

- 1 -

KERAMIK MIT FUNKTIONSBESCHICHTUNG

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Werkstoffverbund aus einem Keramik-Substrat mit Funktionsschichten, dessen Herstellung und Verwendung.

5 Insbesondere betrifft die Erfindung auch transparente Keramik-Substrate mit vorzugsweise optischen Funktionsschichten.

Für viele optische Anwendungen wie z.B. Abdecklinsen, Schutzlinsen bei Optiken, Scannerfenster sind Optiken ohne starke optische Dispersion notwendig, d.h. sie
10 müssen im Wesentlichen farblos sein. Im Gegensatz dazu kann gerade im Design- und Schmuckbereich oder auch bei Anwendungen im optischen Filterbereich eine gezielte Einfärbung wünschenswert oder notwendig sein. Die gezielte Farbgestaltung (Dispersion) ist somit eine zentrale Werkstoffeigenschaft nahezu jeden optischen Bauteils. Es ist sehr schwer eine Antireflexschicht ohne Einfärbung abzuscheiden.

15 Meist sind hierfür eine spezielle Abstimmung von Schichtmaterialien und Substrat sowie ein mehrschichtiger Aufbau notwendig.

Im Allgemeinen bestehen optische Bauteile aus Glas, Glaskeramik oder Kunststoffen, seltener auch aus einkristallinem Saphir (Al_2O_3 - Keramik). Gläser und
20 Kunststoffen ist gemein, dass sie geringe Festigkeiten, Temperaturbeständigkeiten und Kratzfestigkeiten aufweisen. Gläser haben neben diesen Nachteilen ein hohes Gewicht, sind leicht zerbrechlich und zeigen meist eine farbliche Eintrübung. Kunststoffe dagegen haben eine geringe Härte und nehmen zum Teil Wasser auf. Anorganische Einkristalle sind in ihrer Herstellung mit sehr hohen Kosten verbunden
25 und deshalb oft unrentabel.

Um die optischen Eigenschaften der oben genannten Substrate zu verbessern oder um unterschiedlichste Funktionen zu erfüllen, können Gläser, Kunststoffe, Glaskeramiken und Einkristalle mit optischen Funktionsschichten beschichtet
30 werden.

- 2 -

Die Funktionsschicht erfüllt eine auf das Einsatzgebiet angepasste und maßgeschneiderte Funktion. Es bestehen vielfältige Einsatzmöglichkeiten. Die optischen Schichten können mit unterschiedlichen Beschichtungsverfahren abgeschieden werden, wie z.B. Abscheidung aus der Dampfphase (PVD und CVD-
5 Verfahren) sowie durch Aufbringen von Flüssigkeiten (Sol) über z.B. Sol-Gel- oder Spin-on-Verfahren. Es ist auch möglich, insbesondere optische Funktionsschichten mittels thermischer Umwandlung (Oxidation) herzustellen.

Es ist bekannt, Substrate für optische Einsatzzwecke in speziell für die Optik
10 angepassten Beschichtungsverfahren zu beschichten. Durch die geringe Temperaturbeständigkeit von Gläsern und Kunststoffen sind Beschichtungstemperaturen von max. ca. 500°C für Gläser und max. ca. 200°C für Kunststoffe möglich. Deshalb ist die Beschichtungstemperatur und damit der Energieeintrag in die Beschichtung nach oben begrenzt.

15 Der Energieeintrag ist steuerbar und steigt z.B. durch höhere Beschichtungstemperaturen oder durch den Einsatz von Plasma oder Ionen-Beschuss. Durch einen größeren Energieeintrag werden die Schichteigenschaften, z.B. Schichtdicke bzw. Schichtkompaktheit, Schichthaftung oder Kratzfestigkeit,
20 positiv beeinflusst, so dass folglich ein möglichst hoher Energieeintrag erwünscht ist, vgl. beispielsweise auch DE 102004027842 A1.

Bei Hartstoffschichten für die Anwendung auf Zerspanwerkzeugen bestehen höhere Ansprüche an die Schichthaftung des Substrat-Schicht-Verbundes als bei vielen
25 optischen Anwendungen. Deshalb ist auch hier ein hoher Energieeintrag von Vorteil und angestrebt.

Aufgabe der Erfindung ist daher die Bereitstellung eines verbesserten Werkstoffverbunds aus Substrat und Funktionsbeschichtung.

30 Die Aufgabe wird durch die Verwendung von Keramik-Substraten mit Funktionsbeschichtung gelöst, wobei die Keramik-Substrate ihre, insbesondere

- 3 -

optischen, Eigenschaften bis zu Temperaturen von ca. 1200°C nicht verändern. Durch diese Eigenschaft sind auch Beschichtungsverfahren möglich, die einen deutlich höheren Energieeintrag in den Substrat-Schicht-Verbund erzielen.

5 Eine erfindungsgemäße Funktionsbeschichtung umfasst oder besteht aus zumindest einer Funktionsschicht, wobei die Funktionsschicht beispielsweise eine optische, thermische, mechanische, chemische Funktion oder eine Kombination dieser Funktionen aufweisen kann.

10 Unter Keramik-Substraten werden im Rahmen dieser Erfindung insbesondere polykristalline Keramiken verstanden. Es sollen jedoch auch einkristalline Substrate wie Saphir-Substrate unter diesen Begriff subsummiert werden. Eine Keramik, ausgenommen Einkristalle, die im Urzustand aus keramischen Pulvern bestehen, zeichnet sich durch ein Herstellungsverfahren aus keramischen Pulvern aus, die
15 durch eine irgendwie geartete Press- oder Schlickerguss- oder Extrusionstechnologie zu Substraten geformt werden und anschließend oder gleichzeitig mit der Formgebung durch Sintern verfestigt werden. Bevorzugt sind die Keramik-Substrate zu mindestens 99 Vol.-% kristallin. Glaskeramische Herstellungsverfahren und Produkte sollen ausdrücklich nicht von diesem Begriff erfasst sein.

20

Der hier vorgestellte Werkstoff-Verbund aus Keramik-Substrat und Funktionsbeschichtung kann eine freitragende Keramik mit Beschichtung sein oder kann Teil eines komplexeren Bauteils, beispielsweise Teil einer architektonischen Vorrichtung z.B. als Schauglas, sein oder auch Teile einer Panzerglasscheibe
25 substituieren.

Im Gegensatz zu aus dem Stand der Technik bekannten Substraten aus Glas, Glaskeramik oder Kunststoffen, weisen Keramik-Substrate eine hohe Temperaturbeständigkeit, Festigkeit und Steifigkeit auf. Sie haben eine hohe
30 Schichteigenspannung, wodurch beim Beschichten kein Verzug des Keramik-Substrats auftritt. Beschichtungen können daher bei hohen Temperaturen und/ oder hohem Energieeintrag ohne Beeinträchtigung des Substrats abgeschieden werden.

Ein weiterer Vorteil von Keramik-Substraten gegenüber Glas- und Kunststoff-Substraten ist die bessere Haftung zwischen Substrat und Beschichtung. Es wird davon ausgegangen, dass die bessere Haftung auf einer keramischen Bindung
5 zwischen den Werkstoff-Partnern beruht.

Glas- und insbesondere Kunststoff-Substrate sind gegenüber chemischen Angriffen anfällig. Durch Kontakt mit nasschemischen Medien können die aufgetragenen Schichten reißen oder sich ablösen. Beschichtungen auf Keramik-Substraten werden
10 aufgrund der chemischen Bindung nicht oder deutlich weniger chemisch angegriffen.

Polykristalline Keramiken haben gegenüber Einkristallen, wie z.B. Saphir, den Vorteil, dass sie einfacher herzustellen und leichter mechanisch zu bearbeiten sind. Sie sind daher auch deutlich günstiger. Saphir-Einkristalle haben darüber hinaus den
15 Nachteil, doppelbrechend, also optisch anisotrop zu sein. Polykristalline Keramiken wie Spinell sind dagegen einfach brechend und optisch isotrop.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Keramik-Substrat und/oder die Funktionsbeschichtung und/oder der
20 Werkstoffverbund transparent. Diese Werkstoffverbunde können als Ersatz für alle beschichteten transparenten Substrate verwendet werden, jedoch mit den oben beschriebenen Vorteilen.

Beispielsweise kann ein Werkstoffverbund mit einer farblosen optischen
25 Funktionsschicht, die eine Dicke von weniger als 100 µm, bevorzugt weniger als 1 µm aufweist, besonders bevorzugt weniger als 0,5 µm und ganz besonders bevorzugt weniger als 0,15 µm, in einem Wellenlängenbereich von 420 bis 650 nm eine Schwankungsbreite der RIT (real in-line transmission) von kleiner 10%, bevorzugt kleiner 5% und besonders bevorzugt kleiner 1% aufweisen.

30 Mit dem Begriff „farblos“ wird im Rahmen dieser Erfindung bezeichnet, was kein Licht absorbiert. Es handelt sich um einen Gegenstand, der nicht mit elektromagnetischer

- 5 -

Strahlung im sichtbaren, visuellen (VIS-) Bereich wechselwirkt. Bezogen auf den Verbundwerkstoff aus Keramik-Substrat und Funktionsbeschichtung bedeutet dies, dass der Werkstoffverbund Licht im VIS- Bereich nicht reflektiert oder/und absorbiert und daher keinen Farbstich oder eine farbliche Eintrübung aufweist oder eine Färbung hervorhebt.

Durch eine geringe Schwankung der RIT über die Fläche der Beschichtung wird eine qualitativ hochwertige Funktionsbeschichtung erzielt. Ist der Werkstoffverbund farblos, ist er insbesondere für optische Anwendungen geeignet. Für fotografische Anwendungen beispielsweise, bei denen natürliche Farben erwünscht sind, kann ein optisches Bauteil mit einem solchen Verbundwerkstoff die Verfälschung von Farben vermeiden.

Grundsätzlich sind natürlich auch Funktionsbeschichtungen möglich, die zumindest eine Funktionsschicht enthalten, die die Transmission elektromagnetischer Wellen absorbierend, reflektierend oder streuend selektiert, d.h. wellenlängenabhängig einschränkt. Besonders bevorzugt findet diese Selektion im VIS-Bereich statt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann die Funktionsbeschichtung zumindest eine Funktionsschicht umfassen, die eine reflexionsmindernde Wirkung hat. Unter reflexionsmindernder Wirkung soll verstanden werden, dass der Werkstoffverbund aus Keramik-Substrat und Funktionsbeschichtung eine höhere RIT aufweist als das Keramik-Substrat ohne Funktionsbeschichtung. Es gilt die Beziehung:

$$RIT_{\max} = 1 - R_{\max}$$

$$R_{\max} = 1 - 2x ((n_{\text{Umgebung}} - n_{\text{Substrat}}) / (n_{\text{Substrat}} + n_{\text{Umgebung}}))$$

$$R_{\max} = \text{maximale Reflexion}$$

$$n_{\text{Umgebung}} = \text{Brechungsindex des umgebenden Mediums}$$

$$n_{\text{Substrat}} = \text{Brechungsindex des Werkstoffverbundes.}$$

- 6 -

Eine andere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung weist zumindest eine Funktionsschicht auf, die eine reflexionssteigernde Wirkung hat, so dass der Werkstoffverbund aus Keramik-Substrat und Funktionsbeschichtung eine höhere Reflexion als das Keramik-Substrat ohne Funktionsbeschichtung aufweist. Die folgende Beziehung ist erfüllt:

$$R_{\max} = 1 - 2x ((n_{\text{Umgebung}} - n_{\text{Substrat}}) / (n_{\text{Substrat}} + n_{\text{Umgebung}}))$$

$R_{\max}$ = maximale Reflexion

n_{Umgebung} = Brechungsindex des umgebenden Mediums

n_{Substrat} = Brechungsindex des Werkstoffverbundes.

Keramik-Substrate mit solchen Beschichtungen sind mehr oder weniger spiegelnd und können insbesondere Verwendung für die Oberflächengestaltung von mechanisch, thermisch oder chemisch stark belasteten Teilen Verwendung finden.

Die Funktionsbeschichtung kann auch aus einem Paket mit mehreren Funktionsschichten, insbesondere ausgewählt aus den vorstehend beschriebenen Funktionsschichten, bestehen. Solche Funktionsbeschichtungen können beispielsweise als multilayer-Antireflex-Schichten Verwendung finden.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung zeichnet sich dadurch aus, dass Fingerabdrücke auf dem Werkstoffverbund wenig sichtbar sind. Dies kann beispielsweise dadurch erreicht werden, dass der Werkstoffverbund als äußerste Schicht eine Schicht mit einem Brechungsindex von 1,38 bis 1,55, bevorzugt 1,45 bis 1,50, aufweist. Der Schicht-Brechungsindex ist damit dem Brechungsindex von Lipiden bzw. von Hautfett ähnlich. Durch die Anpassung des Brechungsindex der Funktionsbeschichtung auf den Brechungsindex von Hautfett ($n=1,48$) ist es gelungen, die Sichtbarkeit von Fingerabdrücke an der Oberfläche deutlich einzuschränken. Durch diese Anpassung ist es möglich, störende Effekte durch z. B. Hautkontakte zu neutralisieren.

- 7 -

Die vorstehend beschriebenen Funktionsbeschichtungen können mit prinzipiell bekannten Verfahren auf das Keramik-Substrat aufgebracht werden. Die zu verwendenden Verfahren unterscheiden sich von aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren darin, dass ein Keramik-Substrat, insbesondere ein transparentes Keramik-Substrat beschichtet wird, wobei ein höherer Energieeintrag in die Beschichtung zu einer verbesserten Qualität der Funktionsbeschichtung führt. Die Funktionsschichten können beispielsweise mittels PVD-, Sol-Gel-, Spin-On-Disk, PACVD oder CVD-Verfahren auf dem Keramik-Substrat abgeschieden werden. Natürlich ist auch eine Kombination der Verfahren für unterschiedliche Funktionsschichten möglich.

Besonders bevorzugt wird die zumindest eine Funktionsschicht mittels eines Sol-Gel-Verfahrens aufgebracht und bei Temperaturen zwischen 300 und 1200°C, bevorzugt zwischen 500 und 700°C eingebrannt. Dieses Verfahren liefert qualitativ hochwertige Beschichtungen und ist vergleichsweise günstig.

Erfindungsgemäß bevorzugte Herstellungsverfahren sind also: Abscheiden aus der Dampfphase mittels PVD und CVD sowie Sol-Gel- bzw. Spin-on-Beschichtung sowie die thermische Umwandlung einer zuvor aufgetragenen Metallschicht.

Werden temperaturbeständige Substrate verwendet, ist das thermische CVD-Verfahren eine Möglichkeit zur Abscheidung von Schichten mit hohem Energieeintrag. Typischerweise erfolgt die Schichtabscheidung bei Temperaturen zwischen 900 und 1200°C. Plasmaunterstützte CVD-Verfahren wie PACVD ermöglichen die Schichtabscheidung bei Temperaturen von 50 bis 500°C.

PVD-Verfahren zur Abscheidung optischer Schichten erreichen typischerweise Temperaturen bis ca. 450°C. Um den Energieeintrag zu steigern besteht bei diesen Verfahren, insbesondere beim Arc-PVD-Verfahren, die Möglichkeit während der Beschichtung mit Plasmaunterstützung und/oder Ionen-Beschuss zu arbeiten. Die Plasmaunterstützung bzw. der Ionen-Beschuss führt zu einer Verdichtung der aufgetragenen Schicht.

Eine weitere Möglichkeit, der Erzeugung von Beschichtungen mit hohem Energieeintrag, ist die Verwendung eines Sol-Gel-Verfahrens als Beschichtungsverfahren. Der auf das Substrat aufgebrachte Sol-Film wird nach dem
5 Auftragen und Trocknen in einem Ofen eingebrannt, so dass der Energieeintrag über die Einbrenntemperatur realisiert werden kann. Die obere Grenze des Temperaturbereichs bei der Verwendung von glasigen oder glaskeramischen Substraten liegt typischerweise bei ca. 500°C.

10 Die beschriebenen Verfahren werden zur Zeit wegen der relativ hohen Beschichtungstemperaturen und der unzureichenden Qualität der Beschichtungen, wie z.B. Schichtdickenhomogenität bei PACVD-Verfahren sowie der beim Arc-PVD-Verfahren auftretenden Droplets, nicht industriell eingesetzt.

15 Schichtdicken sollten insbesondere bei einer optischen Beschichtung um weniger als 1% der Schichtdicke variieren. Mit den derzeitigen PACVD-Verfahren liegen die Schwankungen jedoch bei ca. 30% der durchschnittlichen Schichtdicke.

Beim Arc-PVD-Verfahren wird mittels eines Lichtbogens Metall eines Targets
20 aufgeschmolzen und so ein Metaldampf erzeugt, der auf der kälteren Bauteiloberfläche kondensiert. Beim Aufschmelzen entstehen auf dem Target punktuell kleine Schmelzbäder, auf denen sich Blasen bilden können. Platzen diese Blasen auf, bilden sich Tropfen (Droplets), die aufgrund der am Bauteil anliegenden Spannung auf das Bauteil beschleunigt werden. Diese eiförmigen Metalltropfen
25 werden in die abgeschiedene Schicht eingebaut. Sie stellen Inhomogenitäten dar, die die Funktionalität der Beschichtung beeinträchtigen.

In Versuchen wurde eine Probe einer polykristallinen, transparenten Spinell-Keramik mittels des Arc-PVD-Verfahrens mit Titan beschichtet und anschließend mittels
30 thermischer Oxidation zu TiO₂ umgewandelt. Die PVD-Beschichtung wurde in 30 min. bei einer Temperatur von 500°C, grundsätzlich sind Beschichtungstemperaturen zwischen 50 und 800°C möglich, und einem Druck von 10⁻² Pa durchgeführt. Die

thermische Oxidation erfolgt unter einer Atmosphäre mit dem Mischungsverhältnis von 80% Stickstoff und 20% Sauerstoff bei Temperaturen um 1000°C und einer Haltezeit von zwei Stunden. Im Vergleich zu der maximal möglichen Temperatur bei Glas von ca. 500°C konnte die Temperatur auf 1000°C verdoppelt werden. Der
5 Energiebedarf um eine Probe der Geometrie 90 x 90 x 5 mm mit einem Probengewicht von 145 g von Raumtemperatur auf 500°C aufzuheizen beträgt 54,9 kJ. Für eine Aufheizung auf 1000°C wird für die gleiche Probe eine Energiemenge von 100,8 kJ benötigt. Daraus ergibt sich ein gesteigerter Energieeintrag von 59,5 kJ im Vergleich zu dem bei Glas maximal möglichen Energieeintrag. Im Vergleich zu
10 Kunststoffsubstraten mit der maximal möglichen Beschichtungstemperatur von 200°C konnte der Energieeintrag um 91,6kJ gesteigert werden.

In REM-Analysen konnte eine homogene Schichtdicke bestätigt werden. Nach der thermischen Oxidation waren keine Droplets vorhanden. Es wird vermutet, dass die
15 Droplets durch die hohen Temperaturen bei der thermischen Oxidation aufgeschmolzen oder versintert wurden und dadurch eine Einebnung erzielt werden konnte. Durch die Oxidation der Titanschicht wurde eine amorphe Titandioxidschicht erzeugt. Die Schichtdicke der amorphen Titandioxidschicht beträgt im Mittel 0,066 µm oder 66 nm. Der Brechungsindex der amorphen Titandioxidschicht nimmt
20 mit zunehmender Wellenlänge ab ($n @ 400 \text{ nm} = 3,08$ und $n @ 780 \text{ nm} = 2,55$) und beträgt im Mittel $n = 2,637$. Durch den im Vergleich zu Spinell (Brechungsindex $n = 1,69$ bis $1,72$) höheren Brechungsindex von TiO_2 wird die Reflexion des Werkstoffverbunds aus Keramik-Substrat und optischer Beschichtung im Vergleich zur Reflexion des Keramik-Substrats ohne Funktionsschicht erhöht.

25 Mit diesem Versuch wurde gezeigt, dass eine Beschichtung mit einem höheren Energieeintrag möglich ist. Im Vergleich zu dem in DE 102004027842 A1 angegebenen Stand der Technik, wies die aufgebraachte Schicht eine homogenere Schichtdicke auf; die Problematik der Droplet-Bildung bestand nicht. Eine
30 Reflexionssteigerung des Verbunds Substrat-Beschichtung konnte erreicht werden.

Die Schichthaftung der amorphen Titandioxidschicht wurde mit einem Nano Scratch Tester des Unternehmens CSM Instruments, einer Firmengruppe von Anton-Paar ermittelt.

- 5 Die Probe wurde mit einem Prüfkörper mit Kegel und 2 μm Prüfkörper-Spitzenverrundung geprüft. Die Scannig Load betrug 0,4 mN; die Prüfkraft betrug 40 mN; die Messstrecke hatte eine Gesamtlänge von 400 μm . Die Prüfkraft wurde mit einer Geschwindigkeit von 80 mN/ μm aufgebracht. Die Verfahrensgeschwindigkeit des Prüfkörpers war 800 $\mu\text{m}/\text{min}$. Die Messungen wurden bei 24°C unter Luft-
10 Atmosphäre mit 40% Luftfeuchtigkeit durchgeführt.

Folgende Werte wurden ermittelt: Die erste kritische Last (LC_1), die zu ersten Veränderungen der Schicht führte, war im Mittel 25,8 mN. Die Veränderungen können als Farbwechsel der Schicht und als Anstieg des Reibungskoeffizienten
15 beschrieben werden.

Bei weiterer Belastung der Probe wurde dann die zweite kritische Last (LC_2) im Mittel bei 28,2 mN festgestellt. Eine weitere üblicherweise auftretende Kraft (LC_3) konnte bei den Messungen nicht festgesellt werden. Durch die Berechnung nach dem
20 Anwendungsfall Kugel/ Ebene ergibt sich aus den gewählten Versuchsparametern eine Hertzsche Pressung von 61,21N/ m^2 für den LC_2 - Wert Für die Berechnung wurde der E-Modul der Beschichtung verwendet.

Die Nanohärte der amorphen Titandioxidschicht wurde mit einem Ultra
25 Nanoindentation Tester des Unternehmens CSM Instruments, einer Firmengruppe von Anton-Paar ermittelt.

Für die Messungen wurde die Probe auf eine Trägerplatte aus Aluminium mit den Maßen 20 x 20 x 20 mm aufgeklebt. Die Prüfung wurde mit einem Berkovich-
30 Indenter und progressivem Lastauftrag durchgeführt. Die Prüfkraft betrug 20 μN und 50 μN und wurde beim Lastmaximum 2s gehalten. Die Last wurde mit einer

Geschwindigkeit von 600 $\mu\text{N/s}$ aufgebracht. Sie wurden bei 24°C unter Luft-Atmosphäre mit 40% Luftfeuchtigkeit durchgeführt.

Die Eindringtiefen durch die gewählten Kräfte betrugen 5 nm bei einer Last von 20 μN und 12 nm bei einer Last von 50 μN . Messwerte der Last von 20 μN dringen um weniger als 10% der Schichtdicke in die Schicht ein und geben so nach DIN EN ISO 14577-4 verlässliche Werte.

Mit einer Prüflast von 20 μN konnte eine Schichthärte H_{IT} (O&P), die nach dem Verfahren von Oliver und Par ermittelt wurde, von 4594 MPa ermittelt werden. Die Prüfung mit 50 μN Prüflast ergab eine Schichthärte H_{IT} (O&P) von 6636,7 MPa, dieser Wert kann jedoch wegen der Eindringtiefe von 20% der Schichtdicke durch das Substratmaterial beeinflusst sein.

Generell zeichnet sich ein erfindungsgemäßes Keramik-Substrat mit Funktionsbeschichtung insbesondere durch folgende Eigenschaften aus, wobei diese Aufzählung nicht abschließend zu verstehen ist:

- Verbesserte Schichtadhäsion im Substrat-Schichtverbund durch die Verwendung von keramischen Werkstoffen, deren Werkstoffeigenschaften ähnlich denen der Beschichtung sind, z.B. bezüglich thermischer Ausdehnung, Gitterabständen des Kristallgitters usw.
- Steigerung der Schichtdicke und Schichthärte bei Sol-Gel-Verfahren durch höhere Sintertemperaturen
- Verringerung der Schichtspannungen
- Verbesserung der Zähigkeit von Keramik-Substrat mit Funktionsbeschichtung
- Verbesserte tribologische Eigenschaften wie Abrieb, thermochemischer Verschleiß
- Verbesserte Kratzfestigkeit.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1:

Steigerung der Transmission transparenter, polykristalliner Keramiken durch die Abscheidung von Antireflex- bzw. Entspiegelungsschichten: Die Antireflexschicht oder der Schichtverbund hat die Aufgabe, den Brechungsindex am Übergang Substrat/Luft anzupassen, um Reflexionen zu minimieren. Dadurch kann die Transmission von elektromagnetischen Wellen (Licht) im Wellenlängenbereich von 300 nm bis 4000 nm, bevorzugt im visuellen Bereich zwischen 380 nm und 800 nm, gesteigert werden. Alle oben genannten Verfahren eignen sich zum Aufbringen bzw. Erzeugen dieser Beschichtungen.

Im Folgenden wird die Herstellung von Werkstoffverbunden aus transparenten, polykristallinen Spinell-Keramik-Substraten mit mehrschichtigen Antireflex-Beschichtungen mittels eines Sol-Gel-Verfahrens als konkretes Ausführungsbeispiel beschrieben.

Es wurden runde, transparente, polykristalline Spinell-Keramik-Substrate aus zwei verschiedenen Chargen verwendet, Maße siehe Tab. 2. Die Keramik-Substrate der Charge 1 besitzen ohne Beschichtung eine Transmission von maximal 86%, die Keramik-Substrate der Charge 2 von maximal 79,7%.

Tab. 2

Durchmesser [mm]	26,0	26,8
Dicke [mm]	6,0	3,8
Äußeres Erscheinungsbild	transparent, klar	erscheint milchig
Max. Transmission [%]	86,0	79,7

Die Keramik-Substrate wurden lagenweise mit einem Polykation, Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) (PDDA)-Lösung und einem Tetra-ethoxysilan (TEOS)-Sol beschichtet, um eine amorphe SiO₂-Antireflex-Schicht zu erzeugen.

Zur Beschichtung wurden die gereinigten Keramik-Substrate in die PDDA-Lösung und das TEOS Sol getaucht. Nach jedem dieser Tauchschritte wurden die Keramik-Substrate mit hochreinem Wasser gespült und mit Stickstoff getrocknet. Die genannten Beschichtungsschritte werden im Folgenden als Zyklus bezeichnet.

5

Es wurden jeweils 10 bis 30 Zyklen durchgeführt, um näherungsweise eine Schichtdicke von 115 nm einzustellen.

10 Anschließend wurden die beschichteten Keramik-Substrate mit einer Aufheizrate von 5 °C/min auf 500 °C erhitzt und dort 10 Stunden an Luft ausgelagert, um die Beschichtung einzubrennen.

15 Tabelle 3 zeigt eine Zusammenfassung der Ergebnisse der mit Funktionsbeschichtung beschichteten Keramik-Substrate. Die Schichtdicke d wurde am REM an gebrochenen, eingesägten Proben gemessen. Δd bezeichnet die Abweichung von der als optimal angestrebten Schichtdicke der Beschichtung von 115 nm. IT_v gibt den In-Line-Transmissionswert des Keramik-Substrats ohne Funktionsbeschichtung und IT_n den In-Line Transmissionswert mit Funktionsbeschichtung an. ΔIT gibt die Differenz der In-Line-Transmission nach und
20 vor der Funktionsbeschichtung an.

Tab. 3

Probe	1	2	3	4
d [nm]	94	94	94	126
Δd [nm]	- 21	- 21	- 21	+ 11
IT_v [%]	74,7	77,8	85,0	76,9
IT_n [%]	85,5	86,6	94,2	86,0
ΔIT [%]	+ 10,8	+ 8,8	+ 9,2	+ 9,1

- 14 -

Parallel wurden Sol-Gel-Schichten wie SiO₂-Singellayer und TiO₂-MO (TiO₂-SiO₂-Mischoxid)-SiO₂-Antireflex-Multilayer-Beschichtungen erfolgreich abgeschieden. Die Einbrenntemperatur wurde von 480°C auf 600°C und 700°C erhöht.

- 5 An den Proben mit Sol-Gel-Singellayerbeschichtung wurden vergleichende Messungen durchgeführt. Eine Probe wurde mit den derzeitigen Standardverfahren für Gläser beschichtet die Einbrenntemperatur betrug hier 480°C. Eine zweite Probe wurde mit derselben Beschichtung und einer erhöhten Einbrenntemperatur von 700°C behandelt.

10

An den Proben wurden folgende Messungen durchgeführt.

Der Tape-Test nach DIN EN ISO 2409 wurde im ruckartigen (< 1 s) und im schnellen (< 1 min) Abzug bestanden.

15

Die Transparenz wurde im Vergleich zur üblichen Einbrenntemperatur von 480°C messbar gesteigert. Die Transparenzwerte bei 600 nm erreichten bei der Singlelayer-Beschichtung 96,06% bei 480°C und 96,62% bei dem höheren Energieeintrag von 600°C Einbrenntemperatur.

20

Die Schichthaftung der Sol-Gel-Siliziumdioxidschicht wurde mit einem Nano Scratch Tester des Unternehmens CSM Instruments ermittelt.

- 25 Die Probe wurde mit einem Prüfkörper mit Kegel und 5 µm Prüfkörper-Spitzenverrundung geprüft. Die Scannig Load betrug 3 mN; die Prüfkraft betrug 200 mN; die Messstrecke hatte eine Gesamtlänge von 500 µm. Die Prüfkraft wurde mit einer Geschwindigkeit von 400 mN/µm aufgebracht. Die Verfahrensgeschwindigkeit des Prüfkörpers war 1000 µm/min. Die Messungen wurden bei 24°C unter Luft-Atmosphäre mit 40% Luftfeuchtigkeit durchgeführt.

30

Folgende Werte wurden für die ersten Proben mit 480°C Einbrenntemperatur ermittelt: Eine erste kritische Last (LC_1), die zu ersten Veränderungen der Schicht führte, war nicht festzustellen.

- 5 Bei den Messungen trat die kritische Kraft LC_3 , kenntlich durch ein Versagen der polykristallinen Keramik vor dem Versagen der Sol-Gel-Schicht, mit der kritischen Last LC_2 auf. Der Wert LC_3 für das Versagen des Substrats ist im Mittel 142,6 mN.

- 10 Bei weiterer Belastung der Probe wurde dann die zweite kritische Last (LC_2) im Mittel bei 152,9 mN festgestellt. Durch die Berechnung nach dem Anwendungsfall Kugel/Ebene ergibt sich aus den gewählten Versuchsparametern eine Hertzsche Pressung von 96,22 N/m² für den LC_2 - Wert.

- 15 Die Schichthaftung der Standard Einbrenntemperatur von 480°C für Gläser ist bereits gut. Jedoch konnte die Schichthaftung mit der erhöhten Einbrenntemperatur von 700°C nochmals deutlich gesteigert werden. Die Prüfung der Probe mit hoher Einbrenntemperatur von 700°C wurde mit den identischen Einstellungen wie die vorher beschriebene Prüfung der Probe mit geringerer Einbrenntemperatur von 480°C durchgeführt.

- 20 Es wurde wiederum zuerst das Versagen des Substrats festgestellt. Die kritische Last LC_3 betrug bei dieser Messung 151,4 mN. Die Sol-Gel-Beschichtung versagte erst bei einem exzellenten Wert für LC_2 von 186,3 mN. Durch die Berechnung nach dem Anwendungsfall Kugel/Ebene ergibt sich aus den gewählten Versuchsparametern eine Hertzsche Pressung von 117,74 N/m² für den LC_2 - Wert.

Die Beständigkeit gegen die Hertzsche Pressung konnte im Vergleich zu der geringeren Einbrenntemperatur um 80% gesteigert werden.

- 30 Die Schichthaftung konnten durch die höhere Einbrenntemperatur um ca. 20% verbessert werden.

Die Nanohärte der Sol- Gel- Siliziumdioxidschicht wurde mit einem Ultra Nanoindentation Tester des Unternehmens CSM Instruments ermittelt. Für die Messungen wurde die Probe auf eine Trägerplatte aus Aluminium mit den Maßen 20 x 20 x 20 mm aufgeklebt. Die Prüfung wurde mit einem Berkovich-Indenter und progressivem Lastauftrag durchgeführt. Die Prüfkraft betrug 20 μN und wurde beim Lastmaximum 2s gehalten. Die Last wurde mit einer Geschwindigkeit von 240 $\mu\text{N/s}$ aufgebracht. Die Messungen wurden bei 24°C unter Luft- Atmosphäre mit 40% Luftfeuchtigkeit durchgeführt.

Es konnte eine Schichthärte H_{IT} (O&P), die nach dem Verfahren von Oliver und Par ermittelt wurde, von 609,2 MPa für die Probe mit einer Einbrenntemperatur von 480°C ermittelt werden. Die Probe mit der erhöhten Einbrenntemperatur von 700°C erreichte eine Schichthärte H_{IT} von 1017,3 MPa. Dies ist ein um ca. 60% besserer Wert als der des Standardprozesses.

Es hat sich gezeigt, dass der höhere Energieeintrag durch die um 220°C gesteigerte Einbrenntemperatur die Schichteigenschaften deutlich verbessert. Der Energieeintrag konnte so um 25,2kJ gesteigert werden, dadurch ergeben sich deutlich gesteigerte Schichteigenschaften.

Zu dem konnte mittels REM- Aufnahmen gezeigt werden, dass noch vorhandene Politurkratzer auf der Oberfläche eingeebnet werden konnten. In vergleichenden Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Biaxial- Festigkeitsgrenzen von beschichteten Proben durch die Beschichtung eingeengt werden konnten.

Dazu wurden Biegebruchfestigkeiten gemäß Norm DIN ISO 6474 mittels Biaxialbiegeprüfung ermittelt. Geprüft wurde die Biegefestigkeit an einer Zwick Roell Prüfanlage des Typs Z050. Es wurden je Prüfergebnis 15 Biaxialscheiben mit einer normgerechten Prüfvorrichtung gebrochen. Die Prüfkörper bestehen aus opaker Al_2O_3 - Keramik mit einer mittels PACVD aufgetragenen metallischen Titanbeschichtung der Schichtdicke von 3 μm . Es wurden folgende Werte ermittelt, siehe Tab. 1:

Probentyp	Spannung in MPa	Fmax Ø	Standardabweichung
Unbeschichtet	962,2	4354,1N	979,4
Einseitig beschichtet	713,6	4552,7	367,4
Beidseitig beschichtet	730,4	4608,1	137,7

Tab. 1: Mittelwerte der Biaxialfestigkeiten und die Standardabweichung

Wie aus der Tab. 1 zu entnehmen ist, nimmt die Biegefestigkeit der Proben mit der Beschichtung zu und die Standardabweichung, berechnet über die jeweils 15 gemessenen Proben, verringert sich. Die Probenbiegefestigkeit erhöht sich durch die Beschichtung; die Schwankungsbreite der Biegefestigkeitsmessungen wird geringer.

Beispiel 2:

Beschichtung der Oberfläche des Keramik-Substrats mit Materialien, die einen höheren Brechungsindex als das Substrat aufweisen, wodurch das Substrat mit Beschichtung als Spiegel genutzt werden kann: Das Substrat kann transparent, aber auch opak sein. Es kann eine metallische Beschichtung in Verbindung mit einer Antikratz-Schicht, z.B. aus SiO₂ aufgebracht sein.

Der erfindungsgemäß bereitgestellte Werkstoffverbund aus transparenten oder opaken, insbesondere polykristallinen Keramiken mit Funktionsschichten sind durch die Eigenschaften des Substrat-/Schicht-Verbunds für Bauteile besonders geeignet, die hohen Temperaturen, hohen mechanischen und tribologischen Belastungen, hohen Drücken, schlagartigen Impulsen (Beschuss) oder ungerichteten Kräften und Spannungen ausgesetzt sind.

- 18 -

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Werkstoffverbunde Verwendung finden bei erhöhter Anforderung an die Sicherheit, Materialsteifigkeit sowie im Leichtbau. Lediglich beispielhaft genannt seien:

- 5 – Uhrengläser
- Schutzscheiben für Ofenanlagen, Vakuumanlagen, Strahlkabinen, zerspanende Maschinen und Anlagen,
- Objektivschutzscheiben (Kameras/Mikroskope)
- Schaugläser für z.B. Rasterelektronenmikroskope
- 10 – Instrumentenscheiben für hohe Druckbereiche
- Displayscheiben (Smartphone, Laptop, Bedienelemente)
- Architektonisches Element (Bodenfliese, Bodenscheibe, Scheinwerferscheiben)
- überfahrbare Scheiben (Start und Landebahn)
- Scheiben für Unterwasserscheinwerfer (hoher Druck)
- 15 – Scheiben im Schiffsbau (militärisch und zivil), Über- und Unterwasser (Forschungs-U-Boote), Natur/Unterwasserbeobachtungsschiffe
- Scheiben in Luft- und Raumfahrt
- Panzerglas / Schutzverglasung
- Optische Hochleistungsspiegel in Teleskopen, Laseranlagen, Satelliten
- 20 – Prismen für Messgeräte (keine Einfärbung des Lichts; das Substrat ist rein weiß)

Erfindungsgemäß vorgesehen sind daher:

- 25 – Funktionsschichten auf transparenter oder opaker polykristalliner Keramik, beispielsweise auf ZrO_2 -, Al_2O_3 -, SiC-, Si_3N_4 -, Spinell (AlMgO) -, AlN-, SiAlON- und/oder AlON-Keramik
- Funktionsschichten auf transparentem oder opakem Einkristall (beispielsweise Saphir o.ä.)
- Überwiegend anorganische Funktionsbeschichtungen wie: Antireflex- Schichten,
- 30 – Spiegelschichten, wärmeleitfähige Schichten, IR-absorbierende, IR-reflektierende Beschichtungen, Beheizungsschicht, photochrome Schicht, elektrochrome

- 19 -

Schicht, thermochrome Schicht, strahlungsreflektierende Schicht oder Antikratzschicht gegen mechanische Abrasion.

- Funktionsbeschichtungen für gesteigerte oder verringerte Mikrohärtigkeit des Substrats

Ansprüche

1. Werkstoffverbund aus einem Keramik-Substrat mit einer Funktionsbeschichtung, die zumindest eine Funktionsschicht umfasst.
5
2. Werkstoffverbund nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Keramik-Substrat eine polykristalline Keramik oder einen Einkristall umfasst.
3. Werkstoffverbund nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die
10 polykristalline Keramik zu mindestens 99 Vol.-% kristallin ist.
4. Werkstoffverbund nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Keramik-Substrat oder die Funktionsbeschichtung oder der Werkstoffverbund transparent ist.
15
5. Werkstoffverbund nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Funktionsbeschichtung den Werkstoffverbund mechanisch, thermisch und/oder chemisch widerstandsfähiger macht.
6. Werkstoffverbund nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch
20 gekennzeichnet, dass die zumindest eine Funktionsschicht die Transmission elektromagnetischer Wellen absorbierend, reflektierend oder streuend selektiert, das heißt, insbesondere im visuellen Bereich, wellenlängenabhängig einschränkt.
25
7. Werkstoffverbund nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Werkstoffverbund zumindest eine farblose Funktionsschicht und/oder ein farbloses Keramik-Substrat aufweist.
8. Werkstoffverbund nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch
30 gekennzeichnet, dass die zumindest eine Funktionsschicht der Funktionsbeschichtung eine Dicke von weniger als 100 µm, bevorzugt weniger

als 1 µm, besonders bevorzugt weniger als 0,5 µm und ganz besonders bevorzugt weniger als 0,15 µm, aufweist und in einem Wellenlängenbereich von 420 bis 650 nm eine Schwankungsbreite der RIT (real in-line transmission) von kleiner 10%, bevorzugt kleiner 5% und besonders bevorzugt kleiner 1% aufweist.

9. Werkstoffverbund nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die zumindest eine Funktionsschicht eine reflexionsmindernde Wirkung hat, so dass der Werkstoffverbund aus Keramik-Substrat und Funktionsschicht eine höhere RIT aufweist als das Keramik-Substrat ohne Funktionsschicht, wobei folgende Beziehung gilt:

$$RIT_{\max} = 1 - R_{\max}$$

$$R_{\max} = 1 - 2x ((n_{\text{Umgebung}} - n_{\text{Substrat}}) / (n_{\text{Substrat}} + n_{\text{Umgebung}}))$$

$R_{\max}$ = maximale Reflexion

n_{Umgebung} = Brechungsindex des umgebenden Mediums

n_{Substrat} = Brechungsindex des Werkstoffverbundes.

10. Werkstoffverbund nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die zumindest eine Funktionsschicht eine reflexionssteigernde Wirkung hat, so dass der Werkstoffverbund aus Keramik-Substrat und Funktionsschicht eine höhere Reflexion als das Keramik-Substrat ohne Funktionsschicht aufweist, wobei folgende Beziehung gilt:

$$R_{\max} = 1 - 2x ((n_{\text{Umgebung}} - n_{\text{Substrat}}) / (n_{\text{Substrat}} + n_{\text{Umgebung}}))$$

$R_{\max}$ = maximale Reflexion

n_{Umgebung} = Brechungsindex des umgebenden Mediums

n_{Substrat} = Brechungsindex des Werkstoffverbundes.

11. Werkstoffverbund nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Funktionsbeschichtung mehrere

Funktionsschichten, insbesondere nach den Ansprüchen 5 bis 10, umfasst oder aus diesen besteht.

- 5 12. Werkstoffverbund nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Funktionsbeschichtung als äußerste, mit der Umgebung in Kontakt stehende Schicht, eine Schicht mit einem Brechungsindex n von 1,38 bis 1,55, bevorzugt 1,45 bis 1,50 aufweist.
- 10 13. Werkstoffverbund nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Funktionsbeschichtung als äußerste, mit der Umgebung in Kontakt stehende Schicht, eine Schicht aufweist, die Oberflächenschädigungen einebnet und dadurch die Festigkeit des Werkstoffverbundes steigert und/oder die Grenzwerte der Festigkeiten einengt und/oder die Standardabweichung verringert.
- 15 14. Werkstoffverbund nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Funktionsbeschichtung mit einem Energieeintrag zwischen 55 und 135 kJ in die Funktionsschicht hergestellt wurde, wodurch die Schichthaftung im Scratchtest um mindestens 10mN gesteigert wird.
- 20 15. Werkstoffverbund nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Funktionsbeschichtung mit einem Energieeintrag zwischen 55 und 135 kJ in die Funktionsschicht hergestellt wurde, wodurch die Schichthärte H_{IT} (O&P) im Nanoindentionstest im Mittel um mindestens 100 MPa gesteigert wird.
- 25 16. Werkstoffverbund nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Funktionsbeschichtung mit einem Energieeintrag zwischen 55 und 135 kJ in die Funktionsschicht hergestellt wurde, wodurch den Widerstand gegen die Hertzsche Pressung im Mittel um mindestens 5N/m² gesteigert wird.
- 30

- 23 -

17. Verfahren zur Herstellung eines Werkstoffverbunds aus einem Keramik-Substrat mit einer Funktionsbeschichtung, die zumindest eine Funktionsschicht umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass die zumindest eine Funktionsschicht auf dem Keramik-Substrat mittels PVD-, Sol-Gel-, Spin-On-Disk, PACVD, CVD-Verfahren oder mehreren dieser Verfahren abgeschieden wird.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die zumindest eine Funktionsschicht mittels eines Sol-Gel-Verfahrens aufgebracht wird und zumindest diese Funktionsschicht bei Temperaturen zwischen 300 und 1200°C, bevorzugt zwischen 500 und 700°C eingebrannt wird.