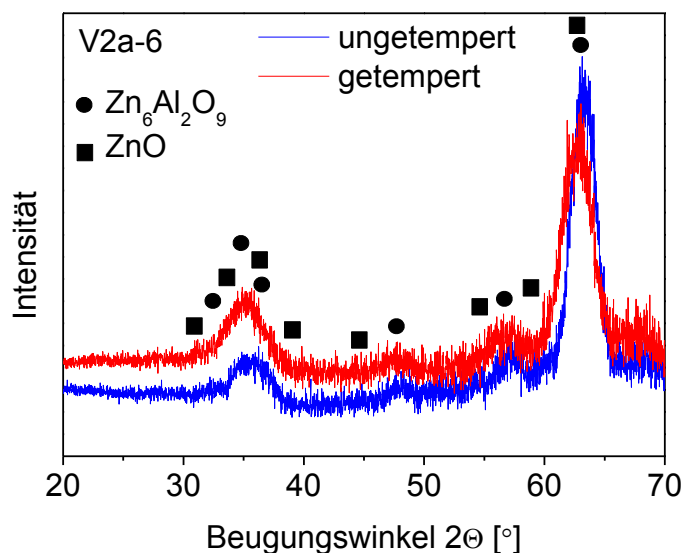
**Abbildung 4-42:** Extrahierte Diffraktogramme der Referenzmodellbeschichtung V0 vor und nach Temperung bei 700 °C für 4 min.

Breite und sich überlagernde Beugungsreflexe, die teilweise aufgrund der Eigenspannung der dünnen Schichten verschoben sein können, sind erkennbar. Bei Zuordnung der Reflexe möglicher Phasen der Beschichtung sind die Reflexe für Zinkaluminiumoxid  $Zn_6Al_2O_9$  (JCPDS 00-051-0037) und Silber  $Ag_3C$  (JCPDS 00-004-0783) am wahrscheinlichsten präsent. Durch die Temperung ändert sich die Intensität der Beugungsreflexe, was primär auf eine Texturänderung hinweist. Auch eine Verschiebung der Beugungsreflexe hin zu höheren  $2\theta$ -Werten findet statt. Dies deutet auf Veränderungen des Eigenspannungszustandes der Schicht hin zu geringerer Eigenspannung, hervorgerufen durch Kristallisations- und Relaxationsprozesse. Druckspannungen verursachen gewöhnlicherweise eine Verschiebung von Beugungsreflexen zu kleineren  $2\theta$ -Werten [99]. Weiterhin ist auch eine Veränderung der Beugungsreflexbreite, die auf Veränderungen der Korngröße hinweist erkennbar. Zusätzliche Beugungsreflexe kommen nicht hin zu. Betrachtet man zum Vergleich die Diffraktogramme weiterer Beschichtungen als Gesamtschichtpaket, beispielsweise jene der Beschichtungen V5 und V6, die im Anhang A2 zu finden sind, zeigen diese trotz der Schichtmodifikation (unterschiedliches Haftschichtmaterial), keine signifikanten Unterschiede zur Beschichtung V0.

Zur Betrachtung der kristallografischen Eigenschaften von Einzelschichtkomponenten wird im Folgenden auf die Beschichtung V2a eingegangen. Bei dieser wurde zur Verdeutlichung der Beugungsreflexe der jeweiligen Einzelschichten V2a-0 - V2a-6 (siehe Kapitel 3.1), wie bereits bei der Extraktion des Diffraktogramms des Glassubstrats, das Diffraktogramm der vorher vermessenen darunter liegenden Schichtkomponenten inklusive Substrat subtrahiert. Die Dif-

fraktogramme der Gesamtschicht sowie der extrahierten Teilschichten sind im Anhang A3 zu finden. Betrachtet man nun die extrahierten Diffraktogramme der Gesamtschicht V2a und mancher Schichtkomponenten, lässt sich nicht mehr erkennen als bereits für die Schicht V0 beschrieben, weshalb im Folgenden auch nur auf ausgewählte Diffraktogramme extrahierter und teils identifizierbarer Schichtkomponenten detaillierter eingegangen wird. Dennoch soll an dieser Stelle noch darauf hingewiesen werden, dass eine sichere Zuordnung der Beugungsreflexe aufgrund der geringen Signalstärke, der hohen Signalbreite und möglicher Spannungsverschiebungen hierbei nicht sicher erfolgen konnte und die folgenden Identifikationen lediglich als Annahme gehandelt werden sollten.

Abbildung 4-43 zeigt das getemperte und ungetemperte Diffraktogramm der 30 nm (ungetempert) bzw. 26 nm (rechnerisch ermittelte Schichtdicke nach Temperung) dicken ZnAlO-Schicht (V2a-6), die direkt auf das Floatglas aufgebracht wurde.

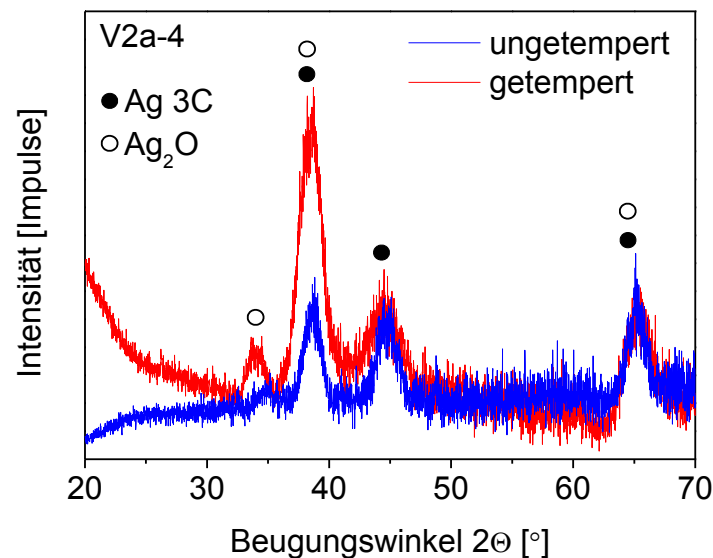


**Abbildung 4-43:** Extrahiertes Diffraktogramm der Schichtkomponente ZnAlO (V2a-6) der Modellbeschichtung V2a vor und nach Temperung bei 700 °C für 4 min.

Es zeigen sich vier Beugungsreflexe, wobei die Peaks bei  $2\theta$  34,8° (002), 57,3° und 63,4° am deutlichsten erkennbar sind. Der Beugungsreflex bei 34,8° in Zusammenhang mit dem Beugungsreflex bei 63,4° passt am besten zu hexagonalem Zinkoxid (ZnO, JCPDS 00-036-1451) [162]. Unter der Annahme, dass sich beim Sputtern wie gewünscht eine ZnAlO-Phase bildet, passen diese, überlagert und unter Einbeziehung der Reflexe bei 57,3° und 63,4°, ebenfalls zu den (002) und (101) Beugungsreflexen von polykristallinem  $Zn_6Al_2O_9$  [99]. Beugungsreflexe für elementares Al und Zn sind nicht feststellbar, was auf eine vollständige Einbindung dessen in ZnO oder  $Zn_6Al_2O_9$  bedeutet. Das Tempern zeigt keine zusätzlichen Beugungsreflexe und führt bei den bestehenden Peaks zu einer Verschiebung zu kleineren  $2\theta$ -Werten, die Eigenspannungsänderungen je nach Ausgangsspannung hin zu Druck erwarten lässt.



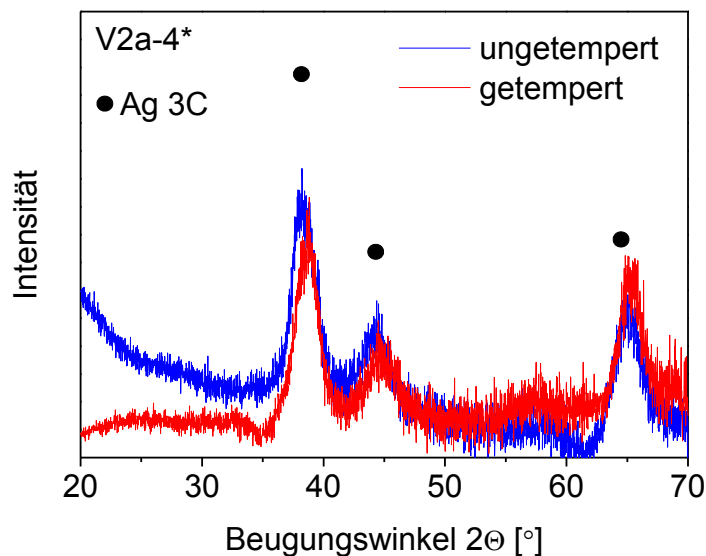
Die Diffraktogramme der 7 nm dicken Ag-Schicht (V2a-4) vor und nach Temperung, die offen getempert wurde, zeigt Abbildung 4-44.



**Abbildung 4-44:** Extrahiertes Diffraktogramm der Schichtkomponente Ag (V2a-4) der Modellbeschichtung V2a vor und nach Temperung bei 700 °C für 4 min bei offen getemperter Ag-Schicht.

Beugungsreflexe bei  $2\theta$ -Werten von  $38,4^\circ$  (111),  $44,8^\circ$  (200) und  $65,6^\circ$  (220) die Ag zuzuordnen sind, sind im ungetemperten Zustand erkennbar. Nach Temperung kommt ein weiterer Beugungsreflex bei  $32,8^\circ$  dazu. Dieser in Verbindung mit den Beugungsreflexen bei  $38,4^\circ$  und  $65,6^\circ$  ist Disilberdioxid  $\text{Ag}_2\text{O}$  (JCPDS 00-042-0874) zuzuordnen, was ebenfalls mit der bläulichen Färbung der Beschichtung zusammenhängt [163, 164].

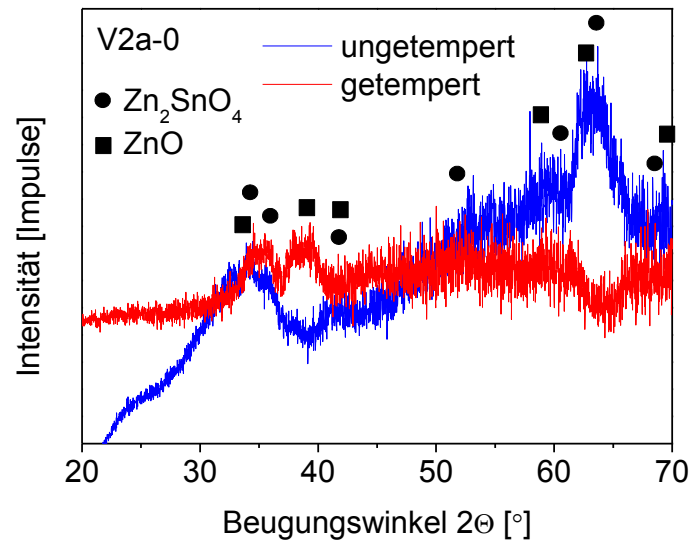
Die Beugungsreflexe für die oxidationsgeschützte Silberschicht im Ag/Ti-Schichtverbund dargestellt in (Abbildung 4-4) erhält man indem man, die Teilschicht V2a-3 tempert und die Beugungsreflexe der getemperten Teilschicht V2a-5 extrahiert.



**Abbildung 4-45:** Extrahiertes Diffraktogramm der Schichtkomponente Ag (V2a-4\*) der Modellbeschichtung V2a vor und nach Temperung bei 700 °C für 4 min bei Ti-bedeckter Ag-Schicht.

Diese zeigen vor und nach Temperung Beugungsreflexe für metallisches Silber, wie bereits bei der offen getemperten Silberschicht beschrieben. Beugungsreflexe für metallisches Titan bzw. Titanoxid sind nicht offensichtlich, können jedoch mit den Beugungsreflexen des Silbers überlagert oder aufgrund von Nanokristallinität bzw. Kristallitgrößen unterhalb der Detektionsgrenze nicht erfassbar sein. Im Resultat zeigt sich dennoch, dass Beugungsreflexe für Silberoxid nicht vorhanden sind und die Titanschicht effizient die Oxidation des Silbers verhindert.

Die ZnSnO Schicht (V2a-0) mit 15 nm bzw. 13 nm Dicke, dargestellt in Abbildung 4-46, zeigt im ungetemperten Zustand zwei breite Beugungsreflexe in den  $2\theta$ -Bereichen um 34° und 63°, die sich jedoch nicht eindeutig zuordnen lassen und möglicherweise von der Diffraktogrammextraktion verbleibende Artefakte darstellen. Zudem ist magnetrongesputtertes Zinkzinnoxid (Zinkstannat) Literaturquellen entsprechend in amorpher Modifikation zu erwarten [99, 165].



**Abbildung 4-46:** Extrahiertes Diffraktogramm der Schichtkomponente ZnSnO (V2a-0) der Modellbeschichtung V2a vor und nach Temperung bei 700 °C für 4 min.

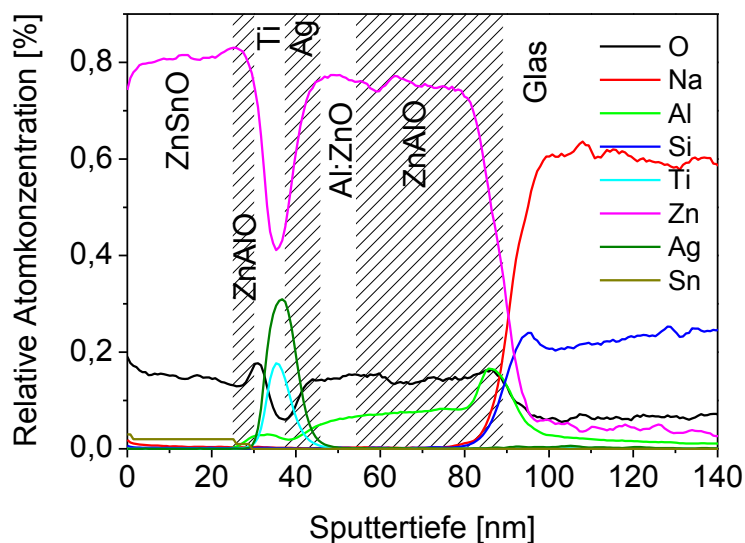
Bei Betrachtung der getemperten Schicht sind die Beugungsreflexe bei 34° und 63° nicht mehr vorhanden, dafür aber offensichtlich zwei neue. Diese Beugungsreflexe bei 2 $\theta$ -Werten von etwa 34° und 38° könnten gegebenenfalls ZnO oder inversem Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>-Spinell (JCPDS 00-052-1381) zugeordnet werden, wonach in der Schicht eine Gemisch aus beiden Phasen vorhanden sein könnte [166].

Zuletzt sollen noch die nicht weiter beschriebenen Diffraktogramme der Schichtenkomponenten der Modellbeschichtung V2a erwähnt werden, die im Anhang A3 zu finden sind, und beispielsweise wie die Siliziumnitridschicht (V2a-1), die in gesputterter Form amorph ist, keine interpretierbaren Beugungsreflexe zeigen.

#### 4.5.2.3 Elementverteilung und Bindungszustände

Zur Feststellung von temperbedingten Interdiffusions-, Legierungs- und Oxidationseffekten zwischen den einzelnen Schichtkomponenten sowie dem Floatglassubstrat wurde für die Modellbeschichtungen V0 und V2a die elementare Verteilung über den Schichtquerschnitt mittels SNMS und XPS vor und nach Temperung (bei 700 °C für 4 min) bestimmt. SNMS wurde aufgrund der hohen Sensibilität der Messmethode bei der Elementaranalyse und XPS aufgrund der Möglichkeit Informationen über elementare Bindungszustände zu gewinnen verwendet.

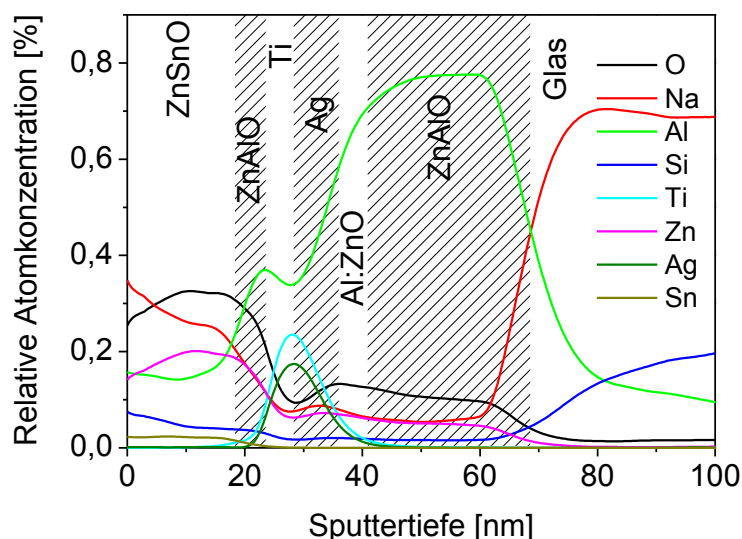
Den elementaren Schichtaufbau der Schicht V0 und den Übergang zum Floatglassubstrat im ungetemperten und getemperten Zustand zeigen Abbildung 4-47 bzw. Abbildung 4-48 anhand der relativen Atomkonzentration (At %) der Elemente Sauerstoff (O), Natrium (Na), Aluminium (Al), Silizium (Si), Titan (Ti), Zink (Zn), Silber (Ag) und Zinn (Sn).



**Abbildung 4-47:** SNMS-Elementverteilung über den Schicht-/Glasoberflächenquerschnitt mit berechneter Sputtertiefe und der lageentsprechenden Schichtkomponenten der ungetemperten Beschichtung V0.

Auf den ersten Blick sind für beide Fälle Bereiche unterschiedlicher atomarer Konzentration über die Sputtertiefe bzw. die Schichtdicke zu erkennen, die im Rahmen der Messgenauigkeit bzw. der Trennschärfe an den Grenzflächen der einzelnen Schichtkomponenten dem elementaren Schichtaufbau entsprechen.

Vor dem Tempern (Abbildung 4-47) ist das Element mit der höchsten relativen atomaren Konzentration Zink, das beinahe über den gesamten Schichtquerschnitt, abgesehen von einem Konzentrationsabfall im Bereich der Silber- bzw. Titanschicht, eine konstante Konzentration von 75 - 80 At % zeigt. Sauerstoff zeigt ein ähnliches Profil wie Zink, ebenfalls abfallend im Silber/Titan Schichtbereich jedoch bei insgesamt geringerer Konzentration von ca. 15 - 17 At %. Ebenfalls erkennbar sind jeweils ein Peak für Silber und Titan, die sich jedoch stark überlagern. Das Maximum des Titanpeaks ist der Schichtoberfläche und das des Silberpeaks ist dem Glas zugewandt. Weiterhin sind im Bereich der ZnSnO-Schichtkomponente geringe Konzentrationen an Zinn, ca. 20 At % und im Bereich der ZnAlO-Schicht nahe der Glasoberfläche ca. 10 At % Aluminium vorhanden. Der Übergang zwischen Glasoberfläche und Beschichtung verläuft in relativ engen Grenzen von ca. 15 - 20 nm, ohne dass Elemente aus dem Glas in der Beschichtung zu finden sind. Die Silizium- und Natriumkonzentrationsverhältnisse im Glasoberflächenbereich entsprechen jenem von „produktionsfrischem“ Floatglas [62]. Weiterhin ist eine Anreicherung an Aluminium an der Grenzfläche Beschichtung/Glas zu erkennen.

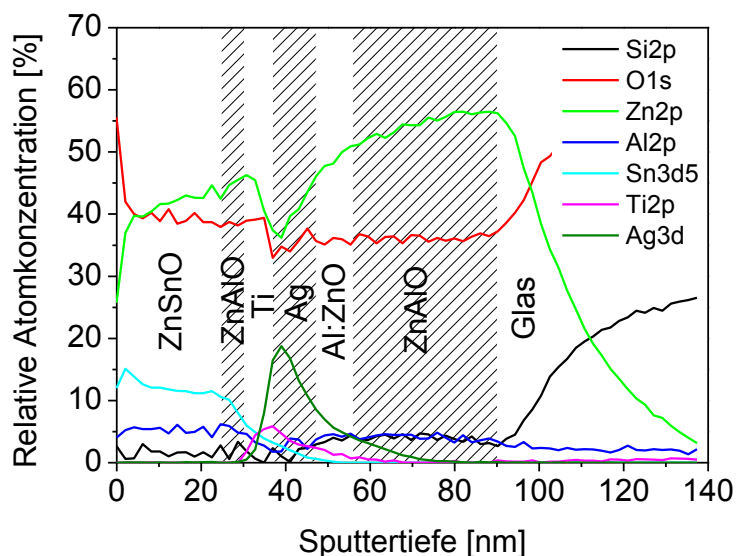


**Abbildung 4-48:** SNMS-Elementverteilung über den Schicht-/Glasoberflächenquerschnitt mit berechneter Sputtertiefe und der lageentsprechenden Schichtkomponenten der bei 700 °C für 4 min getemperten Beschichtung V0.

Nach dem Tempern ist eine deutliche Veränderung der Konzentrationsverhältnisse zu verzeichnen (Abbildung 4-48). Die Konzentrationsprofile der Elemente Zink, Titan, Silber und Sauerstoff sind jenen im ungetemperten Zustand grundlegend ähnlich, jedoch werden deutlich höhere Konzentrationen an Aluminium und zusätzlich Natrium in der Beschichtung gemessen, wodurch die relativen Verhältnisse der Schichtkomponenten im Vergleich zum ungetemperten Zustand stark verändert sind. Die Elemente Aluminium und Natrium sind beide im Floatglas nominal zu 2 bzw. 15 Gew % enthalten und können bei Temperung in die Beschichtung diffundieren und beispielsweise zu Aggregations-, Delaminations- und Kristallisationseffekten führen, wie sie in den Kap. 2.3.4 und 2.6 beschrieben sind.

Die XPS-Tiefenprofile der Schichtelemente vor und nach Temperung zeigen im Vergleich Abbildung 4-49 und Abbildung 4-50. Anhand einer Überblicksmessung in einem weiten Bindungsenergiebereich konnten Signale emittierter Photoelektronen für Si2p, O1s, Zn2p, Al2p, Sn3d5, Ti2p und Ag3d ausfindig gemacht werden. Darauf basierend wurden anschließend gezielt hoch aufgelöste Messungen in den spezifischen Bindungsenergiebereichen des jeweiligen Elements durchgeführt, die die Erstellung von elementaren Tiefenprofilen und die Interpretation der Kernbindungszustände ermöglichen.

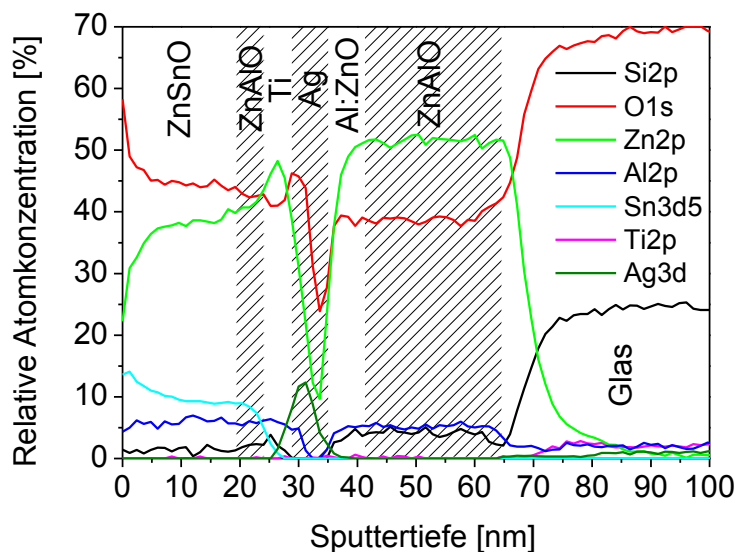
Abbildung 4-49 zeigt das XPS-Tiefenprofil der Schicht V0 und lässt ähnlich der SNMS-Messung ortsaufgelöst über die Schichtdicke unterschiedliche Konzentrationen der Schichtelemente entsprechend dem Schichtaufbau erkennen.



**Abbildung 4-49:** XPS-Elementverteilung über den Schicht-/Glasoberflächenquerschnitt mit der berechneter Sputtertiefe und der lageentsprechenden Schichtkomponenten der ungetemperten Beschichtung V0.

In Bezug auf die Genauigkeit sind die Konzentrationsübergänge an den Schichtgrenzflächen zwar erkennbar, jedoch aufgrund der Informationstiefe der Messmethode von 5 - 10 nm etwas unschärfer als im Falle der SNMS-Messung. Die relativen Konzentrationsverhältnisse sind ebenfalls unterschiedlich. Zn2p zeigt oberhalb der Ag-Schicht eine Konzentration von 40 - 45 At % und unterhalb der Ag-Schicht eine Konzentration von 50 - 55 At %. Die O1s Konzentration beträgt beinahe durchgehend 35 - 40 At %. Die Konzentrationspeaks für Ti2p und Ag3d überlagern sich, besitzen aber dennoch Maxima in der Reihenfolge des Schichtaufbaus.

Nach dem Tempern (Abbildung 4-50) zeigen sich trotz möglicher Diffusionsvorgänge und Verdichtung der Beschichtung deutlich differenziertere Konzentrationsübergänge in den Grenzbereichen zwischen den Schichtkomponenten.



**Abbildung 4-50:** XPS-Elementverteilung über den Schicht-/Glasoberflächenquerschnitt mit der berechneter Sputtertiefe und der lageentsprechenden Schichtkomponenten der bei 700 °C für 4 min getemperten Beschichtung V0.

Die Konzentrationsverhältnisse selbst bleiben dagegen annähernd gleich, was bei der SNMS-Messung nicht der Fall ist. Weiterhin ist auffällig, dass ein Konzentrationspeak für Ti2p nicht erkennbar ist und die zugehörige gemessene Konzentration weniger 1 At % beträgt.

Die betrachteten Unterschiede und Messungenauigkeiten bei der Elementtiefenprofilierung mittels SNMS sowie XPS bei der Untersuchung derart dünner Mehrschichtsysteme sind mit einem höherem Messfehlerpotenzial behaftet. Dieses wiederum ist von Einflussfaktoren wie atomarer Vermischung (Interdiffusion), Oberflächenbeschaffenheit (Rauheit) und instrumentellen Effekten und Parametern die die Signalintensität beeinflussen abhängig und bewirkt beispielsweise präferenzielles oder selektives Sputterverhalten, das wiederum zur Erhöhung des Messfehlers führt [167].

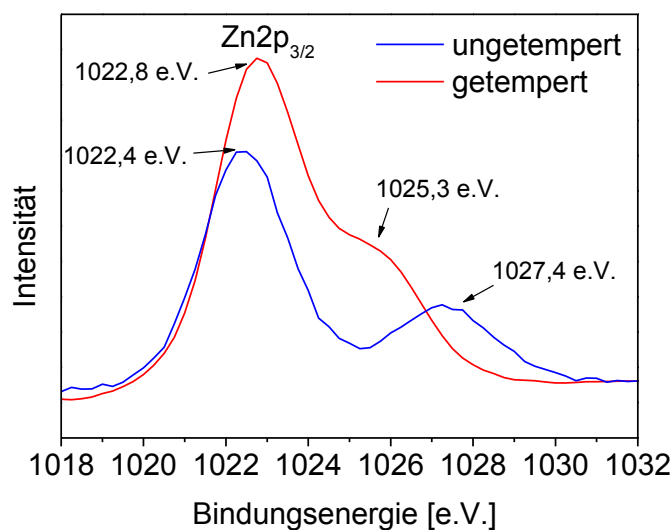
Neben der elementaren Tiefenprofilierung der Schichten, lassen wie bereits schon erwähnt hochaufgelöste XPS-Messungen in elementspezifischen Photoelektronenbindungsenergiebereichen anhand der gefundenen Peakpositionen, deren Symmetrie und Form, ebenfalls Informationen über den formalen Oxidationszustand sowie der chemischen und physikalischen Umgebung des betrachteten Elements bzw. Atoms zu. Dabei deuten zum Beispiel asymmetrische Peaks, die zu höheren Bindungsenergien auslaufen auf Metalle, symmetrische Peaks auf isolierende Metalloxide und Peaks verschoben zu höherer Bindungsenergie auf einen höheren positiven Oxidationszustand hin [168].

Dazu werden im Folgenden qualitativ die Bindungsenergien (Bestimmung der Peakmaxima mittels Gaußfunktion) nachstehender Schichtelemente vor und nach Temperung genauer betrachtet:

- Zink (Zn2p), und Sauerstoff (O1s) der Basisschicht ZnAlO bei Sputtertiefen von 78 nm (ungetempert) und 61 nm (getempert) in Glasoberflächennähe
- Silber (Ag3d) der funktionalen Silberschicht bei Sputtertiefen von 42 nm (ungetempert) und 33 nm (getempert)
- Zink (Zn2p), Zinn (Sn3d) und Sauerstoff (O1s) der Deckschicht ZnSnO (V0) bei Sputtertiefen von 10 nm (ungetempert) und 8 nm (getempert) sowie Silizium (Si2p) und Stickstoff (N1s) der SiN-Deckschicht (V2) in einer Sputtertiefe von 20 nm (identische Sputtertiefen bei ungetempertter und getempertter Beschichtung aufgrund sehr geringer Verdichtung)

Ziel ist es einen Eindruck über strukturelle Veränderungen in einzelnen Schichtbestandteilen zu erhalten und Parallelen zu den GID-Untersuchungen zu finden.

Abbildung 4-5 zeigt vor und nach Temperung den Zn2p-Bindungsenergiebereich der ZnAlO-Schicht der Beschichtung V0 nahe der Grenzfläche Glas/Beschichtung mit einem bei 1022,8 e.V. als Zn2p<sub>3/2</sub> identifizierbaren Peak.

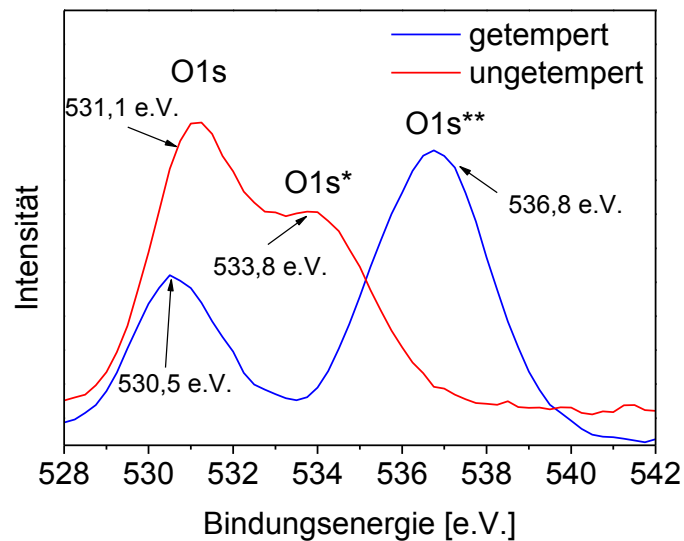


**Abbildung 4-51:** Zn2p XPS-Spektrum der Schichtkomponente ZnAlO der Referenzmodellbeschichtung V0 vor und nach Temperung bei 700 °C für 4 min in Substratnähe bei Sputtertiefen 78 nm bzw. 61 nm.

Vor dem Tempern ist ein weiterer Peak bei 1027,4 e.V. erkennbar, der jedoch nicht direkt zugeordnet werden kann. Bei Messung der ZnAlO-Schicht in größerer Distanz zur Glasoberfläche ist dieser Peak nicht vorhanden (siehe Anhang A4), was auf eine Wechselwirkung mit in die Beschichtung diffundierenden Elementen aus dem Substratglas weist. Nach dem Tempern kommt es zur Verschiebung des Zn2p<sub>3/2</sub> zu 1022,4 e.V., die auf die Bildung höherer ZnO-Konzentration bzw. auf eine Veränderung des Oxidationszustandes deutet. Der Peak bei 1027,4 e.V. verschiebt sich bzw. ist nicht mehr vorhanden und ein weiterer nicht identifizierter Peak entsteht bei 1025,3 e.V. Die zur Schicht ZnAlO dazugehörigen O1s Spektren zeigt Abbil-



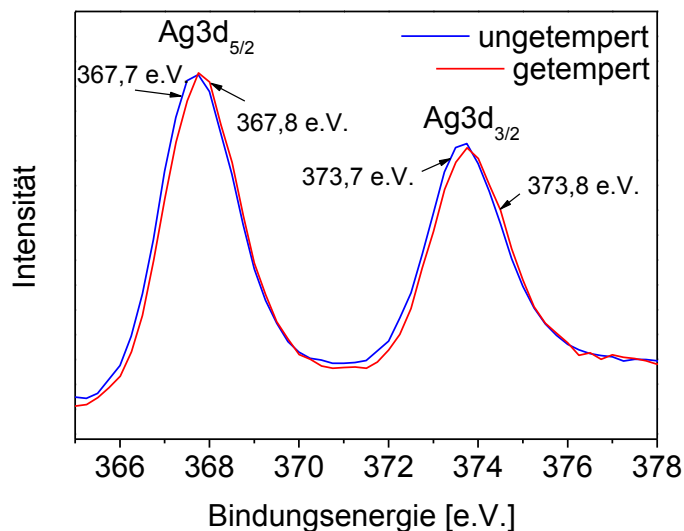
Abbildung 4-53.



**Abbildung 4-52:** O1s XPS-Spektrum der Schichtkomponente ZnAlO der Referenzmodellbeschichtung V0 vor und nach Temperung bei 700 °C für 4 min bei Sputtertiefen von 78 nm bzw. 61 nm.

Die Spektren belegen eine Vermischung und gegenseitige Wechselwirkung zwischen den Elementen der ZnAlO-Schicht und dem Glassubstrat anhand der unterschiedlichen Bindungszustände der Schicht- und Glassauerstoffatome, mit Bindungsenergien zwischen 529,4 - 538,2 e.V. in Form diverser Zink-, Aluminium-, Silizium-, Natrium- und Kalziumoxidverbindungen [41]. Das Spektrum der Al-Komponente der ZnAlO-Schicht konnte im entsprechenden Bindungsenergiebereich nicht eindeutig identifiziert werden, da eine Überlagerung durch einen ZnO zugehörigen intensiven Peak, möglicherweise  $\text{Zn}3p_{3/2}$  (88,6 e.V.) vorliegt. Bei Temperung verschiebt sich dieser Peak zu höherer Bindungsenergie entsprechend  $\text{Zn}3p_{1/2}$  (90,8 e.V.).

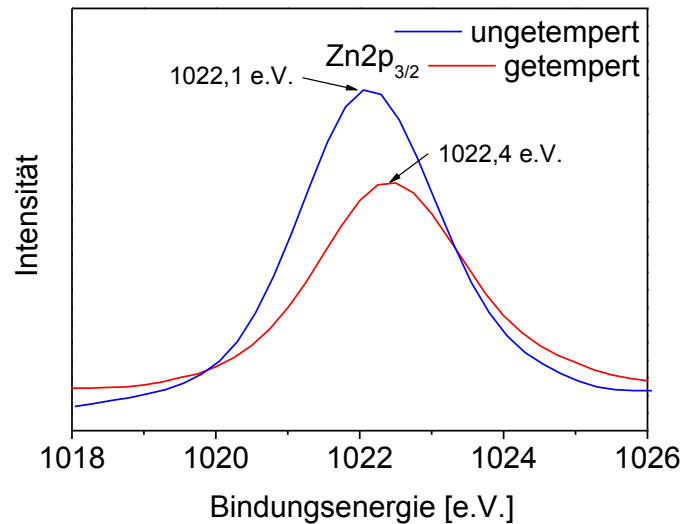
Das Spektrum der funktionalen Ag-Schicht zeigt Abbildung 4-53 mit den  $\text{Ag}3d_{5/2}$  und  $\text{Ag}3d_{3/2}$  Peaks bei 367,7 e.V. und 373,7 e.V. entsprechend polykristallinem Silber [41] [164].



**Abbildung 4-53:** Ag3d-XPS-Spektrum der Schichtkomponente ZnAlO der Referenzmodellbeschichtung V0 vor und nach Temperung bei 700 °C für 4 min bei 42 nm bzw. 33 nm Sputtertiefen.

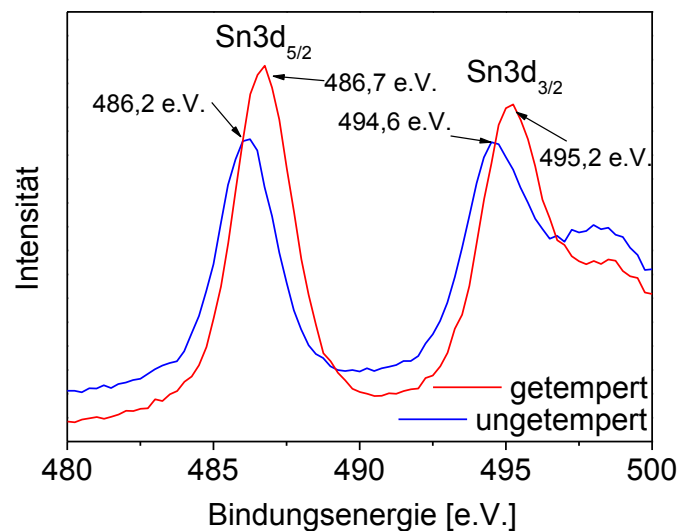
Bei Temperung verschieben sich beide Peaks geringfügig zu höherer Bindungsenergie entsprechend einer Verstärkung des metallischen Charakters, wobei Strukturdefekte abgebaut werden und in der Schicht eingeschlossenes Sputtergas möglicherweise entweicht. Die Intensität der Peaks bleibt dabei annähernd gleich. Charakteristische Peaks für Silberoxid sind in den Schichtpaketen weder vor noch nach Temperung zu finden und Hinweise auf Grenzreaktions- sowie Oxidationseffekte sind nicht erkennbar, wodurch die Stabilität der Silberschicht im Schichtpaket V0 gewährleistet ist.

Die Zn2p-Spektren der ZnSnO-Deckschicht der Referenzbeschichtung V0 vor und nach Temperung zeigt Abbildung 4-54.



**Abbildung 4-54:** Zn<sub>2</sub>p-XPS-Spektrum der Schichtkomponente ZnSnO der Referenzmodellbeschichtung V0 vor und nach Temperung bei 700 °C für 4 min bei 10 nm bzw. 8 nm Sputtertiefe.

Zu erkennen ist ein ZnO zugehöriger Zn<sub>2</sub>p<sub>3/2</sub>-Peak bei 1022,1 e.V., der sich bei Temperung zu höherer Bindungsenergie 1022,4 e.V. verschiebt und an Intensität verliert. Das Spektrum der zur ZnSnO-Schicht gehörenden Sn<sub>3</sub>d<sub>5/2</sub>- und Sn<sub>3</sub>d<sub>3/2</sub>-Peaks zeigt Abbildung 4-55.

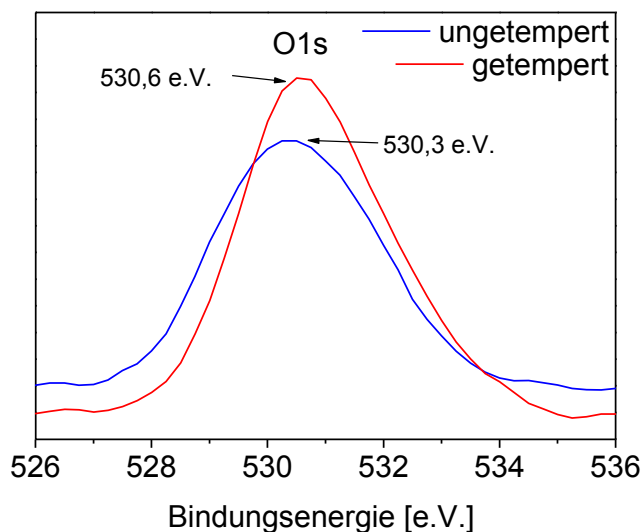


**Abbildung 4-55:** Sn<sub>3</sub>d-XPS-Spektrum der Deckschichtkomponente ZnSnO der Referenzmodellbeschichtung V0 vor und nach Temperung bei 700 °C für 4 min bei 10 nm bzw. 8 nm Sputtertiefe.

Vor Temperung befinden sich beide Peaks bei Bindungsenergien von 486,2 e.V. bzw. 494 e.V. und verschieben sich nach dem Tempern, gleich dem Zn<sub>2</sub>p<sub>3/2</sub>-Peak zu höherer Bindungsenergie. Dagegen nimmt die Intensität der Sn<sub>3</sub>d-Peaks im Vergleich zum Zn<sub>2</sub>p-Peak zu.

Abbildung 4-56 zeigt den ZnSnO-Schicht zugehörigen Sauerstoff bei einer Sputtertiefe von 10

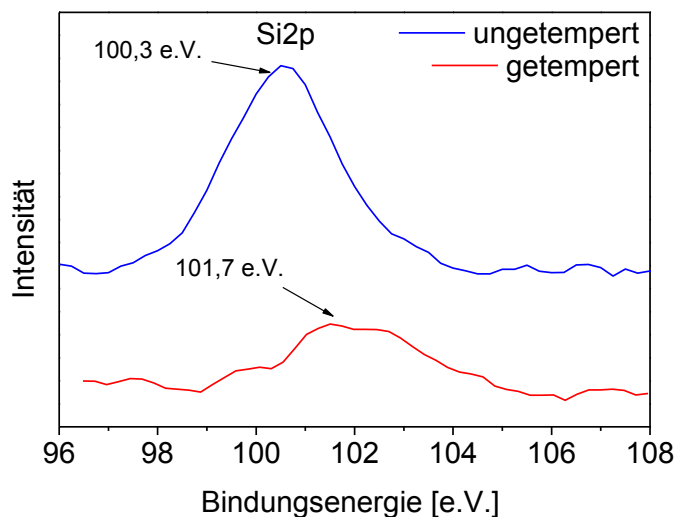
nm bzw. 8 nm anhand des O1s Peaks bei 530,3 e.V. bzw. 530,6 e.V., der sich bei Temperung ebenfalls zu höherer Bindungsenergie verschiebt und an Intensität zunimmt.



**Abbildung 4-56:** O1s-XPS-Spektrum der Schichtkomponente ZnSnO der Referenzmodellbeschichtung V0 vor und nach Temperung bei 700 °C für 4 min bei 10 nm bzw. 8 nm Sputtertiefe.

Bei Betrachtung aller XPS-Spektren der ZnSnO-Schicht, kann man von temperbedingt, strukturellen Veränderung der ZnSnO-Schicht ausgehen, wie bereits im Rahmen der GID-Messungen Hinweise zu finden waren.

Den Bindungsenergiebereich von Si2p vor und nach Temperung für die SiN-Deckschicht der Beschichtung V2 zeigt Abbildung 4-57.

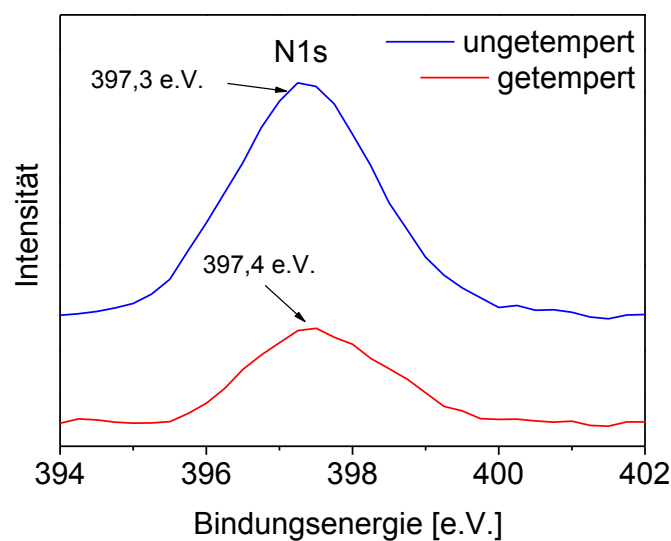


**Abbildung 4-57:** Si2p-XPS-Spektrum der Deckschichtkomponente SiN der Modellbeschichtung V2a vor und nach Temperung bei 700 °C für 4 min bei 20 nm Sputtertiefe.

Erkennbar sind vor und nach dem Tempern bei 100,3 e.V. bzw. 101,7 e.V. Peaks, die Si2p

zugeordnet werden können [169, 170]. Metallisches Silizium (Si) ist dagegen nicht eindeutig zu finden, jedoch könnten zwischen 99 e.V. und 100 e.V. überlagerte Peaks „Schultern“ erkennbar sein, die metallischem Si entsprechen würden [171, 172]. Nach der Temperung ist der Si2p Peak deutlich schwächer ausgeprägt und mit einem Peak-Maximum geringfügig und 1,4 e.V. zu höherer Bindungsenergie verschoben. Die Peakverschiebung zu höherer Bindungsenergie kann auf eine teilweise Oxidation der SiN-Schicht bzw. auf die Entstehung von Siliziumoxid ( $\text{SiO}_x$ ) mit Peaks bei 103,1 e.V. oder 103,4 e.V. hinweisen. Ein Sauerstoff zugehöriger Peak konnte in den betrachteten Schichttiefen jedoch nicht festgestellt werden.

Die zur SiN-Schicht zugehörigen N1s Peaks vor und nach Temperung zeigt Abbildung 4-58.



**Abbildung 4-58:** N1s XPS-Spektrum der Deckschichtkomponente SiN der Modellbeschichtung V2a vor und nach Temperung bei 700 °C für 4 min bei 20 nm Sputtertiefe.

Vor und nach dem Tempern befindet sich der N1s Peak bei 397,3 e.V., besitzt jedoch nach der Temperung eine geringere Intensität, gleich dem Si2p.

#### 4.5.3 Mechanische Eigenschaften

Die Stabilität dünner Beschichtungen ist aus chemischer, thermischer und mechanischer Sicht zu einem wesentlichen Teil abhängig von den mechanischen Eigenschaften der Schichtbestandteile, wie der Eigenspannung und dem E-Modul. Diese sind wiederum eng mit den strukturellen Verhältnissen in der Beschichtung verknüpft und können im Belastungsfall als Indiz für die Toleranz der Beschichtung bzw. des Schichtsystems gegenüber Belastung herangezogen werden (siehe Kapitel 2.7). Die folgenden Abschnitte zeigen Bulgetest-Untersuchungen zur Eigenspannung und zum E-Modul der Modellbeschichtungen V0 - V6 durch Messung des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens der unterschiedlichen Modellbeschichtungsvariationen als Gesamtschichtpaket sowie aufgelöst für jede einzelne Schichtkomponente (Schichtextraktion) der Modellbeschichtung V2a sowie für die Deckschichtvarianten V0 - V6.

### 4.5.3.1 Spannungs-Dehnungs-Verhalten und Spannungsprofilierung

Die Extraktion von Eigenspannung und Elastizitätsmodul einzelner Schichtbestandteile erfolgte durch die Quasizerlegung (sequenzieller Schichtabbau) der Modellbeschichtung V2a, indem das Schichtpaket um jeweils eine weitere Schichtkomponente weniger von der Deckschicht an abgeschieden und mittels Bulgetest vermessen wurde. Die Beschichtungsbedingungen blieben dabei unverändert. Der Beitrag der weggelassenen Schichtkomponenten wurde anschließend aus den Eigenschaften der jeweiligen reduzierten Schichtpakete mit und ohne betrachtete Schichtkomponente berechnet. Pro Beschichtung wurden zwei aufeinanderfolgende Bulgemessungen durchgeführt.

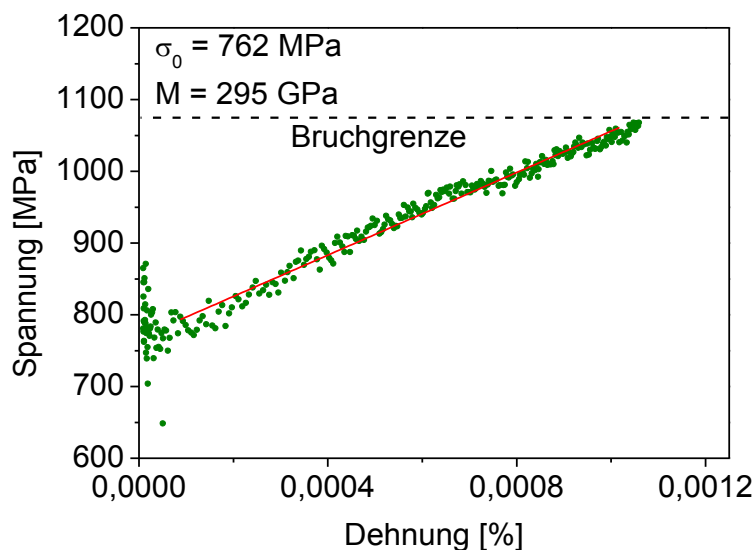
Die folgenden Abschnitte zeigen die Untersuchungen zum Spannungs-Dehnungs-Verhalten der Teilschichtpakete nach sequenzieller Reduktion und der extrahierten Schichtkomponenten, die im Resultat eine Darstellung der Spannungsverteilung innerhalb der Modellbeschichtungen ermöglichen.

Beginnend mit dem gesamten Schichtpaket der Beschichtung V2a (V2a-0) mit 99 nm Dicke, zeigt diese bei einmaliger Belastung (Test 1) und, wie bei den geringen Dehnungen bereits zu erwarten, ein ideal elastisches Spannungs-Dehnungs-Verhalten mit einem E-Modul  $E$  von 178 GPa und eine Druckeigenspannung  $\sigma$  von -218 MPa. Bei der Belastungsobergrenze von -28 MPa kommt es zum Bruchversagen der Beschichtung (siehe Tabelle 4-6 und Abbildung 4-59). Nach dem Weglassen der ersten 15 nm dicken Deckschichtkomponente (ZnSnO) ändern sich der Elastizitätsmodul und die Eigenspannung des verbleibenden Schichtpaketes V2a-1 bei idealelastischem Verhalten zu 163 GPa bzw. -432 MPa. Ein deutlicher Unterschied zum Gesamtschichtpaket bzw. dem Beitrag der weggelassenen Schichtkomponente ist eindeutig erkennbar. Zum Bruchversagen kommt es in diesem Fall vor Erreichen der Belastungsobergrenze der Bulgetestapparatur nicht, weshalb eine zweifache Be- und Entlastung möglich war. Im zweiten Versuch (Test 2) zeigt das Schichtpaket bei gleichbleibendem Elastizitätsmodul eine geringere Druckeigenspannung von -404 MPa. Der gleichbleibende E-Modul und die geringere Eigenspannung bei wiederholter Be- und Entlastung bezeugen den elastischen Charakter des Schichtpaketes, deuteten aber auch auf eine durch die angelegte Bulge-Zugspannung mögliche Reduzierung von Druckeigenspannung erzeugenden Schichtstrukturfehlern (Relaxation von Versetzungen etc.).

**Tabelle 4-6:** Übersicht des mittels Bulgetest gemessenen E-Moduls und der Eigenspannung der Teilschichtpakete (gesamt) und der extrahierten Einzelschichtkomponenten (individual), der sequenziell abgebauten Modellbeschichtung V2a bei zweimaliger Be- und Entlastung (Test 1 /Test 2). Die Schicht- und Schichtpaketdicken sowie die rms-Rauheit sind ergänzend wiederholt dargestellt.

Probe	Gesamt- / Einzelschichtdicke ( $\pm 1$ nm)	rms-Rauheit (nm)	Gesamt-E-Modul (GPa)	Gesamtspannung (MPa)	Individual-E-Modul (GPa)	Individualspannung (MPa)
V2a-0	99 / 15	1.0	178	-218	295	762
V2a-1	84 / 26	1.2	163/164	-432/-404	300/307	-378/-345
V2a-2	58 / 6	4.2	98/100	-403/-431	128/162	109/117
V2a-3	52 / 9	1.2	111/111	-462/-538	89/92	-560/-617
V2a-4	43 / 7	1.8	137/141	-498/-511	152/158	210/214
V2a-5	36 / 6	3.5	143/150	-601/-605	222/307	281/341
V2a-6	30 / 30	6.7	179/181	-751/-789	179/181	-751/-789

Extrahiert man nun aus den Messungen V2a-0 und V2a-1 die Eigenschaften der ZnSnO-Schichtkomponente entsprechend dem Vorgehen in Kap. 3.4.4.5, erhält man dessen Spannungs-/Dehnungsverhalten, dargestellt in Abbildung 4-59.



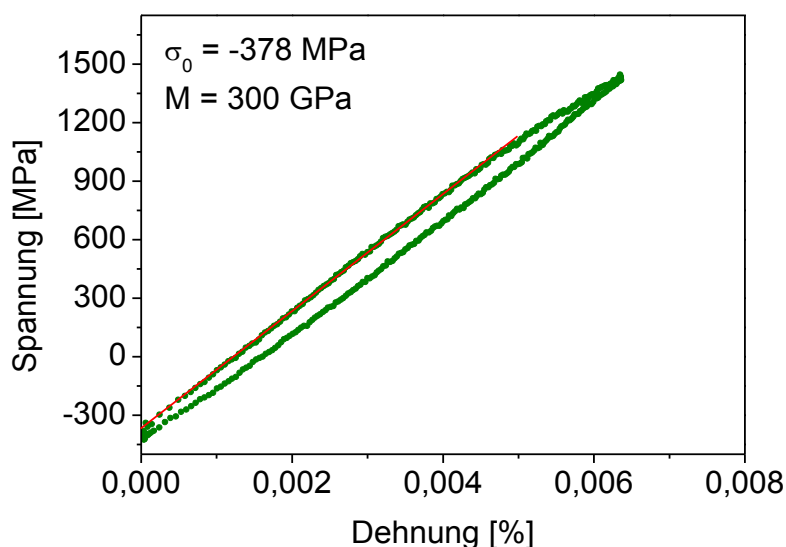
**Abbildung 4-59:** Bulgetest Spannungs-Dehnungs-Verhalten der ZnSnO-Schichtkomponente V2a-0 bei Belastung bis zum Bruchversagen (Bruchgrenze) des Schichtpaketes.

Die ZnSnO-Schicht zeigt dabei, bei ebenfalls nahezu idealelastischem Verhalten, einen E-Modul von 295 GPa und eine Zugeigenspannung von 762 MPa. Zum Zeitpunkt des Bruchversagens befindet sich die ZnSnO-Schicht unter Zugspannung von 1075 MPa. Die hohe Zugspannung kann die Ursache für das Versagen des Schichtpaketes angesehen werden. Über die Zugspannungsobergrenze von gesputtertem ZnSnO ist bisher nichts bekannt.

Durch Weglassen der nächsten 6 nm dicken Schichtkomponente SiN erhält man im ersten Versuch für das verbleibende 58 nm dicke Schichtpaket V2a-2 einen Elastizitätsmodul von 98

GPa und eine Eigenspannung von -403 MPa. Im zweiten Test verbleibt der Elastizitätsmodul unverändert und die Druckeigenspannung nimmt auf -431 MPa zu. Die Veränderung der Schichteigenspannung zu höherer Druckspannung ist möglicherweise plastischer Deformation bzw. einer Veränderung der Schichtstruktur des Schichtpaketes unter Zugbelastung zu schulden.

Extrahiert man nun das Spannungs-Dehnungs-Verhalten der 26 nm dicken SiN-Schicht (Abbildung 4-60), zeigt diese im Rahmen der Messgenauigkeit ein nahezu idealelastisches Verhalten mit einem Elastizitätsmodul von 300 GPa und eine Druckeigenspannung von -378 MPa.



**Abbildung 4-60:** Bulgetest Spannungs-Dehnungs-Verhalten der SiN-Schichtkomponente V2a-1 bei erstmaliger (Test 1) Be- und Entlastung.

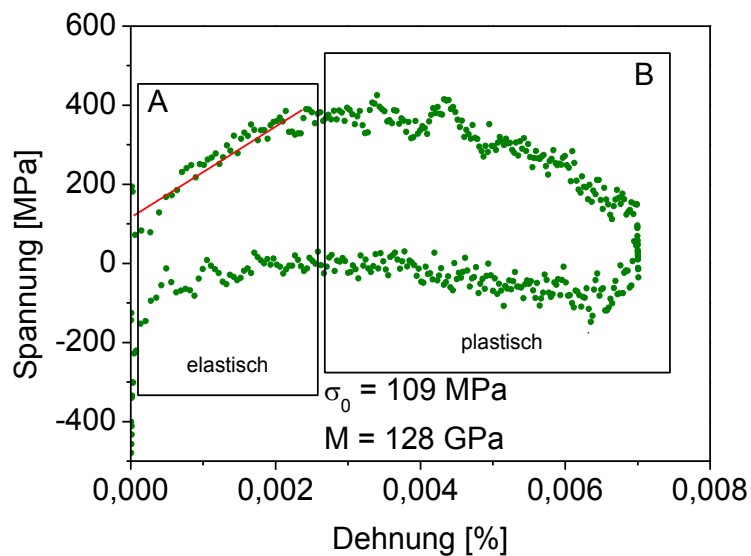
Betrachtet man die SiN-Schichtkomponente in Relation zur ZnSnO-Schicht, steht diese unter Zugspannung, wogegen die SiN-Schicht unter Druckspannung steht. Die Spannungsdifferenz an der Grenzfläche beträgt ca. 1 GPa. Dabei birgt eine solch hohe Spannungsdifferenz ein hohes Grenzflächenversagenspotenzial, wonach eine Erniedrigung der mechanischen Beständigkeit des Schichtpaketes zu erwarten ist.

Reduziert man das Schichtpaket weiter um die nächste Schichtkomponente ZnAlO, mit einer Dicke von 6 nm, so erhält man für das verbleibende Schichtpaket V2a-3 im ersten Versuch einen E-Modul von 111 GPa und eine Druckeigenspannung von -462 MPa. Im zweiten Versuch bleibt der E-Modul gleich und die Eigenspannung erhöht sich auf -538 MPa. Bei zweitem Versuch ist eine stärkere Abweichung von einem ideal elastischen Verhalten als beim ersten Versuch zu erkennen.

Die extrahierte 6 nm dicke ZnAlO-Schicht, dargestellt in Abbildung 4-61, zeigt bei Belastung anders als die bisher ideal-elastischen Schichten bis zu einer Dehnung von 0.0035 % eine



Spannungszunahme, gefolgt von einer Spannungsabnahme bei weiterer Dehnung bis zu einem maximalen Wert von 0,007 %.

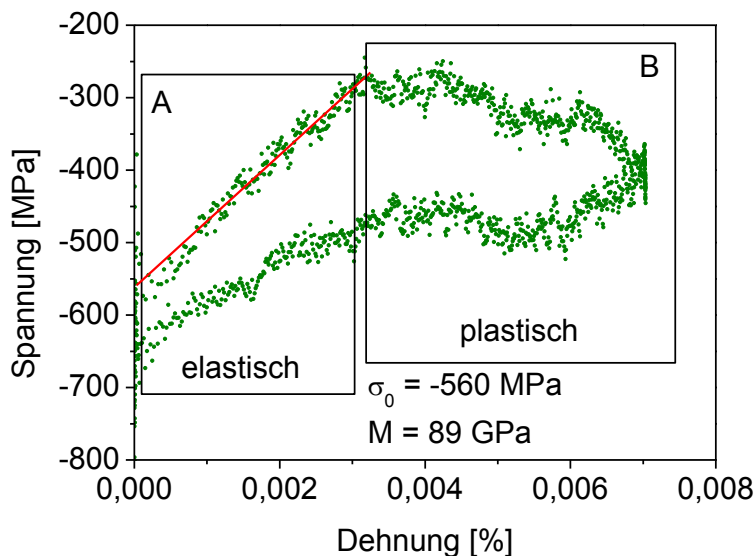


**Abbildung 4-61:** Bulgetest Spannungs-Dehnungs-Verhalten der ZnAlO-Schichtkomponente V2a-2 bei erstmaliger (Test 1) Be- und Entlastung. Zonen elastisch/plastischer Deformation sind angedeutet.

Bei Entlastung ist ein nahezu identischer Kurvenverlauf zu verzeichnen, jedoch mit höherer Eigenspannung bei vollständiger Entlastung im Vergleich zur initialen Eigenspannung. Näherungsweise können durch Fitten (anlegen einer Geraden) des ersten Drittels der Belastungskurve eine Eigenspannung von 109 MPa  $\sigma_0$  und ein Elastizitätsmodul von 128 GPa bestimmt werden. Bei wiederholtem Vorgang (Test 2) ist bei Belastung ein ähnlicher Kurvenverlauf erkennbar, mit einem E-Modul von 117 GPa und einer Zugeigenspannung von 162 MPa, ermittelt aus dem ersten Drittel der Belastungskurve. Das Verhalten bei Entlastung zeigt im Vergleich zum ersten Versuch jedoch eine starke Abweichung, wobei eine Spannungsverschiebung hin zu höherem Druck stattfindet. Dieses Spannungs-Dehnungs-Verhalten ist möglicherweise einem Gleiten der ZnAlO-Schicht auf den darunter liegenden, metallischen Schichten (Ti und Ag) mit gegensätzlicher Eigenspannung zuzurechnen. Ebenfalls ist eine erhöhte Rauigkeit dieser Schicht zu verzeichnen.

Bei weiterer Reduktion des Schichtpakets um die 9 nm dicke Ti-Schichtkomponente ergeben sich für das verbleibende Schichtpaket (V2a-4) im ersten Versuch ein E-Modul von 137 GPa und eine Druckeigenspannung von -498 MPa bei nahezu idealelastischem Verhalten der Spannungs-Dehnungs-Kurve. Im zweiten Versuch ergeben sich ein E-Modul von 141 GPa und eine Druckeigenspannung von -511 MPa.

Das extrahierte Spannungs-Dehnungs-Verhalten der teilweise oxidischen, teilweise metallischen Ti-Schichtkomponente zeigt Abbildung 4-62.

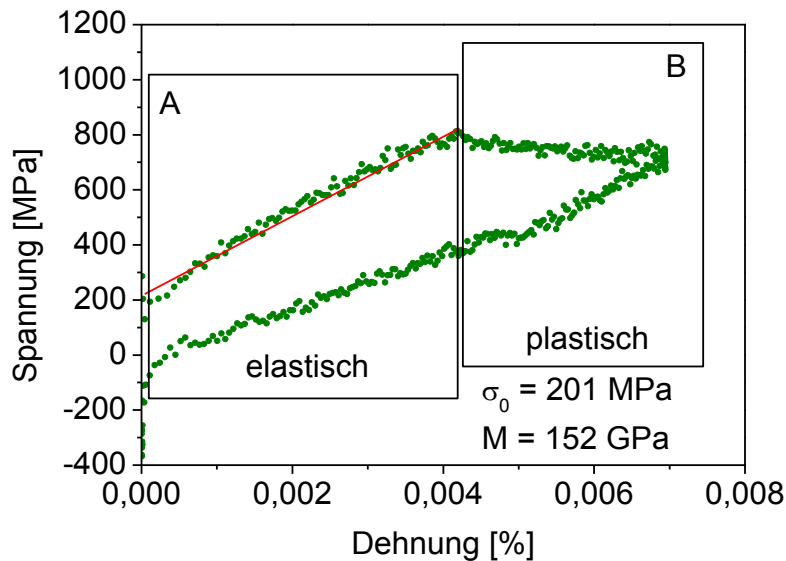


**Abbildung 4-62:** Bulgetest Spannungs-Dehnungs-Verhalten der Ti-Schichtkomponente V2a-3 bei erstmaliger (Test 1) Be- und Entlastung. Zonen elastisch/plastischer Deformation sind angedeutet.

Diese Schicht zeigt bei Belastung ein linear-elastisches Verhalten bis zu einer Dehnung von 0,003 %, gefolgt von plastischer Deformation bis zu einer Dehnung von maximal 0,007 %. Bei Entlastung erfolgt weiter plastische Deformation, bis sich unterhalb einer Dehnung von 0,003 % wieder ein linearelastisches Verhalten einstellt. Entnommen dem linearen Teil der Belastungskurve, besitzt die Schicht entsprechend dem ersten Versuch einen E-Modul von 89 GPa und eine Druckeigenspannung von -560 MPa. Im zweiten Versuch beträgt der E-Modul 92 GPa. Die zugehörige Druckeigenspannung fällt mit -617 MPa etwas höher aus, und ist möglicherweise Folge der im ersten Versuch durch plastische Deformation bzw. Dehnung zusätzlich eingebrachten Druckspannungen.

Reduziert man das Schichtpaket weiter um die 7 nm dicke Ag-Schichtkomponente erhält man das Spannungs-Dehnungs-Verhalten des verbleibenden Schichtpaketes V2a-5 bestehend aus ZnAlO und ZAO. Der Kurvenverlauf zeigt ein idealelastisches Verhalten aus dem sich im ersten Versuch ein E-Modul von 143 GPa und eine Druckeigenspannung von -601 GPa und im zweiten Versuch Werte von 150 GPa bzw. -605 MPa ermitteln lassen. Zu erkennen ist hierbei eine geringe Abweichung zwischen den beiden Versuchen, die aufgrund der abnehmenden Komplexität des Schichtpaketes zustande kommt.

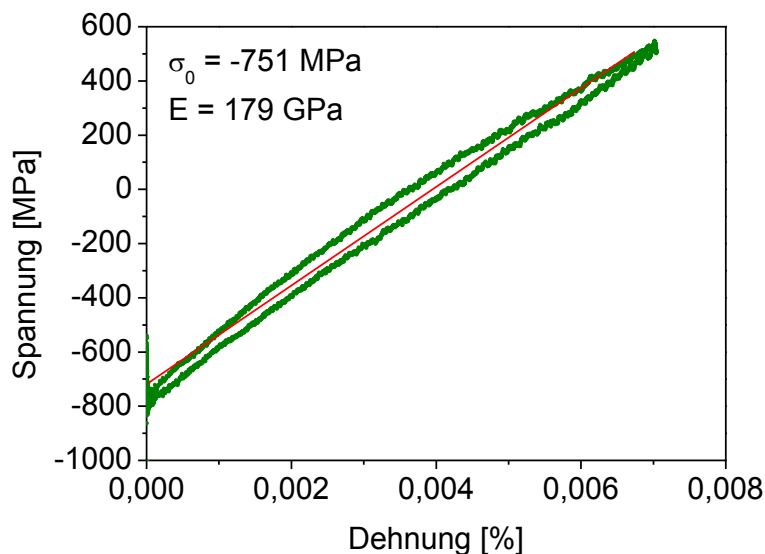
Das extrahierte Spannungs-Dehnungs-Verhalten der metallischen Ag-Schicht zeigt Abbildung 4-63.



**Abbildung 4-63:** Bulgetest Spannungs-Dehnungs-Verhalten der Ag-Schichtkomponente V2a-4 bei erstmaliger (Test 1) Be- und Entlastung. Zonen elastisch/plastischer Deformation sind angedeutet.

Anders als bei den bisher betrachteten Schichten, abgesehen von der auf der Ag-Schicht aufgetragenen Ti- und ZnAlO-Schicht, zeigen sich hierbei zwei unterschiedliche Verformungsbereiche elastischer und plastischer Deformation, wie sie gewöhnlicherweise in den Zugspannungs-Diagrammen von Metallen zu beobachten sind [173]. Durch das Anlegen einer Geraden an der Belastungskurve im Dehnungsbereich von 0 - 0,004 % lassen sich für den ersten Versuch ein E-Modul von 152 GPa und eine initiale Zugeigenspannung der Schicht von 201 MPa ermitteln. Im Dehnungsbereich zwischen 0,004 und 0,007 % bei Zugspannungen um die  $775 \pm 25$  MPa findet eine kontinuierliche plastische Verformung der Silberschicht statt, die der Fließgrenze am Übergang von elastischer zu plastischer Deformation entspricht. Bei Entlastung verformt sich die Schicht ebenfalls erst plastisch und dann elastisch, wobei die plastische Verformung geringer ausfällt als bei Belastung. Eine Kompensation plastisch verformter Anteile ist hierbei nicht mehr möglich und es bilden sich bei der Entlastung Druckspannungen in der Schicht aus, die den initialen Eigenspannungswert überschreiten. Im zweiten Versuch betragen der E-Modul und die Zugeigenspannung bei gleichem Verhalten und im Rahmen der Messgenauigkeit 158 GPa bzw. 214 MPa.

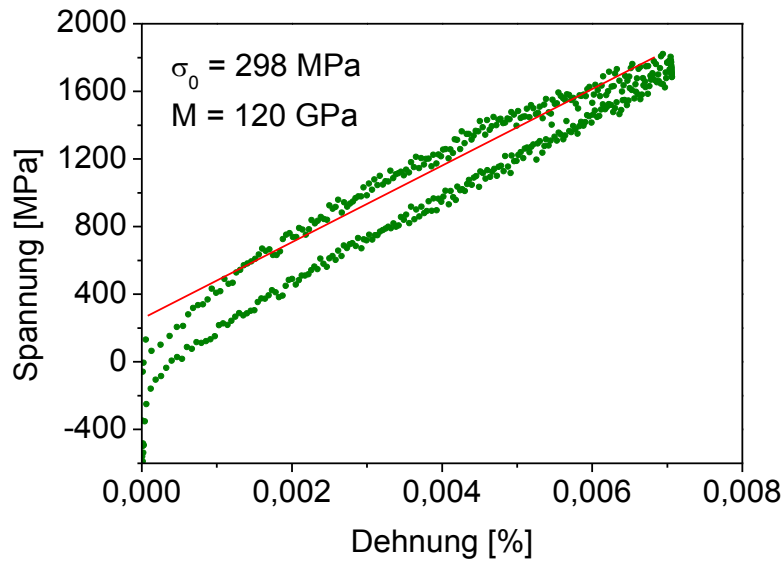
Wird das Schichtpaket nun um die vorletzte Schichtkomponente reduziert, erhält man das Spannungs-Dehnungs-Verhalten der auf der Oxidschicht der LPCVD-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Bulgeträgermembran aufgetragenen 30 nm dicken ZnAlO-Schicht bzw. Schichtkomponente V2a-6, dargestellt in Abbildung 4-64.



**Abbildung 4-64:** Bulgetest Spannungs-Dehnungs-Verhalten der ZnAlO-Schichtkomponente V2a-6 bei erstmaliger (Test 1) Be- und Entlastung.

Diese im Verhältnis zu den anderen betrachteten Schichten relative raue Schicht zeigt bei erster Be- sowie Entlastung ein nahezu idealelastisches Verhalten mit einem Elastizitätsmodul von 179 GPa und einer Druckeigenspannung von -751 MPa. Bei zweiter Be- und Entlastung ist bei gleichbleibendem Elastizitätsmodul die Druckeigenspannung mit -789 MPa etwas höher als initial (siehe Tabelle 4-6) und ist entweder der Messungenauigkeit oder einem gewissen Maß lateraler plastischer Deformation unter Belastung zuschulden. Die hohe Druckeigenspannung der Schicht korreliert mit der inselartigen Schichtoberflächenstruktur der topografischen Untersuchungen aus Kap. 4.5.2., die auf die Ausbildung einer kolumnaren Schichtstruktur deutet und entsprechend dem Zone 1- bzw. Zone T-Modell nach Thornton in Schichten hoher Versetzungsdichte und dementsprechend hohen Druckeigenspannungen resultieren.

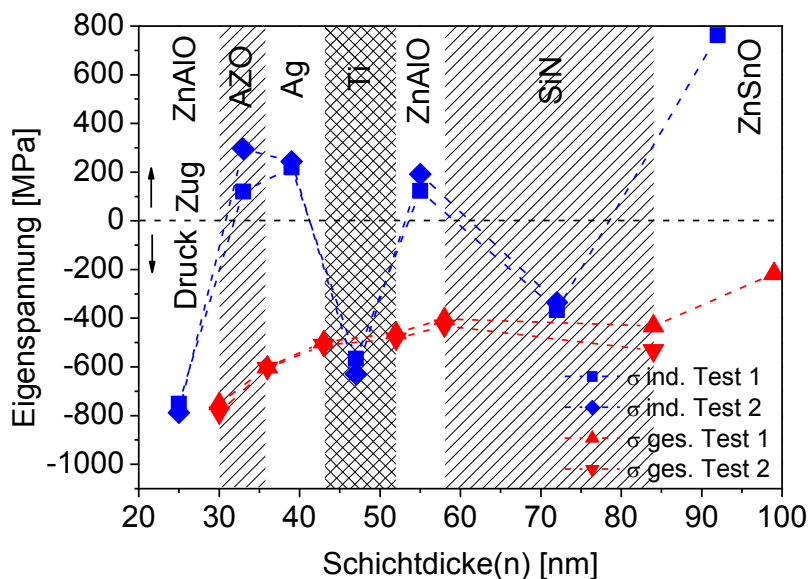
Zuletzt lässt sich das Spannungs-Dehnungs-Verhalten der auf der ZnAlO-Schicht abgeschiedenen AZO-Schicht mit einer gemittelten Dicke von 6 nm dargestellt in Abbildung 4-65 extrahieren.



**Abbildung 4-65:** Bulgetest Spannungs-Dehnungs-Verhalten der AZO-Schichtkomponente V2a-5 bei erstmaliger (Test 1) Be- und Entlastung.

Diese Schicht zeigt eine Abweichung vom ideal elastischen Verhalten. Gemittelt lassen sich im ersten Versuch ein E-Modul von 222 GPa und eine Zugspannung von ca. 281 MPa feststellen. Die Belastungskurve, oberer Teil der Be-/Entlastungskurve, weicht ebenfalls von der Entlastungskurve ab. Die Spannung bei Entladung ist geringer, was jedoch in der Kompensation der bei Beladung eingebrachten plastischen Deformationsanteile begründet ist. Des Weiteren sind in Anbetracht der Relation zwischen ZnAlO-Schichtrauigkeit und AZO-Schichtdicke die topografischen Gegebenheiten dieser Schicht zu beachten. Im zweiten Versuch betragen der E-Modul und die Eigenspannung 307 GPa bzw. 341 MPa und unterscheiden sich deutlich vom ersten Versuch. Die Wiederholbarkeit der Messung an dieser Schicht ist nicht gegeben.

Zusammengefasst lässt sich aus der sequenziellen Reduktion der Modellbeschichtung V2a der Eigenspannungsbeitrag jeder einzelnen Schichtkomponente bzw. die Eigenspannungsverteilung innerhalb des Schichtpaketes darstellen. Abbildung 4-66 zeigt die entsprechende Eigenspannungsverteilung innerhalb der Beschichtung V2a als individuelle Eigenspannungswerte jeder einzelnen Schichtkomponente sowie als Gesamteigenspannung der verbleibenden Schichtpakete nach sequenziellen Schichtabbau (siehe Kapitel 3.1).



**Abbildung 4-66:** Eigenspannung der Teilschichtpakete nach sequenziellm Schichtabbau und die daraus errechnete Eigenspannung der individuellen Schichtkomponenten der Modellbeschichtung V2a bei zweimaliger Be- und Entlastung (Test 1 und Test 2). Die gestrichelten Linien dienen als Betrachtungshilfe.

Die Profilierung lässt eine kontinuierliche Abnahme der Druckeigenspannung mit jeder zusätzlichen auf dem Substratglas aufbauenden Schicht erkennen. Der individuelle Eigenspannungsbeitrag der jeweiligen Einzelschicht zum Gesamtschichtpaket variiert je nach Schichtmaterial und darunter liegender Substratschicht. Druck- sowie Zugeigenspannungen der individuellen Schichten wechseln sich innerhalb des Paketes ab und tragen unter Berücksichtigung der individuellen Schichtdicken in einem unterschiedlich starken Maße zur Gesamteigenspannung des Schichtpaketes bei. Die dabei teilweise sehr hohen Spannungsunterschiede an den Grenzflächen einzelner Schichtkomponenten können enorm hoch sein und Spannungswerte bis in den GPa-Bereich erreichen. Als Folge können an den Grenzflächen starke Delaminations- und Aggregationstendenzen vorhanden sein, die bei thermischer oder chemisch-diffusiver Aktivierung (durch Temperung oder hohe Feuchtigkeit) zum Schichtversagen führen. Mit der Kenntnis der Eigenspannungszustände innerhalb des Schichtpaketes eröffnet sich die Möglichkeit, Zusammenhänge zwischen den Abscheidebedingungen bei Sputtern und den daraus resultierenden Stabilitätsmerkmalen herzustellen und gezielt die Eigenschaften einzelner Schichtkomponenten sowie des gesamten Schichtpaketes entsprechend der gewünschten Anforderungen zu generieren.

Zusammengefasst kann den Untersuchungen zu den mechanischen Eigenschaften entnommen werden, dass mittels Bulgetest mehrlagige Sonnen- und Wärmeschutzschicht bezüglich ihrer mechanischen Eigenschaften detailliert charakterisiert und der Spannungsbeitrag einzelner Schichtkomponenten dargestellt werden kann. Es konnte abhängig von der Schichtdicke

und der Schichttopografie mit relativ hoher Genauigkeit die Eigenspannung und der jeweilige E-Modul einzelner Schichtkomponenten ermittelt und mit dem Gesamtschichtpaket in Relation gebracht werden. Durch die Darstellung der Spannungsverteilung innerhalb des Schichtpaketes kann ein Eindruck von den Spannungsverhältnissen an den Grenzflächen zweier Schichtkomponenten gewonnen werden und als Indiz für mögliches Grenzflächenversagen herangezogen werden. Des Weiteren kann auf Grundlage der Untersuchungen eine Korrelation mit der chemischen, thermischen und mechanischen Stabilität derartiger Schichtsysteme hergestellt werden.

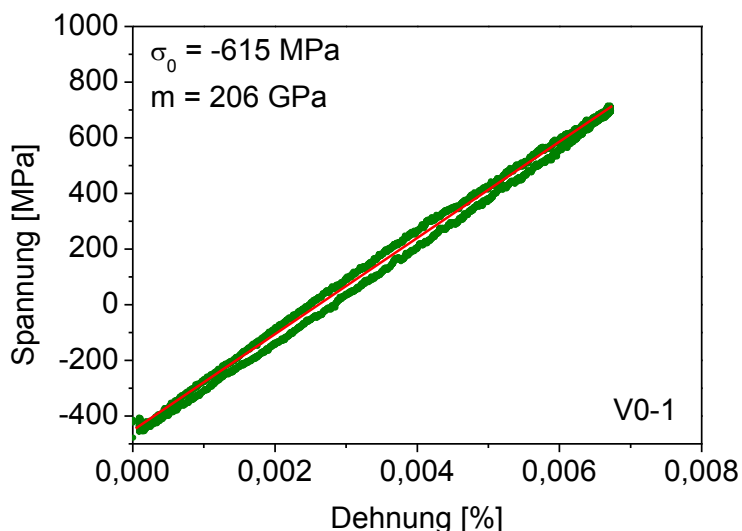
#### 4.5.3.2 Einflüsse unterschiedlicher Deck- und Haftschiicht

Basierend auf den detaillierten Untersuchungen der Modellbeschichtung V2a, die als Grundlage für die Betrachtung und den Vergleich unterschiedlicher Deckschichteigenschaften der Modellbeschichtungen V0 - V6 dienen, werden im Folgenden der E-Modul und Eigenspannung aller Modellbeschichtungen V0 - V6 als Gesamtschichtpaket sowie extrahiert für die unterschiedlichen Deckschicht- und Haftschiichtmaterialien dargestellt. Bei der ZnSnO-Deckschicht wird ebenfalls die Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von den Abscheidebedingungen Sputtergasdruck und Sputterleistung aufgezeigt.

Spannungs-Dehnungsdiagramme werden aufgrund der Vielzahl an Graphen die mit den durchgeführten Untersuchungen einhergehen lediglich für die Modellbeschichtungen V0, V1, V3a und V5 exemplarisch dargestellt. Diese sollen den Einfluss der Deck- und Haftschiichtmodifikation verdeutlichen. Die mechanischen Eigenschaften aller Modellbeschichtungen und extrahierten Schichtkomponenten sowie -bestandteile werden in Tabelle 4-7 dargestellt und anhand der Elastizitäts- und Spannungswerte diskutiert.

Die mechanischen Eigenschaften der Deckschichten der Beschichtungen V2 (SiN auf ZnAlO) und V2a (ZnSnO auf SiN) wurden bereits in Kapitel 4.5.3.1 beschrieben. Die ZnSnO-Deckschicht zeigte dabei einen E-Modul von 295 GPa und eine hohe Zugeigenspannung von 762 MPa bei Abscheidung auf amorphem SiN. Leider war dabei nur ein Versuch möglich, da es frühzeitig zum Bruch des Schichtpaketes gekommen ist und keine weiteren Proben zur Verfügung standen. Die SiN-Deckschicht konnte dagegen mit einem durchschnittlichen E-Modul von  $303 \pm 3$  GPa und einer Druckeigenspannung  $-361 \pm 16$  MPa mehrfach und repräsentativ gemessen werden.

Vergleicht man nun die ZnSnO-Deckschichteigenschaften der Modellbeschichtung V0 (ZnSnO auf ZnAlO) mit jener der Schicht V2a, zeigt diese extrahierte ZnSnO-Deckschicht ein deutlich unterschiedliches Spannungs-Dehnungs-Verhalten (Abbildung 4-67).



**Abbildung 4-67:** Bulgetest Spannungs-Dehnungs-Verhalten der ZnSnO-Deckschichtkomponente der Referenzmodellbeschichtung V0 bei erstmaliger Be- und Entlastung.

Der E-Modul und die Druckeigenspannungen betragen bei beinahe idealelastischem Kurvenverlauf und erster Be- und Entlastung (Test 1) 206 GPa bzw. -615 MPa. Bei wiederholter Be- und Entlastung betragen der E-Modul und die Eigenspannung 220 GPa bzw. -536 MPa bei ebenfalls nahezu idealelastischem Verhalten. Die Druckeigenspannung im zweiten Versuch ist etwas geringer und deutet auf Relaxations- und Deformationsvorgänge im Gesamtschichtpaket bzw. in der Deckschicht, hervorgerufen durch die Belastung. Die Differenz zwischen den auf unterschiedlichen Substratmaterialien aufgetragenen ZnSnO-Schichten (V2a und V0) beträgt beim E-Modul ca. 80 - 90 GPa und bei der Eigenspannung zeigen sich sogar gegensätzliche Spannungszustände. Die Ursache dafür könnte in deutlich unterschiedlichen Keimbildungs- und Grenzflächenphänomenen begründet sein wie sie in Kap. 2.3.3 und 2.3.4 beschrieben sind.

Betrachtet man im Weiteren die Modellbeschichtungen mit ZnSnO-Deckschicht (V3, V3a und V4), bei welchen die Abscheideparameter Sputtergasdruck und -leistung variiert wurden, und vergleicht die E-Moduln und die Eigenspannungen der Deckschichten bei erster Be- und Entlastung (Test 1) mit jener der Beschichtung V0, zeigen sich hier ebenfalls Unterschiede abhängig von den Sputterbedingungen, jedoch in einem deutlich geringeren Ausmaß als im Vergleich mit der ZnSnO-Deckschicht der Beschichtung V2a (Tabelle 4-7).



**Tabelle 4-7:** E-Moduln und Eigenspannung der Modellbeschichtungen V0 - V6 als Gesamtschichtpaket und extrahiert für die das Teilschichtpaket oberhalb der Silberschicht (Ag-Top) sowie für die Deckschicht bei zweimaliger Be- und Entlastung (Test 1 / Test 2).

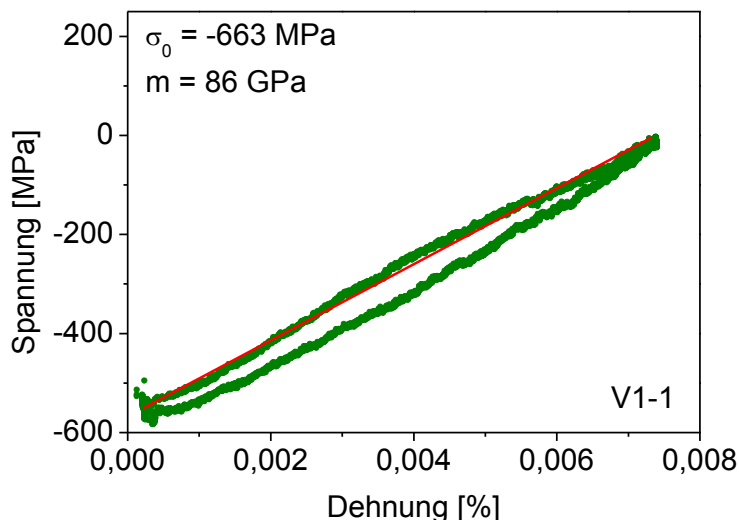
Probe	Gesamt-E-Modul (GPa)	Gesamtspannung (MPa)	Ag-Top-E-Modul (GPa)	Ag-Top-Spannung (MPa)	Decksch.-E-Modul (GPa)	Decksch.-Spannung (MPa)
V0	130/135	-456/-432	121/134	-387/-363	206/220	-615/-536
V1	94/103	-493/-475	55/74	-476/-454	86/111	-663/-615
V2 (V2a-1)	163/307	-432/-532	191/197	-319/-315	299/303	-367/-335
V2a	178	-218	228	-48	300	762
V3	132/127	-447/-457	126/118	-387/-420	211/196	-587/-619
V3a	129/122	-367/-433	132/107	-283/-368	199/176	-325/-536
V4	133/142	-441/-448	131/149	-451/-329	219/247	-551/-481
V5	115/123	-408/-415	87/108	-280/-314	-	-
V6	126/125	-441/-448	118/117	-402/-416	-	-

Im Rahmen der Sputterparametervariation konnten im ersten Versuch E-Moduln zwischen 199 bis 219 GPa und im zweiten Versuch zwischen 176 bis 247 GPa festgestellt werden. Bei der Eigenspannung belaufen sich die Werte im ersten Versuch zwischen -325 MPa bis -663 MPa und im zweiten Versuch -481 MPa bis -536 MPa. Die Abhängigkeiten der mechanischen Eigenschaften E-Modul und Eigenspannung der ZnSnO-Deckschicht von den Sputterbedingungen ist für den ersten Versuch wie folgt:

- Ein erhöhter Sputtergasdruck bei konstanter Sputterleistung (V3 → V0 und V3a → V4) führt zu erhöhten Druckeigenspannungen. Beim E-Modul ist kein Zusammenhang erkennbar.
- Eine erhöhte Sputterleistung bei konstantem Sputtergasdruck (V0 → V4 und V3 → V3a) führt zu geringeren Druckeigenspannungen. Der E-Modul zeigt ebenfalls eine tendenzielle Zunahme, jedoch im Rahmen der Messungenauigkeit.

Im zweiten Versuch ist ein konträres Verhalten zu verzeichnen. Dieses ist wegen der bereits erfolgten Erstbelastung des Schichtpaketes für die Beschreibung von Sputter-Eigenschafts-Relationen nicht mehr geeignet.

Zuletzt sind noch die Modellbeschichtungen V2 und V1 mit nitridischer bzw. oxinitridischer Deckschicht zu betrachten. Das Spannungs-Dehnungs-Verhalten der Deckschicht V2 wurde bereits beschrieben. Jenes der extrahierten SiON-Deckschicht zeigt Abbildung 4-68.

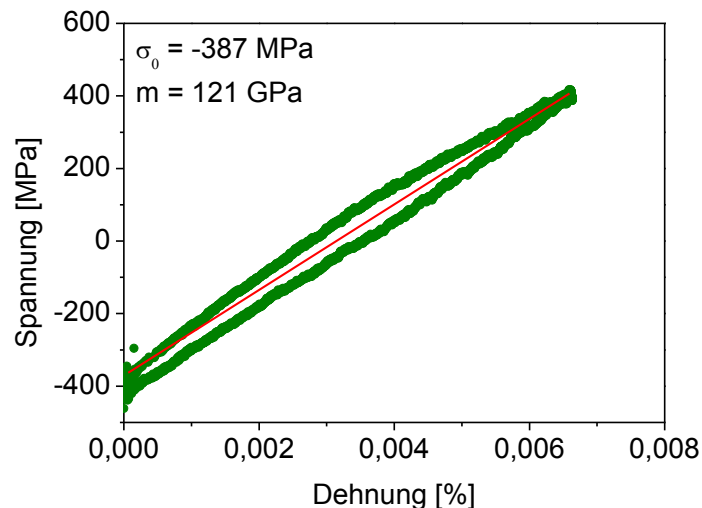


**Abbildung 4-68:** Bulgetest Spannungs-Dehnungs-Verhalten der SiON-Deckschichtkomponente der Referenzmodellbeschichtung V1 bei erstmaliger Be- und Entlastung.

Der Kurvenverlauf der Schicht weicht vom idealelastischen Verhalten ab. Ein E-Modul von 86 GPa und eine Druckeigenspannung von -663 MPa könnten im ersten Versuch der gefitteten Belastungskurve entnommen werden. Im zweiten Versuch ist ein ähnlicher Kurvenverlauf erkennbar mit einem E-Modul von 111 GPa und einer Druckeigenspannung von -615 MPa. Die Abweichung zum ersten Versuch ist gering und spricht für die Stabilität der SiON-Schicht sowie für die Reproduzierbarkeit der Messung. Die mechanischen Eigenschaften der SiON-Deckschicht V1 in Vergleich zur SiN-Deckschicht V2 unterscheiden sich hauptsächlich beim E-Modul. Die Eigenspannung weicht nicht wesentlich ab.

Neben den mechanischen Eigenschaften der Deckschicht wurden ebenfalls indirekt Effekte der Haftschrift zur Silberschicht betrachtet. Dazu erfolgte die Bestimmung von E-Modul und Eigenspannung des Schichtpaketes oberhalb der Silberschicht als Ganzes (Ag-Top, Tabelle 4-7). Dabei sind insbesondere die Beschichtungen V0, V5 und V6 vergleichbar, die sich abgesehen von der Haftschriftschicht gleichen. Die betrachteten Haftschriften sind 15 nm Ti/ZnAlO bei der Beschichtung V0, 11 nm NiCr bei der Beschichtung V5 und 20 nm AZO bei der Beschichtung V6. Zur Darstellung des Einflusses dieser Haftschriftmaterialien werden im Folgenden die Spannungs-Dehnungs-Diagramme der „Ag-Top“-Schichtpakete der Beschichtungen V0, V5 und V6 dargestellt.

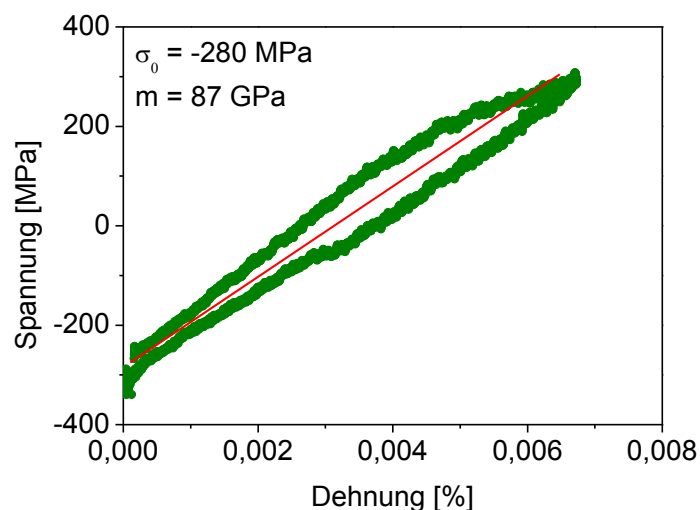
Abbildung 4-69 zeigt das Spannungs-Dehnungs-Verhalten im ersten Versuch (Test 1) des „Ag-Top“-Schichtpaketes der Referenzmodellbeschichtung V0 mit Ti/ZnAlO-Haftschrift.



**Abbildung 4-69:** Bulgetest Spannungs-Dehnungs-Verhalten des Deckschichtpaketes oberhalb der Silberschichtkomponente der Referenzmodellbeschichtung V0 bei erstmaliger Be- und Entlastung.

Die Kurvenverläufe von Be- und Entlastung weichen bei ca. 50 % der Maximaldehnung von 0,007 % um einen maximalen Betrag von 58 MPa voneinander ab. Der E-Modul gemittelt über die Spannungs-Dehnungs-Kurven von Be- und Entlastung beträgt 121 GPa und die Eigen-spannung -387 MPa. Im zweiten Versuch (Test 2) sind bei ähnlichem Kurvenverlauf ein E-Modul von 134 GPa und eine Eigen-spannung von -363 MPa festzustellen.

Das Spannungs-Dehnungs-Verhalten des „Ag-Top“ Schichtpaketes der Beschichtung V5 mit NiCr-Haftschiicht zeigt im ersten Versuch Abbildung 4-70.

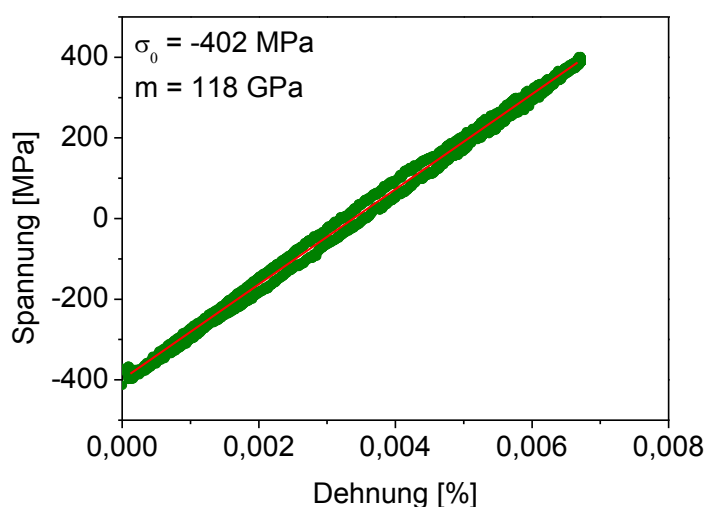


**Abbildung 4-70:** Bulgetest Spannungs-Dehnungs-Verhalten des Deckschichtpaketes oberhalb der Silberschichtkomponente der Referenzmodellbeschichtung V5 bei erstmaliger Be- und Entlastung.

Der Kurvenverlauf weicht nach einer Dehnung von ca. 0,004 % und einer relativen Span-

nungsdifferenz von ca. 450 MPa vom idealelastischen Verhalten ab und deutet auf Anteile plastischer Verformung hin. Zwischen Be- und Entlastungskurve ist bei 0,004 % Dehnung eine Spannungsdifferenz von ca. 140 MPa vorhanden. Bei völliger Entlastung stellt sich nahezu der initiale Druckspannungszustand wieder ein. Der zweite Versuch beschreibt ein identisches Verhalten mit etwas abweichenden Werten. E-Moduln und Eigenspannung wurden für den ersten Versuch mit 87 GPa bzw. -280 MPa und im zweiten Versuch mit 108 GPa bzw. -314 MPa ermittelt.

Das Spannungs-Dehnungs-Verhalten des „Ag-Top“ Schichtpaketes der Beschichtung V6 mit ZAO-Haftschrift zeigt im ersten Versuch Abbildung 4-71.



**Abbildung 4-71:** Bulgetest Spannungs-Dehnungs-Verhalten des Deckschichtpaketes oberhalb der Silberschichtkomponente der Referenzmodellbeschichtung V6 bei erstmaliger Be- und Entlastung.

Der Kurvenverlauf ist im Rahmen der Messgenauigkeit für die gesamte Dehnung von 0,007 % von idealelastischem Charakter. Plastische Verformung ist nicht erkennbar. Der E-Modul und die Eigenspannung betragen 118 GPa bzw. -402 MPa im ersten Versuch und 117 GPa bzw. -416 MPa im zweiten Versuch. Die Abweichung zwischen den beiden Messungen ist sehr gering.

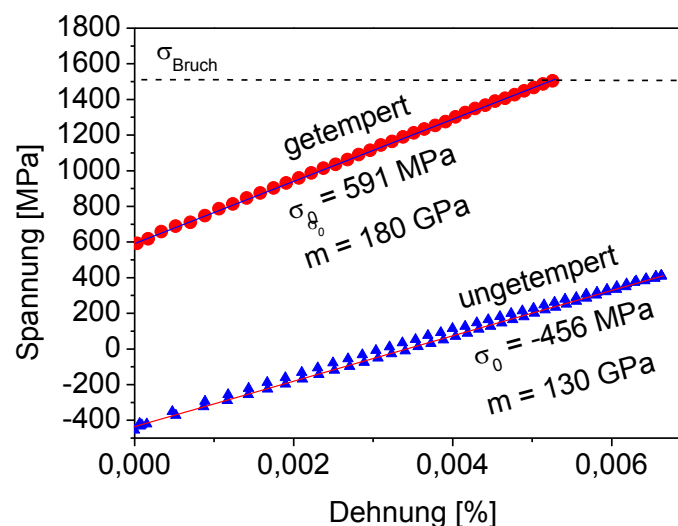
Im Vergleich untereinander zeigt sich, dass trotz gewisser Abweichungen der Absolutwerte zwischen erster und zweiter Messung, die Haftschrift einen erkennbaren Einfluss auf die gesamtmechanischen Eigenschaften in Bezug auf Elastizität, Plastizität und Eigenspannung des Schichtpaketes besitzt. Den höchsten Anteil an Plastischer Deformation zeigt die Beschichtung mit NiCr-Haftschrift (11 nm) gefolgt von der artgleichen Ti/ZnAlO-Haftschrift (16 nm) anderer Stöchiometrie. Keine erkennbaren plastischen Anteile bei nahezu ideal-elastischem Verhalten zeigt die Beschichtung mit AZO-Haftschrift (20 nm). Hierbei fällt auf, dass ein Zusammenhang zur Schichtdickenbestimmung besteht und dass durch die etwas schwierige Feststellung der

exakten Schichtdicken und den entsprechenden Ungenauigkeiten, eine gewisse Unschärfe in die Bestimmung des Spannungs-Dehnungs-Verhalten mit einfließt.

#### 4.5.3.3 Spannungs-Dehnungs-Verhalten bei Temperung

Untersuchungen zu Tempereinflüssen auf die Eigenspannung und den Verformungswiderstand erfolgten an den Modellbeschichtungen V0 und V2 mit oxidischer (ZnSnO) bzw. nitridischer (SiN) Deckschicht mittels Bulgetest (zu Messdetails siehe Kap. 2.7.1 und Kap. 4.3.2.4). Beide Beschichtungen haben abgesehen von der Deckschicht einen identischen Schichtaufbau. Tempereffekte sollten demnach durch die Barrierewirkung der Deckschicht gegenüber Sauerstoff und dem damit zusammenhängenden Oxidationsschutz für die darunterliegenden Schichten sowie von den resultierenden geometrischen, chemischen und strukturellen Veränderungen der Deckschichten selbst sowie der darunterliegenden Schichten bedingt sein.

Das Spannungs-Dehnungs-Verhalten der Schicht V0 nach Temperung bei 700 °C für 3 min unter Luftatmosphäre und anschließendem Abschrecken zeigt Abbildung 4-72.

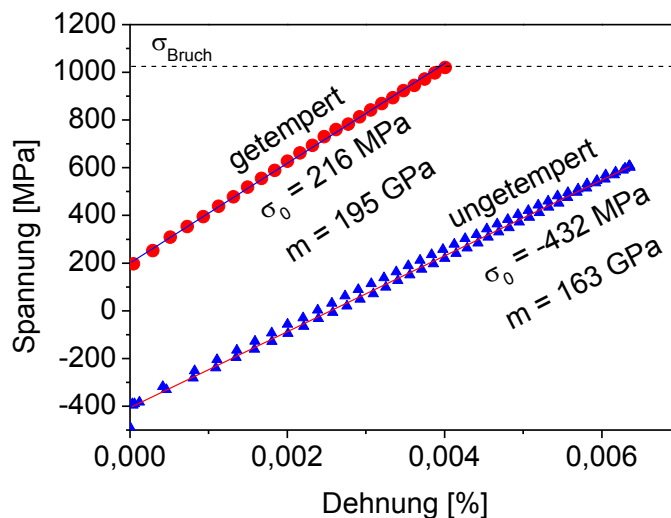


**Abbildung 4-72:** Bulgetest Spannungs-Dehnungs-Verhalten der Modellbeschichtung V0 mit ZnSnO Deckschicht vor und nach der Temperung bei 700 °C für 3 min.

Im Vergleich zum ungetemperten Schichtzustand ändert sich nach der Temperung die Eigenspannung  $\sigma$  der Beschichtung von -456 MPa Druck auf 591 MPa Zug bei einer resultierenden Gesamteigenspannungsänderung von 1500 MPa. Die Kurvenverläufe sind in beiden Fällen nahezu linear und deuten beiderseits auf ein idealelastisches Verhalten. Bei der getemperten Beschichtung kommt es bei einer maximalen Zugspannung von 1035 MPa zum Bruchversagen, ähnlich wie bei der kommerziellen Modellbeschichtung in Kapitel 4.3.2.4. Der E-Modul  $E$  ändert sich von initial 130 GPa auf 180 GPa zu höherem Verformungswiderstand der Beschichtung.

Bei der Beschichtung V2 (SiN-Deckschicht) ist ebenfalls bei idealelastischem Verhalten eine

Eigenspannungsveränderung von Druck auf Zug erkennbar (Abbildung 4-73).



**Abbildung 4-73:** Bulgetest Spannungs-Dehnungs-Verhalten der Modellbeschichtung V2 mit SiN-Deckschicht vor und nach Temperung bei 700 °C für 3 min.

Die initiale Druckspannung von -432 MPa verändert sich durch die Temperung hin zu einer Zugspannung von 216 MPa bei einer Gesamtspannungsveränderung von 648 MPa. Zum Bruch der getemperten Beschichtung kommt es bei einer maximalen Zugspannung von 1035 MPa. Der E-Modul erhöht sich von 163 GPa auf 195 GPa zu ebenfalls erhöhtem Verformungswiderstand des Schichtpaketes.

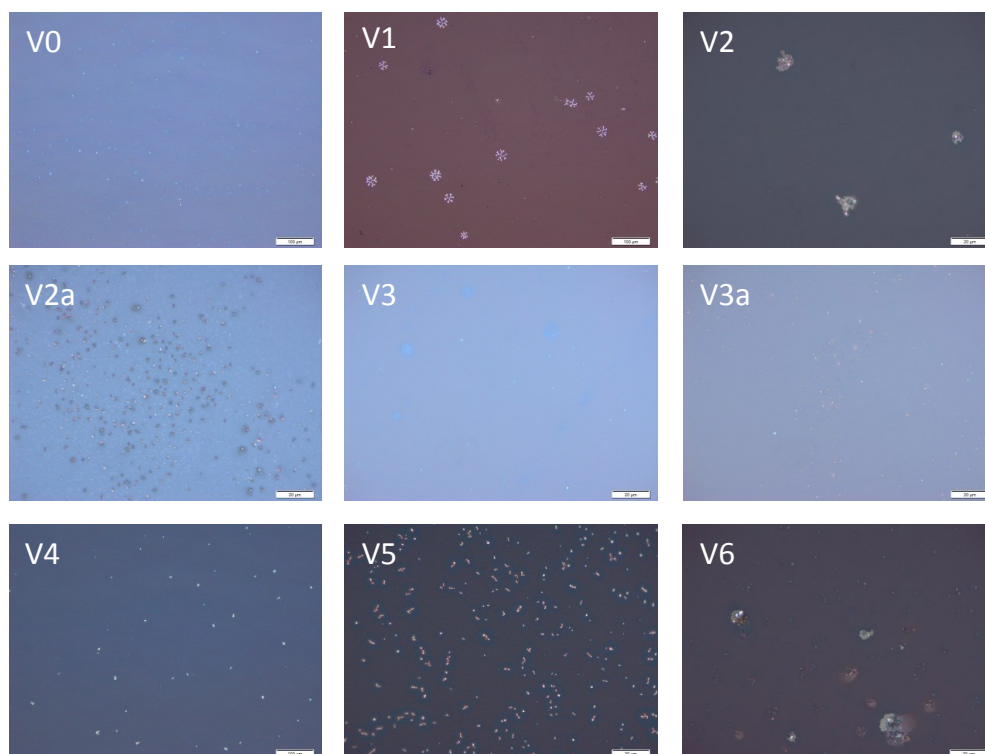
Betrachtet man nun beide Beschichtungen, zeigt sich beiderseits bedingt durch den Temperprozess ein signifikanter Einfluss auf die schichtmechanischen Eigenschaften. Es kommt in beiden Fällen zu Änderungen der Eigenspannung von Druck auf Zug bei gleichzeitiger Zunahme des Verformungswiderstandes mit zunehmendem E-Modul. Beide Phänomene deuten auch auf eine Verdichtung der Beschichtungen hin. Unterschiede bestehend dennoch bedingt durch die Deckschicht. Die Beschichtung V0 mit der ZnSnO-Deckschicht entwickelt nach dem Tempern, trotz höherer initialer Druckspannung, höhere Zugspannungen als die Beschichtung V2 mit SiN-Deckschicht. Die Beschichtung V0 weist ebenfalls eine höhere Bruchspannung und eine stärkere Zunahme des E-Moduls auf. Der E-Modul der Beschichtung V2 ist insgesamt dennoch höher und lässt im Zusammenhang mit den geringeren Eigenspannungen eine höhere mechanische sowie chemische Resistenz erwarten. Die höhere Temperatursensibilität zeigt dagegen die Beschichtung V0 mit ZnSnO-Deckschichtkomponente, die zugleich stärkere chemische und strukturelle Veränderungen im Schichtpaket zulässt. Für die restlichen nicht vermessenen Modellbeschichtungen ist ein ähnliches Verhalten zu erwarten. Die Beschichtungen V3, V3a, V4 und V6 ähneln der Beschichtung V0, und die Beschichtung V1 ähnelt der Beschichtung V2. Für die Beschichtung V5 mit NiCr-Haftsicht lässt sich soweit keine Aussage treffen, jedoch sollte ein ähnliches Verhalten wie bei der kommerziellen Beschichtung aus Kap.

4.3.2.4 zu erwarten sein.

#### **4.5.4 Klimaresistenz**

Die Klimabeständigkeit der Modellbeschichtungen V0 - V6 mit unterschiedlicher Deck- bzw. Haftschicht wurde qualitativ mittels Feuchteauslagerung (r.F. 95 %, 21 °C) und beschleunigt mittels „heat damp“-Klimabeständigkeitstest (r.F. 85 %, 85 °C) bestimmt. Die beiden unterschiedlichen Klimabelastungsfälle wurden gewählt um einerseits reale Klimabedingungen, die hohe Luftfeuchtigkeit bei Raumtemperatur bedeuten und bei Lagerung und Transport auftreten können nachzustellen, und andererseits um im Falle von stabileren Schichtsystemen dennoch in kurzer Zeit einen Klimaeffekt hervorzurufen. Betrachtet wurden dabei in regelmäßigen Zeitabständen Veränderungen der Beschichtung mittels Auflichtmikroskopie bei bis zu tausendfacher Vergrößerung. Zum Vergleich der Klimabeständigkeit zwischen den unterschiedlichen Modellbeschichtungen wurden der Zeitpunkt und das Ausmaß erster Schichtschädigung innerhalb einer definierten Fläche herangezogen. Die folgenden Abschnitte zeigen für beide Belastungsfälle anhand lichtmikroskopischer Vergleichsabbildungen den Zeitpunkt erster bzw. signifikanter Schichtschädigung der Modellbeschichtungen. Intakte Beschichtungen zeigen gewöhnlicherweise unter dem Lichtmikroskop eine homogene und gleichmäßig ebene Fläche ohne farbliche Abweichungen.

Geht man nun auf die Ergebnisse der Feuchteauslagerung ein, zeigen sich unter dem Lichtmikroskop im Auflicht nach 4 Wochen erste initiale Schädigungseffekte bei den Beschichtungen V2a, V1 und V5. Die Beschichtungen V0, V2, V3, V4 und V6 zeigen dagegen noch keine Schädigungseffekte durch Feuchtigkeit. Auffällig ist dennoch, dass an allen Beschichtungen bereits früher Degradationserscheinungen am Rand der Probe ersichtlich waren, die jedoch aufgrund der Beschichtungsexposition im Querschnitt sowie in Bereichen bereits vorher vorhandener mechanischer Beschädigungen der Beschichtung auftreten. Repräsentative Schädigungseffekte an nahezu allen Beschichtungen in der Beschichtungsfläche, die ebenfalls für die Beurteilung der Klimaresistenz verwendet werden, konnten erst nach weiteren 4 Wochen Auslagerung beobachtet werden. Die entsprechenden auflichtmikroskopischen Aufnahmen zeigt Abbildung 4-74.

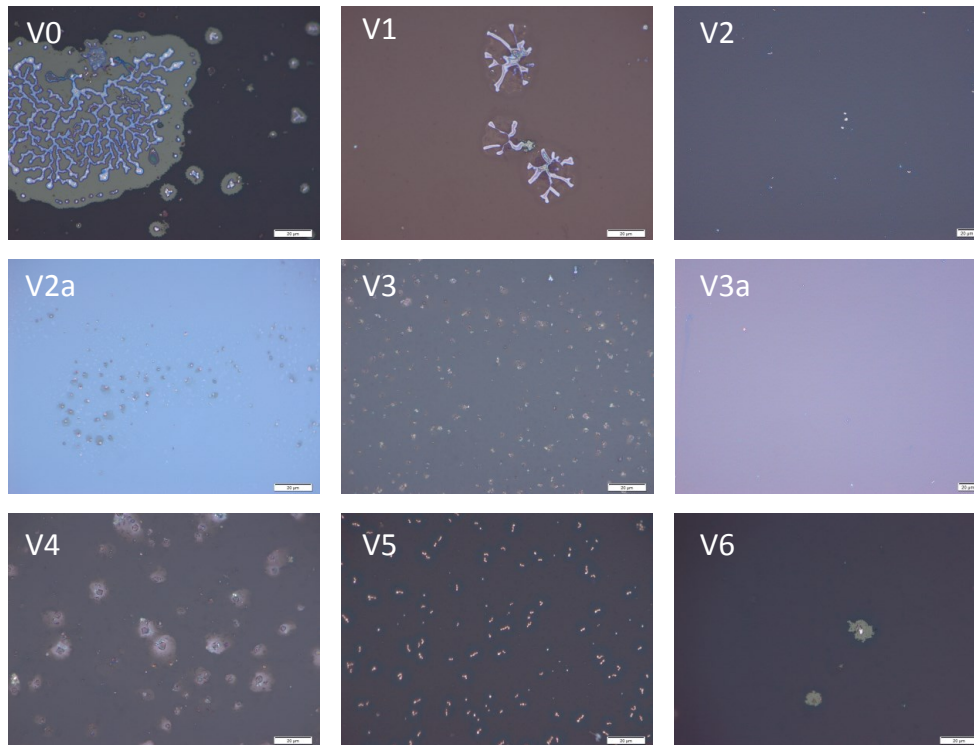


**Abbildung 4-74:** Auflichtmikroskopische Aufnahmen der Modellbeschichtungen V0 - V6 nach Feuchteauslagerung bei r.F. 95 % und 21 °C für 8 Wochen.

Gravierende Effekte, die mit dem bloßen Auge erkennbar sind, zeigen die Beschichtungen V1, V2a, V5 und V6. Die Defektbilder deuten auf Delamination bei den Beschichtungen V2 und V5, und auf chemische Degradation bei den Schichten V2a und V6, bedingt durch die Eigenspannung der Beschichtung oder in Form von elektrolytischer Korrosion [90, 149]. Die Beschichtungen V0 und V4 zeigen ebenfalls Effekte, die jedoch nur mittels Lichtmikroskop erkennbar sind. Keine erkennbare Schädigung zeigen die Beschichtungen V2, V3 und V3a, die selbst nach 16 Wochen weiterer Auslagerung kein abweichendes Bild abgeben.

Ein zeitlich und charakteristisch abweichendes Klimabeständigkeitsverhalten zeigen die Modellbeschichtungen im „heat damp“-Klimabeständigkeitstest. Dabei kommt es im Vergleich mit der Feuchteauslagerung bereits nach kürzester Zeit zu optisch relevanten Effekten in der Beschichtung. Den idealen Zeitpunkt zur Vergleichbarkeit nach 48 Stunden „heat damp“-Klimabeständigkeitstest und die entsprechende Schichteffekte zeigt Abbildung 4-75.





**Abbildung 4-75:** Auflichtmikroskopische Aufnahmen der Modellbeschichtungen V0 - V6 nach „heat-damp“-Klimabeständigkeitstest bei r.F. 85 % und 85 °C für 48 Stunden.

Im Vergleich zur Feuchteauslagerung zeigen die meisten Beschichtungen im „heat damp“-Test eine deutlich stärkere im Prinzip jedoch ähnliche Schichtschädigung. Dabei sind bei den Schichten V0, V2, V2a, V3, V4 und V5 Schichtdefekte eindeutig sichtbar. Besonders starke Schädigung zeigen dabei die Modellbeschichtungen V0 und V1, bei welchen eine Delamination von Schichtbestandteilen stattfindet. Diese sind aufgewölbt und weisen auf hohe Druckeigenspannungen und Spannungsdifferenzen im Schichtpaket hin. Bei den Schichten V2 und V3a sind keine Klimateffekte ersichtlich, weder nach 48 noch nach 72 Stunden Klimabelastung.

Vergleicht man nun die Beschichtungen untereinander und unter Einbeziehung beider Klimabelastungsmethoden, können im Falle der Feuchteauslagerung sowie des „heat damp“-Klimabeständigkeitstest, folgende Aussagen in Bezug auf die Schichtbeständigkeit in Abhängigkeit der verwendeten Schichtkomponenten Deck- und Haftschrift gemacht werden:

- Die Korrosionsanfälligkeit der Beschichtungen mit ZnSnO-Deckschichtvarianten, die bei unterschiedlichen Sputterbedingungen (Leistung und Sputtergasdruck) hergestellt wurden (V1, V3, V3a und V4), ist stark von diesen Herstellbedingungen sowie vom Klimabelastungsfall abhängig. Darunter zeigen die Beschichtungen V3a und V3, hergestellt bei niedrigerem Sputtergasdruck und höherer Leistung, in beiden Klimabelastungsfällen die höchste Klimaresistenz.
- Unter den Beschichtungen mit unterschiedlichem Deckschichtmaterial (V0 - V4) zeigt

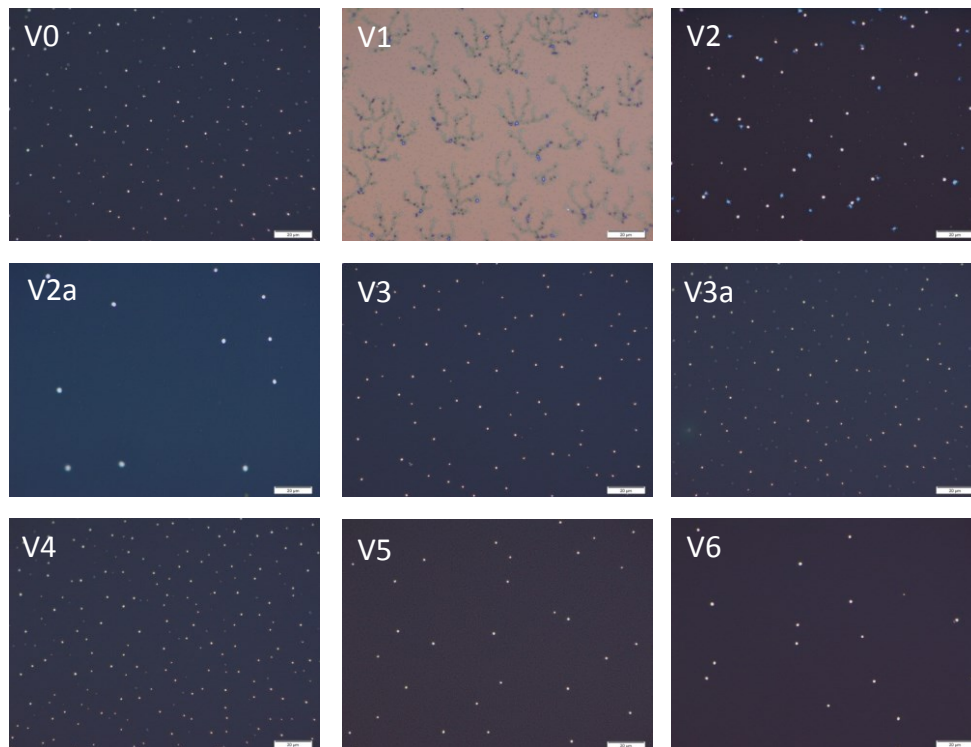
die Beschichtung V2 mit SiN-Deckschicht die höchste Klimabeständigkeit, wogegen die Beschichtungen V1 mit SiON- und V2a mit einer Kombination aus SiN und ZnSnO-Deckschicht eine Klimabeständigkeit vergleichbar jener ideal gesputterter ZnSnO-Deckschichtvarianten aufweisen.

- Die Korrosionsanfälligkeit der Beschichtungen mit unterschiedlicher Haftschrift (V0, V5 und V6) zeigt ebenfalls deutliche Unterschiede. Hierbei zeigt die Beschichtung V5 mit NiCr-Haftschrift im Vergleich zu den Beschichtungen V6 und V0 mit ZAO- bzw. ZnAlO-Haftschrift in beiden Klimabelastungsfällen eine hohe Sensibilität gegenüber Feuchtigkeit mit deutlich stärker ausgeprägteren Effekten.

### 4.5.5 Temperresistenz

Die Temperresistenz der Modellbeschichtungen V0 - V6 wurde durch thermisches Vorspannen bzw. Tempern bei 700 °C, einer Haltezeit von 4 min und anschließendem Abschrecken durch Anblasen mit kalter Druckluft ermittelt. Das thermische Vorspannen entspricht prinzipiell dem industriellen Vorspannprozess, den kommerziell beschichtete Gläser durchlaufen müssen, und bei dem die Glasoberfläche zur Kompensation von Oberflächendefekten unter Druckspannung gesetzt wird. Die Temperaturbelastung und das Abschrecken sollten temperaturresistente Wärme- und Sonnenschutzbeschichtungen ohne Einbußen bei der Erscheinung, der Funktion sowie der chemischen und mechanischen Stabilität überstehen können. Chemische und strukturelle Veränderungen im Schichtpaket, die keinen Einfluss auf die genannten Anforderungen haben, sind dahingehend nicht von Bedeutung. Im Folgenden werden an den Modellbeschichtungen anhand lichtmikroskopischer Aufnahmen mögliche topografische Veränderungen durch das thermische Vorspannen gezeigt und mittels Bildauswertung quantitativ bewertet.

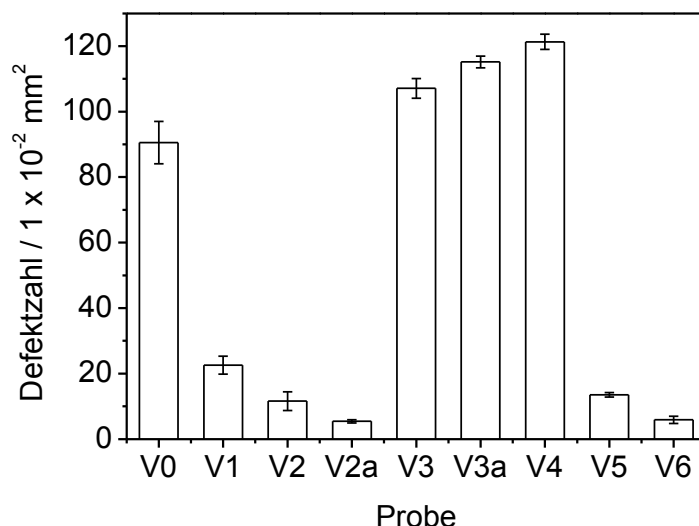
Abbildung 4-76 zeigt die getemperten Modellbeschichtungen unter dem Lichtmikroskop bei Auflicht.



**Abbildung 4-76:** Auflichtmikroskopische Aufnahmen der Modellbeschichtungen V0 - V6 nach thermischem Vorspannen (Tempern) bei 700 °C für 4 min und anschließendem Abschrecken mit kalter Druckluft.

Alle Beschichtungen bis auf die Schicht V1 zeigen ein Defektmuster gleich der Silberagglomeration beschrieben in Kap. 4.3.2.1., jedoch in unterschiedlicher Ausprägung (Agglomerationszahl und -durchmesser). Das Defektbild der Beschichtung V1 mit SiON-Deckschicht weicht dahin gehend ab, dass ebenfalls von punktuellen Defekten wie z.B. von Silberaggregaten oder durch lokale Oxidation, ein dendritisch anmutendes Defektmuster ausgeht. Die Defektsichtbarkeit mit bloßem Auge ist bei keiner Beschichtung gegeben. Zu farblichen Veränderungen kommt es dagegen in allen Fällen, doch in Anbetracht des euklidischen Abstandes befinden sich diese ebenfalls unterhalb des Wahrnehmbarkeitskriteriums für das menschliche Auge mit  $\Delta E$ -Werten  $< 3$  (siehe Kapitel 3.4.1.3 und 4.5.1).

Die quantitative Erfassung der Defekte erfolgte jeweils an drei mikroskopischen Bildaufnahmen mittels grauwertunterstützter automatischer Zählung der Silberaggregate und „Dendrit“-Defektzentren auf einer Gesamtfläche von 0,2 mm x 0,12 mm (Abbildung 4-77). Die Defektgeometrie wurde hierbei außer Acht gelassen, insbesondere bei der Beschichtung V1.



**Abbildung 4-77:** Bildanalytisch ermittelte mittlere Anzahl der temperbedingten Temperdefekte, Silberaggregation und „Dendrit“-Defektzentren pro definierter Fläche bei den Modellbeschichtungen (V0 - V6).

Anhand der Temperdefektzahl lässt sich die Intensität der Schichtschädigung durch Temperung erkennen. Die Referenzschicht V0 und ihre Sputterleistung und Sputtergasdruck modifizierten Varianten V3, V3a und V4, mit ZnSnO-Deckschicht und ZnAlO-Haftschicht zeigen im Vergleich eine sehr niedrige Temperinstabilität, wogegen die Beschichtungen mit unterschiedlicher Deckschicht V2 (SiN) und V2a (SiN/ZnSnO) sowie jene mit unterschiedlicher Ag-Haftschicht eine deutlich höhere aufweisen. Die Beschichtung V1 mit SiON-Deckschicht zeigt zwar eine niedrige Defektzahl, jedoch ist die Gesamtschädigungsfläche aufgrund der „Dendrit“-Struktur deutlich größer, weshalb auch ein direkter Vergleich nicht angestellt werden kann.

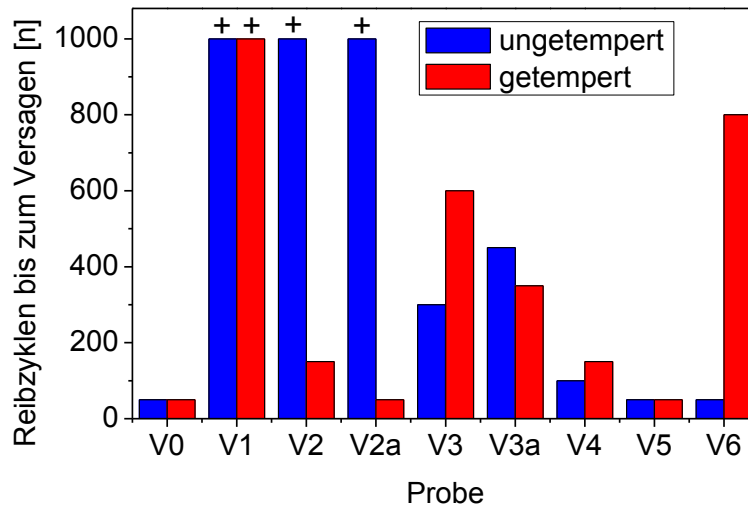
Insgesamt zeigt sich eine signifikante Erhöhung der Schichtstabilität durch den Einsatz von SiN als Deckschichtmaterial sowie NiCr oder AZO als Ag-Haftschicht. Ausgedrückt durch die Defektzahl ist eine fünf bis zehnfache Stabilitätssteigerung erkennbar. Die Sputterparameter Leistung und Sputtergasdruck spielen dagegen nur eine untergeordnete Rolle mit nur geringeren Einflüssen auf die Tempertstabilität.

#### 4.5.6 Mechanische Stabilität

Die Beständigkeit der Modellbeschichtungen V0 - V6 gegenüber mechanischer Belastung wurde semi-quantitativ auf makro- und nanoskopischer Ebene vor und nach Temperung untersucht. Als makroskopische Untersuchungsmethode wurde der in der industriellen Praxis verwurzelte Taber-Abriebtest nach DIN 68 861 verwendet und als nanoskopische Verschleißuntersuchungsmethode wurde erstmalig bei Sonnen- bzw. Wärmeschutzschichten ein örtlich hochaufgelöster Verschleißtest unter Verwendung eines Nanoindenters angewandt.

## 4.5.6.1 Makroabrieb

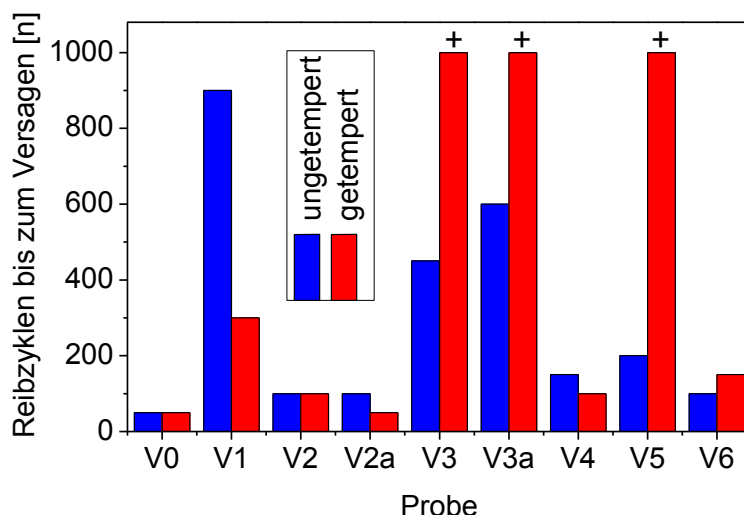
Abbildung 4-78 zeigt die Ergebnisse der Taber-Abriebversuche an den Modellbeschichtungen im trockenen Zustand vor und nach Temperung. Die Ergebnisse sind als Anzahl an Reibzyklen bis zum Versagen der Beschichtung aufgetragen.



**Abbildung 4-78:** Ergebnisse der Taber-Abriebversuche an den Modellbeschichtungen (V0 - V6), als maximale Anzahl an Reibzyklen bis zum sichtbaren Versagen der Schicht, vor und nach Temperung bei 700 °C für 4 min.

Das Versagen der Beschichtungen wurde in Schritten von je 50 Reibzyklen mittels visueller Inspektion unter Lichtreflexion hinsichtlich Kratzer oder Ablösungen festgestellt. Im Vergleich zeigt sich, dass die trocken untersuchten und ungetemperten Beschichtungen V1, V2 und V2a mit SiON-, SiN- und SiN/ZnSn-Deckschichten eine höhere Abriebbeständigkeit aufweisen als die Schichten V0, V3, V3a und V4 mit ZnSnO-Deckschicht. Die Variation der Haftschicht zum Silber (Schichten V5 und V6) zeigt dagegen keinen signifikanten Einfluss auf die Abriebresistenz. Ti/ZnAlO, NiCr und AZO scheinen eine gleich gute Haftung zwischen Silber und Deckschicht zu gewährleisten. Nach dem Tempern findet eine signifikante Änderung der Abriebbeständigkeit der Beschichtungen statt. Die SiON-Schicht V1 besitzt nach wie vor eine sehr hohe Beständigkeit, wogegen die Beschichtungen mit SiN- und SiN/ZnSn-Deckschicht deutlich an Beständigkeit verlieren, mit Reibzyklenzahlen unterhalb jener der Beschichtungen V3, V3a, V4 mit ZnSnO-Deckschicht, die durch das Tempern tendenziell eine Verbesserung erfahren. Lediglich die Referenzbeschichtung V0 mit ZnSnO-Deckschicht besitzt vor und nach Temperung eine unverändert sehr geringe Abriebbeständigkeit.

Die Untersuchung der Modellbeschichtungen im nassen Zustand (kontinuierliche Benetzung der Probe während des Versuches), welche die Beständigkeit der Schichten im Falle eines Waschvorganges (maschinell oder von Hand) simulieren soll, zeigt Abbildung 4-80.



**Abbildung 4-79:** Ergebnisse der Taber-Abriebversuche an den Modellbeschichtungen (V0 - V6) im nassen Zustand, als maximale Anzahl an Reibzyklen bis zum sichtbaren Versagen der Schicht, vor und nach Temperung bei 700 °C für 4 min.

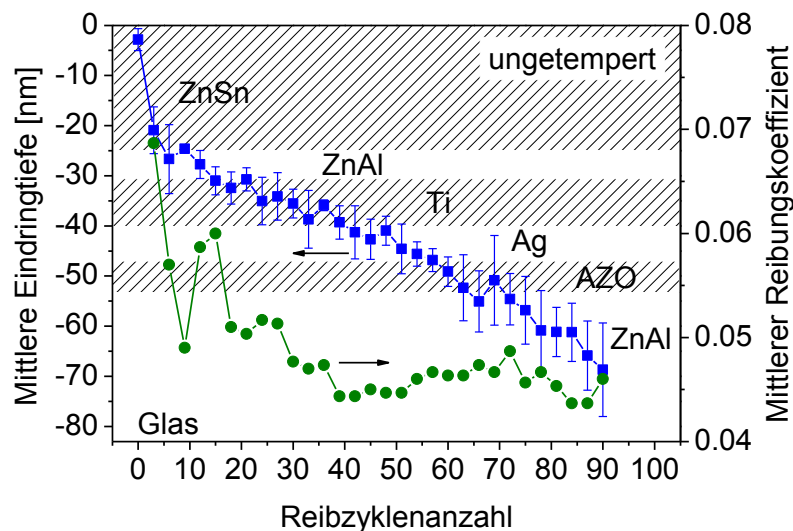
Generell ist ein deutlicher Unterschied zum Testfall im trockenen Zustand mit höherer Beständigkeit zugunsten der ZnSnO-Schichten zu beobachten. Im ungetemperten Zustand besitzen die Schichten V1 mit SiON-Deckschicht, gefolgt von den Schichten V3a, V3 und V5, jeweils mit ZnSnO-Deckschicht die höchste Stabilität. Nach dem Tempern verbessert sich die Beständigkeit der Schichten V3 und V3a, wogegen jene der Schicht V1 mit SiON-Deckschicht sich deutlich verschlechtert, wie tendenziell bereits im trockenen Testfall zu beobachten war. Die Beschichtung mit der geringsten Beständigkeit ist unverändert die Referenz V0.

#### 4.5.6.2 Nanotribologisches Verhalten

Die folgenden Abbildungen zeigen die Ergebnisse der Nano-Wear Abriebversuche am Beispiel der ausgewählten Schichten V0, V1 und V2a vor und nach Temperung anhand der mittleren Eindringtiefe in das individuelle Schichtpaket mit dem dazugehörigen Reibungskoeffizienten als Funktion der Reibzyklenzahl. Die Ergebnisse der weiteren Modellbeschichtungen V2, V3 - V6 sind im Anhang A 5 zu finden und werden lediglich im Vergleich zueinander aufgetragen als relative Abriebprofile über die Reibzyklenzahl sowie in einer Tabelle zusammengefasst diskutiert. Die Messergebnisse repräsentieren pro Beschichtung jeweils die mittlere Abweichung aus 2-4 aufeinanderfolgenden erfolgreichen Messungen an unterschiedlichen Orten der Beschichtungsoberfläche. Als erfolgreiche Messungen wurden jene gewertet, die keine defekt- oder verunreinigungsbedingte Messstörung (nanoskopische Kratzer und Sputterdefekte) zeigten. Zur Herstellung einer Relation zwischen Abriebtiefe und Schichtaufbau sowie zur Verdeutlichung und einfacheren Interpretation des Abriebverhaltens ist der Schichtaufbau in den Abbildungen über die Eindringtiefe gestrichelt angedeutet. Bei den ungetemperten Beschichtungen sind die direkt gemessenen Einzelschichtdicken und bei den ungetemperten Beschichtun-

gen die aus der Gesamtschichtschwindung errechneten Dickenwerte aufgetragen. Weiterhin zeigen rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen bei unterschiedlicher Vergrößerung die zugehörige Topografie der Abriebspuren, die dem besseren Verständnis der Abriebprofile dienen sollen.

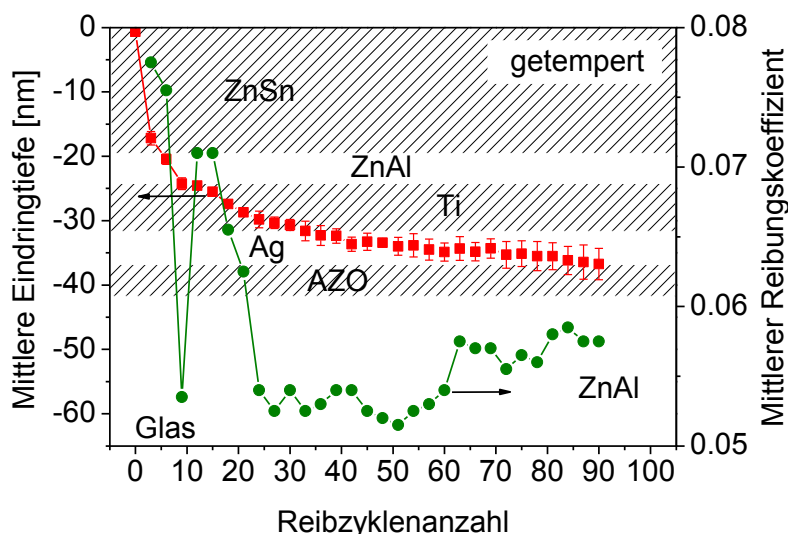
Die Abriebprofile und die Reibungskoeffizienten der Referenzbeschichtung V0 vor und nach Temperung zeigen Abbildung 4-80 und Abbildung 4-81.



**Abbildung 4-80:** Mittlere Kugelindenter eindringtiefe in die ungetemperten Modellbeschichtung V0 und der dazugehörige Reibkoeffizient als Funktion der Reibzyklenzahl beim Nano-Abriebversuch.

Im Vergleich sind unterschiedliche Gesamteindringtiefen zwischen der ungetemperten und der getemperten Beschichtung zu erkennen. Bei der ungetemperten Beschichtung mit einer Gesamtschichtdicke von 83 nm ist ein nahezu kontinuierlicher Abrieb durch alle Schichtkomponenten bis zu einer maximalen Eindringtiefe von 69 nm zu verzeichnen. Die maximale Streuung beträgt zwischen den einzelnen Messungen  $\pm 7$  nm. Die Ag-Schicht wird dabei entsprechend der Eindringtiefe durchdrungen. Der Verlauf des Abriebprofils zeigt über die Schichtkomponenten unterschiedliche Steigungen, die auf unterschiedliche Abriebraten und Einzelschichthärten deuten. Der zugehörige Reibkoeffizient nimmt parallel zum Abrasionsprofil innerhalb der ersten 25 nm (ZnSnO Schichtbereich) von ca. 0,08 auf 0,05 ab, gefolgt von einem Sprung auf 0,7 in einem Tiefenbereich von 25 - 30 nm (Übergang ZnAlO) und anschließender Wiederabnahme auf 0,04 bis hin zur maximalen Abrieftiefe von 69 nm. Der Sprung ist entsprechend der Definition des Reibkoeffizienten  $\mu$  als Quotient aus Normalkraft  $F_N$  zur Lateralkraft  $F_L$ , bei einem Anstieg von  $\mu$  unter der Voraussetzung, dass  $F_N$  konstant ist, als ein geringerer lateraler Widerstand zu werten. In Anbetracht der Eindringtiefe dürfte dieser den Übergang von den spröden oxydischen Schichtkomponenten ZnSnO und ZnAlO zu den duktilen metallischen Schichtkomponenten Ti und Ag darstellen. Ein hoher Reibungskoeffizient und

somit eine geringere Lateralkraft sind ebenfalls zu Beginn der Messung erkennbar, die aufgrund der Oberflächenrauigkeit der Beschichtung, primär jedoch einem noch nicht vollständig hergestellten Kontakt zwischen Indenterspitze und Schichtoberfläche zuzuschreiben sind.

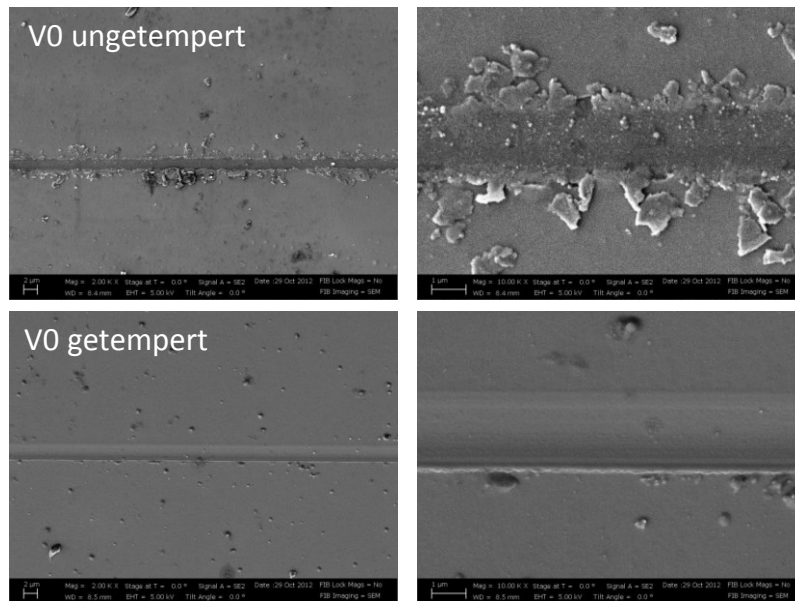


**Abbildung 4-81:** Mittlere Kugelindenter Eindringtiefe in die bei 700 °C für 4 min getemperten Modellbeschichtung V0 und der dazugehörige Reibkoeffizient als Funktion der Reibzyklenanzahl beim Nano-Abriebversuch.

Nach dem Tempern nimmt bei gleichen Messbedingungen die maximale Eindringtiefe des Indenters in die Beschichtung auf ca. 36 nm ab und reicht bis hin an die Grenzfläche zwischen Ag- und ZnAlO-Schicht. Die Streuung des Abriebprofils ist ebenfalls geringer und beträgt über die gesamte Eindringtiefe  $\pm 2,5$  nm. Die relative Eindringtiefe im Verhältnis zur Gesamtschichtdicke nimmt ebenfalls ab, trotz der vertikalen Verdichtung der getemperten Beschichtung um 22 % hin zu einer resultierenden Gesamtschichtdicke von 65 nm. Der Reibungskoeffizient zeigt ein ähnliches Profil wie jener der ungetemperten Beschichtung, doch durchweg mit etwas geringeren Werten, abnehmend von ca. 0,08 auf 0,05. Der Sprung bei ca. 25 - 30 nm auf einen Wert von 0,07 ist ebenfalls vorhanden und wäre ebenfalls dem Übergang von oxidischer zu metallischer Schicht zuzuordnen.

Die unterschiedlichen Abriebbeständigkeiten vor und nach Temperung sind ebenfalls an der Beschaffenheit der Verschleißspuren am Ende der Messungen zu erkennen, die in Abbildung 4-82 anhand FESEM-Aufnahmen dargestellt sind.

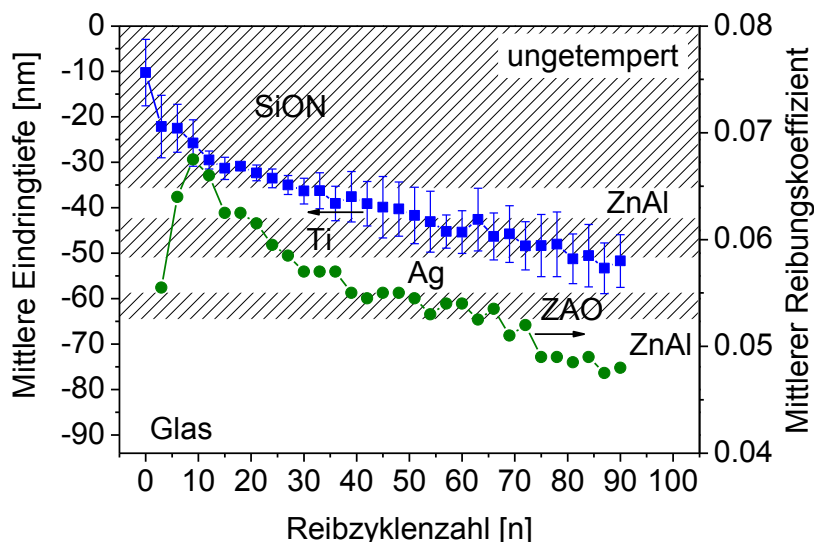




**Abbildung 4-82:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Nano-Abriebspur der Beschichtung V0 am Ende des Abriebversuchs vor und nach Temperung bei zwei- und zehntausendfacher Vergrößerung.

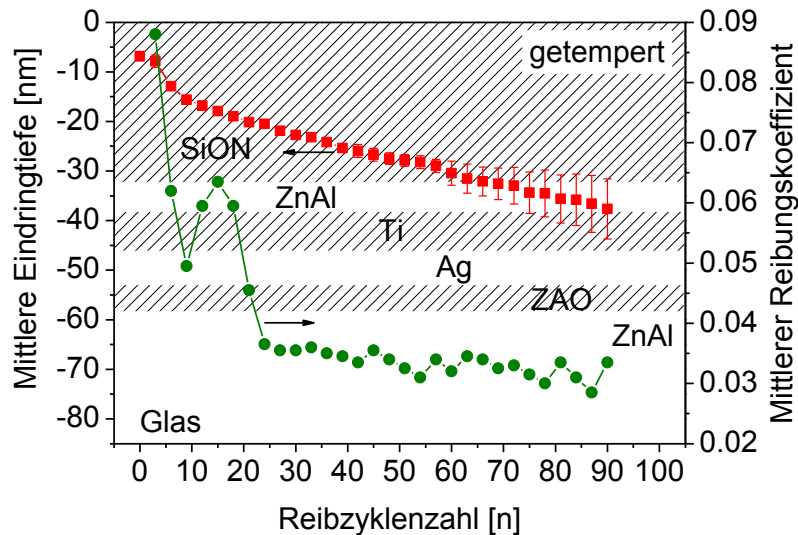
Die ungetemperte Beschichtung zeigt auf einer Länge von 200  $\mu\text{m}$  eine Verschleißspur mit ca. 1,4  $\mu\text{m}$  Breite und mit am Rand deutlich verdrängten und abgelösten Schichtmaterial bzw. -fragmenten. Die Fragmente besitzen keine splittrige Form und deuten auf weiches, plastisch verformtes und verdrängtes Material hin. Die getemperte Beschichtung zeigt im Gegensatz dazu bei ähnlicher Verschleißspurbreite und trotz verdrängtem Schichtmaterial keine Ablösungen und Schichtfragmente am Verschleißspurrand. Im Vergleich zueinander zeigt die ungetemperte Beschichtung eine geringere Härte sowie eine geringere Adhäsion als die getemperte Beschichtung und kann als Folge der temperbedingten Schichtverdichtung bzw. Ausbildung stabilerer Grenzflächen und Schichtstruktur angesehen werden.

Die Abriebprofile und den Reibungskoeffizienten der Beschichtung V1, die bis auf den Ersatz der ZnSnO-Deckschicht durch SiON der Referenzbeschichtung entsprechen, zeigen vor und nach Temperung Abbildung 4-83 und Abbildung 4-84.



**Abbildung 4-83:** Mittlere Kugeldentereindringtiefe in die ungetemperten Modellbeschichtung V1 und der dazugehörige Reibkoeffizient als Funktion der Reibzyklenzahl beim Nano-Abriebversuch.

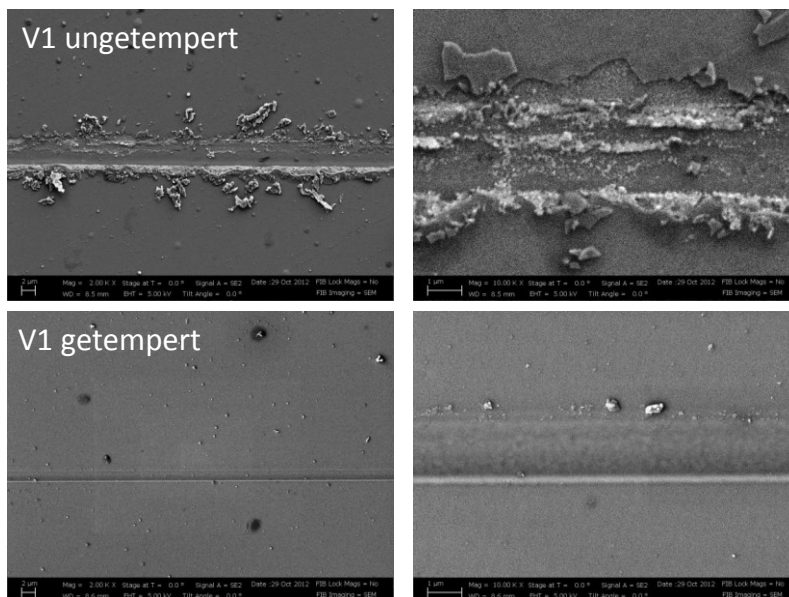
Das Abrasionsprofil der ungetemperten Beschichtung mit 94 nm Gesamtschichtdicke zeigt nach 90 Reibzyklen und einer maximalen Eindringtiefe von 52 nm einen gleichmäßigen Kurvenverlauf. Im Detail ist im Kontaktbereich mit der SiON-Schicht während der ersten 30 nm eine etwas höhere Abrasionsrate (ca. 2 nm/n) zu beobachten, die zugleich eine etwas höhere Streuung von ca.  $\pm 7$  nm bei zunehmenden Reibkoeffizienten von 0,55 auf 0,65 und entsprechend abnehmenden Lateralwiderstand zeigt. Darauf folgend am Übergangsbereich der SiON-zur ZnAlO-Schicht bei einer Eindringtiefe zwischen 30 nm und 35 nm ist die Streuung mit ca.  $\pm 2$  nm sehr gering, bei zugleich abnehmenden Reibkoeffizienten bis zu einem Wert von 0,5 am Ende der Messung. Im Vergleich zur Beschichtung V0 mit ZnSnO-Deckschicht ist das Abreibprofil insgesamt etwas flacher und reicht dementsprechend auch nur bis zur Ag-Schicht.



**Abbildung 4-84:** Mittlere Kugeldentereindringtiefe in die bei 700 °C für 4 min getemperten Modellbeschichtung V1 und der dazugehörige Reibkoeffizient als Funktion der Reibzyklenzahl beim Nano-Abriebversuch.

Nach dem Tempern ist hier gleich bei der Beschichtung V0 eine deutliche Zunahme der Abriebresistenz insbesondere der SiON-Deckschicht zu beobachten. Die maximale Eindringtiefe in die getemperte und um 10 % vertikal kompaktierte Beschichtung liegt bei ca. 35 nm. Im Bereich der SiON-Schicht ist die Abrasionsrate sehr gering (ca. 0,5 nm/n) und für mehrere Messungen ohne signifikante Streuung reproduzierbar. Beim Übergang zur ZnAlO-Schicht nimmt die Streuung jedoch innerhalb von 10 nm Eindringtiefe bzw. bis zum Erreichen von 90 Reibzyklen auf  $\pm 6$  nm zu. Der zugehörige Reibkoeffizient nimmt innerhalb der ersten 15 nm Eindringtiefe von 0,09 auf 0,05 ab, zeigt im Tiefenbereich zwischen 15 nm bis 20 nm einen Sprung hin zu einem Wert von 0,06 und sinkt für den Rest der Messung abrupt auf einen Wert von ca. 0,03 ab.

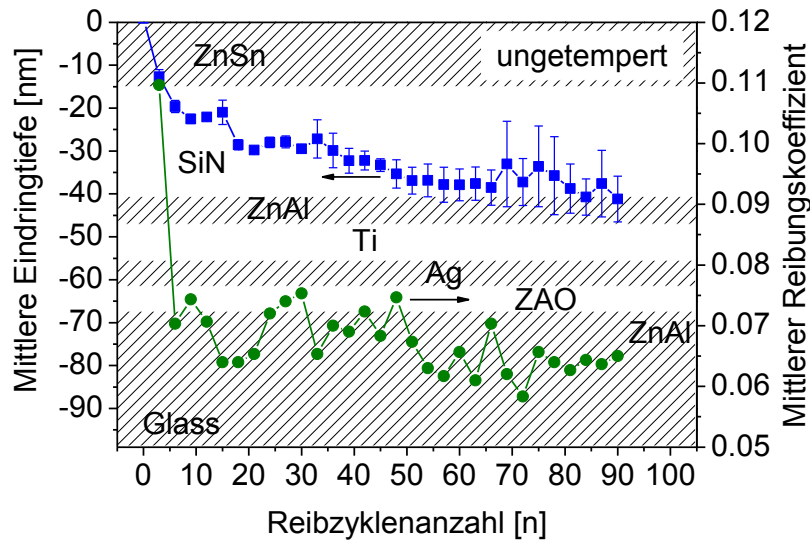
Betrachtet man die dazugehörigen elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Verschleißspuren in Abbildung 4-85, sind bei der ungetemperten Beschichtung abgeplatzte spitzkantige Schichtbestandteile zu sehen, die auf sprödes Materialversagen deuten.



**Abbildung 4-85:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Nano-Abriebspur der Beschichtung V1 am Ende des Abriebversuchs vor und nach Temperung bei zwei- und zehntausendfacher Vergrößerung.

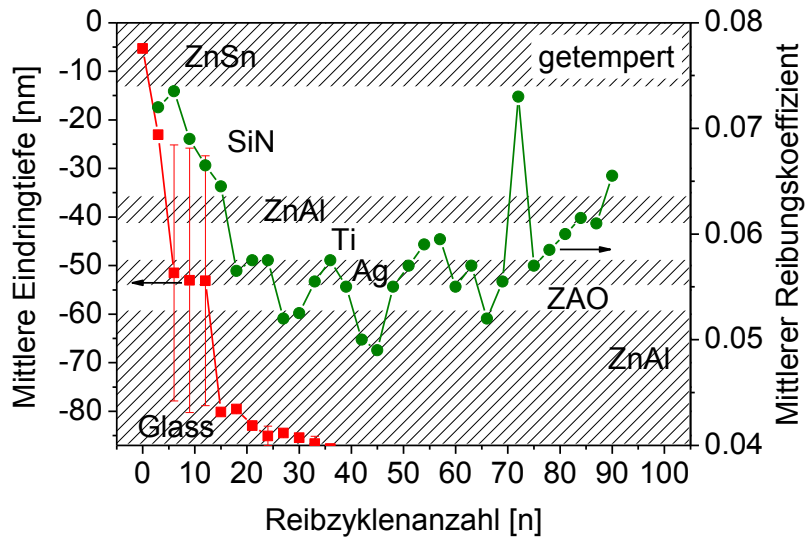
Das Bild der Abriebspur deckt sich gut mit der als hart und spröde anzunehmenden SiON-Schicht, entsprechend dem Abriebprofil mit der zu Beginn der Messung geringen Abriebrate und dem „weichen“ Übergang zur nachfolgenden ZnAlO-Schicht. Im getemperten Zustand bestätigt eine glatte Verschleißspur ohne Abplatzungen und geringer Aufwölbung im Randbereich die hohe Stabilität der SiON-Schicht.

Zuletzt sollen die Abriebprofile und der Verlauf des Reibungskoeffizienten der Beschichtung V2a mit einer Kombination aus oxidischer (ZnSnO) und nitridischer (SiN) Deckschicht vor und nach Temperung gezeigt werden (Abbildung 4-87 und Abbildung 4-88).



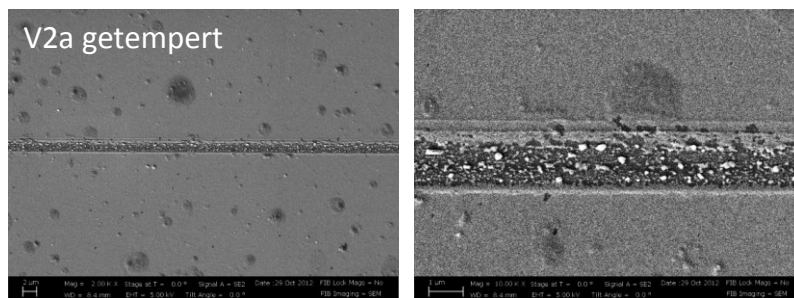
**Abbildung 4-86:** Mittlere Kugelindereindringtiefe in die ungetemperten Modellbeschichtung V2a und der dazugehörige Reibkoeffizient als Funktion der Reibzyklenzahl beim Nano-Abriebversuch.

Bei der ungetemperten Beschichtung V2a mit einer Gesamtschichtdicke von 99 nm beträgt die maximale Eindringtiefe in das Schichtpaket ca. 40 nm. Dabei wird innerhalb von 90 Reibzyklen lediglich die Deckschicht durchdrungen, bis an die Grenzfläche der Schichten SiN und ZnAlO. Die Streuung während des gesamten Durchdringens der Deckschichten ist sehr gering ( $< \pm 2$  nm) und nimmt im Übergangsbereich zwischen SiN und ZnAlO auf bis zu  $\pm 6$  nm zu. Der dazugehörige Reibkoeffizient liegt für die gesamte Messung bei einem Wert von ca. 0,065. Nach Temperung zeigt sich bei der Beschichtung V2a bereits nach weniger als 10 Reibzyklen ein abrupter Einbruch des Indenters in die Beschichtung. Der zugehörige Reibkoeffizient zeigt ebenfalls nur Sprünge in einem Bereich zwischen 0,07 - 0,05 und deutet auf das Überfahren von Schichtfragmenten hin. In diesem Fall war die Messung der Beschichtung im Rahmen dieser Arbeit und im Rahmen dreier durchgeführter Versuche desweiteren nicht möglich. Dieses Verhalten ist ebenfalls von Geng et. Al. an einer low-E-Beschichtung mit spröder Deckschicht ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) und duktiler Schicht darunter (ZnO) beobachtet worden und beschrieben [120].



**Abbildung 4-87:** Mittlere Kugelindenter Eindringtiefe in die bei 700 °C für 4 min getemperten Modellbeschichtung V2a und der dazugehörige Reibkoeffizient als Funktion der Reibzyklenanzahl beim Nano-Abriebversuch.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Verschleißspuren konnten in diesem Fall auch nur für einen Beschichtungszustand, nämlich für die getemperte Beschichtung aufgenommen werden (Abbildung 4-88). Grund war die der Rasterelektronenmikroskopie vorhergehende dunkelfeldauflichtmikroskopische örtliche Ermittlung der Verschleißspuren auf der Probe, die in diesem Fall nicht sichtbar waren.

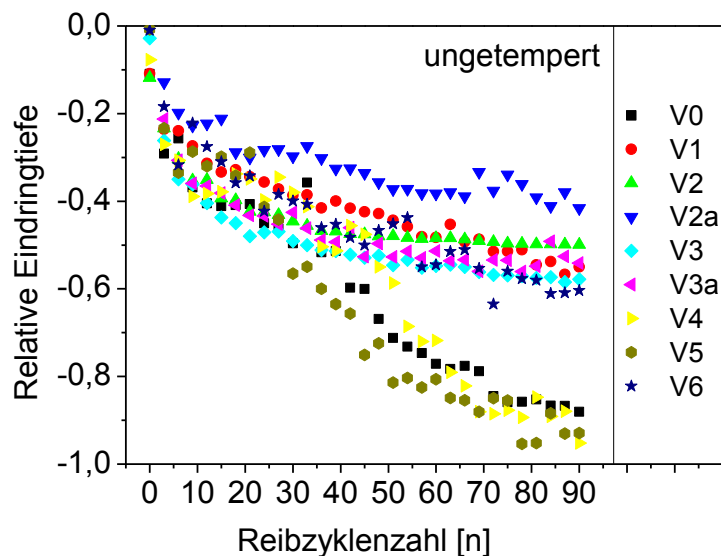


**Abbildung 4-88:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Nano-Abriebspur der getemperten Beschichtung V0 am Ende des Abriebversuchs bei zwei- und zehntausendfacher Vergrößerung.

Betrachtet man nur die Verschleißspur der getemperten Beschichtung, besitzt diese eine Breite von ca. 1 µm und zeigt im Vergleich zu den vorher betrachteten getemperten Beschichtungen keine auf plastische Verformung deutende topografische Merkmale wie Abplatzungen oder Verwerfungen. Interessant ist, dass in diesem Fall über die gesamte Verschleißspur Partikel verteilt sind. Diese könnten von der ZnSnO-Schichtkomponente die sich auf der SiON-Schicht befindet und zusammen mit dieser die Deckschicht bilden herrühren. Die beiden amorph anzunehmenden Schichten besitzen eine vermeintlich schlechte Haftung zueinander

und könnten bei abrasiver Belastung zur Ablösung winziger ZnSnO-Bestandteile führen, die dann als Abrasionsmittel zu einem Reibungsfall im Dreikörperkontakt führen würden und dadurch den scheinbaren Einbruch des Indenters in die Beschichtung und die Schwankungen beim Reibkoeffizienten erklären.

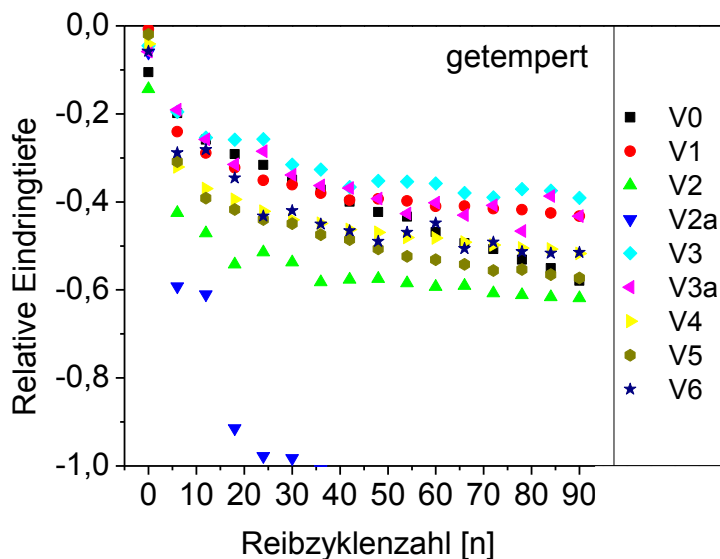
Für die Betrachtung der Nanoabriebbeständigkeit wird an dieser Stelle auf eine weitere Beschreibung und Diskussion aller Abriebprofile verzichtet und stattdessen ein für die Schichtentwicklung repräsentativerer Gesamtvergleich zwischen allen Modellbeschichtungen anhand der errechneten relativen Abrasionsprofile gezeigt (Abbildung 4-89).



**Abbildung 4-89:** Vergleich der mittleren relativen Kugelindenter eindringtiefe in die ungetemperten Modellbeschichtungen (V0 - V6) als Funktion der Reibzyklenzahl beim Nanoabriebversuch.

Aus dem Gesamtvergleich lassen sich bei gleicher Belastung deutliche Unterschiede der relativen Eindringtiefe zwischen den Modellbeschichtungen in Abhängigkeit der verwendeten Deck- und Haftsicht erkennen. Als besonders stabil zeichnen sich die Beschichtungen mit SiN bzw. SiON basierter Deckschicht V2a (SiN/ZnSnO), V2 (SiN) und V1 (SiON) heraus. Dagegen zeigen die ZnSnO-deckschichtbasierten Beschichtungen eine geringere Abriebbeständigkeit. Darunter besitzen wiederum die Beschichtungen V0, V4 und V5 den geringsten Abriebwiderstand, jedoch mit deutlichen Unterschieden in Abhängigkeit von den Sputterbedingungen bei der Herstellung und dem Silberhaftsichtmaterial. Beispielsweise zeigen die Beschichtungen V3, V3a und V6, dass durch einen geringeren Argonsputtergasdruck (0,7 g/min statt 2,1 g/min wie bei den Schichten V0, V4 und V5) sowie durch Beschichtung der ZnSnO-Deckschicht auf eine AZO- anstatt Cr/ZnAlO-Haftsicht, es in beiden Fällen zu einer deutlichen Verbesserung der Abriebbeständigkeit der Beschichtungen kommt, die vergleichbar mit jenen Beschichtungen mit SiN- oder SiON-Deckschicht ist. Eine Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus den Makroabriebversuchen ist insgesamt gegeben.

Den Gesamtvergleich anhand der relativen Abrasionsprofile für die getemperten Modellbeschichtungen zeigt Abbildung 4-90.



**Abbildung 4-90:** Vergleich der mittleren relativen Kugelindenter eindringtiefen in die getemperten Modellbeschichtungen (V0 - V6) als Funktion der Reibzyklenzahl beim Nano-Abriebversuch.

Im Vergleich zum ungetemperten Zustand ist eine wesentliche Veränderung der Beständigkeit der Beschichtungen zu beobachten. Die maximalen relativen Eindringtiefen sind im direkten Vergleich mit den Profilen der ungetemperten Beschichtungen überwiegend geringer und spiegeln die erhöhte Abriebbeständigkeit dieser durch die Verdichtung und die strukturellen Veränderungen wider. Die Beschichtungen V3, V3a und V1 haben dabei nach wie vor eine hohe Abriebbeständigkeit, die durch die Temperung zusätzlich verbessert wird. Ebenfalls erfahren die Beschichtungen V0, V4 und V5 im Vergleich zum ungetemperten Zustand eine deutliche Verbesserung der Abriebbeständigkeit, mit ähnlichen bzw. etwas schlechteren Werten als die Beschichtungen V3, V3a und V1. Eine Verschlechterung der Abriebbeständigkeit ist bei den SiN basierten Beschichtungen V2 und V2a zu erkennen, wobei die Messung der letzteren Beschichtung nicht ausreichend plausibel festzustellen war.

Zuletzt stellt Tabelle 4-8 übersichtshalber und zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse der Abriebbeständigkeit bzw. tribologischen Eigenschaften der Modellbeschichtungen den maximalen relativen Abrieb in % und den Reibkoeffizienten der unterschiedlichen Deckschichten bei 5 - 10 nm Indenter eindringtiefe dar.



**Tabelle 4-8:** Zusammenfassung der Ergebnisse der Nanoabriebversuche an den Modellbeschichtungen (V0 - V6) vor und nach Temperung. Dargestellt sind der maximale relative Abrieb in % und der Reibkoeffizient der Deckschicht bei 5-10 nm Indentereindringtiefe.

Beschichtung	Maximaler relativer Abrieb [%] ungetempert / getempert	Reibkoeffizient Deckschicht ungetempert / getempert
V0	83 / 58	0.069 / 0.078
V1	55 / 43	0.056 / 0.088
V2	49 / 62	0.072 / 0.080
V2a	42 / 100	0.110 / 0.072
V3	58 / 39	0,093 / 0.068
V3a	54 / 43	0.084 / 0.080
V4	40 / 52	0.083 / 0.081
V5	84 / 57	0.060 / 0.075
V6	60 / 46	0.087 / 0.072

#### 4.6 Diskussion der Zusammenhänge zwischen Schichtkomponenten, -eigenschaften und -stabilität

Die Diskussion der Zusammenhänge zwischen Schichtstabilität und -eigenschaften umfasst die Betrachtung der vorhergehenden Ergebnisse in einem Gesamtkontext und in Hinblick auf die Herleitung von Erkenntnissen und Zusammenhängen zwischen Glasoberfläche, chemischer und mechanischer Schichtbeständigkeit, sowie der Möglichkeit durch gezielte Schichtmodifikation in Material und Prozess eine Resistenzoptimierung zu erzielen. Dazu werden alle Modellbeschichtungsvariationen (Haft-, Deckschicht und Sputterbedingungen entsprechend Kapitel 3.1) mit den dazugehörigen Material- und Resistenzeigenschaften (Rauigkeit und Struktur, Witterungsresistenz, Makro- und Nanoabriebbeständigkeit, Druckeigenspannung und E-Modul), die in Kapitel 4.5 ausführlich untersucht wurden, gegenübergestellt und anhand der in ihren Eigenschaften signifikantesten Beschichtung diskutiert. Die Darstellung dieser Zusammenhänge erfolgt mittels Eigenschaftsrelationstabellen.

Zunächst einmal sollen die Modellbeschichtungen mit ZnSnO-Deckschicht (V1, V3, V3a und V4) bei welchen die ZnSnO-Schicht über die Abscheideparameter (Sputterleistung und Sputtergasdruck) modifiziert wurde gegenübergestellt werden. Tabelle 4-9 zeigt dazu eine Zusammenfassung der Schichteigenschaften (- geringer/feiner; o unverändert; + höher/gröber) in Abhängigkeit einer Erhöhung (+) bzw. Reduzierung (-) der Sputterparameter Argonsputtergasdruck und Sputterleistung.

**Tabelle 4-9:** Zusammenhang zwischen Sputterparametern (Sputtergasdruck und Leistung) und den Schichteigenschaften Rauigkeit und Struktur, Witterungsresistenz, Makro- und Nano-Abriebbeständigkeit, Druckeigenspannung und E-Modul bei den Modellbeschichtungen V0 - V6.

Eigenschaft	Sputterparameter			
	Ar-Gasdruck		Leistung	
	+	-	+	-
Temperresistenz	+	-	-	+
Klimaresistenz	-	+	+	-
Makro- und Nanoabriebresistenz (ungetempert/getempert)	-/-	+/-	+/-	-/-
Rauigkeit/Struktur	+	-	-	+
Druckeigenspannung	+	-	-	+
E-Modul	o	o	+	-

- geringer/feiner; o unverändert; + höher/größer

Der Tabelle ist zu entnehmen, dass die Sputterparameter Argongasdruck und Sputterleistung sich auf die Eigenschaften der Deckschichtkomponente bzw. der Gesamtschicht auswirken und dass bereits durch geringe Modifikationen, wie in diesem Falle an der Deckschicht, unterschiedliche Stabilitätscharakteristika zustande kommen. Beispielsweise zeigen jene Beschichtungen mit ZnSnO-Deckschicht die bei niedrigerem Ar-Sputtergasdruck bzw. höherer Sputterleistung hergestellt wurden (V3 und V3a) eine höhere Klima- und Abriebresistenz als jene die bei höherem Gasdruck oder niedrigerer Sputterleistung abgeschieden wurden (V0 und V4). Diese wiederum zeigen aber eine höhere Temperresistenz und lassen zugleich erkennen, dass die unterschiedlichen Herstellbedingungen Schichteigenschaften ergeben, die zueinander in einem Widerspruch stehen. Damit ist gemeint, dass bei Verbesserung der einen Schichteigenschaft es zur Verschlechterung einer anderen kommt. Weiterhin lässt die Tabelle erkennen, wie die Schichtresistenz und die Herstellbedingungen mit Schichteigenschaften wie der Rauigkeit, der Eigenspannung und dem Verformungswiderstand (E-Modul) in Verbindung stehen. Zum Beispiel besitzen die Beschichtungen V3 und V3a mit erhöhter Klima- und Abriebresistenz zugleich eine insgesamt geringere Rauigkeit, eine feinere Struktur und geringere Eigenspannungen, bei gleichbleibendem bis leicht höherem Verformungswiderstand. Erklären lässt sich dieser Umstand anhand des Modells von Thornton und den darin postulierten Trend zum Zone-T-Verhalten, das besagt, dass bei geringeren Ar-Gasdrücken, erhöhter Oberflächendiffusion und Abschattungseffekten, feiner strukturierte Schichten mit höherer Härte entstehen (siehe Kapitel 2.3.5). Ebenfalls zu höherer Schichthärte und damit zu erhöhter Abriebresistenz führt eine höhere Sputterleistung, die durch die höhere kinetische Energie der Targetatome und der damit verbundenen stärkeren Verdichtung der Sputterschicht zustande kommt. Übereinstimmungen lassen sich hier mit den Beobachtungen von Cuff et. al. an Aluminiumoxidschichten finden (siehe Kapitel 2.3.5). Auch die Klimaresistenz scheint durch Sput-

tern der ZnSnO-Deckschicht mit erhöhter Leistung positiv einherzugehen und lässt sich ebenfalls anhand der höheren Dichte der ZnSnO-Deckschicht und der dadurch erschwerten Diffusion von Feuchtigkeit bzw. dissoziierten Wasserionen an die feuchtesensiblen Grenzflächen des Schichtsystems erklären.

Weiterhin sollte neben den Einflüssen der Sputterparameter (Sputtergasdruck und -leistung) gezeigt werden, inwiefern sich der Ersatz der Deckschicht durch ein anderes für das Schichtpaket geeignetes Schichtmaterial (Modellbeschichtungen V0, V1, V2 und V2a) auf die Schichtresistenz und -eigenschaften auswirkt. Dazu zeigt Tabelle 4-10, in gleicher Weise wie Tabelle 4-9, die entsprechenden Zusammenhänge zwischen Deckschichtmaterial und resultierenden Gesamtschichteigenschaften basierend auf den Ergebnissen aus Kapitel 4.5.

**Tabelle 4-10:** Zusammenhang zwischen unterschiedlichen Deckschichtmaterialien auf gleichem Basisschichtpaket und den Schichteigenschaften Funktion, Rauigkeit und Struktur, Temper- und Witterungsresistenz, Makro- und Nanoabriebbeständigkeit, Druckeigenspannung und E-Modul für die Modellbeschichtungen V0 - V2a.

Eigenschaft	Deckschichtmaterial			
	ZnSnO	SiON	SiN	SiN/ZnSnO
Funktion	o	-	o	o
Temperresistenz	-	-	+	+
Klimaresistenz	o	-	+	-
Makro- und Nanoabriebresistenz (ungetempert/getempert)	-/-	+/+	+/-	+/-
Rauigkeit/Struktur	-	+	+	-
Druckeigenspannung	+	+	-	-
E-Modul	o	-	+	+

- geringer/schlechter/feiner; o unverändert; + höher/besser/größer

Bei Betrachtung der Eigenschaftsrelationstabelle fällt auf, dass die SiN-Deckschicht hinsichtlich aller Resistenzkriterien Temperatur und Klima den Vergleichsbeschichtungen mit Deckschichten aus ZnSnO, SiON und der Kombination aus SiN/ZnSnO überlegen ist und auch die geringsten Druckeigenspannungen aufweist. Die Oberfläche der SiN-Deckschicht ist dabei rauer im Vergleich mit ZnSnO und SiON, und wirkt sich in diesem Fall nicht negativ auf die mechanische Schichtresistenz aus. Den röntgenanalytischen Untersuchungen aus Kapitel 4.5.2.2 ist zusätzlich zu entnehmen, dass sich bei der SiN-Schicht um eine amorphe Schicht handelt, die naturgemäß zwar eine geringere Duktilität bei gleichzeitig höherer Sprödigkeit besitzt, sich aber dennoch positiv auf die Abriebresistenz auswirkt. Natürlich ist hierbei auch die Haftung zwischen der Deckschicht und der unmittelbar darunterliegenden Schicht zu beachten, in diesem Fall ZnAlO, die mit SiN jedoch eine gute Haftung einzugehen scheint. Weiterhin spricht für die hohe Resistenz der Beschichtung mit SiN-Deckschicht deren geringe Eigenspannung, die verglichen mit den ZnSnO- oder SiON-Deckschichten halb so hohe Druckspannungen zeigt und sich dadurch vor allem wie erwartet auf die Klima- und Temperresistenz

auswirkt [88]. Für eine höhere Klimaresistenz spricht die geringere Druckeigenspannung insofern, dass eine geringere Anzahl von Versetzungen bzw. Fehlstellen vorhanden sein muss (siehe Kapitel 2.7.2), wodurch das Eindringen von Feuchtigkeit in die Beschichtung erschwert wird (siehe Kapitel 2.5 und 4.3.1). Auf die Temperresistenz wirkt sich die geringere Druckeigenspannung insofern aus, dass allein durch die SiN-Deckschicht deutlich unterschiedliche Eigenspannungszustände des gesamten Schichtpaketes während bzw. nach der Temperung zustande kommen, die sich dann dementsprechend in Form unterschiedlicher intrinsische Tempereffekte und resultierender Defekte innerhalb der Beschichtung auswirken (siehe Kapitel 2.6 und 4.3.2). Kapitel 4.5.3.3 zeigt, dass die Eigenspannung der Beschichtungen V0 mit ZnSnO Deckschicht sowie V2 mit SiN-Deckschicht von nahezu gleicher Druckspannung im ungetemperten Zustand, beiderseits auf Zugspannung umschlägt, wobei jene der Beschichtung V0 um ein dreifaches höher ausfällt, was deutlich prägnantere intrinsische Effekte innerhalb der Beschichtung zur Folge haben müsste. Dazu ist das Silberaggregationsverhalten der beiden Beschichtungen zu betrachten, das bei der Beschichtung V0 stark und bei der Beschichtung V2 kaum vertreten ist (siehe Kapitel 4.5.5). Zusätzlich ist noch der unterschiedliche oxidische bzw. nichtoxidische Charakter der verglichenen Deckschichten relevant, der sich ebenfalls auf die Eigenspannungsveränderung, aber auch auf die Silberaggregation während der Temperung auswirken kann (siehe Kapitel 4.3.2.4). Fakt für die untersuchten Beschichtungen ist jedoch, dass bezüglich der allgemeinen Schichtstabilität in Abhängigkeit der verwendeten Deckschichtmaterialien, folgendes Stabilitätsranking beginnend mit der stabilsten Beschichtung V2 (SiN), gefolgt von den Beschichtungen V2a (SiN/ZnSnO), V1 (SiON) und V0 (ZnSnO) angestellt werden kann.

Zuletzt sollte noch der Einfluss der Silberhaftsichtkomponente (Ag-Haftsichtmaterial), welche die deckenden Schichtkomponenten mit der Silberschicht verbindet, ebenfalls in einen Zusammenhang mit den Beschichtungseigenschaften gebracht werden. Tabelle 4-11 zeigt dazu die entsprechenden Schichteigenschaften in Abhängigkeit der Ag-Haftsicht für die Beschichtungen V0, V5 und V6 mit unterschiedlicher Silberhaftsicht.

**Tabelle 4-11:** Zusammenhang zwischen unterschiedlichen Haftschnittmaterialien in gleichem Schichtpaket und den Schichteigenschaften Funktion, Rauigkeit und Struktur, Temper- und Witterungsresistenz, Makro- und Nanoabriebbeständigkeit, Druckeigenspannung und E-Modul für die Modellbeschichtungen V0, V5 und V6.

Eigenschaft	Ag-Haftschnittmaterial		
	Ti	NiCr	AZO
Funktion	o	-	o
Temperresistenz	-	+	+
Klimaresistenz	-	+	+
Makro- und Nanoabriebresistenz (ungetempert/getempert)	-/-	-/-	-/+
Rauigkeit/Struktur	+	-	-
Druckeigenspannung	+	-	o
E-Modul	+	-	o

- geringer/schlechter/feiner; o unverändert; + höher/besser/größer

In der Tabelle ist ebenfalls direkt zu erkennen, dass mit einer NiCr-Haftschnittschicht die besten Ergebnisse in jeglicher Hinsicht der Beschichtungsresistenz zu erzielen sind, wobei die Klimaresistenz der Beschichtung mit NiCr etwas geringer als mit AZO ist. Im Vergleich mit Ti und AZO, resultiert die NiCr-Schicht an der Haftschnittschichtposition, in zugleich geringer Rauigkeit, geringer Eigenspannung und erhöhter Duktilität der Gesamtbeschichtung, die eine geringere Klima- und Temperrelaxation (Delamination und Silberaggregation) und eine bessere Dissipation eingebrachter mechanischer Energie (Abriebbeständigkeit), die zu einer Schädigung der Beschichtung führen können bewirken. Auch besitzen die Beschichtungen mit der NiCr- und AZO-Haftschnittschicht geringe Druckeigenspannungen, die sich wie bereits schon erwähnt, positiv auf die Beschichtungsresistenz auswirken.

Im Gesamtergebnis konnte für die untersuchten Modellbeschichtungen eine weitreichende Gegenüberstellung von Schichteigenschaften in Abhängigkeit von unterschiedlichen Deckschicht- und Haftschnittmaterialien und durch Veränderung von Sputterbedingungen erstellt werden. Im Resultat können diese einerseits als methodische Grundlage und andererseits als erste Untersuchungsbasis unter Verwendung aktuell relevanter Schichtmaterialien für künftige Entwicklungen hin zu Wärme- und Sonnenschutzbeschichtungen höher Resistenz verwendet werden.

---

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit erfolgten Untersuchungen zur Stabilität von temperbaren Wärme- und Sonnenschutzbeschichtungen auf Floatglas, mit dem Ziel an unterschiedlichen Schichtsystemen extrinsische und intrinsische Effekte zu erfassen, die durch Substrat, Klimabelastung und Temperaturbehandlung hervorgerufen werden. Die dafür nötigen analytischen und methodischen Grundlagen, mit welchen Beschichtungseigenschaften bestimmt, charakterisiert und in einen Zusammenhang gebracht werden können, wurden ebenfalls untersucht. Basierend auf den Untersuchungsergebnissen konnte eine Vielzahl von Beschichtungseffekten und -eigenschaften identifiziert und neuartige Entwicklungsansätze für die Optimierung thermisch und klimatisch hochresistenter Sonnen- und Wärmeschutzschichtsysteme bereitgestellt werden. Gegliedert ist die Arbeit in drei Teile. In den ersten beiden Teilen werden Effekte an Sonnen- und Wärmeschutzbeschichtungen, die durch Substrat, Klima und Temperaturbelastung hervorgerufen werden adressiert. Im dritten Teil findet die eigentliche Schichtentwicklung statt, die auf Grundlage der bis dato erzielten Ergebnisse, erste Entwicklungsansätze zur Optimierung eines low-E Modellbeschichtungssystems hin zu höherer Resistenz darstellt. Dabei wurde das low-E-Modellbeschichtungssystem durch Variation von Beschichtungskomponenten in Materialart und Herstellbedingungen verändert und die Auswirkungen auf die Eigenschaften und Stabilität der Beschichtung analysiert.

Zusammengefasst zeigt der erste Teil der Untersuchungen in Kapitel 4.1 anhand eines voll funktionstüchtigen Modellbeschichtungssystems, welche Einflüsse die Oberfläche von Floatglas, die bekannter Weise unter Anwesenheit von atmosphärischer Feuchtigkeit korrodiert, auf die aufgebrachte Beschichtung hat, vor allem wenn diese anschließend noch getempert wird. Es wird ein systematischer Eindruck vom Zustand der Glasoberfläche (Korrosionszustand) zu unterschiedlichen Lagerungszeitpunkten für Glas, das bis zu 64 Wochen und bei unterschiedlichen atmosphärischen Bedingungen (niedrige bis hohe relative Luftfeuchtigkeit) vor der Beschichtung ausgelagert wurde, vermittelt. Es wird auch gezeigt, wie sich die Folgen der Glasoberflächenkorrosion in Form von Überresten der Gelschicht und diverser Präzipitate auf die Funktion, Erscheinung und Qualität der Beschichtung auswirken. Explizit wurde festgestellt, dass Floatglas, das für mehr als 2 bis 4 Wochen bei hoher Luftfeuchtigkeit gelagert wurde, keine effiziente Beschichtung mehr zulässt und dass sich Glaskorrosionsartefakte in der Beschichtung deutlich widerspiegeln beziehungsweise zu Diskontinuitäten der Beschichtungsfunktion und -erscheinung führen. Selbst bei trockener und mäßiger Feuchteauslagerung wurden Effekte festgestellt, die sich jedoch erst nach einer Lagerungszeit von mehr als 16 Wochen in Form einer bläulichen Verfärbung der Beschichtung darstellen, die Schichtfunktion aber nicht beeinträchtigen. Resultierend ergeben sich aus den Untersuchungen Empfehlungen zu

den maximalen Lagerungszeiten für Floatglas unter definierten Bedingungen, die eine suffiziente Beschichtung, ob temperbar oder nicht, noch zulassen. Ergänzend untergliedert in den Kapiteln 4.1.6 und 4.1.7 geben Untersuchungen mechanischer Art Aussagen zur Stabilität von Beschichtungen auf der Oberfläche von korrodiertem Floatglas, zum räumlichen Ausmaß der Korrosion im Grenzbereich Glasoberfläche/ Beschichtung sowie zum Einfluss der Beschichtung auf die Glasoberfläche bzw. den Einfluss auf die Glasfestigkeit, vor und nach Beschichtung und abhängig von Glasoberflächenkorrosionszustand. Es wurden Erkenntnisse zur räumlichen Ausdehnung der alkaliverarmten Gelschicht mit Dicken von bis zu 300 nm, zur korrelierenden Festigkeitsabnahme des Floatglases mit fortschreitender Korrosion um bis zu 50 % innerhalb von 64 Wochen, zur Festigkeitskonservierung von juvenil beschichtetem Floatglas gegenüber Korrosion und zur Erhöhung der Glasbiegebruchfestigkeit durch Beschichtung um einen Faktor größer 0,8 gewonnen.

Der zweite Teil der Arbeit, dargestellt in Kapitel 4.3, zeigt Stabilitätsuntersuchungen bei differenzierter Betrachtung von Beschichtung und Substratglas mit dem Fokus auf Klima- und Temperaturbelastungseffekte des Schichtsystems sowie der Evaluierung analytischer Methoden, die eine Erfassung dieser Effekte sowie weiterer Eigenschaftsveränderungen des Beschichtungspaketes ermöglichen und dadurch die Grundlagen für die Entwicklung resistenterer Schichtsysteme bereitstellen. Es wurden Klima- und Temperatureffekte gezeigt, die sich in der Schichtfunktion und -erscheinung widerspiegeln und des Weiteren strukturelle, chemische und mechanische Veränderungen des Beschichtungssystems hervorrufen. Es erfolgte mittels materialwissenschaftlicher Methoden eine Lokalisierung und Charakterisierung von Schichteffekten wie Delamination, Grenzflächenversagen und Agglomeration innerhalb des Schichtpaketes, die zugleich die signifikantesten Effekte bei derartigen Beschichtungssystemen darstellen. Als Ursachen für die Delamination wurden z.B. in die Beschichtung eindringende Feuchtigkeit, gefolgt von elektrolytischen Reaktionen zwischen Schichtkomponenten oder temperbedingte Interdiffusionseffekte an der Grenzfläche zwischen Glas und Beschichtung angenommen. Interdiffusionseffekte zwischen einzelnen benachbarten Schichtkomponenten sowie über mehrere Einzelschichten wurden dabei festgestellt. Auch konnten Diffusions- und Migrationseffekte innerhalb einzelner Schichtkomponenten festgestellt werden, wie sie beispielsweise in der wenige Nanometer dicken und dadurch schmelzpunktniedrigten Silberschicht vorkommen und zur Agglomeration des Silbers führen [152]. Des Weiteren wurden Veränderungen der Topografie, der kristallinen Struktur und der Eigenspannung des Gesamtschichtsystems festgestellt. Die Folgen der Klima- und Temperaturbelastung auf die Beschichtungseigenschaften wirken sich daher im Falle der Klimabelastung vor allem auf die Erscheinung (Farbe) und die Funktion (Transmissionszunahme im VIS- und -abnahme im IR-Bereich des elektromagnetischen Spektrums) und jene der thermischen Belastung zusätzlich auf die Oberflächentopografie (Rauheits- und Schichtdickenzunahme) und die mechanischen Eigenschaften (Um-



schlagen der Schichtgesamteigenspannung von Druck auf Zug) aus. Die Erfassung der aufgezählten Effekte und Eigenschaftsveränderungen erfolgte zum Teil mittels Adaption nanoanalytischer Methoden aus der Physik wie z.B. AES, XPS und GID, die eine systematische Entwicklung nanoskaliger Mehrschichtsysteme auf Glas in einem kausalen Zusammenhang ermöglichen. Dabei ist noch die erstmalige Bestimmung von Eigenspannung und E-Modul mehrlagiger Wärme- und Sonnenschutzbeschichtungen mittel Bulgetestverfahren im ungetemperten und getemperten Schichtzustand sowie in An- und Abwesenheit von Sauerstoff während der Temperung hervorzuheben (Kapitel 4.3.2.4). Es konnte gezeigt werden, dass die Methode aufgrund der hohen Messgenauigkeit die Bestimmung der für eine Schichtentwicklung wichtigen mechanischen Eigenschaften Eigenspannung und E-Modul mit hoher Präzision ermöglicht und den üblichen in der Schichtentwicklung angesiedelten Methoden wie beispielsweise der Substratkrümmungsmethoden nach Stoney deutlich überlegen ist.

Der letzte Teil der Arbeit dargestellt im Kapitel 4.5 widmet sich ersten Schichtentwicklungsansätzen hin zu temperbaren Beschichtungen höherer Resistenz unter Anwendung der aus den vorherigen Abschnitten gewonnen Erkenntnisse zur Stabilitätsanalysemethodik und Schichteigenschaftscharakterisierung. Dabei ist zu erwähnen, dass die Herstellung der Modellbeschichtungen unter realen (industriellen) Bedingungen und nicht mittels Laboranlagen erfolgte, wodurch eine direkte Übertragung der gewonnen Erkenntnisse in die Praxis möglich war. Allgemein erfolgte jedoch eine umfassende Untersuchung extrinsischer und intrinsischer Eigenschaften bei Modellbeschichtungen unterschiedlicher Materialkonfiguration und Herstellcharakteristik unter Anwendung des in dieser Arbeit entwickelten Ansatzes der sequenziellen Einzelschichtextraktion (siehe Kapitel 3.1), mit dem Ziel, eine Verknüpfung zwischen Beschichtungseigenschaften wie Struktur, Chemie und mechanische Eigenschaften und der Beschichtungsstabilität gegenüber Feuchtigkeit, Temperatur und mechanischer Belastung herzustellen (Kapitel 4.6). Im Detail werden in den Kapiteln 4.5.1, 4.5.2 und 4.5.3 intrinsische Beschichtungseigenschaften in Form der Funktion, der Struktur, der Chemie und den mechanischen Eigenschaften aller Modellbeschichtungen dargestellt.

Explizit zeigt Kapitel 4.5.1 anhand der VIS-Transmission, IR-Reflexion, elektrischer Eigenschaften und Farbe der Beschichtungen, ermittelt mit Methoden, die gängiger Standard bei der industriellen Entwicklung sind, dass nahezu alle Modellbeschichtungen, bis auf jene mit SiON-Deckschicht, die nach Temperung bereits mit dem Auge sichtbare lokale Schichtdefekte zeigt, die Anforderungen (siehe Kapitel 2.1) eines low-E-Beschichtungssystems erfüllen. Strukturelle Untersuchungen, die in der industriellen Praxis nicht gängig sind, zeigt Kapitel 4.5.2 anhand mechanisch-topografischer, spektroskopischer und röntgenografischer Methoden. Dabei wurde auch die Relevanz der Methoden in Bezug auf derartige Beschichtungssysteme beurteilt. Als besonders geeignet für die strukturelle Analyse stellte sich die Atomkraftmikroskopie her-

aus, die in Kombination mit der sequenziellen Einzelschichtextraktion die Bestimmung der Schichtdicke und Topografie (Oberflächenrauheit) einzelner Beschichtungskomponenten ermöglicht und einen räumlich-visuellen Eindruck der Beschichtungsstruktur erzeugen lässt. Dadurch konnten insbesondere die Topografie und strukturelle Interaktionen einzelner Schichtkomponenten sowie die dimensional Veränderungen (Verdichtungsverhalten) der Beschichtungen vor und nach Temperung dargestellt werden, die sich anschließend bei der Betrachtung der Resistenz der Modellbeschichtungen als sehr nützlich erwies und beispielsweise Rückschlüsse auf die Ursachen von Temper- und Klimaeffekten ermöglichte. Dagegen weniger ergiebig waren die Ergebnisse der röntgenografischen und spektroskopischen Untersuchungen, die in den Kapiteln 4.5.2.2 und 4.5.2.3 gezeigt werden. Diese liefern zwar dienliche Ergebnisse bei der Betrachtung des elementaren Beschichtungsaufbaus und von Interdiffusionseffekten an den Grenzflächen benachbarter Schichtkomponenten sowie in Bezug auf unterschiedlichste Materialeffekte wie Veränderungen der Kristallinität und chemischer Bindungszustände durch Temperung, doch im spezifischen war es im Rahmen dieser Arbeit und aufgrund der Dimension der Beschichtungen nicht möglich gewesen, eine zweifelsfreie Identifizierung kristalliner Phasen und elementarer Bindungszustände bei allen Schichtkomponenten zu gewährleisten. Dennoch können die gezeigten Ergebnisse als Grundlage für künftige Untersuchungen auf diesem Gebiet verwendet werden und zeigen zugleich den Rahmen der analytischen Möglichkeiten. Weiterhin im Rahmen der Untersuchung intrinsischer Beschichtungseigenschaften wurden erstmalig an derart komplexen Beschichtungssystemen Untersuchungen der Gesamt- und Einzelschichteigenschaften Eigenspannung und Elastizitätsmodul mittels Bulgetestverfahren an mehreren zusammenhängenden Modellbeschichtungssystemen durchgeführt (Kapitel 4.5.3.1 und 4.5.3.2), bei welchen Schichtbestandteile hinsichtlich Materialart und Herstellbedingung modifiziert wurden. Unter anderem wird die Spannungsverteilung innerhalb der untersuchten Mehrlagenmodellbeschichtungen mit bis zu acht Einzellagen und einer Gesamtbeschichtungsdicke von weniger als 100 nm, aufgelöst über jede einzelne Beschichtungskomponente mit dem entsprechenden Spannungs-Dehnungs-Verhalten und dem daraus resultierenden E-Moduln gezeigt. Auch konnte für bestimmte Beschichtungen die Veränderung von Eigenspannung und E-Modul durch Temperung gezeigt werden (Kapitel 4.5.3.3). Dabei war bei allen betrachteten Beschichtungen ein Umschlag von Druck- auf Zugspannung bei nahezu gleichbleibendem E-Modul festzustellen. Im letzten Teil der Arbeit erfolgte die Charakterisierung extrinsischer Beschichtungseigenschaften in Form von Untersuchungen der Klima-, Temper- und mechanischen-Beständigkeit der Modellbeschichtungen (Kapiteln 4.5.4, 4.5.5 und 4.5.6), die anschließend zur Herstellung von Relationen zwischen Beschichtungseigenschaften und Beschichtungsresistenz verwendet werden. Die resultierende Gegenüberstellung ist auch wesentlicher Teil dieser Arbeit und soll der Einschätzung künftiger Entwicklungsansätze als Basis dienen. Betrachtet man noch die Ergebnisse der Untersuchun-

gen zu den extrinsischen Beschichtungseigenschaften im Detail, zeigen sich im Wesentlichen neben Effekten wie Delamination und Agglomeration hervorgerufen durch Klima- und Temperaturbelastung, auch Unterschiede in der mechanischen Beständigkeit der Modellbeschichtungen. Die mechanische Beständigkeit selbst wurde anhand der Abrasionsbeständigkeit der Beschichtungen bestimmt. Dabei wurde neben dem in der Praxis gängigen Taber-Abriebtest, auch erstmalig ein neuartiges nanotribologisches Indenterverfahren angewandt, das aufgelöst über die einzelnen Beschichtungsbestandteile den Abrieb und den zugehörigen Reibkoeffizienten darstellt und eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Taber-Abriebversuche darstellt.

Zum Schluss soll nochmals die Verknüpfung von intrinsischen und extrinsischen Beschichtungseigenschaften erwähnt werden, die in Kapitel 4.6 diskutiert wird. Dabei stellte sich vor allem heraus, dass die betrachteten Beschichtungsmodifikationen oft in einem widersprüchlichen Zusammenhang stehen. Dies ist vor allem der Fall, wenn die Modifikation von Schichtkomponenten über die Herstellbedingungen Sputterleistung und -gasdruck erfolgte, wie beispielsweise bei der ZnSnO-Deckschicht, die durch die Schichtabscheidung bei erhöhter Sputterleistung zwar eine höhere Klimaresistenz ausbildete, doch zugleich an Temperresistenz einbüßte. Ähnliche Widersprüche können auch durch Änderungen des Sputtergasdrucks sowie der Deck- oder Haftschichtkomponente beobachtet werden. Diese sollen an dieser Stelle jedoch nicht wiederholt aufgeführt werden.

Im Ausblick dienen die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit als:

- umfassende Charakterisierung von wesentlichen Veränderungen unterschiedlicher Modellbeschichtungen für Sonnen- und Wärmeschutzbeschichtungsanwendungen, die durch Glasoberflächenkorrosion, Klimabelastung, Temperaturbehandlung und mechanischer Belastung auftreten können.
- grundlegende Evaluierung suffizienter Untersuchungs-, Mess- und Analysemethoden, die eine Erfassung topografischer, struktureller, chemischer und mechanischer Schichteigenschaften ermöglichen.
- neuartiger Ansatz zur Entwicklung hochresistenter Schichtsysteme basierend auf einer Multi-Methodenanalysesystematik bei Betrachtung von Einzelschichteigenschaften im Gesamtkontext mit dem Beschichtungssystem.

Zuletzt soll noch erwähnt werden, dass diese Arbeit lediglich als kleiner Schritt auf dem Gebiet der Entwicklung nanoskaliger Mehrlagenbeschichtungen angesehen werden kann, die gegenwärtig sowie in Zukunft eine zunehmend wichtigere Rolle auf vielen Gebieten der Technik einnehmen werden und deren Optimierung stark von Fortschritten auf dem Gebiet der Nanoanalytik abhängt. Entsprechende Untersuchungsmethoden stehen zwar nun seit geraumer Zeit in entsprechender Genauigkeit zur Verfügung, doch stellen sie in Bezug auf die Analytik sehr

dünnen Schichten dennoch eine große Herausforderung dar.

---

## 6 Literaturverzeichnis

1. "America's Climate Choices", National Research Council, Committee on America's Climate Choices. The National Academies Press: Washington D.C., 2011.
2. Gardiner, S. M.; Caney, S.; Jamieson, D., *Climate Ethics: Essential Readings*. Oxford University Press: 2010.
3. Oberthür, S.; Ott, H., *The Kyoto Protocol: International Climate Policy for the 21st Century*. Springer: 1999.
4. *Action Plan for Energy Efficiency: Realising the Potential, Communication from the Commission*, COM(2006)545 final. 2006.
5. Greenberg, C. B., *Thin Films on Float Glass: The Extraordinary Possibilities*. Ind Eng Chem Res 2000, 40, (1), 26-32.
6. Arbab, M.; Finley, J. J., *Glass in Architecture*. International Journal of Applied Glass Science 2010, 1, (1), 118-129.
7. Groth, R., *Vakuumbeschichtete Sonnenschutzgläser für die Bauindustrie*. Glastechnische Berichte - Glass Science and Technology 1977, 50, (10), 239-247.
8. Gläser, H. J., *Dünnschichttechnologie auf Flachglas*. Hofmann: 1999.
9. Gläser, H. J., *History of the development and industrial production of low thermal emissivity coatings for high heat insulating glass units*. Appl. Opt. 2008, 47, (13), C193-C199.
10. Finley, J. J., *Heat treatment and bending of low-E glass*. Thin Solid Films 1999, 351, (1-2), 264-273.
11. Dobrinski, P.; Krakau, G.; Vogel, A., *Physik für Ingenieure*. Vieweg+Teubner Verlag: 2009.
12. Gläser, H. J., *Large Area Glass Coating*. Von Ardenne Anlagen Technik: 2000.
13. Leftheriotis, G.; Papaefthimiou, S.; Yianoulis, P., *Development of multilayer transparent conductive coatings*. Solid State Ionics 2000, 136-137, (0), 655-661.
14. Chen, M.; Pei, Z. L.; Sun, C.; Gong, J.; Huang, R. F.; Wen, L. S., *ZAO: an attractive potential substitute for ITO in flat display panels*. Materials Science and Engineering: B 2001, 85, (2), 212-217.
15. Klöppel, A.; Meyer, B.; Trube, J., *Influence of substrate temperature and sputtering atmosphere on electrical and optical properties of double silver layer systems*. Thin Solid Films 2001, 392, (2), 311-314.
16. Ashcroft, N. W.; Mermin, D. N., *Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag: 2007.
17. Zinth, W.; Zinth, U., *Optik: Lichtstrahlen- Wellen- Photonen*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag: 2011.
18. Kittel, C., *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag: 2005.

19. Kopitzki, K.; Herzog, P., *Einführung in die Festkörperphysik*. Vieweg+Teubner Verlag: 2007.
20. V, P., Surface Roughening. In *Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition)*, Editors-in-Chief: , K. H. J. B.; Robert, W. C.; Merton, C. F.; Bernard, I.; Edward, J. K.; Subhash, M.; Patrick, V., Eds. Elsevier: Oxford, 2001; pp 9058-9065.
21. Frank, G.; Kauer, E.; Köstlin, H., *Transparent heat-reflecting coatings based on highly doped semiconductors*. Thin Solid Films 1981, 77, (1–3), 107-118.
22. Fließbach, T.; Walliser, H., *Arbeitsbuch zur Theoretischen Physik: Repetitorium und Übungsbuch*. Spektrum Akademischer Verlag GmbH: 2008.
23. Lee, G. J.; Lee, Y.; Jung, B. Y.; Jung, S. G.; Hwangbo, C. K.; Kim, J. H.; Yoon, C. S., *Microstructural and nonlinear optical properties of thin silver films near the optical percolation threshold*. J Korean Phys Soc 2007, 51, (4 I), 1555-1559.
24. Crupi, I.; Boscarino, S.; Strano, V.; Mirabella, S.; Simone, F.; Terrasi, A., *Optimization of ZnO:Al/Ag/ ZnO:Al structures for ultra-thin high-performance Transparent Conductive electrodes*. Thin Solid Films 2012, 520 (13), 4432–4435.
25. Holland, L.; Siddall, G., *Heat-reflecting windows using gold and bismuth oxide films*. British Journal of Applied Physics 1958, 9, (9), 359.
26. Boutry, G. A., *Augustin Fresnel, his time, life, and work, 1788-1827*. Murray: London, 1949.
27. Kienel, G., *Vakuumbeschichtung: Band 3: Anlagenautomatisierung Mess- und Analysentechnik*. Springer: 1997.
28. Macleod, H. A., *Thin-Film Optical Filters*. Taylor & Francis: 2009.
29. Vollgraff, J. A., *Snellius' Notes on the Reflection and Refraction of Rays*. Osiris 1936, 1, (ArticleType: research-article / Full publication date: Jan., 1936 / Copyright © 1936 The University of Chicago Press), 718-725.
30. Ohring, M., *The Materials Science of Thin Films*. Academic Press: 1992.
31. Mack, I., *Development of innovative coatings for sun protection glasses based on the theory of the optimal spectral transmittance*. [s.n.]: Basel, 2008.
32. Kaiser, N., Review of the Fundamentals of Thin-Film Growth. Appl. Opt. 2002, 41, (16), 3053-3060.
33. Durrani, S. M. A.; Khawaja, E. E.; Al-Shukri, A. M.; Al-Kuhaili, M. F., *Dielectric/Ag/dielectric coated energy-efficient glass windows for warm climates*. Energy Buildings 2004, 36, (9), 891-898.
34. Aubry, E.; Ghazzal, M. N.; Demange, V.; Chaoui, N.; Robert, D.; Billard, A., *Poisoning prevention of TiO<sub>2</sub> photocatalyst coatings sputtered on soda-lime glass by intercalation of SiNx diffusion barriers*. Surface and Coatings Technology 2007, 201, (18), 7706-7712.
35. Nicolet, M. A., *Diffusion barriers in thin films*. Thin Solid Films 1978, 52, (3), 415-443.
36. Tian, L.; Dieckmann, R., *Bulk diffusion measurements to study the effectiveness of*

- barrier layers: II. Exchange of sodium between liquid crystal display glass substrates with different barrier layers.* J Appl Phys 2001, 90, (8), 3810-3815.
37. Marinkovic, Z.; Simic, V., *Kinetics of reaction at room temperature in thin silver-metal couples.* Thin Solid Films 1991, 195, (1-2), 127-136.
  38. Frank, M.; Ruppe, C.; Söder, B. *Thermisch hoch belastbares Low-E-Schichtsystem, Verfahren zu dessen Herstellung und Verwendung der mit dem Schichtsystem beschichteten Substrate.* EP 1529761 A1 2009.
  39. Stachoviak, G., *Low-E coated articles and methods of making same.* US Patent 6830817 B2 2004.
  40. Schicht, H.; Schmidt, U.; Gillet, P.-A. *Thermisch hoch belastbares Low-E-Schichtsystem für transparente Substrate.* DE 102005039707 A1 2007.
  41. <http://www.lasurface.com>
  42. Paschen, F., *Über die zum Funkenübergang in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure bei verschiedenen Drucken erforderliche Potentialdifferenz.* Annalen der Physik 1889, 273, (5), 69-96.
  43. Behrisch, R.; Eckstein, W., *Sputtering by Particle Bombardment: Experiments and Computer Calculations from Threshold to MeV Energies.* Springer: 2007.
  44. Kelly, P. J.; Arnell, R. D., *Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications.* Vacuum 2000, 56, (3), 159-172.
  45. Burmakov, A.; Zaikov, V.; Labuda, A.; Chernyi, V., *Instability of the reactive magnetron sputtering process.* Journal of Applied Spectroscopy 1996, 63, (6), 901-904.
  46. Chopra, K. L., *Thin film phenomena.* McGraw-Hill: 1969.
  47. Gilmer, G. H.; Huang, H.; Roland, C., *Thin film deposition: fundamentals and modeling.* Comp Mater Sci 1998, 12, (4), 354-380.
  48. Bienfait, M.; Seguin, J. L.; Suzanne, J.; Lerner, E.; Krim, J.; Dash, J. G., *Complete and incomplete wetting of krypton and oxygen on graphite: Reentrant type-2 growth on a scale of substrate strength.* Phys Rev B 1984, 29, (2), 983-987.
  49. Mattox, D. M., *Thin-film adhesion and adhesive failure- a perspective.* ASTM Special Technical Publication 1978, (640), 54-62.
  50. Fiedler Und, R.; Schirmer, G., *Säulenwchstum bei aufgedampften schichten.* Thin Solid Films 1988, 167, (1-2), 281-290.
  51. Musil, J., *Physical and Mechanical Properties of Hard Nanocomposite Films Prepared by Ractive Magnetron Sputtering Nanostructured Coatings.* In Cavaleiro, A.; Hosson, J. T. M., Eds. Springer New York: 2006; pp 407-463.
  52. Thornton, J. A., *The microstructure of sputter-deposited coatings.* Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films 1986, 4, (6), 3059-3065.
  53. Thornton, J. A., *High rate theick film growth.* Annual Review of Materials Science 1977, 7, 239-260.

54. Vandepol, F. C. M.; Blom, F. R.; Popma, T. J. A., *RF Planar Magnetron Sputtered ZnO Films* .1. Structural-Properties. *Thin Solid Films* 1991, 204, (2), 349-364.
55. Thornton, J. A.; Chin, J., *Structure and Heat-Treatment Characteristics of Sputter-Deposited Alumina*. *Am Ceram Soc Bull* 1977, 56, (5), 504-&.
56. Kimura, Y.; Pope, D. P., *Ductility and toughness in intermetallics*. *Intermetallics* 1998, 6, (7-8), 567-571.
57. Bunshah, R. F., *Structure/property relationships in evaporated thick films and bulk coatings*. *Journal of Vacuum Science and Technology* 1974, 11, (4), 633-638.
58. Bunshah, R. F., *High-rate evaporation/deposition processes of metals, alloys, and ceramics for vacuum metallurgical applications*. *Journal of Vacuum Science and Technology* 1974, 11, (4), 814-819.
59. Hoffman, R. W., *Overview of the solid-solid interface: Mechanical stability*. *Materials Science and Engineering* 1982, 53, (1), 37-46.
60. Kim, S. P.; Choi, H. M.; Choi, S. K., *A study on the crystallographic orientation with residual stress and electrical property of Al films deposited by sputtering*. *Thin Solid Films* 1998, 322, (1-2), 298-302.
61. Dunken, H., *Surface chemistry of optical glasses*. *J Non-Cryst Solids* 1991, 129, (1-3), 64-75.
62. Wang, C.; Krausen, G.; Rädlein, E.; Tratzky, S.; Schramm, M.; Weber, A., *Study of surface changes on industrial glasses with AFM, FE-SEM, EDX, SNMS and LM part 2. Surface changes by water drop etching, annealing at atmosphere and flame treatment*. *Glass Sci Technol* 2004, 77, (6), 273-282.
63. Clark, D. E.; Yen-Bower, E. L., *Corrosion of glass surfaces*. *Surf Sci* 1980, 100, (1), 53-70.
64. Baucke, F. G. K., *Corrosion of glasses and its significance for glass coating*. *Electrochim Acta* 1994, 39, (8-9), 1223-1228.
65. Pantano, C. G.; Dove, D. B.; Onoda, G. Y., *Glass surface analysis by Auger Electron Spectroscopy*. *J Non-Cryst Solids* 1975, 19, (C), 41-53.
66. Stockdale, G. F.; Tooley, F. V., *Effect of Humid Conditions on Glass Surfaces Studied by Photographic and Transmission Techniques*. *J Am Ceram Soc* 1950, 33, (1), 11-16.
67. Rudd, G. I.; Garofalini, S. H.; Hensley, D. A.; Mate, C. M., *Atomic Force Microscopy and X-ray Photoelectron Spectroscopy Investigation of the Onset of Reactions on Alkali Silicate Glass Surfaces*. *J Am Ceram Soc* 1993, 76, (10), 2555-2560.
68. Clark, D. E.; Pantano, C. G.; Hench, L. L., *Corrosion of glass. Books for Industry*: 1979.
69. Clark, D. E.; Zoitos, B. K., *Corrosion of glass, ceramics, and ceramic superconductors: principles, testing, characterization, and applications*. Noyes: 1992.
70. Bange, K.; Anderson, O.; Rauch, F.; Lehuede, P.; Rädlein, E.; Tadokoro, N.; Mazzoldi, P.; Rigato, V.; Matsumoto, K.; Farnworth, M., *Multi-method characterization of soda-lime glass corrosion Part 1. Analysis techniques and corrosion in liquid water*. *Glass Science and Technology: Glastechnische Berichte* 2001, 74, (5), 127-141.



- 
71. Bange, K.; Anderson, O.; Rauch, F.; Lehuede, P.; Rädlein, E.; Tadokoro, N.; Mazzoldi, P.; Rigato, V.; Matsumoto, K.; Farnworth, M., *Multi-method characterization of soda-lime glass corrosion. Part 2. Corrosion in humidity*. Glass Science and Technology: Glastechnische Berichte 2002, 75, (1), 20-33.
  72. Curtin Carter, M. M.; McIntyre, N. S.; King, H. W.; Pratt, A. R., *The aging of silicate glass surfaces in humid air*. J Non-Cryst Solids 1997, 220, (2–3), 127-138.
  73. Scholze, H., *Glass-water interactions*. J Non-Cryst Solids 1988, 102, (1–3), 1-10.
  74. Conratt, R., *Chemical Durability of Oxide Glasses in Aqueous Solutions: A Review*. J Am Ceram Soc 2008, 91, (3), 728-735.
  75. Bunker, B. C., *Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses*. J Non-Cryst Solids 1994, 179, (0), 300-308.
  76. Tomozawa, M.; Capella, S., *Microstructure in Hydrated Silicate Glasses*. J Am Ceram Soc 1983, 66, (2), C-24-C-25.
  77. Cummings, K.; Lanford, W. A.; Feldmann, M., *Weathering of glass in moist and polluted air*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 1998, 136–138, (0), 858-862.
  78. Feldmann, M.; Weißmann, R., *Initial stages of float glass corrosion*. J Non-Cryst Solids 1997, 218, (0), 205-209.
  79. Schmitz, I.; Schreiner, M.; Friedbacher, G.; Grasserbauer, M., *Tapping-Mode AFM in Comparison to Contact-Mode AFM as a Tool for in Situ Investigations of Surface Reactions with Reference to Glass Corrosion*. Anal Chem 1997, 69, (6), 1012-1018.
  80. Hayashi, Y.; Fukuda, Y.; Kudo, M., *Investigation on changes in surface composition of float glass—mechanisms and effects on the mechanical properties*. Surf Sci 2002, 507–510, (0), 872-876.
  81. Kolluru, P. V.; Green, D. J.; Pantano, C. G.; Muhlstein, C. L., *Effects of Surface Chemistry on the Nanomechanical Properties of Commercial Float Glass*. J Am Ceram Soc 2009, 93, (3), 838-847.
  82. Guenther, K. H., *The influence of the substrate surface on the performance of optical coatings*. Thin Solid Films 1981, 77, (1–3), 239-252.
  83. Ohsaki, H.; Tachibana, Y.; Kadowaki, K.; Hayashi, Y.; Suzuki, K., *Bendable and temperable solar control glass*. J Non-Cryst Solids 1997, 218, 223-229.
  84. Jang, H. K.; Whangbo, S. W.; Choi, Y. K.; Jeong, K.; Whang, C. N.; Wang, C. H.; Choi, D. J.; Lee, S., *Effects of thermal annealing a glass surface in air*. J Non-Cryst Solids 2001, 296, (3), 182-187.
  85. Park, H. S.; Day, D. E., *Corrosion of bare Ag, Ni/Ag and Cu/Ag films on glass by wet HCl vapor*. Sol Energ Mater 1986, 13, (5), 367-372.
  86. Ando, E.; Miyazaki, M., *Durability of doped zinc oxide/silver/doped zinc oxide low emissivity coatings in humid environment*. Thin Solid Films 2008, 516, (14), 4574-4577.
  87. Cetinörgü, E.; Goldsmith, S., *Chemical and thermal stability of the characteristics of filtered vacuum arc deposited ZnO, SnO<sub>2</sub> and zinc stannate thin films*. Journal of
-

- Physics D: Applied Physics 2007, 40, (17), 5220.
88. Miyazaki, M.; Ando, E., *Durability improvement of Ag-based low-emissivity coatings*. J Non-Cryst Solids 1994, 178, (0), 245-249.
  89. Alford, T. L.; Chen, L.; Gadre, K. S., *Stability of silver thin films on various underlying layers at elevated temperatures*. Thin Solid Films 2003, 429, (1-2), 248-254.
  90. Ando, E.; Miyazaki, M., *Moisture resistance of the low-emissivity coatings with a layer structure of Al-doped ZnO/Ag/Al-doped ZnO*. Thin Solid Films 2001, 392, (2), 289-293.
  91. Ando, E.; Suzuki, S.; Aomine, N.; Miyazaki, M.; Tada, M., *Sputtered silver-based low-emissivity coatings with high moisture durability*. Vacuum 2000, 59, (2-3), 792-799.
  92. Ando, E.; Miyazaki, M., *Moisture degradation mechanism of silver-based low-emissivity coatings*. Thin Solid Films 1999, 351, (1-2), 308-312.
  93. Nadel, S. J., *Durability of Ag based low-emissivity coatings*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films 1987, 5, (4), 2709-2713.
  94. Ross, R. C., *Observations on humidity-induced degradation of Ag-based low-emissivity films*. Sol Energ Mater 1990, 21, (1), 25-42.
  95. Kusano, E.; Kawaguchi, J.; Enjouji, K., *Thermal stability of heat-reflective films consisting of oxide-Ag-oxide deposited by dc magnetron sputtering*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films 1986, 4, (6), 2907-2910.
  96. Sharma, S. K.; Spitz, J., *Hillock formation, hole growth and agglomeration in thin silver films*. Thin Solid Films 1980, 65, (3), 339-350.
  97. Akhavan, O.; Moshfegh, A. Z., *Thickness dependence on thermal stability of sputtered Ag nanolayer on Ti/Si(1 0 0)*. Appl Surf Sci 2007, 254, (2), 548-551.
  98. Fu, G.; Polity, A.; Volbers, N.; Meyer, B. K., *Annealing effects on VO<sub>2</sub> thin films deposited by reactive sputtering*. Thin Solid Films 2006, 515, (4), 2519-2522.
  99. Kulczyk-Malecka, J.; Kelly, P. J.; West, G.; Clarke, G. C. B.; Ridealgh, J. A., *Investigations of diffusion behaviour in Al-doped zinc oxide and zinc stannate coatings*. Thin Solid Films 2011, 520, (5), 1368-1374.
  100. Thornton, J. A.; Hoffman, D. W., *Stress-related effects in thin films*. Thin Solid Films 1989, 171, (1), 5-31.
  101. Abadias, G.; Michel, A.; Tromas, C.; Jaouen, C.; Dub, S. N., *Stress, interfacial effects and mechanical properties of nanoscale multilayered coatings*. Surface and Coatings Technology 2007, 202, (4-7), 844-853.
  102. Nitzsche, K., *Schichtmeßtechnik*. Vogel: 1997.
  103. Pulker, H. K., *Mechanical properties of optical films*. Thin Solid Films 1982, 89, (2), 191-204.
  104. Hoffman, R. W., *Micromechanics of films, fibrils and interfaces--an overview*. Thin Solid Films 1982, 89, (2), 155-164.

- 
105. Kinoshita, K., *Recent developments in the study of mechanical properties of thin films*. Thin Solid Films 1972, 12, (1), 17-28.
  106. Hardwick, D. A., *The mechanical properties of thin films: A review*. Thin Solid Films 1987, 154, (1-2), 109-124.
  107. Nir, D., *Stress relief forms of diamond-like carbon thin films under internal compressive stress*. Thin Solid Films 1984, 112, (1), 41-50.
  108. Ozen, I.; Gülgün, M. A., *Residual Stress Relaxation and Microstructure in ZnO Thin Films*. Advances in Science and Technology 2006, 45, 1316-1321.
  109. Wetzig, K.; Schneider, C. M., *Metal Based Thin Films for Electronics*. John Wiley & Sons: 2006.
  110. Tu, K. N., *Electronic Thin-Film Reliability*. Cambridge University Press: 2010.
  111. Hinze, J.; Ellmer, K., *In situ measurement of mechanical stress in polycrystalline zinc-oxide thin films prepared by magnetron sputtering*. J Appl Phys 2000, 88, (5), 2443-2450.
  112. Windischmann, H., *Intrinsic stress in sputter-deposited thin films*. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences 1992, 17, (6), 547-596.
  113. Cuffe, R.; Baud, G.; Benmalek, M.; Besse, J. P.; Butruille, J. R.; Dunlop, H. M.; Jacquet, M., *Characterization and adhesion study of thin alumina coatings sputtered on PET*. Thin Solid Films 1995, 270, (1-2), 230-236.
  114. Chuang, C. T.; Chao, C. K.; Chang, R. C.; Chu, K. Y., *Effects of internal stresses on the mechanical properties of deposition thin films*. J Mater Process Tech 2008, 201, (1-3), 770-774.
  115. Chen, J.; Bull, S. J., *Multi-cycling nanoindentation study on thin optical coatings on glass*. Journal of Physics D: Applied Physics 2008, 41, (7), 074009.
  116. Chen, J.; Bull, S. J., *Indentation fracture and toughness assessment for thin optical coatings on glass*. Journal of Physics D: Applied Physics 2007, 40, (18), 5401.
  117. Oliver, W. C.; Pharr, G. M., *Improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*. J Mater Res 1992, 7, (6), 1564-1580.
  118. Lin, L. Y.; Jeong, M. C.; Kim, D. E.; Myoung, J. M., *Micro/nanomechanical properties of aluminum-doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering*. Surf Coat Tech 2006, 201, (6), 2547-2552.
  119. Yao, Z. Q.; Yang, P.; Huang, N.; Wang, J.; Wen, F.; Leng, Y. X., *Studies of the composition, tribology and wetting behavior of silicon nitride films formed by pulsed reactive closed-field unbalanced magnetron sputtering*. Nucl Instrum Meth B 2006, 242, (1-2), 33-36.
  120. Geng, X.; Zhang, Z.; Barthel, E.; Dalmas, D., *Mechanical stability under sliding contact of thin silver film embedded in brittle multilayer*. Wear 2012, 276-277, (0), 111-120.
  121. Czichos, H.; Saito, T.; Smith, L. L. R., *Springer Handbook of Materials Measurement Methods*. Springer Science+Business Media, Incorporated: 2006.
-

122. Sugarman, B., *Strength of glass (a review)*. J Mater Sci 1967, 2, (3), 275-283.
123. <http://qwyddion.net/>.
124. Beams, J. W., *Mechanical Properties of Thin Films of Gold and Silver*. in Structure and Properties of Thin Films, C. A. Neugebauer, C. A. Newkirk, and D. A. Vermilyea, eds., Willey, New York, 1995, 183–198.
125. Tabata, O.; Kawahata, K.; Sugiyama, S.; Igarashi, I., *Mechanical property measurements of thin films using load-deflection of composite rectangular membranes*. Sensors and Actuators 1989, 20, (1-2), 135-141.
126. Small, M.; Nix, W. D., *Analysis of the accuracy of the bulge test in determining the mechanical properties of thin films*. J Mater Res 1992, 7, (6), 1553-1563.
127. Vlassak, J. J.; Nix, W. D., *New bulge test technique for the determination of Young's modulus and Poisson's ratio of thin films*. J Mater Res 1992, 7, (12), 3242-3249.
128. Kalkman, A. J.; Verbruggen, A. H.; Janssen, G. C. A. M.; Groen, F. H., *A novel Bulgetesting setup for rectangular free-standing thin films*. Rev Sci Instrum 1999, 70, (10), 4026-4031.
129. Xiang, Y.; Vlassak, J. J., *Bauschinger effect in thin metal films*. Scripta Mater 2005, 53, (2), 177-182.
130. Merle, B.; Göken, M., *Fracture toughness of silicon nitride thin films of different thicknesses as measured by bulge tests*. Acta Mater 2011, 59, (4), 1772-1779.
131. Stoney, G. G., *The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 1909, 82, (553), 172-175.
132. Janssen, G. C. A. M.; Abdalla, M. M.; van Keulen, F.; Pujada, B. R.; van Venrooy, B., *Celebrating the 100th anniversary of the Stoney equation for film stress: Developments from polycrystalline steel strips to single crystal silicon wafers*. Thin Solid Films 2009, 517, (6), 1858-1867.
133. Mezin, A., *Coating internal stress measurement through the curvature method: A geometry-based criterion delimiting the relevance of Stoney's formula*. Surf Coat Tech 2006, 200, (18-19), 5259-5267.
134. Watanabe, Y.; Nakamura, Y.; Dickinson, J. T.; Langford, S. C., *Changes in air-exposed fracture surfaces of silicate glasses observed by atomic force microscopy*. J Non-Cryst Solids 1994, 177, (0), 9-25.
135. Arribart, H.; Abriou, D., *Ten years of atomic force microscopy in glass research*. Ceramics - Silikaty 2000, 44, (4), 121-128.
136. MacDonald, S. A.; Schardt, C. R.; Masiello, D. J.; Simmons, J. H., *Dispersion analysis of FTIR reflection measurements in silicate glasses*. J Non-Cryst Solids 2000, 275, (1–2), 72-82.
137. Geotti-Bianchini, F.; Preo, M.; Guglielmi, M.; Pantano, C. G., *Infrared reflectance spectra of semi-transparent SiO<sub>2</sub> rich films on silicate glasses: influence of the substrate and film thickness*. J Non-Cryst Solids 2003, 321, (1–2), 110-119.

- 
138. <http://rruff.info/>, In.
139. Griffith, A. A., *The Phenomena of Rupture and Flow in Solids*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character 1921, 221, (ArticleType: research-article / Full publication date: 1921 / Copyright © 1921 The Royal Society), 163-198.
140. Shand, E. B., *Strength of Glass—The Griffith Method Revised*. J Am Ceram Soc 1965, 48, (1), 43-49.
141. Rädlein, E.; Joachim, D., *Lagerung von Halbzeugen aus Glas*. HVG/DGG AiF-Forschungsbericht - Vorhaben Nr. 15837 BG 2010.
142. Smith, N. J.; Pantano, C. G., *Leached layer formation on float glass surfaces in the presence of acid interleave coatings*. J Am Ceram Soc 2008, 91, (3), 736-744.
143. Hand, R. J.; Ellis, B.; Whittle, B. R.; Wang, F. H., *Epoxy based coatings on glass: strengthening mechanisms*. J Non-Cryst Solids 2003, 315, (3), 276-287.
144. Sozanski, M. R.; Varshneya, A. K., *Strengthening of glass tubes and containers by flame-sprayed glazing*. Am Ceram Soc Bull 1987, 66, (11), 1630-1634.
145. James, P. F.; Chen, M.; Jones, F. R., *Strengthening of soda-lime-silica glass by sol-gel- and melt-derived coatings*. J Non-Cryst Solids 1993, 155, (2), 99-109.
146. Fabes, B. D.; Uhlmann, D. R., *Strengthening of Glass by Sol-Gel Coatings*. J Am Ceram Soc 1990, 73, (4), 978-988.
147. Brzesowsky, R. H.; De With, G.; Van Den Cruijsem, S.; Snijkers-Hendrickx, I. J. M.; Wolter, W. A. M.; Van Lierop, J. G., *Glass strengthening by silica particle reinforced organic-inorganic coatings*. J Non-Cryst Solids 1998, 241, (1), 27-37.
148. Briard, R.; Heitz, C.; Barthel, E., *Crack bridging mechanism for glass strengthening by organosilane water-based coatings*. J Non-Cryst Solids 2005, 351, (4), 323-330.
149. Graedel, T. E., *Corrosion mechanisms for silver exposed to the atmosphere*. J Electrochem Soc 1992, 139, (7), 1963-1970.
150. Barthel, E.; Kerjan, O.; Nael, P.; Nadaud, N., *Asymmetric silver to oxide adhesion in multilayers deposited on glass by sputtering*. Thin Solid Films 2005, 473, (2), 272-277.
151. Akhavan, O.; Azarm, A.; Moshfegh, A. Z.; Bahrevar, M. A., *Thermal stability of nanoscale silver metallization in Ag/W/Co/Si(1 0 0) multilayer*. Appl Surf Sci 2006, 252, (15), 5335-5338.
152. Asoro, M.; Kovar, D.; Damiano, J.; Ferreira, P., *Scale Effects on the Melting Behavior of Silver Nanoparticles*. Microsc Microanal 2010, 16, (SupplementS2), 1802-1803.
153. Kuiper, A. E. T.; Willemsen, M. F. C.; Mulder, J. M. L.; Elferink, J. B. O.; Habraken, F. H. P. M.; van der Weg, W. F., *Thermal oxidation of silicon nitride and silicon oxynitride films*. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures 1989, 7, (3), 455-465.
154. Xie, J. Z.; Murarka, S. P.; Guo, X. S.; Lanford, W. A., *Stability of hydrogen in silicon nitride films deposited by low-pressure and plasma enhanced chemical vapor deposition techniques*. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics
-

- and Nanometer Structures 1989, 7, (2), 150-152.
155. Kuiper, A. E. T.; Willemsen, M. F. C.; Mulder, J. M. L.; Elferink, J. B. O.; Habraken, F. H. P. M.; Weg, W. F. v. d., *Thermal oxidation of silicon nitride and silicon oxynitride films*. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures 1989, 7, (3), 455-465.
156. Lee, J. H.; K., H. C., *Characterization of the Optical and Structural Properties for Low-Emissivity Filters with Ti, TiO<sub>x</sub>, and ITO Barrier Layers*. J Korean Phys Soc 2005, 46, 154-158.
157. Herr, W.; Broszeit, E., *The influence of a heat treatment on the microstructure and mechanical properties of sputtered coatings*. Surface and Coatings Technology 1997, 97, (1-3), 335-340.
158. Scholze, H., *Glas: Natur, Struktur, Eigenschaften*. Springer: 1988.
159. Banerjee, P.; Lee, W.-J.; Bae, K.-R.; Lee, S. B.; Rubloff, G. W., *Structural, electrical, and optical properties of atomic layer deposition Al-doped ZnO films*. J Appl Phys 2010, 108, (4), 043504-7.
160. Sahu, D. R.; Huang, J. L., *High quality transparent conductive ZnO/Ag/ZnO multilayer films deposited at room temperature*. Thin Solid Films 2006, 515, (3), 876-879.
161. Sieradzki, K.; Bailey, K.; Alford, T. L., *Agglomeration and percolation conductivity*. AIP: 2001; Vol. 79, p 3401-3403.
162. Conchon, F.; Renault, P. O.; Le Bourhis, E.; Krauss, C.; Goudeau, P.; Barthel, E.; Grachev, S. Y.; Sondergard, E.; Rondeau, V.; Gy, R.; Lazzari, R.; Jupille, J.; Brun, N., *X-ray diffraction study of thermal stress relaxation in ZnO films deposited by magnetron sputtering*. Thin Solid Films 2010, 519, (5), 1563-1567.
163. Arbab, M., *The base layer effect on the d.c. conductivity and structure of direct current magnetron sputtered thin films of silver*. Thin Solid Films 2001, 381, (1), 15-21.
164. Bock, F. X.; Christensen, T. M.; Rivers, S. B.; Doucette, L. D.; Lad, R. J., *Growth and structure of silver and silver oxide thin films on sapphire*. Thin Solid Films 2004, 468, (1-2), 57-64.
165. Perkins, J. D.; del Cueto, J. A.; Alleman, J. L.; Warm Singh, C.; Keyes, B. M.; Gedvilas, L. M.; Parilla, P. A.; To, B.; Readey, D. W.; Ginley, D. S., *Combinatorial studies of Zn-Al-O and Zn-Sn-O transparent conducting oxide thin films*. Thin Solid Films 2002, 411, (1), 152-160.
166. Moriga, T.; Hayashi, Y.; Kondo, K.; Nishimura, Y.; Murai, K.-i.; Nakabayashi, I.; Fukumoto, H.; Tominaga, K., *Transparent conducting amorphous Zn-Sn-O films deposited by simultaneous dc sputtering*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films 2004, 22, (4), 1705-1710.
167. Seah, M. P., *A review of the analysis of surfaces and thin films by AES and XPS*. Vacuum 1984, 34, (3-4), 463-478.
168. Martin, J. W., *The Local Chemical Analysis of Materials*. Elsevier: 2003.
169. Peuckert, M.; Greil, P., *Oxygen distribution in silicon nitride powders*. J Mater Sci 1987, 22, (10), 3717-3720.

170. Bertóti, I., *Characterization of nitride coatings by XPS*. Surface and Coatings Technology 2002, 151–152, (0), 194-203.
171. Wittberg, T. N.; Hoenigman, J. R.; Moddeman, W. E.; Cothorn, C. R.; Gulett, M. R., *AES and XPS of silicon nitride films of varying refractive indices*. Journal of Vacuum Science and Technology 1978, 15, (2), 348-352.
172. Vanzetti, L.; Barozzi, M.; Giubertoni, D.; Kompocholis, C.; Bagolini, A.; Bellutti, P., *Correlation between silicon-nitride film stress and composition: XPS and SIMS analyses*. Surf Interface Anal 2006, 38, (4), 723-726.
173. Hilbrans, H.; Bargel, H. J.; Hübner, K. H.; Schulze, G.; Krüger, O., *Werkstoffkunde*. Springer London, Limited: 2008.

---



---

# Abkürzungsverzeichnis

## *Lateinische Symbole*

A:	Spektrale Absorption
A:	Fläche
At %:	Atomprozent
$c_0$ :	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
d:	Schichtdicke
$D_A$ :	Argongasdruck
e:	Elementarladung
E:	Elektrische Feldkomponente elektromagnetischer Strahlung
E:	Elastizitätsmodul (E-Modul)
F:	Mechanische Kraft
FIR	Ferninfraroter Spektralbereich elektromagnetischer Strahlung
$F_L$ :	Lateralkraft
$F_N$ :	Normalkraft
Gew %:	Gewichtsprozent
g-Wert:	Gesamtenergiedurchlassgrad nach DIN EN 410
h:	Plank'sches Wirkungsquantum
H:	Magnetischen Feldkomponente elektromagnetischer Strahlung
H:	Mechanische Härte
$h_c$ :	Indenter Eindringtiefe
k:	Extinktionskoeffizient
k:	Bolzmannkonstante
$L^*a^*b$ :	CIE76 Farbenraumkoordinaten
low-E	"low-Emissivity", niedrig emittierende Wärmeschutzbeschichtung
m:	Elektronenmasse
min	Minuten
n:	Brechungsindex
N:	Leitungselektronendichte
NIR	Nahinfraroter Spektralbereich elektromagnetischer Strahlung
P:	Strahlungsleistung eines schwarzen Strahlers
p:	Gasdruck
PVD:	Physikalisches Plasmazerstäubung
q:	Sputtergasdurchflussrate
r.F.:	Relative Luftfeuchtigkeit

R:	Spektrale Reflexion
r:	Reflexionskoeffizient
rms:	Quadratische Rauheit (root mean square)
S:	Steigung
T:	Spektrale Transmission
t:	Transmissionskoeffizient
T:	Temperatur
$T_g$ :	Glasübergangstemperatur
$T_m$ :	Schmelztemperatur
U:	Elektrische Spannung
UV:	Ultravioletter Spektralbereich elektromagnetischer Strahlung
V:	Geometrisches Volumen
VIS	Sichtbarer Spektralbereich der elektromagnetischen Strahlung
x, y, z:	Raumkoordinaten

### *Griechische Symbole*

$\varepsilon$ :	Dehnung
$\varepsilon$ :	Dielektrische Konstante
$\varepsilon_0$ :	Elektrischen Feldkonstante
$\mu_0$ :	Feldkonstante
$\omega$ :	Frequenz der elektromagnetischen Strahlung
$\varepsilon(\omega)$ :	Komplexen dielektrischen Konstante
$\pi$ :	Kreiszahl
$\eta$ :	Optische Admittanz
$\varphi$ :	Phasenverschiebung der Wellenlänge
$\delta$ :	Phasenverzögerung
$\omega_p$ :	Plasmafrequenz
$\nu$ :	Querkontraktionszahl bzw. Poissonzahl
$\sigma_{(x,y,z)}$ :	Richtungsabhängige mechanische Spannung
$\tau$ :	Schichteffizienz
$\rho$ :	Spezifische Dichte
$\lambda$ :	Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung
$\varphi$ :	Winkel

---

## Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 2-1: Schematische Darstellung der Reflexion, Absorption und Transmission eines Lichtstrahls beim Auftreffen auf eine Glasscheibe. 13
- Abbildung 2-2: Vergleich der Transmissions- (T), Reflexions- (R), und Absorptionsspektren (A) von unbeschichtetem, Wärmeschutz (low-E) und Sonnenschutz beschichtetem Floatglas. 14
- Abbildung 2-3: Normierte Strahlungsspektren eines schwarzen Strahlers bei 5777 K (Sonnenoberfläche) und bei 300 K (Raumtemperatur) und die tatsächliche relative solare Strahlungsdichte auf der Erdoberfläche nach ISO 9050. 15
- Abbildung 2-4: Schematische Darstellung des Kollisionsverhaltens bzw. des Elektronenplasmastreuverhaltens in kompakten Metallen und dünnen transparent leitfähigen Schichten, mit  $E$  gleich der Richtung des elektrischen Feldes. 16
- Abbildung 2-5: Eindringtiefe  $1/a$  als Funktion der Frequenz  $\omega$  bzw. Wellenlänge  $\lambda$  des Lichtes für einen idealen Leiter und für ein reales Metall am Beispiel von kompaktem Silber mit  $\omega_c = 10 \cdot 2 \omega_p$  und einer dünnen Silberschicht  $\omega_c = 10 \cdot 1.9 \omega_p$ . 18
- Abbildung 2-6: Definition der positiven Ausbreitungsrichtungen der elektrischen und magnetischen Feldkomponenten für p-polarisiertes (links) und für s-polarisiertes Licht (rechts). Quelle: Abzeichnung aus [22]. 20
- Abbildung 2-7: Exemplarischer Aufbau einer Wärmeschutzschicht mit einer Silberschicht (links) und einer Wärmeschutzschicht mit zwei Silberschichten (rechts). 24
- Abbildung 2-8: Schematische Darstellung der magnetfeldunterstützten Kathodenzerstäubung (Magnetronspattern). Quelle: Nachzeichnung aus [41]. 25
- Abbildung 2-9: Schematische Darstellung der Wachstumsmoden bei der Abscheidung dünner Filme auf ideal kristallinen Substraten und hoher Clustermobilität nach a) Frank-van der Merwe, b) Stranski-Krastanov und c) Volmer-Weber, sowie das Wachstum d) polykristalliner und e) kolumnarer Strukturen auf nicht idealen Substraten und eingeschränkter Clustermobilität. Quelle: Nachzeichnung aus [47]. 27
- Abbildung 2-10: Schematische Darstellung der Übergangszonen zwischen Substrat und Schicht: a) mechanisch, b) Monolage/Monolage, c) chemische Bindung, d) Diffusion und e) Pseudodiffusion. Quelle: Nachzeichnung aus [49]. 29
- Abbildung 2-11: Strukturmodelle von a) Movchan und Demchishin und b) Thornton (Abbildung. Quelle: Übernommen aus [53]. 31
- Abbildung 2-12: Exempel für kristalline Ausblühungen an der Oberfläche von Floatglas als

Folge von atmosphärischer Feuchtkorrosion.	33
Abbildung 2-13: Schematische Darstellung von Hydratation und Dealkalisierung einer Glasoberfläche. Quelle: Nachzeichnung aus [72].	33
Abbildung 2-14: Lichtmikroskopische Aufnahmen von feuchteinduzierten Defekten in zweierlei low-E-Beschichtungen mit Titanoxid- (links) und Zinkstannatdeckschicht (rechts).	35
Abbildung 2-15: Lichtmikroskopische Aufnahmen von typischen Effekten, entstanden bei der Temperung von Sonnen- und Wärmeschutzschichten bei 700 °C für 4 min.	37
Abbildung 2-16: Reibmechanismen, Entstehung und Propagation von Versetzungen bei Reibbelastung. Quelle: Teilübernahme aus [121].	42
Abbildung 3-1: Schematische Darstellung einer Durchlaufmagnetronsputterlinie. Quelle: Nachzeichnung aus [12].	45
Abbildung 3-2: Scheibenpaket für die Feuchtkorrosionsversuche bestehend aus zwei über die Ecken mit Gewindestangen verschraubte Kompositplatten.	48
Abbildung 3-3: Thermischer Laborvorspannofen mit Scheibentransfervorrichtung zwischen Ofen- und Abkühlzone.	50
Abbildung 3-4: FIB-Schnitt durch eine getemperte low-E-Beschichtung auf einem Silizium Wafer.	53
Abbildung 3-5: Lichtmikroskopische Übersichts- (links) und Elektronenmikroskopische Detailaufnahme (rechts) von Nanoabriebspuren nach 90 Reibzyklen an einer low-E-Beschichtung.	56
Abbildung 3-6: Schematische Darstellung der zentralen Sektion der rechteckigen Membran während des Bulgetests für den Fall a) einer freistehenden Einzelschicht und b) einer Doppelschichtmembran.	57
Abbildung 3-7: Darstellung der Bulgetestvorrichtung mit Silizium/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -Bulgeprobenträger.	58
Abbildung 4-1: AFM-Oberflächentopografie der Atmosphären- a) und Zinnbadseite b) von „produktionsfrischem“ Floatglas bei unterschiedlicher Vergrößerung.	62
Abbildung 4-2: AFM-Topografie der Atmosphärenseite des Floatglases aus Abbildung 4-1 nach dem Waschen von Hand mit einem Zellstofftuch und deionisiertem Wasser und anschließendem Trockenblasen mit Druckluft.	63
Abbildung 4-3: Oberflächentopografie der Atmosphärenseite von Floatglas vor a) und nach nassmechanischer Reinigung unter Bürsten ohne Poliermittel b) und mit Poliermittel c).	64
Abbildung 4-4: Rauheitsentwicklung der Floatglasatmosphärenseite während der Lagerung	

- über einen Zeitraum von 64 Wochen bei r.F. a) 5 %, b) 45 % und c) 95 %, gemittelt aus multiplen AFM-Messungen in einem Scanbereich von 100  $\mu\text{m}$  x 100  $\mu\text{m}$ . Die AFM-Bilder zeigen die jeweilige Topografie nach der 64. Lagerungswoche. 65
- Abbildung 4-5: REM-Aufnahmen der Floatglas Atmosphärenseite im a) produktionsfrischen Zustand und nach 64 Wochen Paketauslagerung bei r.F. b) 5 %, c) 45 % und d) 95 %. 66
- Abbildung 4-6: Veränderung der UV-IR-Transmission von Floatglas (beidseitige Korrosion) während der Auslagerung für 64 Wochen bei r.F. 95 %. 67
- Abbildung 4-7: Veränderung der VIS-FIR-Transmission von Floatglas bei den Wellenlängen 600 und 2850 nm während der Auslagerung für 64 Wochen bei r.F. 45 und 95 %. 68
- Abbildung 4-8: FTIR-ATR-Spektren der Atmosphärenseite von Floatglas während der Auslagerung für 64 Wochen bei r.F. 95 %. Die eingesetzte Abbildung zeigt die Verschiebung der Peakpositionen unterschiedlicher Vibrationsmodi von Siliziumbindungen. 69
- Abbildung 4-9: Mikroskopische Aufnahmen temperbarer low-E-Beschichtungen auf für 64 Wochen bei r.F. 5 a), 45 b) und 95% c) ausgelagertem Floatglas. 70
- Abbildung 4-10: Veränderung der VIS-IR-Transmission von low-E-beschichtetem Floatglas (beidseitige Korrosion) während der Auslagerung für 64 Wochen bei r.F. 95 % im nicht getemperten Zustand. 70
- Abbildung 4-11: Farbveränderung und -eindruck im CIE76  $L^*a^*b^*$ - bzw. im xy-Farbenraum von nachträglich low-E beschichtetem Floatglas, das bei r.F. 5, 45 und 95 % für bis zu 64 Wochen ausgelagert wurde. 71
- Abbildung 4-12: Lichtmikroskopische Aufnahmen der bei 700 C für 4 min getemperten low-E-Beschichtung, auf bei r.F. 95 % für a) 2, b) 8 und c) 32 Wochen korrodiertem Floatglas. 72
- Abbildung 4-13: PMMA-Scheibenmittel Eindruck in a) die Floatglasgelschicht bei r.F. 95 % und b) dessen Effekt auf die getemperte low-E-Beschichtung. 72
- Abbildung 4-14: Veränderung der VIS-IR-Transmission der low-E-Beschichtung bei Aufbringung auf bis zu 64 Wochen bei r.F. 95 % korrodiertes Floatglas (Gläser aus Kap. 4.1.2) und nach Temperung bei 700 °C für 4 min. 73
- Abbildung 4-15: Farbveränderung und -eindruck im CIE76  $L^*a^*b^*$ - bzw. xy-Farbenraum von nachträglich low-E beschichtetem und getemperten Floatglas, dass bei r.F. 5, 45 und 95 % für bis zu 64 Wochen ausgelagert wurde. 74
- Abbildung 4-16: Tiefenaufgelöste Härte und E-Modul des Verbundes Schicht/Floatglas von bei r.F. 5, 45 und 95 % für 4 Wochen gelagertem und anschließend low-E-beschichtetem Floatglas. 75

- Abbildung 4-17: Tiefenaufgelöste Härte und E-Modul der Schicht/Floatglasoberfläche von bei r.F. 5, 45 und 95 % für 64 Wochen gelagertem und anschließend low-E-beschichtetem Floatglas. 76
- Abbildung 4-18: Entwicklung der Doppelringbiegebruchfestigkeit (Schicht- und Atmosphärenseite unter Last) von Floatglas und low-E-beschichtetem Floatglas während der Auslagerung bei r.F. 5, 45 und 95 % für bis zu 64 Wochen. 77
- Abbildung 4-19: Lichtmikroskopische Aufnahmen der low-E-Beschichtung auf Floatglas nach der Auslagerung bei r.F. 95 % für 2, 8, 16 und 64 Wochen. 82
- Abbildung 4-20: VIS-IR-Transmissionsabnahme bei der low-E-Beschichtung während der Auslagerung für 64 Wochen bei r.F. 95 %. Im Bildeinsatz ist die relative Abnahme an IR-Schichteffizienz als Maß für die Funktionalität der Beschichtung dargestellt. 83
- Abbildung 4-21: AFM-Tiefenprofil an delaminierter Stelle der low-E-Beschichtung. Die Bildeinsätze zeigen die topografische Abbildung des untersuchten Schichtdefektes und den schematischen Schichtaufbau. 84
- Abbildung 4-22: AES-Spektrum an durch Feuchtekorrosion delaminierter Stelle der low-E-Beschichtung. 84
- Abbildung 4-23: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Schichteffekte a) Ag-Aggregation, b) Leopard Haze und c) Delamination bei der low-E-Beschichtung infolge von Temperung bei 700 °C für 4 min. 86
- Abbildung 4-24: FESEM-Abbildung von in der low-E-Beschichtung aggregiertem Silber im Querschnitt (links) und nach lateraler Ablation (rechts) mittels FIB. 86
- Abbildung 4-25: UV-NIR-Transmission und Reflexion der low-E-Beschichtung auf Floatglas getempert bei 500 °C und 700 °C für jeweils 4 min im Vergleich zur ungetemperten Beschichtung. 87
- Abbildung 4-26: UV-NIR-Transmission der low-E-Beschichtung mit Leopard Haze auf Floatglas vor und nach dem Tempern bei 700 °C für 4 min. 88
- Abbildung 4-27: AFM-Oberflächenabbildungen des Schichteffektes Leopard Haze auf einer Fläche von 100 µm x 100 µm in zweidimensionaler Darstellung (links) und in dreidimensionaler Darstellung als Teilausschnitt (rechts). 88
- Abbildung 4-28: Lineares AFM-Scanprofil über eine Leopard Hazeabsenkung (siehe Abbildung 4-27). 89
- Abbildung 4-29: FESEM-Abbildungen vom Schichteffekt Delamination (links) und der durch die deckenden Schichten durchgebrochene Stelle mit Silberaggregation (rechts). 89

- Abbildung 4-30: SNMS-Profil der elementaren Verteilung der Schichtkomponenten über die Schichtdicke der low-E-Beschichtung auf Floatglas vor und nach dem Tempern bei 700 °C für 4 min. 91
- Abbildung 4-31: AFM-Topografische Aufnahmen der Oberfläche der low-E-Beschichtung vor a) und nach Temperung für 4 min bei 700 °C unter Luft- b) und Argonatmosphäre c). 92
- Abbildung 4-32: Schichtdicke der low-E-Beschichtung vor a) und nach dem Tempern bei 700 °C für 3 min unter Luft- b) und Argonatmosphäre c) mittels AFM-Linienscans beim Übergang Beschichtung/Substrat. 93
- Abbildung 4-33: Diffraktogramme der temperbaren low-E-Beschichtung vor und nach Temperung unter Umgebungsbedingungen. 93
- Abbildung 4-34: AFM-Topografie der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Bulgeproben-trägermembran a) vor und b) nach dem Tempern bei 700 °C für 3 min. 94
- Abbildung 4-35: Bulgetest: Druck-/Verformungskurven der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Membran und der temperbaren low-E-Beschichtung vor und nach Temperung für 3 min bei 700 °C unter Luft- und Argonatmosphäre. 95
- Abbildung 4-36: Bulgetest-Spannung-Dehnungskurven der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Membran und der temperbaren low-E-Beschichtung vor und nach Temperung für 3 min bei 700 °C unter Luft- und Argonatmosphäre. 96
- Abbildung 4-37: Laserprofilometrisch bestimmte mittlere Krümmung unbeschichteter und low-E-beschichteter Mikroskopdeckgläser vor und nach Temperung für 4 min bei 500 °C. 97
- Abbildung 4-38: Härte und E-Modul der temperbaren low-E-Beschichtung vor und nach Temperung für 3 min bei 700 °C. 98
- Abbildung 4-39: Transmission, Reflexion und Absorption der Schicht V0 auf Floatglas vor und nach Temperung bei 700 °C für 4 min. 104
- Abbildung 4-40: AFM-Topografie der ungetemperten Schichtbestandteile V2a-0 – V2a-2 und der ungetemperten sowie getemperten Deckschichten der Modellbeschichtungen V0, V1, V2, V2a und V5. 107
- Abbildung 4-41: AFM-Topografie bzw. Oberflächenstruktur der Deckschichten verschiedener Deckschichtvarianten (Material und Prozessparameter) und Haftsichten zur Silberschicht vor und nach Temperung bei 700°C für 4 min. 109
- Abbildung 4-42: Extrahierte Diffraktogramme der Referenzmodellbeschichtung V0 vor und nach Temperung bei 700 °C für 4 min. 111
- Abbildung 4-43: Extrahiertes Diffraktogramm der Schichtkomponente ZnAlO (V2a-6) der

Modellbeschichtung V2a vor und nach Temperung bei 700 °C für 4 min.	112
Abbildung 4-44: Extrahiertes Diffraktogramm der Schichtkomponente Ag (V2a-4) der Modellbeschichtung V2a vor und nach Temperung bei 700 °C für 4 min bei offen getemperter Ag-Schicht.	113
Abbildung 4-45: Extrahiertes Diffraktogramm der Schichtkomponente Ag (V2a-4*) der Modellbeschichtung V2a vor und nach Temperung bei 700 °C für 4 min bei Ti-bedeckter Ag-Schicht.	114
Abbildung 4-46: Extrahiertes Diffraktogramm der Schichtkomponente ZnSnO (V2a-0) der Modellbeschichtung V2a vor und nach Temperung bei 700 °C für 4 min.	115
Abbildung 4-47: SNMS-Elementverteilung über den Schicht-/Glasoberflächenquerschnitt mit berechneter Sputtertiefe und der lageentsprechenden Schichtkomponenten der ungetemperten Beschichtung V0.	116
Abbildung 4-48: SNMS-Elementverteilung über den Schicht-/Glasoberflächenquerschnitt mit berechneter Sputtertiefe und der lageentsprechenden Schichtkomponenten der bei 700 °C für 4 min getemperten Beschichtung V0.	117
Abbildung 4-49: XPS-Elementverteilung über den Schicht-/Glasoberflächenquerschnitt mit der berechneter Sputtertiefe und der lageentsprechenden Schichtkomponenten der ungetemperten Beschichtung V0.	118
Abbildung 4-50: XPS-Elementverteilung über den Schicht-/Glasoberflächenquerschnitt mit der berechneter Sputtertiefe und der lageentsprechenden Schichtkomponenten der bei 700 °C für 4 min getemperten Beschichtung V0.	119
Abbildung 4-51: Zn2p XPS-Spektrum der Schichtkomponente ZnAlO der Referenzmodellbeschichtung V0 vor und nach Temperung bei 700 °C für 4 min in Substratnähe bei Sputtertiefen 78 nm bzw. 61 nm.	120
Abbildung 4-52: O1s XPS-Spektrum der Schichtkomponente ZnAlO der Referenzmodellbeschichtung V0 vor und nach Temperung bei 700 °C für 4 min bei Sputtertiefen von 78 nm bzw. 61 nm.	121
Abbildung 4-53: Ag3d-XPS-Spektrum der Schichtkomponente ZnAlO der Referenzmodellbeschichtung V0 vor und nach Temperung bei 700 °C für 4 min bei 42 nm bzw. 33 nm Sputtertiefe.	122
Abbildung 4-54: Zn2p-XPS-Spektrum der Schichtkomponente ZnSnO der Referenzmodellbeschichtung V0 vor und nach Temperung bei 700 °C für 4 min bei 10 nm bzw. 8 nm Sputtertiefe.	123



---

Abbildung 4-55: Sn3d-XPS-Spektrum der Deckschichtkomponente ZnSnO der Referenzmodellbeschichtung V0 vor und nach Temperung bei 700 °C für 4 min bei 10 nm bzw. 8 nm Sputtertiefe.	123
Abbildung 4-56: O1s-XPS-Spektrum der Schichtkomponente ZnSnO der Referenzmodellbeschichtung V0 vor und nach Temperung bei 700 °C für 4 min bei 10 nm bzw. 8 nm Sputtertiefe.	124
Abbildung 4-57: Si2p-XPS-Spektrum der Deckschichtkomponente SiN der Modellbeschichtung V2a vor und nach Temperung bei 700 °C für 4 min bei 20 nm Sputtertiefe.	124
Abbildung 4-58: N1s XPS-Spektrum der Deckschichtkomponente SiN der Modellbeschichtung V2a vor und nach Temperung bei 700 °C für 4 min bei 20 nm Sputtertiefe.	125
Abbildung 4-59: Bulgetest Spannungs-Dehnungs-Verhalten der ZnSnO-Schichtkomponente V2a-0 bei Belastung bis zum Bruchversagen (Bruchgrenze) des Schichtpaketes.	127
Abbildung 4-60: Bulgetest Spannungs-Dehnungs-Verhalten der SiN-Schichtkomponente V2a-1 bei erstmaliger (Test 1) Be- und Entlastung.	128
Abbildung 4-61: Bulgetest Spannungs-Dehnungs-Verhalten der ZnAlO-Schichtkomponente V2a-2 bei erstmaliger (Test 1) Be- und Entlastung. Zonen elastisch/plastischer Deformation sind angedeutet.	129
Abbildung 4-62: Bulgetest Spannungs-Dehnungs-Verhalten der Ti-Schichtkomponente V2a-3 bei erstmaliger (Test 1) Be- und Entlastung. Zonen elastisch/plastischer Deformation sind angedeutet.	130
Abbildung 4-63: Bulgetest Spannungs-Dehnungs-Verhalten der Ag-Schichtkomponente V2a-4 bei erstmaliger (Test 1) Be- und Entlastung. Zonen elastisch/plastischer Deformation sind angedeutet.	131
Abbildung 4-64: Bulgetest Spannungs-Dehnungs-Verhalten der ZnAlO-Schichtkomponente V2a-6 bei erstmaliger (Test 1) Be- und Entlastung.	132
Abbildung 4-65: Bulgetest Spannungs-Dehnungs-Verhalten der AZO-Schichtkomponente V2a-5 bei erstmaliger (Test 1) Be- und Entlastung.	133
Abbildung 4-66: Eigenspannung der Teilschichtpakete nach sequenzielltem Schichtabbau und die daraus errechnete Eigenspannung der individuellen Schichtkomponenten der Modellbeschichtung V2a bei zweimaliger Be- und Entlastung (Test 1 und Test 2). Die gestrichelten Linien dienen als Betrachtungshilfe.	134
Abbildung 4-67: Bulgetest Spannungs-Dehnungs-Verhalten der ZnSnO-Deckschichtkomponente der Referenzmodellbeschichtung V0 bei erstmaliger Be- und	

---

Entlastung.	136
Abbildung 4-68: Bulgetest Spannungs-Dehnungs-Verhalten der SiON-Deckschichtkomponente der Referenzmodellbeschichtung V1 bei erstmaliger Be- und Entlastung.	138
Abbildung 4-69: Bulgetest Spannungs-Dehnungs-Verhalten des Deckschichtpaketes oberhalb der Silberschichtkomponente der Referenzmodellbeschichtung V0 bei erstmaliger Be- und Entlastung.	139
Abbildung 4-70: Bulgetest Spannungs-Dehnungs-Verhalten des Deckschichtpaketes oberhalb der Silberschichtkomponente der Referenzmodellbeschichtung V5 bei erstmaliger Be- und Entlastung.	139
Abbildung 4-71: Bulgetest Spannungs-Dehnungs-Verhalten des Deckschichtpaketes oberhalb der Silberschichtkomponente der Referenzmodellbeschichtung V6 bei erstmaliger Be- und Entlastung.	140
Abbildung 4-72: Bulgetest Spannungs-Dehnungs-Verhalten der Modellbeschichtung V0 mit ZnSnO Deckschicht vor und nach der Temperung bei 700 °C für 3 min.	141
Abbildung 4-73: Bulgetest Spannungs-Dehnungs-Verhalten der Modellbeschichtung V2 mit SiN-Deckschicht vor und nach Temperung bei 700 °C für 3 min.	142
Abbildung 4-74: Auflichtmikroskopische Aufnahmen der Modellbeschichtungen V0 - V6 nach Feuchteauslagerung bei r.F. 95 % und 21 °C für 8 Wochen.	144
Abbildung 4-75: Auflichtmikroskopische Aufnahmen der Modellbeschichtungen V0 - V6 nach „heat-damp“-Klimabeständigkeitstest bei r.F. 85 % und 85 °C für 48 Stunden.	145
Abbildung 4-76: Auflichtmikroskopische Aufnahmen der Modellbeschichtungen V0 - V6 nach thermischem Vorspannen (Tempern) bei 700 °C für 4 min und anschließendem Abschrecken mit kalter Druckluft.	147
Abbildung 4-77: Bildanalytisch ermittelte mittlere Anzahl der temperbedingten Temperdefekte, Silberaggregation und „Dendrit“-Defektzentren pro definierter Fläche bei den Modellbeschichtungen (V0 - V6).	148
Abbildung 4-78: Ergebnisse der Taber-Abriebversuche an den Modellbeschichtungen (V0 - V6), als maximale Anzahl an Reibzyklen bis zum sichtbaren Versagen der Schicht, vor und nach Temperung bei 700 °C für 4 min.	149
Abbildung 4-79: Ergebnisse der Taber-Abriebversuche an den Modellbeschichtungen (V0 - V6) im nassen Zustand, als maximale Anzahl an Reibzyklen bis zum sichtbaren Versagen der Schicht, vor und nach Temperung bei 700 °C für 4 min.	150
Abbildung 4-80: Mittlere Kugelindereindringtiefe in die ungetemperten Modellbeschichtung	

---

V0 und der dazugehörige Reibkoeffizient als Funktion der Reibzyklenzahl beim Nano-Abriebversuch.	151
Abbildung 4-81: Mittlere Kugelindereindringtiefe in die bei 700 °C für 4 min getemperten Modellbeschichtung V0 und der dazugehörige Reibkoeffizient als Funktion der Reibzyklenzahl beim Nano-Abriebversuch.	152
Abbildung 4-82: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Nano-Abriebspur der Beschichtung V0 am Ende des Abriebversuchs vor und nach Temperung bei zwei- und zehntausendfacher Vergrößerung.	153
Abbildung 4-83: Mittlere Kugelindereindringtiefe in die ungetemperten Modellbeschichtung V1 und der dazugehörige Reibkoeffizient als Funktion der Reibzyklenzahl beim Nano-Abriebversuch.	154
Abbildung 4-84: Mittlere Kugelindereindringtiefe in die bei 700 °C für 4 min getemperten Modellbeschichtung V1 und der dazugehörige Reibkoeffizient als Funktion der Reibzyklenzahl beim Nano-Abriebversuch.	155
Abbildung 4-85: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Nano-Abriebspur der Beschichtung V1 am Ende des Abriebversuchs vor und nach Temperung bei zwei- und zehntausendfacher Vergrößerung.	156
Abbildung 4-86: Mittlere Kugelindereindringtiefe in die ungetemperten Modellbeschichtung V2a und der dazugehörige Reibkoeffizient als Funktion der Reibzyklenzahl beim Nano-Abriebversuch.	157
Abbildung 4-87: Mittlere Kugelindereindringtiefe in die bei 700 °C für 4 min getemperten Modellbeschichtung V2a und der dazugehörige Reibkoeffizient als Funktion der Reibzyklenzahl beim Nano-Abriebversuch.	158
Abbildung 4-88: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Nano-Abriebspur der getemperten Beschichtung V0 am Ende des Abriebversuchs bei zwei- und zehntausendfacher Vergrößerung.	158
Abbildung 4-89: Vergleich der mittleren relativen Kugelindereindringtiefen in die ungetemperten Modellbeschichtungen (V0 - V6) als Funktion der Reibzyklenzahl beim Nano-Abriebversuch.	159
Abbildung 4-90: Vergleich der mittleren relativen Kugelindereindringtiefen in die getemperten Modellbeschichtungen (V0 - V6) als Funktion der Reibzyklenzahl beim Nano-Abriebversuch.	160



---

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Beispiele für herkömmlich verwendete Schichtmaterialien geordnet nach ihrer Funktion im Schichtpaket.	24
Tabelle 3-1: Aufbau der Modellbeschichtungen (V0 - V6) zur Untersuchung von Haft- und Deckschichteffekten auf die Schichtstabilität. Die Zahlen in den Klammern stehen für die Schichtdicke.	46
Tabelle 3-2: Prozessparameter Sputterleistung P und Sputter- und Reaktionsgasdurchfluss q bei der Herstellung der Basisschichten (ZnAlO, AZO), der Funktionsschicht (Ag) und der Haftschichten (Ti, NiCr, AZO).	47
Tabelle 3-3: Prozessparameter Sputterleistung P und Sputter- und Reaktionsgasdurchfluss q bei der Herstellung der Deckschichten der Schichtsysteme V0 - V6.	47
Tabelle 3-4: Dezimiertes Schichtsystem V2a zur Untersuchung der Eigenschaften einzelner Schichtbestandteile durch nachträgliche Extraktion.	47
Tabelle 4-1: Grenzlagerungszeiten für Floatglas bei unterschiedlicher relativer Luftfeuchtigkeit, die eine fehlerfreie bzw. qualitativ akzeptable Beschichtung der Atmosphärenseite mit nicht zu tempernden und zu tempernden Wärme- und Sonnenschutzbeschichtungen erlauben, repräsentativ für die praxisrelevante Lagerung im Paket mit PMMA-Trennmittel.	80
Tabelle 4-2: Schichtdicke, rms-Rauheit, Elastizitätsmodul und Eigenspannung der Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -Bulge-Probenrägermembran und der low-E-Beschichtung vor und nach Temperung.	97
Tabelle 4-3: Integralwerte der VIS-Transmission und IR-Reflexion sowie der Ohm'sche Widerstand der Modellbeschichtungen V0 - V6 vor (links vom Schrägstrich) und nach dem thermischen Vorspannen bei 700 °C für 4 min (rechts vom Schrägstrich).	105
Tabelle 4-4: Gesamt- und Individualschichtdicke sowie die rms-Rauheit der sequenziell abgebauten Beschichtung V2a.	108
Tabelle 4-5: Gesamtschichtdicke und rms-Rauheit der Modellbeschichtungen V0 - V6 vor und nach Temperung bei 700 °C für 4 min.	110
Tabelle 4-6: Übersicht des mittels Bulgetest gemessenen E-Moduls und der Eigenspannung der Teilschichtpakete (gesamt) und der extrahierten Einzelschichtkomponenten (individual), der sequenziell abgebauten Modellbeschichtung V2a bei zweimaliger Be- und Entlastung (Test 1 /Test 2). Die Schicht- und Schichtpaketdicken sowie die rms-Rauheit sind ergänzend wiederholt dargestellt.	127
Tabelle 4-7: E-Moduln und Eigenspannung der Modellbeschichtungen V0 - V6 als	

Gesamtschichtpaket und extrahiert für die das Teilschichtpaket oberhalb der Silberschicht (Ag-Top) sowie für die Deckschicht bei zweimaliger Be- und Entlastung (Test 1 / Test 2). 137

Tabelle 4-8: Zusammenfassung der Ergebnisse der Nanoabriebversuche an den Modellbeschichtungen (V0 - V6) vor und nach Temperung. Dargestellt sind der maximale relative Abrieb in % und der Reibkoeffizient der Deckschicht bei 5-10 nm Indentereindringtiefe. 161

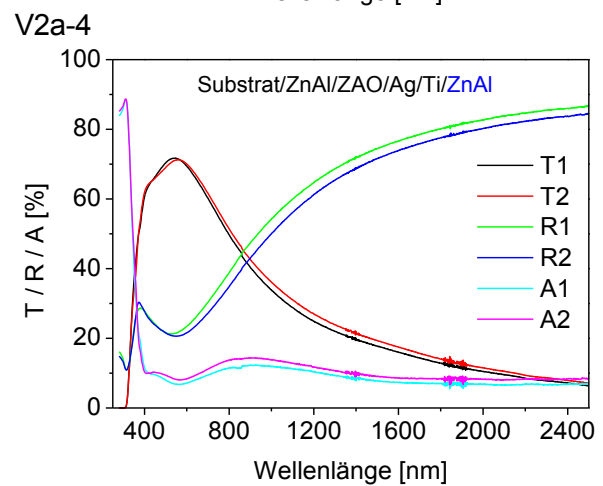
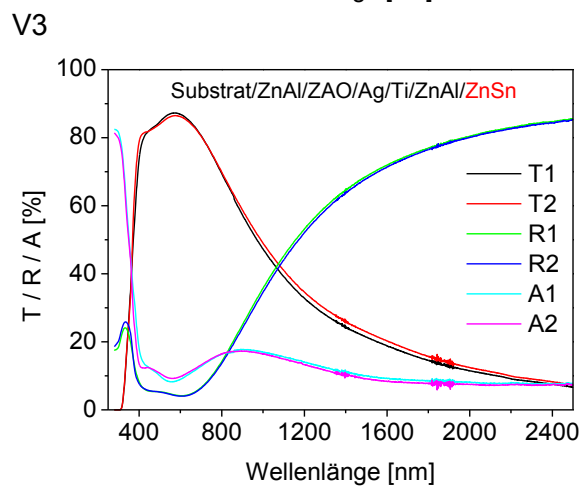
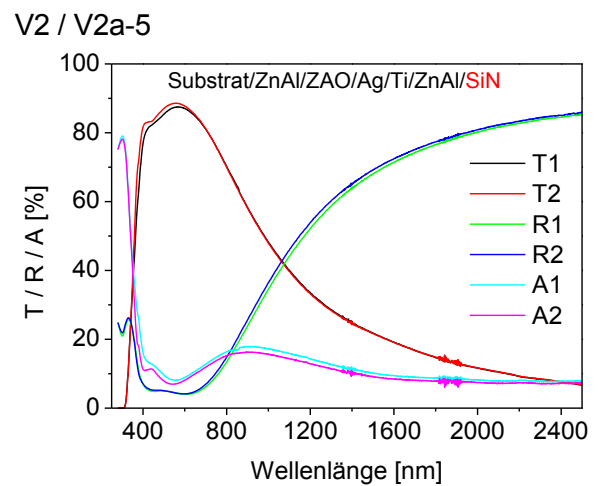
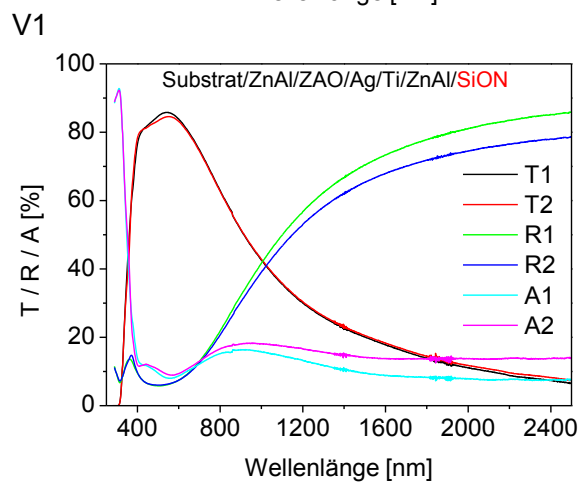
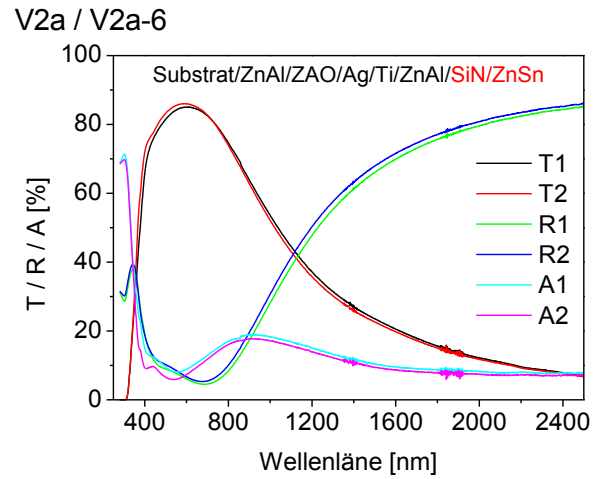
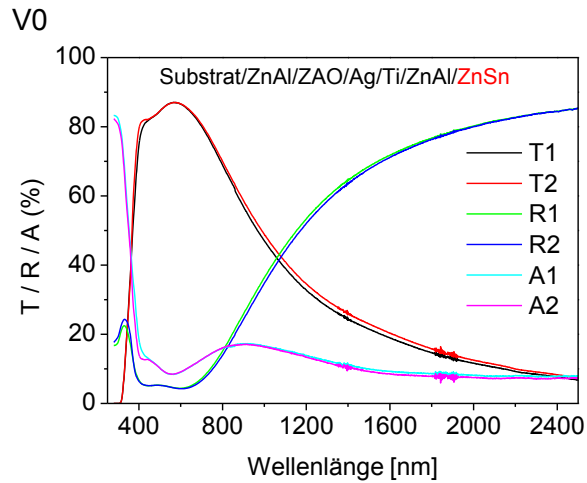
Tabelle 4-9: Zusammenhang zwischen Sputterparametern (Sputtergasdruck und Leistung) und den Schichteigenschaften Rauigkeit und Struktur, Witterungsresistenz, Makro- und Nano-Abriebbeständigkeit, Druckeigenspannung und E-Modul bei den Modellbeschichtungen V0 - V6. 162

Tabelle 4-10: Zusammenhang zwischen unterschiedlichen Deckschichtmaterialien auf gleichem Basisschichtpaket und den Schichteigenschaften Funktion, Rauigkeit und Struktur, Temper- und Witterungsresistenz, Makro- und Nanoabriebbeständigkeit, Druckeigenspannung und E-Modul für die Modellbeschichtungen V0 - V2a. 163

Tabelle 4-11: Zusammenhang zwischen unterschiedlichen Haftschichtmaterialien in gleichem Schichtpaket und den Schichteigenschaften Funktion, Rauigkeit und Struktur, Temper- und Witterungsresistenz, Makro- und Nanoabriebbeständigkeit, Druckeigenspannung und E-Modul für die Modellbeschichtungen V0, V5 und V6. 165

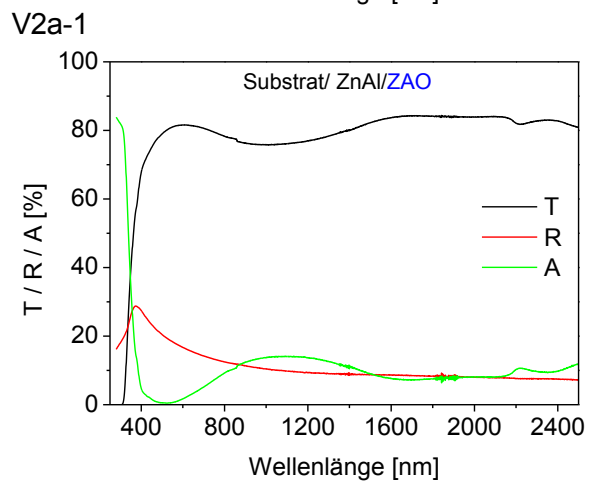
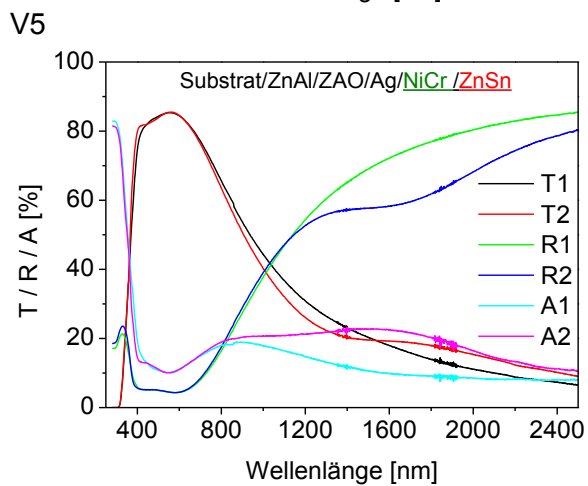
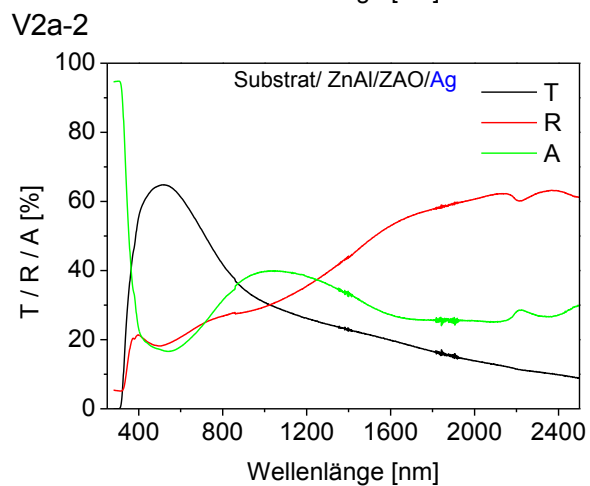
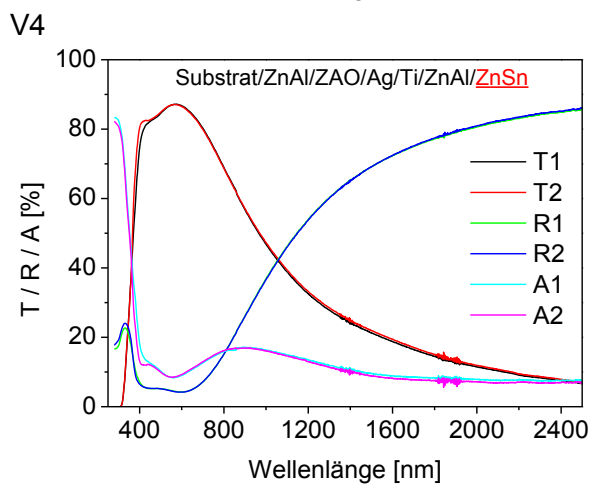
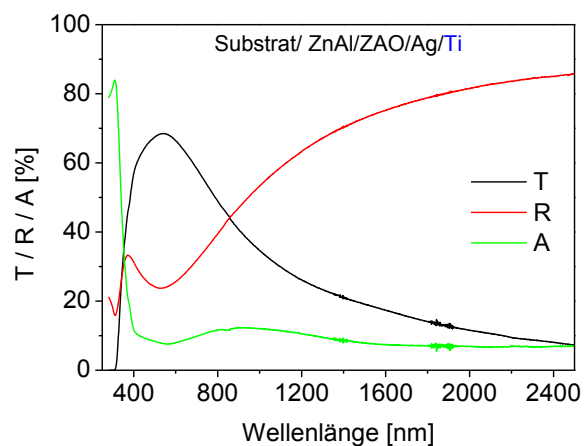
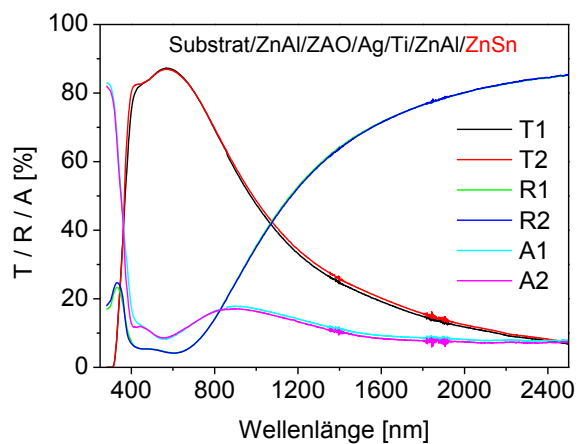
# Anhang

**A1:** UV-NIR Transmissions-, Reflexions- und Absorptionsspektren der Schichten V0-V6 und V2a-0 – V2a-6 vor und nach Temperung.



V3a

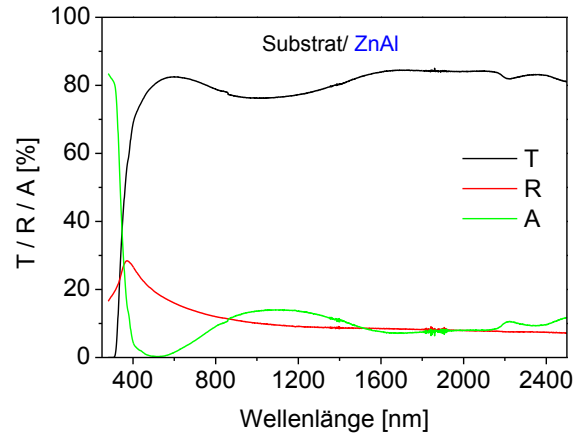
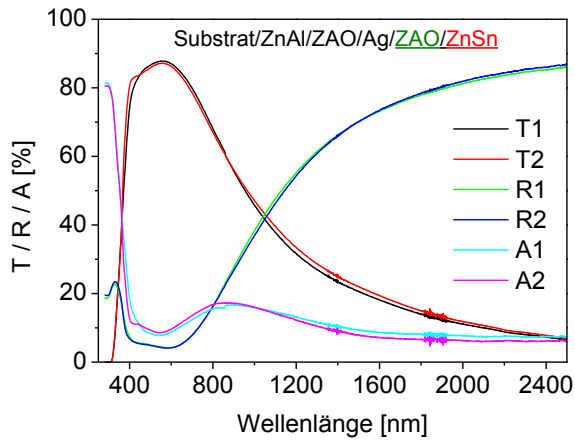
V2a-3



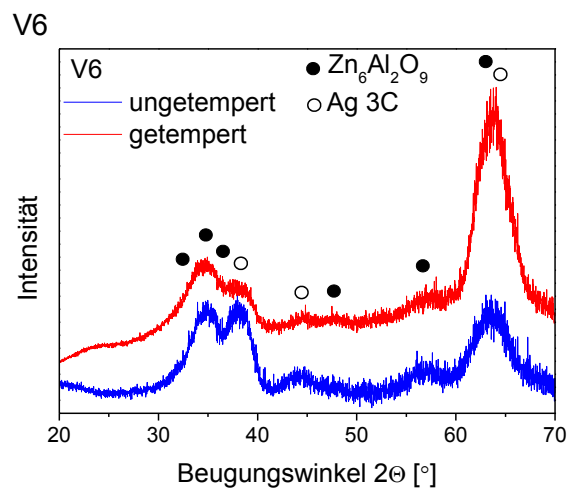
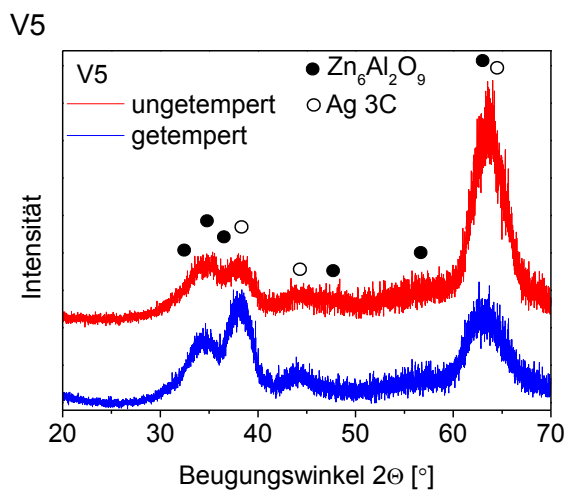
V6

V2a-0

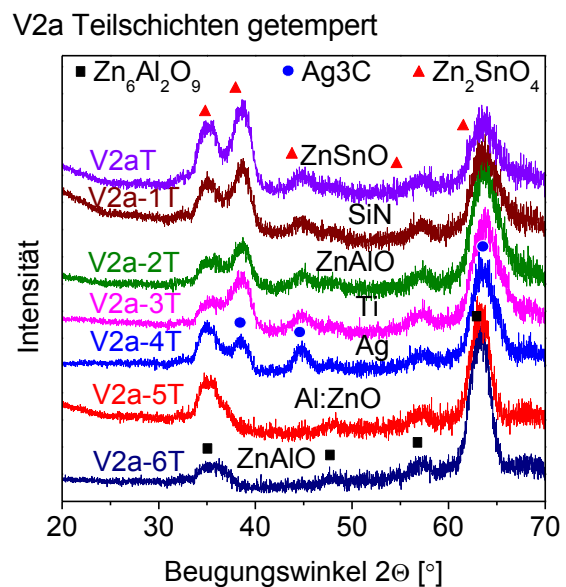
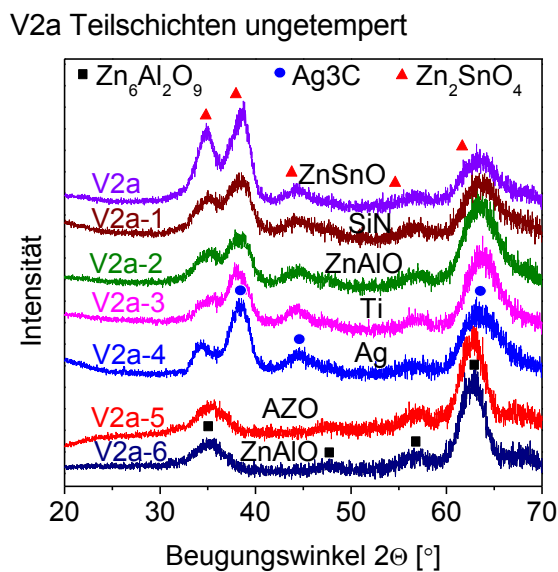




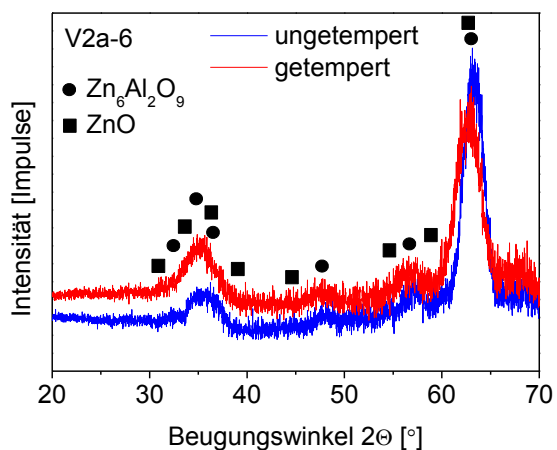
**A2:** Diffraktogramme der Schichten V0, V5 und V6 vor und nach Temperatur.



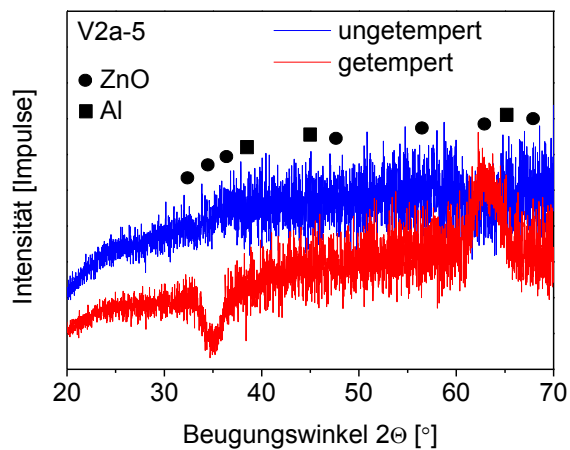
**A3:** Teilschicht Diffraktogramme der Schicht V2a und extrahiert Diffraktogramme der Schichtkomponenten V2a-0 – V2a-6 der Schicht V2a vor und nach Temperatur.



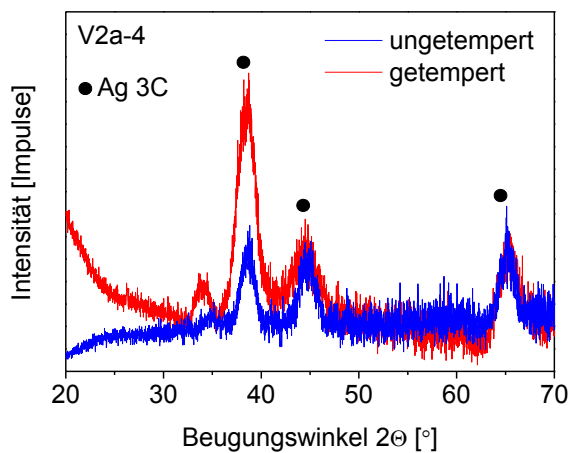
V2a-6



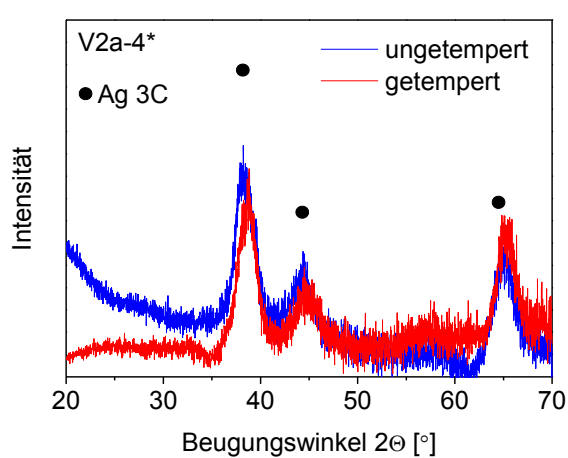
V2a-5



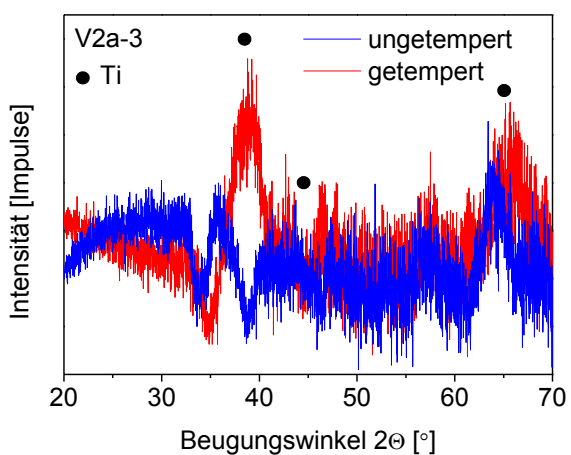
V2a-4



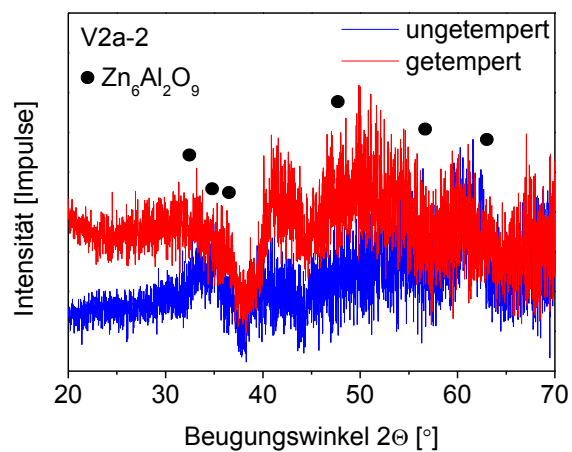
V2a-4\*



V2a-3

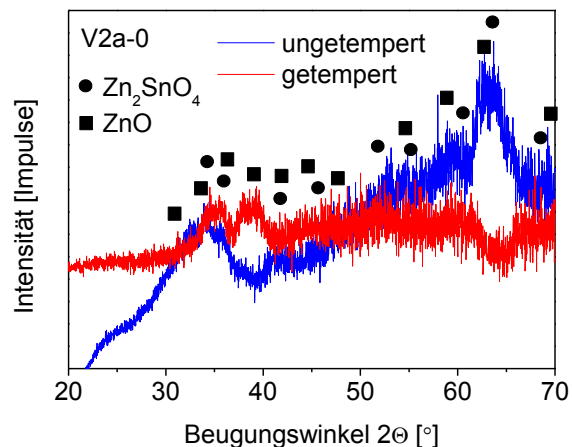
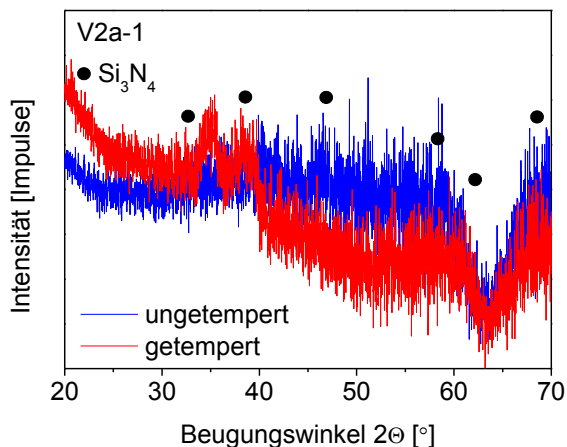


V2a-2



V2a-1

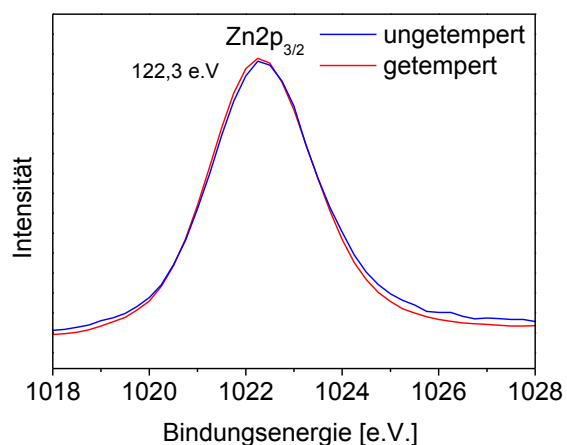
V2a-0



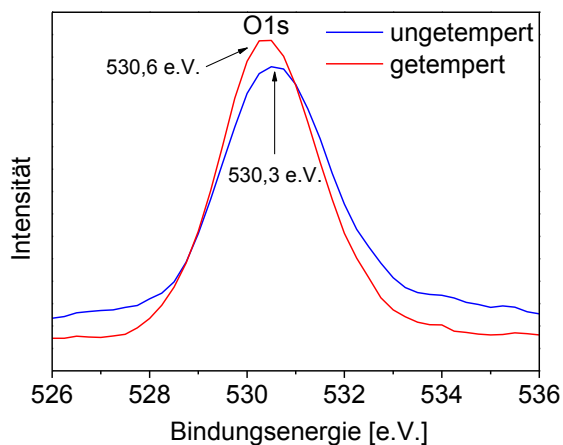
\* Ag und Ti werden gemeinsam betrachtet.

**A4:** XPS Spektren der Schichtkomponenten ZnAlO, AZO und TiO der Referenzmodellbeschichtung V0 vor und nach Temperung bei 700 °C für 4 min.

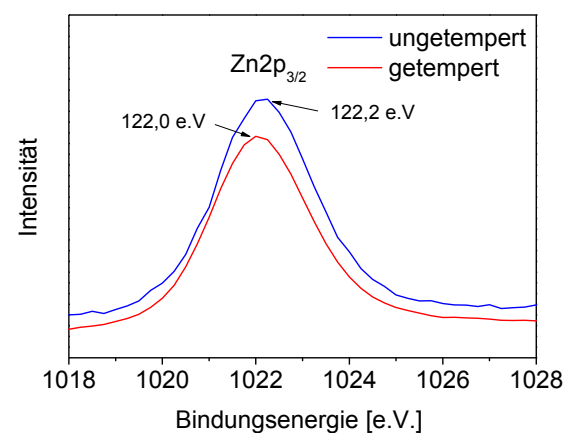
Zn2p (AZO) bei x nm Sputtertiefe



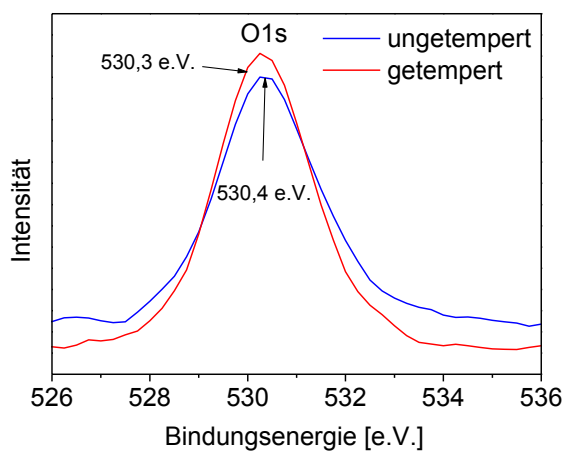
O1s (AZO) bei x nm Sputtertiefe



Zn2p (ZnAlO) bei x nm Sputtertiefe

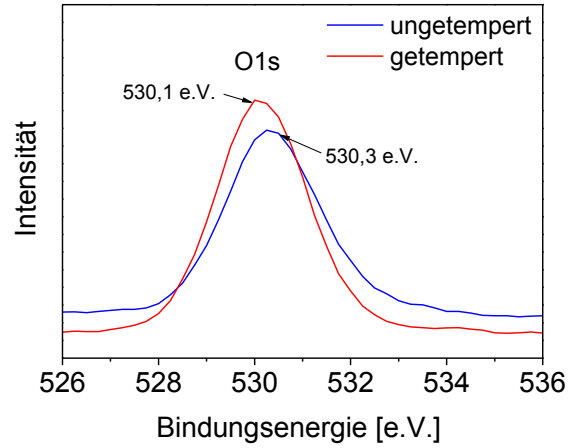
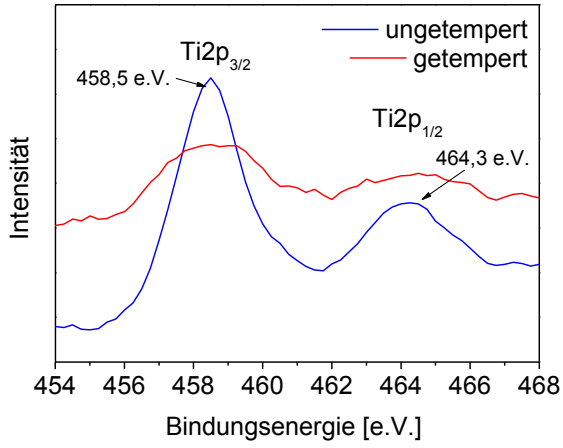


O1s (ZnAlO) bei x nm Sputtertiefe

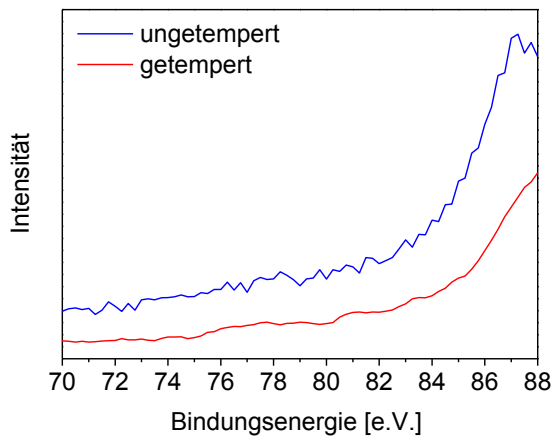


Ti2p (Ti) bei x nm Sputtertiefe

O1s (Ti) bei x nm Sputtertiefe

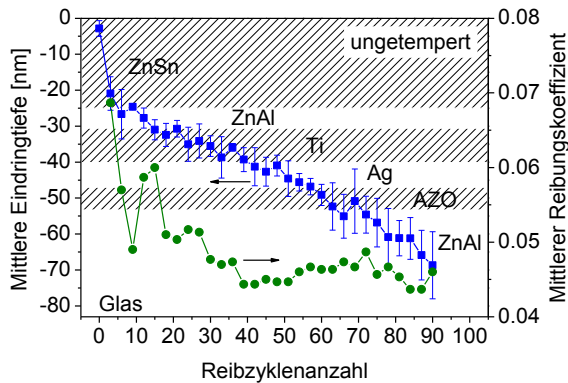


Al (ZnAlO, AZO) Peak Bereich bei x nm Sputertiefe

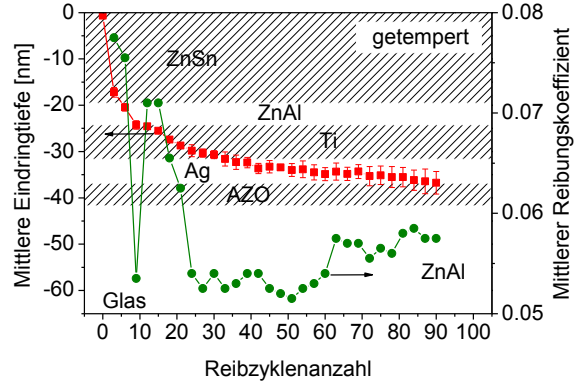


A5: Nanoabriebverhalten und Reibbeiwert während des Abriebs der Schichten V0-V6.

V0 ungetempert

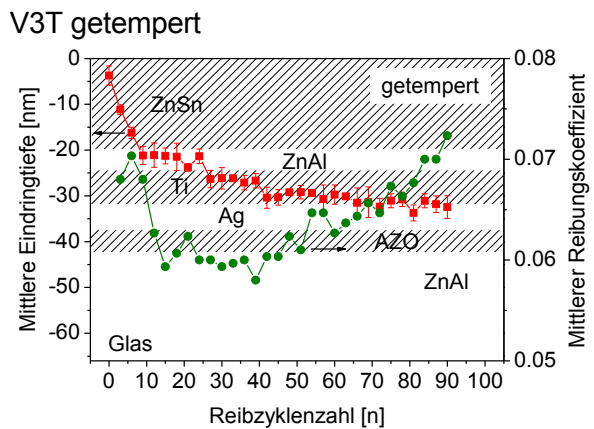
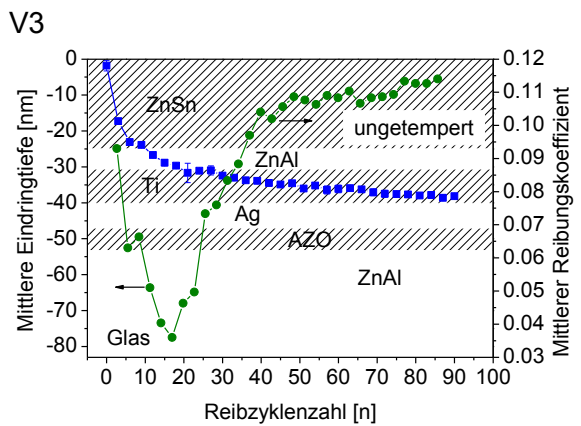
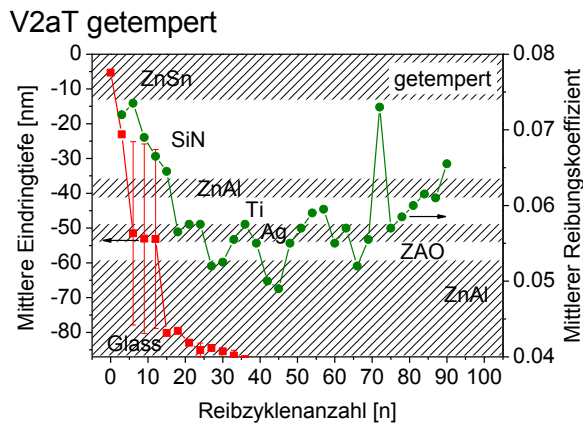
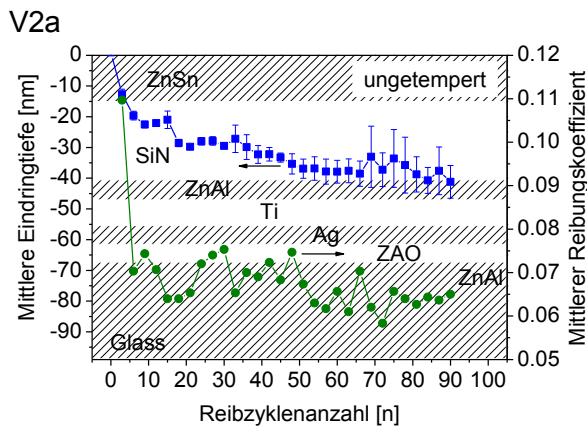
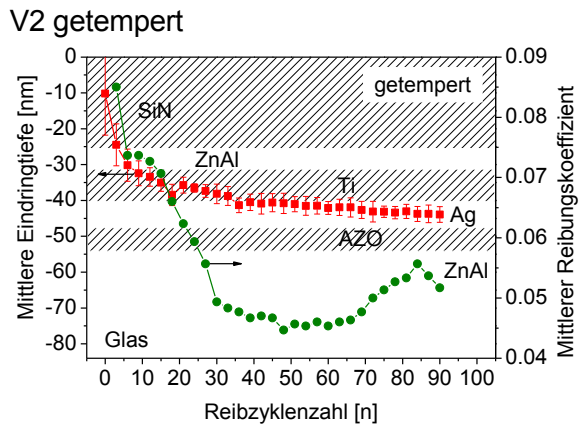
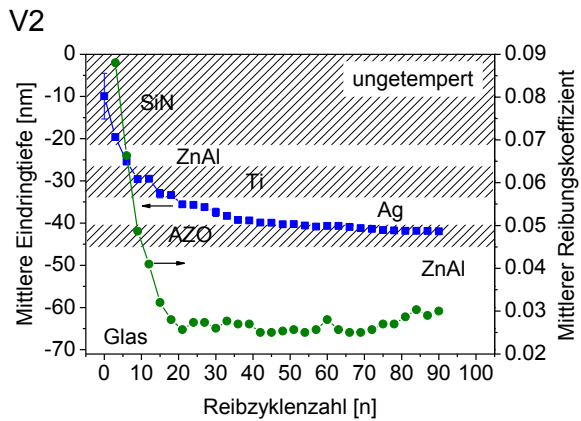
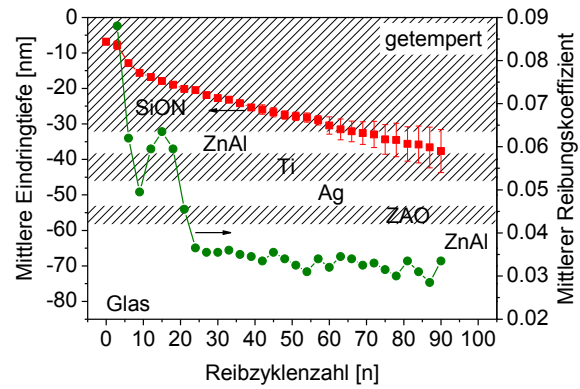
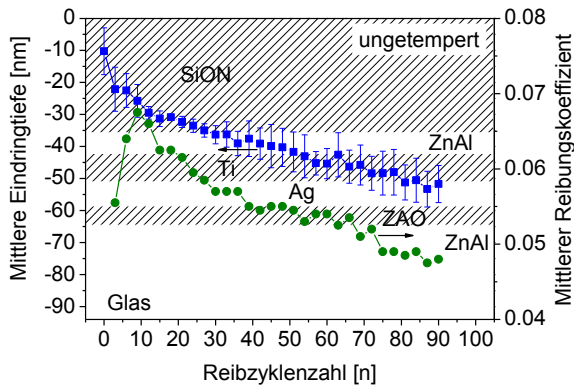


V0 getempert



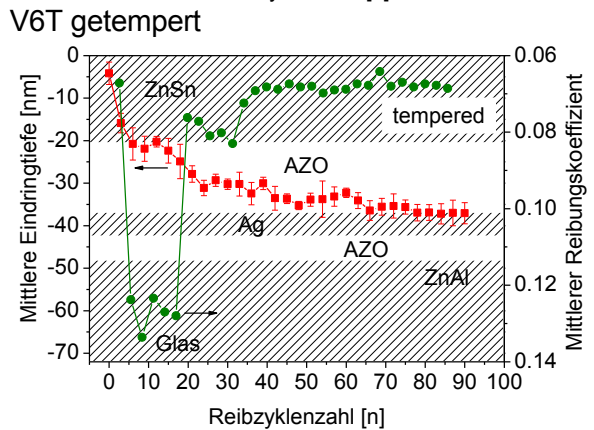
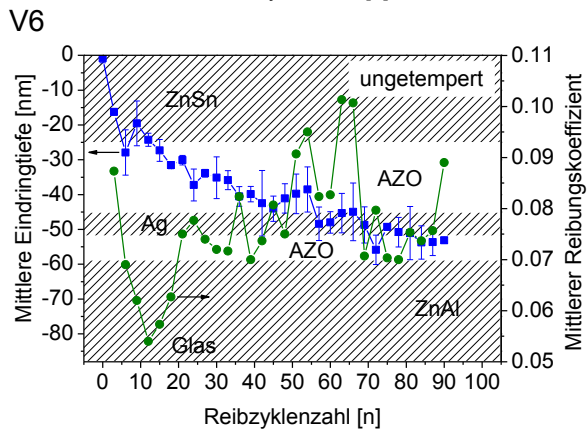
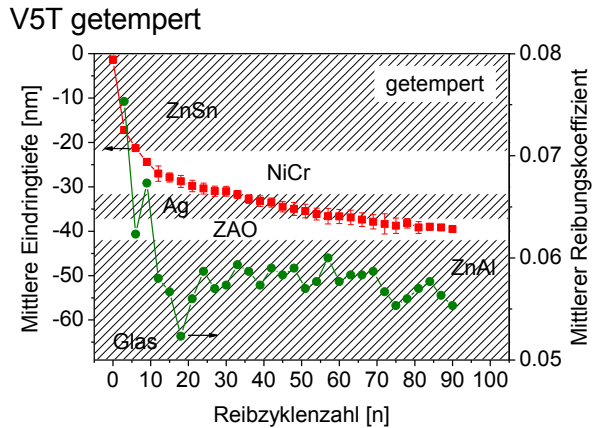
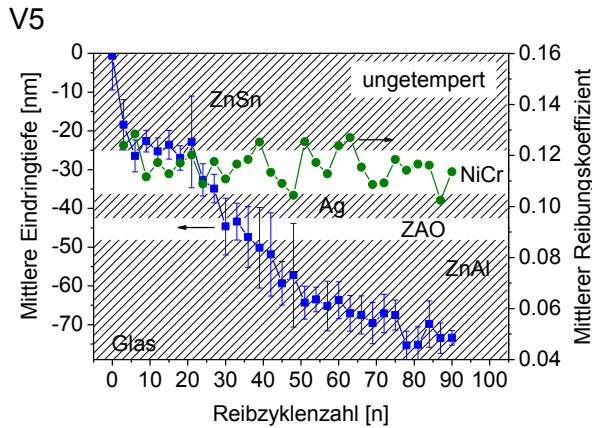
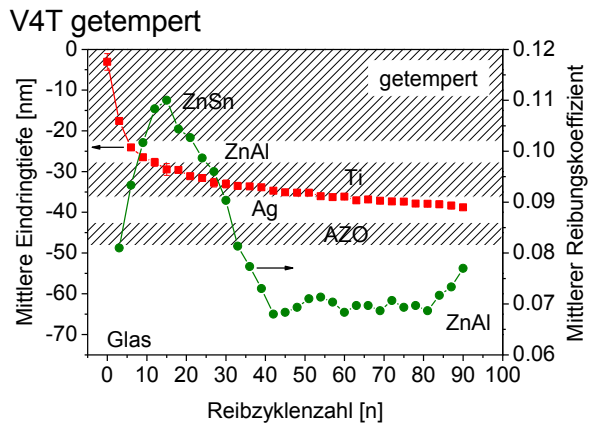
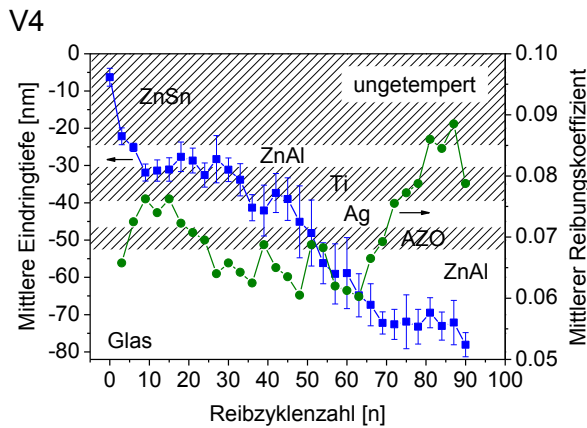
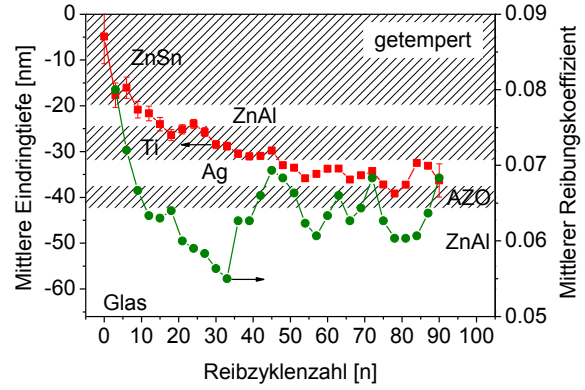
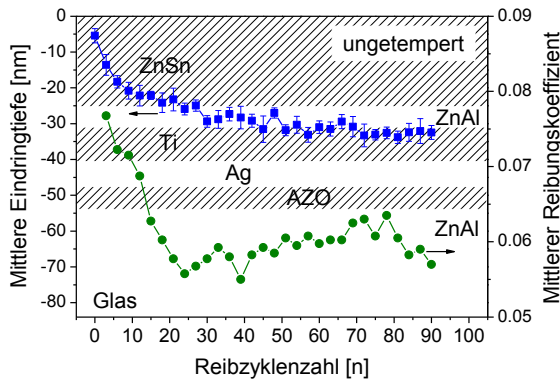
V1

V1 getempert



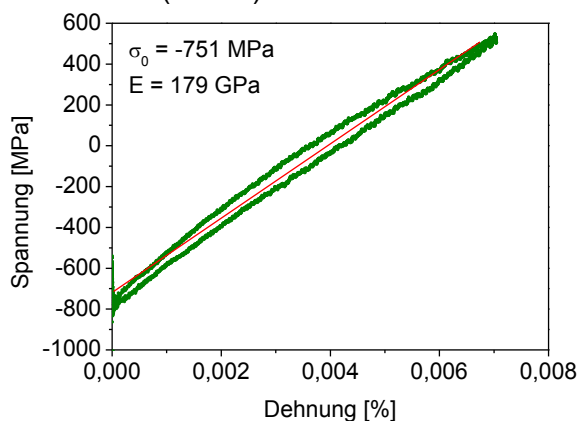
V3a

V3aT getempert

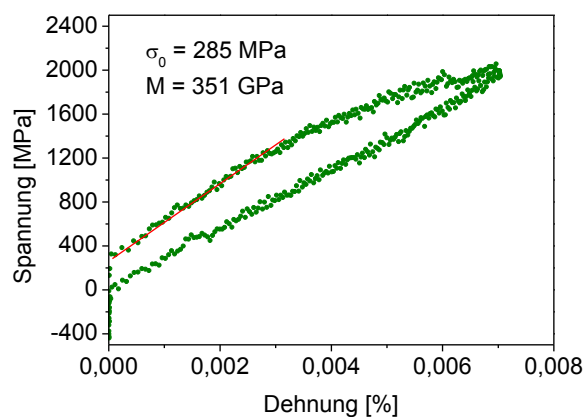


**A6:** Bulgetest Spannungs-Dehnungsverhalten der extrahierten individuellen Schichtkomponenten V2a6 – V2a0 der sequentiell reduzierten Schicht V2a.

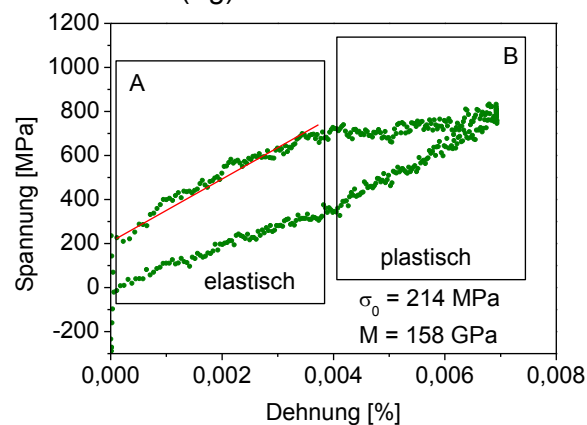
2a-6 Test 2 (ZnAlO)



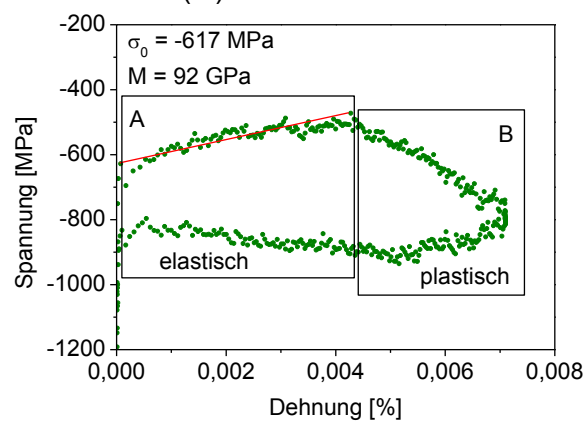
V2a-5 Test 2 (AZO)



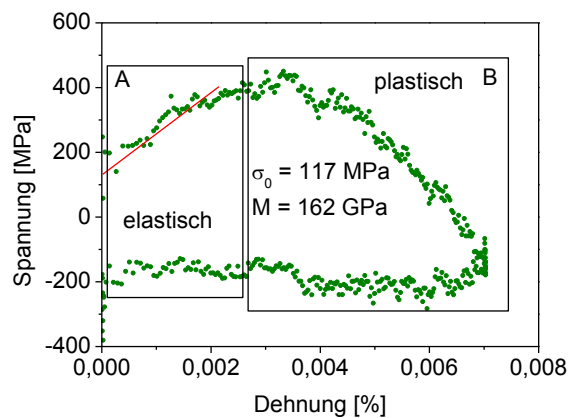
V2a-4 Test 2 (Ag)



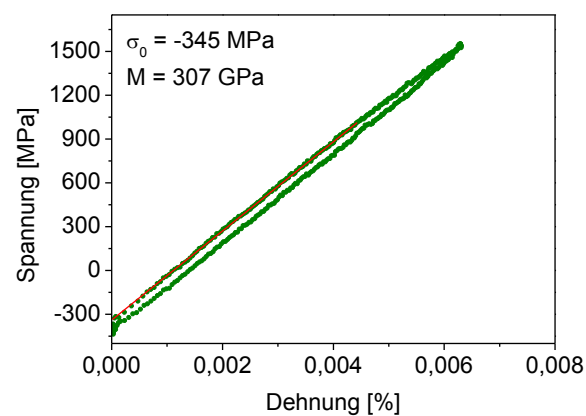
V2a-3 Test 2 (Ti)



V2a-2 Test 2 (ZnAlO)



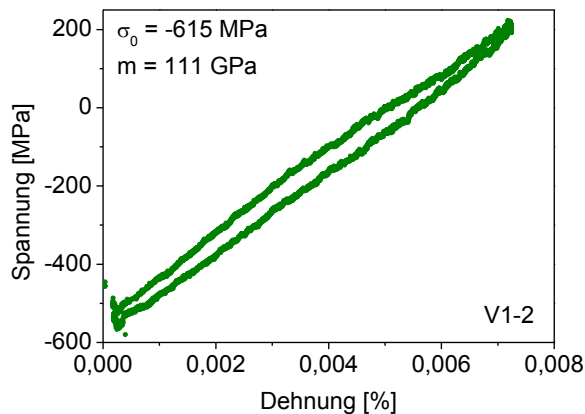
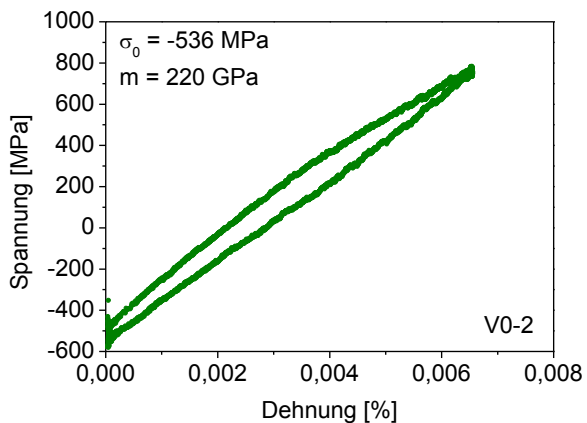
V2a-1 Test 2 (SiN)



**A7:** Bulgetest Deckschicht Spannungs-Dehnungsverhalten der Schichten V0-V6.

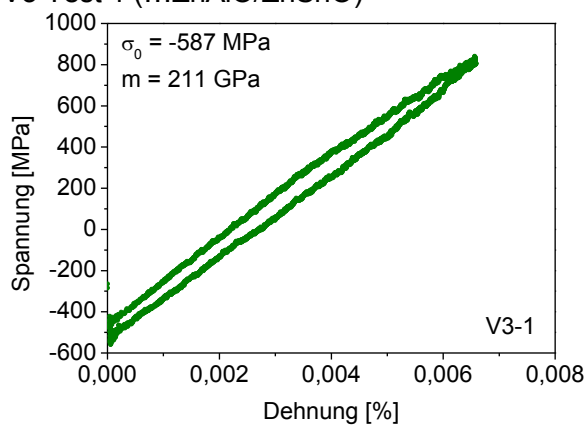
V0 Test 2 (...ZnAlO/ZnSnO)

V1 Test 2 (...ZnAlO/SiN)

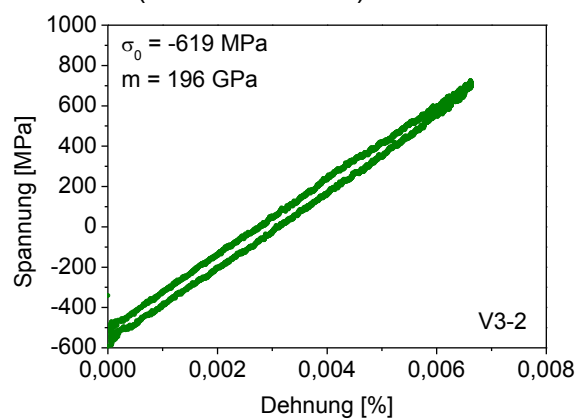


Für V2 und V2a siehe Anhang A3.

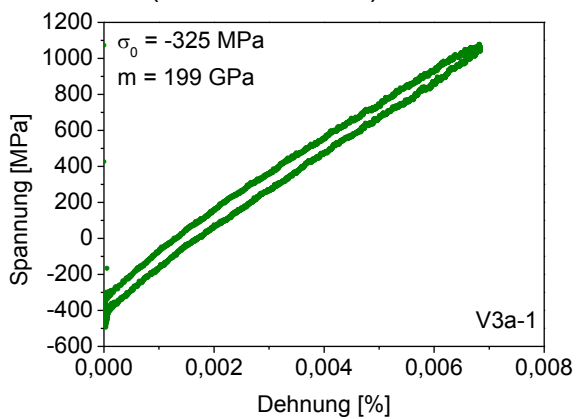
V3 Test 1 (...ZnAlO/ZnSnO)



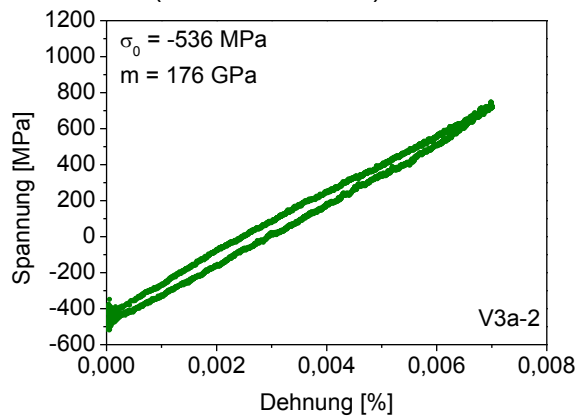
V3 Test 2 (...ZnAlO/ZnSnO)



V3a Test 1 (...ZnAlO/ZnSnO)



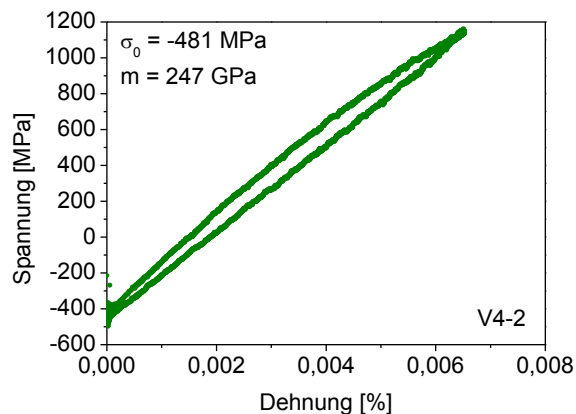
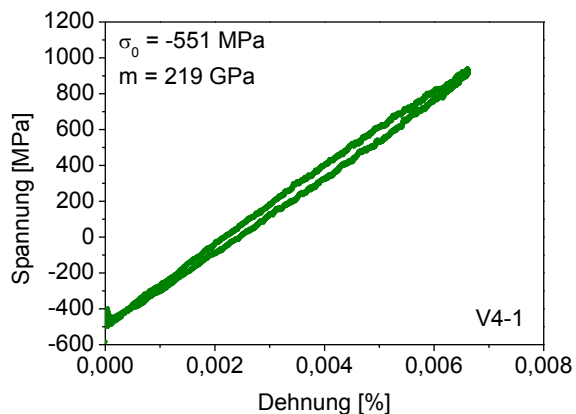
V3a Test 2 (...ZnAlO/ZnSnO)



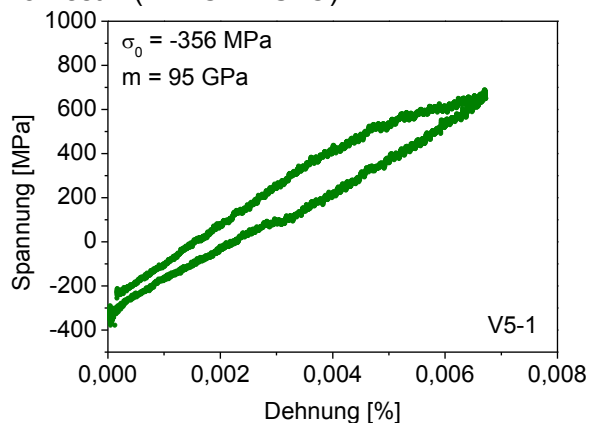
V4 Test 1 (...ZnAlO/ZnSnO)

V4 Test 2 (...ZnAlO/ZnSnO)

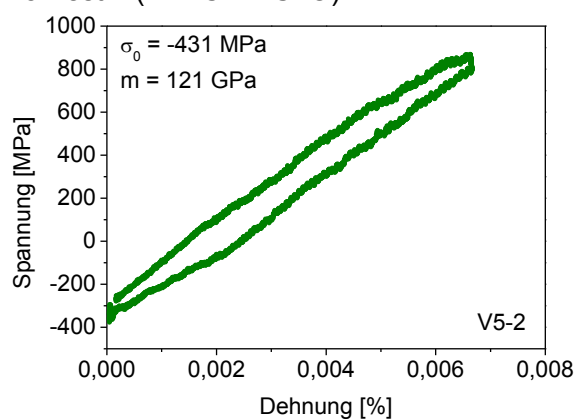




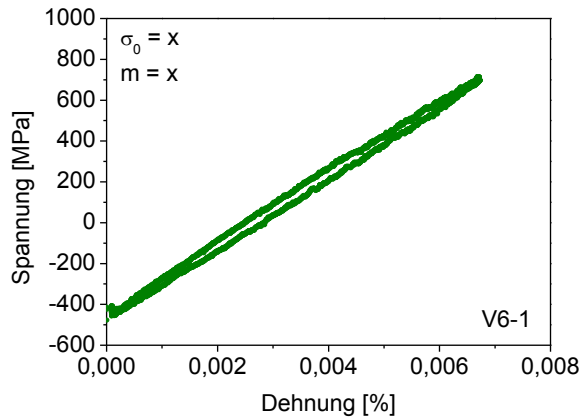
V5 Test 1 (...NiCr/ZnSnO)\*



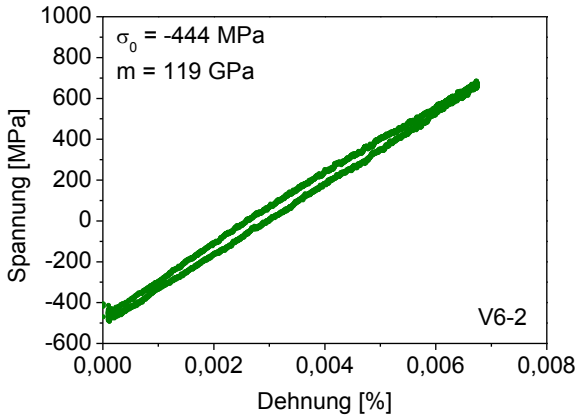
V5 Test 2 (...NiCr/ZnSnO)\*



V6 Test 1 (...ZAO/ZnSnO)\*



V6 Test 2 (...ZAO/ZnSnO)\*



\* Spannungs-Dehnungs-Kurve gemeinsam für Kontakt- und Deckschicht betrachtet.

---

## Danksagung

Ein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Lothar Wondraczek für die Bereitstellung des Arbeitsthemas, dessen Unterstützung sowie für die stets freundschaftlich offene Art, mit der er unter Gewährung großer Freiräume zum erfolgreichen Gelingen der Arbeit beigetragen hat.

Des Weiteren möchte ich mich herzlichst beim Herrn Dr. Michael Wild von der Fa. Interpane Plattling bedanken, der durch seine Offenheit, Hilfs- und Diskussionsbereitschaft sowie der Bereitstellung von Probenmaterial und Know-how ebenfalls in unverzichtbarem Maße zum Gelingen der beigetragen hat.

Ein Dank gilt auch den Kollegen der Glasgruppe und des Lehrstuhls Glas und Keramik, insbesondere Herrn Sebastian Krolikowski und Herrn Dr. Ning Da, die durch ihre Gesellschaft und Hilfsbereitschaft in professionellen und privaten Angelegenheiten mir stets zur Seite gestanden haben.

Bedanken möchte ich mich auch bei den unterstützenden Kollegen der Universität Erlangen Dr. Benoit Merle (Lehrstuhl Allgemeine Werkstoffeigenschaften), Helga Hildebrand (Lehrstuhl Korrosion und Oberflächentechnologie) und Frau Dr. Astrid Hölzig (Lehrstuhl Kristallographie).

Des Weiteren danke ich auch den Herren Dr. Holger Pfaff (Agilent Technologies), Thomas Peter (Lehrstuhl für Glas und Glastechnologie, Universität Clausthal) sowie bei den beteiligten Mitarbeitern der Fa. Interpane, insbesondere Herrn Michael Schmitt, Josef Sinnhuber und Felix Meyer für die tatkräftige Unterstützung.

Auch gilt ein Dank an die Gutachter Frau Prof. Dr. Dörte Stachel und Prof. Dr. Joachim Deubener. Frau Prof. Dr. Dörte Stachel gilt insbesondere ein Dank für die aufwendige Lektorenarbeit.

Zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie und insbesondere bei meinen Eltern Maria und Pal Meszaros für ihr Vertrauen und ihre Unterstützung bedanken.



---

## Veröffentlichungen

- /12/ R. Meszaros, M. Wild, L. Wondraczek: *Effects of substrate and long term corrosion on PVD-multilayer coatings for architectural glazing*. Glass Technol.: Eur. J. Glass Sci. Technol. A 5 (5), 177-184 (2013)
- /11/ D.C. Bassett, R. Meszaros, D. Orzol, M. Woy, Y. L. Zhang, K. Tiedemann, L. Wondraczek, S. Komarova, J. E. Barralet: *A new class of bioactive glasses: Calcium-magnesium sulfophosphates*. J. Biomed. Mat. Res. A (2013)
- /10/ A. Hoppe, R. Meszaros, C. Stähli, S. Romeis, J. Schmidt, W. Peukert, B. Marelli, S.N. Nazhat, L. Wondraczek, E. Jallot, A. R. Boccaccini: *In vitro reactivity of Cu doped 45S5 Bioglass® derived scaffolds for bone tissue engineering*. J. Mater. Chem. B, 48 (2013)
- /9/ R. Meszaros, B. Merle, M. Wild, K. Durst, M. Göken, L. Wondraczek: *Effects of heat treatment on the mechanical properties of low-E multilayer coatings for architectural applications*. Thin Solid Films 520, (24), 7130-7135 (2012)
- /8/ A. Winkel, R. Meszaros, S. Reinsch, R. Müller, N. Travitzky, T. Fey, P. Greil, L. Wondraczek: *Sintering of 3D-printed glass/HAp composites*. J. Am. Ceram. Soc., 95, (11), 3387-3393 (2012)
- /7/ S. Sirotkin, R. Meszaros, L. Wondraczek: *Chemical stability of ZnO-Na<sub>2</sub>O-SO<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses*. Int. J. Appl. Glass Sci., 3 (1), 44-52 (2012)
- /6/ O. R. K. Montedo, D. Hotza, A. P. N. de Oliveira, R. Meszaros, N. A. Travitzky, P. Greil: *Crystallisation Kinetics of a  $\beta$ -Spodumene-Based Glass Ceramic*. Adv. Mat. Sci. and Eng., art. no. 525428 (2012)
- /5/ R. Meszaros, M. Wild, B. Merle, L. Wondraczek: *Flexural strength of PVD-coated float glass for architectural applications*. Glass Technol.: Eur. J. Glass Sci. Technol. A 52 (6), 190-196 (2011).
- /4/ G. Gao, R. Meszaros, M. Peng, L. Wondraczek: *Broadband UV-to-green photoconversion in V-doped lithium zinc silicate glasses and glass ceramics*. Opt. Express 19, A312-A318 (2011).
- /3/ R. Meszaros, R. Zhao, N. Travitzky, T. Fey, P. Greil, L. Wondraczek: *Three-dimensional printing of a bioactive glass*. Glass Technol.: Eur. J. Glass Sci. Technol. A 52 (4), 111-116 (2011).
- /2/ R. Müller, R. Meszaros, B. Peplinski, S. Reinsch, M. Eberstein, W. A. Schiller, J. Deubener: *Dissolution of alumina, sintering, and crystallization in glass ceramic composites for LTCC*. J. Am. Ceram. Soc. 92 (8), 1703-1708 (2009)

/1/ S. Ibasco, F. Tamimi, R. Meszaros, D. L. Nihouannen, S. Vengallatore, E. Harvey, J. E. Barralet: *Magnesium-sputtered titanium for the formation of bioactive coatings*. Acta Biomat. 5 (6), 2338-2347 (2009)

## Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die Dissertation selbstständig unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

München, 8. Juli 2014



---

Robert Meszaros