

Glas Plus Beschichtungs GmbH & Co.KG

Technische Universität Clausthal  
Institut für Nichtmetallische Werkstoffe

**Entwicklung von wärmedämmenden, elektrisch leitfähigen, transparenten Schichten auf Glas im umweltfreundlichen Sol-Gel Tauchverfahren unter Anwendung der Nanotechnologie**

Zwischenbericht über ein Entwicklungsprojekt,  
gefördert unter dem AZ: 26445 von der  
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Dr. Karsten Wermbter & Dipl.-Ing. Aneta Flejszar

Dezember 2010

# Projektkennblatt

der

## Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	<b>26445</b>	Referat	<b>22</b>	Fördersumme	<b>481.179 EUR</b>
----	--------------	---------	-----------	-------------	--------------------

**Antragstitel** Entwicklung von wärmedämmenden, elektrisch leitfähigen, transparenten Schichten auf Glas im umweltfreundlichen Sol-Gel-Tauchverfahren

**Stichworte** Transparent conductive oxides (TCO), Sol-Gel-Tauchverfahren

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
<b>30 Monate</b>	<b>1.03.2009</b>	<b>31.08.2011</b>	<b>1 von 2</b>

**Zwischenberichte** 1 von 2

<b>Bewilligungsempfänger</b>	Glas Plus Beschichtungs GmbH & Co. KG	Tel	06131 908 33 60
	Technologiepark Mainz	Fax	06131 908 33 74
	Galileo-Galilet-Str. 28	Projektleitung	Paul Hinz
	55129 Mainz	Bearbeiter	Dr.K. Werbter

**Kooperationspartner** Technische Universität Clausthal, Institut für Nichtmetallische Werkstoffe  
HWS Labortechnik und Beschichtung Neuhaus  
Miele & Cie. KG

### **Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens**

Die Projektphase 1 ist auf das Ziel gerichtet, leitfähige, transparente SnO<sub>2</sub>- bzw. ZnO-Schichten auf Glas im umweltfreundlichen Sol-Gel-Verfahren zu entwickeln. Die Schichten sollen sich mit einem Flächenwiderstand < 10 kΩ/□ und einer Transmission von 70 % im Wellenlängenbereich 0,4 bis 1,0 µm auszeichnen. Die angestrebte Infrarotreflexion im Wellenlängenbereich 4 bis 20 µm beträgt 70 bis 80 %, wobei letzterer Wert einem Flächenwiderstand von etwa 20 Ω/□ entspricht. Das bisher von der Industrie angewandte Sprühverfahren, welches aufgrund giftiger Abfallprodukte und damit verbundener hoher Umweltauflagen teuer und umweltbelastend ist, soll durch das umweltfreundliche und kostengünstige Sol-Gel-Tauchverfahren ersetzt werden.

### **Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden**

In der Projektphase 1 wurden chemische Sol-Gel-Ausgangslösungen mit Fokus auf die verwendeten Sn- bzw. Zn-Precursoren, die eingesetzten Dotierungsmittel und Nanopartikel sowie das Langzeitverhalten der Lösungen entwickelt. Aus den Sol-Gel-Beschichtungslösungen wurden Schichten im Tauchverfahren auf unterschiedliche Glassubstrate aufgebracht und in Hinsicht auf die Ziehgeschwindigkeit, die Precursor- bzw. Dotierungsmittelkonzentration sowie die Einbrennzeit optimiert. Die anschließende Charakterisierung der Schichten bezüglich ihrer elektrischen (Leitfähigkeitsmessung), morphologischen (Röntgenbeugung), optischen (Spektralphotometer) und thermischen (IR-Reflexion) Eigenschaften erfolgte vergleichend zu einem von der Firma Glas Plus im Sprühverfahren hergestellten Referenzmuster. Weiterführend wurde eine optimierte Sol-Gel-Schicht bezüglich ihrer Eignung als Heizschicht geprüft.

## **Ergebnisse und Diskussion**

Die von der Firma Glas Plus im Sprühverfahren hergestellten Referenzmuster (ca. 200 nm dicke fluordotierte SnO<sub>2</sub>-Schichten (FTO) auf Borosilicatglas) weisen einen Flächenwiderstand von 20 bis 60 Ω/□, eine dichte säulenartige Struktur mit Kristallitgröße von ca. 18 nm, eine Transmission von > 70 % im Sichtbaren und eine IR-Reflexion von ca. 80 % auf. Homogene SnO<sub>2</sub>- bzw. ZnO-Tauchbeschichtungs-lösungen mit guten Benetzungseigenschaften konnten durch mehrfaches Anpassen der Stammrezeptur hergestellt werden. Die optimale F-Dotierung für eine 0,27 molare SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O-Lösung 9 mol% NH<sub>4</sub>F. Höhere Konzentrationen sowohl des Sn-Precursors als auch der F-Dotierung führten zur Inhomogenität der Lösung (Trübung). Im Fall der SnCl<sub>2</sub>(Ac)<sub>2</sub>-Lösung betrug die SbF<sub>3</sub>-Dotierung 4 g/L. Die optimale Konzentration einer mit 1 mol% Al dotierten ZnO-Lösung, die aus Zn(Ac)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O hergestellt wurde, belief sich auf 0,2 mol%. Die optimierten Beschichtungssole wurden zur Schichtherstellung verwendet und an die Materialeigenschaften von Borosilicatglas angepasst. Beschichtungs- und Temperparameter für flache Substrate wie Ziehgeschwindigkeit, Einbrenntemperatur und Ofenatmosphäre wurden in Hinsicht auf gemessene Flächenwiderstände ermittelt. Die niedrigsten Flächenwiderstände von 60 bis 30 Ω/□ wurden für ca. 1,5 bis 3,5 µm dicke mit SbF<sub>3</sub> dotierte SnO<sub>2</sub>-10fach-Schichten aus SnCl<sub>2</sub>(Ac)<sub>2</sub> gemessen, die mit einer Geschwindigkeit von 4,5 bis 5 mm/s aus der Beschichtungslösung gezogen und anschließend bei 550 bis 600 °C für 15 min eingebrannt wurden. Die besten SnO<sub>2</sub>-10fach-Schichten aus anorganischen Sn-Precursoren, eingebrannt bei 550 bis 650 °C für 5 min und gezogen mit 5 mm/s, zeichnen sich mit Flächenwiderständen im kΩ/□-Bereich aus. ZnO-10fach-Schichten, die zusätzlich einer thermischen Behandlung in Formiergas unterzogen wurden, zeigten Flächenwiderstände im MΩ/□-Bereich. SnO<sub>2</sub>-Einzelschichten zeigten Flächenwiderstände im kΩ/□-Bereich für den Precursor SnCl<sub>2</sub>(Ac)<sub>2</sub> und MΩ/□-Bereich für die Precursoren SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O bzw. SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O. Die Untersuchung der Abhängigkeit des Flächenwiderstandes von der Anzahl der Schichten hat ergeben, dass das Auftragen von mehr als 10 Schichten keine weitere wesentliche Verminderung des Flächenwiderstandes mit sich bringt. Durch den Einsatz von FTO-Nanopulver wurde die Schichtdicke der SnO<sub>2</sub>-Schichten von 1,5 auf 3,5 µm erhöht und der Flächenwiderstand von ca. 60 auf 30 Ω/□ reduziert. Mit zunehmender Schichtdicke bzw. Schichtanzahl nimmt die Kristallinität der Schichten zu. Die Kristallitgrößen von SnO<sub>2</sub>-10fach-Schichten aus anorganischen Precursoren belaufen sich auf ca. 8 bis 11 nm und aus dem organischen Precursor SnCl<sub>2</sub>(Ac)<sub>2</sub> auf ca. 3 bis 6 nm. Im Gegensatz zu gesprühten SnO<sub>2</sub>-Musterschichten setzt sich die Morphologie der getauchten Schichten aus kleinen, sphärischen Kristalliten zusammen. Alle untersuchten Tauchschichten weisen im sichtbarem Bereich eine Transmission > 70 % auf. Die IR-Reflexion beträgt ca. 10 bis 20 % im Wellenlängenbereich von 3 bis 5 µm. Weiterhin wurde die gesprühte FTO-Musterschicht mit einem Flächenwiderstand von ca. 60 Ω/□ mit einer mit SbF<sub>3</sub> dotierten SnO<sub>2</sub>-Tauchschicht aus SnCl<sub>2</sub>(Ac)<sub>2</sub> mit gleichem Flächenwiderstand verglichen. Es hat sich herausgestellt, dass sich der spezifische Widerstand der beiden Schichten um etwa zwei Größenordnungen unterscheidet, was auch die niedrige IR-Reflexion der Tauchschichten erklärt. Die Ursache dafür ist in der Morphologie der Schichten zu finden. Die großen dicht gepackten säulenförmigen Kristallite der Sprühschicht führen zu einer höheren Elektronenkonzentration und –mobilität, der Anteil der Korngrenzen ist kleiner als in Tauchschichten, die sich mit mehr als halb so großen Kristallitgrößen auszeichnen. Eine SbF<sub>3</sub>-dotierte SnO<sub>2</sub>-Tauchschicht mit einem Flächenwiderstand von ca. 60 Ω/□ erwies sich zur Verwendung als Heizschicht als geeignet: In einem 100 ml Becherglas konnte Wasser in nur 15 s zum Sieden erhitzt werden.

## **Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation**

Die Ergebnisse wurden in Form eines Posters im Rahmen der DGG- und ESG-Tagung in Magdeburg 2010 veröffentlicht

## **Fazit**

Schichten auf Basis des organischen Zinnprecursors SnCl<sub>2</sub>(Ac)<sub>2</sub> mit einer SbF<sub>3</sub>-Dotierung genügen im Wesentlichen den formulierten physikalischen und prozesstechnischen Zielen der Projektphase 1 hinsichtlich Flächenwiderstand, Transmission, Lösungsbeständigkeit und Beschichtungsfähigkeit. Die Wärmereflexion der Schichten ist unzureichend für das Produkt Backofenscheibe, wobei die Gründe hierfür erarbeitet wurden. Geeignete Einbrennprozeduren sollen hier eine Verbesserung bewirken, um die erweiterten Spezifikationen der Phase 2 zu erreichen. Heizversuche an einer mit FTO-Pulver dotierten Schicht haben die prinzipielle Eignung zur Beheizung von Glasgefäßen gezeigt und damit Spezifikationen des industriellen Partners HWS erfüllt. Einer wirtschaftlichen Umsetzung steht die Notwendigkeit der Mehrfachbeschichtung im Wege. In der zweiten Projektphase ist es das vorrangige Ziel, die spezifische Leitfähigkeit der Schichten auf 10<sup>-4</sup> Ωcm zu senken und eine Mehrfachbeschichtung zu vermeiden. Damit wird die Eignung als Heizschicht weiter verbessert, gleichzeitig werden die Anwendungen der Infrarotreflexion adressiert. Eine produktnahe Langzeitprüfung der Heizschichten ist Teil der Arbeiten in Phase 2.

# 1. Inhaltsverzeichnis

1. Inhaltsverzeichnis.....	4
2. Verzeichnis von Bildern und Tabellen .....	5
3. Zusammenfassung.....	10
4. Einleitung .....	11
5. Herstellung der Referenzmuster .....	14
6. Herstellung der Beschichtungssole .....	18
7. Beschichtung.....	19
8. Charakterisierung der Schichten .....	20
8.1 Elektrische Eigenschaften .....	21
8.2 Morphologie.....	29
8.3 Optische Eigenschaften – VIS-Transmission.....	33
8.4 Infrarot – Reflexion .....	37
8.5 Zusammenfassung .....	39
9. Sprühschicht vs. Tauchschicht – direkter Vergleich .....	40
10. SnO <sub>2</sub> -Schichten zur elektrischen Widerstandsbeheizung .....	43
11. Fazit .....	48
12. Literaturverzeichnis .....	49

## 2. Verzeichnis von Bildern und Tabellen

Abbildung 1. Rasterelektronenmikroskop (REM) – Aufnahme des im Sprühverfahren von Glas Plus hergestellten FTO-Referenzmusters .....	15
Abbildung 2. Rasterkraftmikroskop (AFM) – Aufnahme von des im Sprühverfahren von Glas Plus hergestellten FTO-Referenzmusters .....	15
Abbildung 3. Röntgendiffraktometrie (XRD) – Aufnahme des im Sprühverfahren von Glas Plus hergestellten FTO-Referenzmusters.....	16
Abbildung 4. Transmissionsspektren im sichtbaren Bereich eines unbeschichteten Borosilicatglases und des im Sprühverfahren von Glas Plus hergestellten FTO-Referenzmusters .....	17
Abbildung 5. IR-Reflexion eines unbeschichteten Borosilicatglases und des im Sprühverfahren von Glas Plus hergestellten FTO-Referenzmusters .....	17
Abbildung 6. Tiefenprofilanalyse einer FTO-Schicht auf a) Kalknatronglas, b) Borosilicatglas; Sn-Precursor: $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , F-Dotierung: 70 mol% $\text{NH}_4\text{F}$ , Ziehgeschwindigkeit: 5 mm/s, Sintertemperatur: 500 °C für 15 min .....	20
Abbildung 7. Einfluss des Lösungsmittels (Alkohol) auf den Flächenwiderstand in Abhängigkeit von der Anzahl der Beschichtungen von F-dotierten $\text{SnO}_2$ -Mehrfachsichten, gesintert 5 min bei 650°C; Sn-Precursor: $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , F-Dotierung: 9 mol% $\text{NH}_4\text{F}$ , Ziehgeschwindigkeit: 1 mm/s, Substrat: Borosilicatglas .....	21
Abbildung 8. Einfluss der Einbrenntemperatur auf den Flächenwiderstand von F-dotierten $\text{SnO}_2$ -Einzelschichten, gesintert 15 min bei 650°C; Sn-Precursor: $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , F-Dotierung: 9 mol% $\text{NH}_4\text{F}$ , Ziehgeschwindigkeit: 5 bzw. 10 mm/s, Substrat: Borosilicatglas .....	22
Abbildung 9. Spezifischer Widerstand, Beweglichkeit und Ladungsträgerkonzentration in Abhängigkeit von der Temperatur (in Luft getemperte ca. 200 nm dicke FTO-Schicht); F-dotierte $\text{SnO}_2$ -Mehrfachsicht gesintert jeweils 5 min, Sn-Precursor: $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , F-Dotierung: 9 mol% $\text{NH}_4\text{F}$ , Ziehgeschwindigkeit: 1 mm/s, Substrat: Borosilicatglas .....	23
Abbildung 10. Einfluss der Einbrennzeit auf den Flächenwiderstand von F-dotierten $\text{SnO}_2$ -Einzel- und Doppelschichten, gesintert bei 650°C; Sn-Precursor: $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , F-Dotierung: 9 mol% $\text{NH}_4\text{F}$ , Ziehgeschwindigkeit: 5 mm/s, Substrat: Borosilicatglas .....	23
Abbildung 11. Einfluss a) der Ziehgeschwindigkeit b) der Schichtanzahl auf den Flächenwiderstand von F-dotierten $\text{SnO}_2$ -Schichten, gesintert 5 Minuten bei 650°C; Sn-Precursor: $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , F-Dotierung: 9 mol% $\text{NH}_4\text{F}$ , Ziehgeschwindigkeit: 5 mm/s, Substrat: Borosilicatglas .....	24

Abbildung 12. Einfluss der Anzahl der Beschichtungen auf den Flächenwiderstand von Al-dotierten ZnO <sub>2</sub> -Mehrfachsichten, gesintert 1h bei 550°C und F-dotierten SnO <sub>2</sub> -Mehrfachsichten, gesintert 15 min bei 500°C min., Zn-Precursor: Zn(Ac) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O, Al-Dotierung: 1 mol% Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O, Ziehgeschwindigkeit: 1 mm/s, Substrat: Borosilicatglas; Sn-Precursor: SnCl <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O, F-Dotierung: 70 mol% NH <sub>4</sub> F, Ziehgeschwindigkeit: 5 mm/s, Substrat: Kieselglas .....	25
Abbildung 13. Flächenwiderstand in Abhängigkeit von der Temperatur (in Luft getempert); nicht dotierte (schwarz) und mit SbF <sub>3</sub> -dotierte (rot) SnO <sub>2</sub> -Einfachsicht gesintert 7 min, Sn-Precursor: SnCl <sub>2</sub> (Ac) <sub>2</sub> , Dotierung: 4 g/L SbF <sub>3</sub> , Ziehgeschwindigkeit: 3 mm/s, Substrat: Borosilicatglas.....	26
Abbildung 14. Flächenwiderstand einer FTO Einfachsicht in Abhängigkeit von a) der Ziehgeschwindigkeit; gesintert 6 min bei 550°C, Dotierung: 4 g/L SbF <sub>3</sub> , b) der Dotierungsmittelkonzentration; gesintert 7 min bei 550°C, Ziehgeschwindigkeit: 3 mm/s; Sn-Precursor: SnCl <sub>2</sub> (Ac) <sub>2</sub> , Substrat: Borosilicatglas .....	26
Abbildung 15. Flächenwiderstand in Abhängigkeit von der Einbrennzeit bei 550°C in Luft für drei Schichtsysteme: DATC + SbF <sub>3</sub> (blau) und DATC + SbF <sub>3</sub> + FTO-Nanopulver: 2,4 (schwarz) bzw. 3,6 g/L (rot); SnO <sub>2</sub> -Einfachsicht, Sn-Precursor: SnCl <sub>2</sub> (Ac) <sub>2</sub> , Dotierung: 1 g/L SbF <sub>3</sub> , Ziehgeschwindigkeit: 4,5 mm/s, Substrat: Borosilicatglas.....	27
Abbildung 16. Flächenwiderstand in Abhängigkeit von der Anzahl der Schichten gesintert bei a) 550°C b) 600°C für zwei Schichtsysteme: DATC + SbF <sub>3</sub> (rot) und DATC + SbF <sub>3</sub> + FTO-Nanopulver (schwarz); Sn-Precursor: SnCl <sub>2</sub> (Ac) <sub>2</sub> , Dotierung: 4 g/L SbF <sub>3</sub> , FTO-Nanopulver: 4,7 g/L, Ziehgeschwindigkeit: 4,5 mm/s, Sinterzeit: 15 Minuten, Substrat: Borosilicatglas.....	28
Abbildung 17. XRD-Spektrum von FTO-Mehrfachsichten (3-, 5-, 7-, 10-fach), jeweils gesintert für 5 min bei 650°C; Sn-Precursor: SnCl <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O (0,37 mol/L), F-Dotierung: 70 mol% NH <sub>4</sub> F, Substrat: Kieselglas .....	29
Abbildung 18. Lichtmikroskop-Aufnahme einer F-dotierten (70 mol%) SnO <sub>2</sub> -10-fach-Schicht jeweils gesintert bei a) 500°C für 5 min b) 650°C für 5 min, Precursor: SnCl <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O (0,37 mol/L), F-Dotierung: NH <sub>4</sub> F, Substrat: Borosilicatglas.....	30
Abbildung 19. AFM-Aufnahme einer 3-fachen mit 1 mol% Al dotierten AZO-Schicht, Precursor: Zn(Ac) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O (0,2 mol/L), Al-Dotierung: Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O, Substrat: Borosilicatglas.....	31
Abbildung 20. REM-Aufnahme einer DATC-10-fach-Schicht, jeweils gesintert für 15 min bei 550°C; Sn-Precursor: SnCl <sub>2</sub> (Ac) <sub>2</sub> , Dotierung: 4 g/L SbF <sub>3</sub> , Ziehgeschwindigkeit: 4,5 mm/s, Substrat: Borosilicatglas.....	32
Abbildung 21. XRD-Spektrum von DATC-Mehrfachsichten (1-, 5-, 10-fach), jeweils gesintert für 15 min bei 550°C; Sn-Precursor: SnCl <sub>2</sub> (Ac) <sub>2</sub> , Dotierung: 4 g/L SbF <sub>3</sub> , Ziehgeschwindigkeit: 4,5 mm/s, Substrat: Borosilicatglas.....	32

Abbildung 22. Transmissionsspektren unterschiedlicher Schichtsysteme (AZO, FTO); F-dotierte SnO <sub>2</sub> -10-fach-Schichten gesintert jeweils 5 min bei 650°C, Sn-Precursoren: SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O, SnCl <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O, Sn(Ac) <sub>2</sub> , F-Dotierung: NH <sub>4</sub> F, Al-dotierte ZnO <sub>2</sub> -10-fach-Schichten, gesintert 1h bei 550°C in Luft und 1h bei 550°C in Formiergas, Zn-Precursor: Zn(Ac) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O, Al-Dotierungsmittel: Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O, Ziehgeschwindigkeit: 5 mm/s, Substrat: Borosilicatglas .....	33
Abbildung 23. Abhängigkeit der Transmission im Sichtbaren von der Dotierungsmittelkonzentration, F-dotierte SnO <sub>2</sub> -Mehrfachschichtsysteme gesintert jeweils 5 min bei 650°C, Sn-Precursor: SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O, F-Dotierung: NH <sub>4</sub> F, Ziehgeschwindigkeit: 5 mm/s, Substrat: Borosilicatglas.....	34
Abbildung 24. Abhängigkeit der Transmission im sichtbaren Bereich von der Anzahl der Schichten, F-dotierte SnO <sub>2</sub> -Schicht 5 min bei 650°C gesintert, Sn-Precursor: SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O, F-Dotierung: 60 mol% NH <sub>4</sub> F, Ziehgeschwindigkeit: 1 mm/s, Substrat: Borosilicatglas .....	34
Abbildung 25. Transmissionsspektren im sichtbaren Bereich von SbF <sub>3</sub> -dotierten SnO <sub>2</sub> -Einzelschichten, gesintert bei 400°C, 500 °C und 600 °C für 7 Minuten; Sn-Precursor: SnCl <sub>2</sub> (Ac) <sub>2</sub> , Dotierung: 4 g/L SbF <sub>3</sub> , Ziehgeschwindigkeit: 3 mm/s, Substrat: Borosilicatglas .....	35
Abbildung 26. Transmissionsspektren im sichtbaren Bereich von SbF <sub>3</sub> -dotierten SnO <sub>2</sub> -Einzelschichten mit Zugabe von 12,6 mg/L, 126 mg/L und 256 mg/L FTO-Nanopulver, gesintert bei 550 °C für 6 Minuten; Sn-Precursor: SnCl <sub>2</sub> (Ac) <sub>2</sub> , Dotierung: 4 g/L SbF <sub>3</sub> , Ziehgeschwindigkeit: 4 mm/s, Substrat: Borosilicatglas .....	36
Abbildung 27. IR-Reflexion für unterschiedliche Schichtsysteme (AZO, FTO); F-dotierte SnO <sub>2</sub> -10/20-fach-Schichten, gesintert jeweils 5 min bei 650°C, Sn-Precursoren: SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O, SnCl <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O, F-Dotierung: NH <sub>4</sub> F, Al-dotierte ZnO <sub>2</sub> -10-fach-Schichten, gesintert 1h bei 550°C in Luft und 1h bei 550°C in Formiergas, Zn-Precursor: Zn(Ac) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O, Al-Dotierung: Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O, Ziehgeschwindigkeit: 5 mm/s, Substrat: Borosilicatglas.....	37
Abbildung 28. IR-Reflexion für unterschiedliche Schichtsysteme; SbF <sub>3</sub> -dotierte SnO <sub>2</sub> -1/10-fach-Schichten mit und ohne Zugabe von FTO-Nanopulver, gesintert jeweils 15 min bei 550°C, Sn-Precursor: SnCl <sub>2</sub> (Ac) <sub>2</sub> , Dotierung: 4 g/L SbF <sub>3</sub> , Sb-dotierte SnO <sub>2</sub> -10-fach-Schichten aus einer kommerziell erhältlichen ATO-Lösung mit und ohne Zugabe von FTO-Nanopulver, gesintert 15 min bei 550°C, Ziehgeschwindigkeit: 4,5 mm/s, Substrat: Borosilicatglas.....	38
Abbildung 29. REM-Aufnahmen von einer a) gesprühten FTO-Musterschicht und b) 10-fach-getauchten (DATC) mit SbF <sub>3</sub> -dotierten bei 600°C für 15 min. eingebrannten Zinnoxidschicht, Substrat: Borosilicatglas.....	40

Abbildung 30. AFM-Aufnahmen von einer a) gesprühten FTO-Musterschicht und b) 10-fach-getauchten (DATC) mit $\text{SbF}_3$ -dotierten bei $600^\circ\text{C}$ für 15 min. eingebrannten Zinnoxidschicht, Substrat: Borosilicatglas .....	41
Abbildung 31. a) Abhängigkeit der IR-Reflexion von der Wellenlänge und b) XRD-Spektren für gesprühte FTO-Musterschicht und 10-fach-getauchte (DATC) mit $\text{SbF}_3$ -dotierte bei $600^\circ\text{C}$ für 15 min. eingebrannte Zinnoxidschicht, Substrat: Borosilicatglas .....	41
Abbildung 32. Abhängigkeit der IR-Reflexion von dem spezifischen Widerstand für gesprühte FTO-Musterschichten und getauchte (DATC) mit $\text{SbF}_3$ -dotierte Zinnoxidschichten, Substrat: Borosilicatglas .....	42
Abbildung 33. Heizversuch mit $\text{SnO}_2$ -5-fach-Schicht (DATC/ $\text{SbF}_3$ /FTO-Partikel), Kaltwiderstand: 66 Ohm, Beheizung mit: 40V / 750 mA. Leistung = 30 W, Flächenleistung: $1,2 \text{ W/cm}^2$ , Oberflächentemperatur: $170^\circ\text{C}$ , Substrat: Borosilicatglas .....	44
Abbildung 34. Heizversuch mit $\text{SnO}_2$ -6-fach-Beschichtung (DATC/ $\text{SbF}_3$ /FTO-Partikel), Kaltwiderstand: 12 Ohm, Heizfläche: $68 \text{ cm}^2$ , Beheizung mit: $80\text{V}/7\text{A} = 560 \text{ W}$ , Flächenleistung: $8,2 \text{ W/cm}^2$ .....	45
Abbildung 35. Heizversuch mit $\text{SnO}_2$ -6-fach-Beschichtung (DATC/ $\text{SbF}_3$ /FTO-Partikel) auf einem 100 ml Becherglas; Kaltwiderstand: 12 Ohm, Heizfläche: $68 \text{ cm}^2$ , Beheizung mit: $80\text{V}/7\text{A} = 560 \text{ W}$ , Flächenleistung: $8,2 \text{ W/cm}^2$ ; Bei halber Befüllung reißt die Schicht beim Heizen mit hoher Leistung auf. Das Rissnetzwerk im Glas ist deutlich zu erkennen .....	46
Abbildung 36. Heizversuch am 500 ml Tropfentrichter mit $\text{SnO}_2$ -11-fach-Beschichtung (DATC/ $\text{SbF}_3$ /FTO-Partikel), Kaltwiderstand: 120 Ohm, Beheizung mit: $220\text{V} / 400 \text{ W}$ , entspr. einer Flächenleistung von: $P = 1,15 \text{ W/cm}^2$ , Heizen von 500 ml Wasser von $25^\circ\text{C}$ auf $95^\circ\text{C}$ in 6-7 Minuten, Kaltwiderstand: unverändert nach 70 Heizzyklen.....	47
Tabelle 1. Die geplanten Arbeitsschritte der Projektphase 1 .....	13
Tabelle 2. Eigenschaften der FTO-Nanopulver von der Firma Keeling & Walker UK .....	19
Tabelle 3. Elektrische Eigenschaften ( $\rho$ , $n$ , $\mu$ ) und Schichtdicken ( $d$ ) von dotierten $\text{SnO}_2$ -Schichten, hergestellt im a) Sprühpyrolyse- und b), c), d) Tauchverfahren .....	28
Tabelle 4. Kristallitgrößen für mit 70 mol% dotierte FTO-Systeme mit verschiedener Schichtanzahl, jeweils gesintert 5 min bei $650^\circ\text{C}$ ; Sn-Precursor: $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,37 mol/L), F-Dotierung: $\text{NH}_4\text{F}$ , Substrat: Kieselglas.....	30
Tabelle 5. Schichtdicken und Kristallitgrößen für DATC-Schichten mit verschiedener Schichtanzahl, jeweils gesintert 15 min bei $550^\circ\text{C}$ ; Sn-Precursor: $\text{SnCl}_2(\text{Ac})_2$ , Dotierung: 4 g/L $\text{SbF}_3$ , Ziehgeschwindigkeit: 4,5 mm/s, Substrat: Borosilicatglas.....	33

Tabelle 6. Zusammenstellung der am INW und von Glas Plus erzielten Ergebnisse, den Zielen der Projektphase 1 gegenübergestellt.....39

Tabelle 7. Gegenüberstellung von Eigenschaften einer FTO-Muster-Sprühschicht und einer SnO<sub>2</sub>-Tauchschrift aus DATC-Lösung dotiert mit SbF<sub>3</sub>, Sintertemperatur: 600°C für 15 Minuten, Substrat: Borosilicatglas.....42

### 3. Zusammenfassung

Im Rahmen der Projektphase 1 des DBU Forschungsprojektes 26445-22 wurden elektrische leitfähige SnO<sub>2</sub>- bzw. ZnO<sub>2</sub>-Schichten auf Glas nach dem Tauchverfahren entwickelt und optimiert. Die Schichten wurden nach dem umweltfreundlichen Sol-Gel-Verfahren hergestellt und im Vergleich zu Referenzmustern, angefertigt bei der Firma Glas Plus durch das Sprühverfahren, charakterisiert. Die Referenzmuster weisen eine hohe elektrische Leitfähigkeit (Flächenwiderstand  $R_{\square} < 30 \Omega/\square$ ) und IR-Reflexion (>80 %) auf.

Transparente elektrisch leitfähige SnO<sub>2</sub>-Einzel und Mehrschichten wurden über das Sol-Gel-Tauchverfahren auf Borosilicat-, Kalknatron- und Kieselglassubstrate bei Temperaturen bis zu 800 °C aufgebracht. Als Precursoren wurden SnCl<sub>2</sub>(Ac)<sub>2</sub>, SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, Sn(Ac)<sub>2</sub>, Zn(Ac)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O sowie NH<sub>4</sub>F, SbF<sub>3</sub> und Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O als Dotierungsmittel verwendet. Nach erfolgreicher Beschichtung der Glassubstrate folgte die Optimierung von Ziehgeschwindigkeit, Konzentration und Einbrennzeit. Anschließend wurden die Schichten bezüglich ihrer elektrischen (Leitfähigkeitsmessung), morphologischen (Röntgenbeugung), optischen (Spektralphotometer) und thermischen (IR-Reflexion) Eigenschaften charakterisiert.

Der niedrigste Flächenwiderstandswert von ca. 20  $\Omega/\square$  wurde für eine 10-fach beschichtete mit SbF<sub>3</sub> dotierte SnO<sub>2</sub>-Schicht gezogen aus einer ethanolischen SnCl<sub>2</sub>(Ac)<sub>2</sub>-Lösung gemessen. Für eine Einzelschicht betrug der Wert des Flächenwiderstands 1600  $\Omega/\square$ . Die Transmission im sichtbaren Bereich betrug >70 % und die IR-Reflexion belief sich auf 10 bis 20 % bei einer Wellenlänge von 3  $\mu\text{m}$ . Die Schicht wurde auf die Muster des industriellen Anwenders Firma HWS Labortechnik wie z. B. Tropftrichter aufgetragen und diversen Heiẗtests unterzogen. Der Tropftrichter hat 70 Zyklen von 25 bis 95°C in 7 min mit 400 W ohne Widerstandsänderung durchlaufen.

Bezüglich des weiteren Vorgehens in der Projektphase 2 empfiehlt sich die Optimierung der 20  $\Omega/\square$ -SnO<sub>2</sub>-Schicht in Hinsicht auf den spezifischen Widerstand, welcher von der Schichtdicke unabhängig ist. Der angestrebte Wert des spezifischen Widerstandes, der die hohe IR-Reflexion von >70% gewährleisten soll, liegt in der Größenordnung von 10<sup>-4</sup>  $\Omega\text{cm}$ ; der bisher niedrigste Wert des spezifischen Widerstandes für die Tauchsichten liegt bei 10<sup>-2</sup>  $\Omega\text{cm}$ . Größere SnO<sub>2</sub> Kristallite und säulenförmiges Wachstum sind als Schlüssel hierfür anzusehen. Der Weg dahin kann über alternative Einbrennverfahren wie z.B. Gasflamme oder Laser erfolgen. Ein CO<sub>2</sub>-Laser steht an der TU-Clausthal zur Verfügung.

## 4. Einleitung

Nach aktuellem Stand der Technik werden die transparenten, leitfähigen und wärmedämmenden Schichten (TCO) durch umweltbelastende Verfahren wie z. B. Sprühpyrolyse (Fukano, 2004) oder chemische Gasphasenabscheidung (Bae, 2007) großtechnisch hergestellt. Für die Schichtherstellung werden oft explosive Gase verwendet (CVD); es entstehen giftige Dämpfe (Sprühen), die mit aufwendigen Sicherheitsvorkehrungen verbunden sind. Die beiden Herstellungsprozesse sind sehr kostenintensiv, da eine mit hohen Investitionen verbundene, aufwändige Abgasreinigung erforderlich ist. Bei den SnO<sub>2</sub>-Schichten stellen vor allem die anfallenden zinn- und chlorhaltigen Abfallprodukte eine erhebliche Umweltbelastung dar, die im Rahmen der gesetzlichen Auflagen zum Umweltschutz verringert werden soll. Die Schadstoffe werden dabei von der Luft ins Wasser und von dort als Feststoff zur Deponie verlagert.

IR-reflektierende transparente Schichten ermöglichen den Einsatz als Wärmeschutzglas (Philips, 1969). Für Gebäudeverglasungen wird das PVD-Verfahren großtechnisch eingesetzt, welches mit einem hohen Anlageninvest verbunden ist. Das CVD-Verfahren ist industriell im Einsatz bei der Herstellung der Wärmeschutzverglasungen mit Namen K-Glas<sup>®</sup> von der Firma Pilkington. Es erfolgt hierfür eine Abscheidung von F-dotierten SnO<sub>2</sub>-Schichten (FTO) aus der Dampfphase am Floatband für technische Gläser.

K-Glas<sup>®</sup> wird eingesetzt als Isolierglas in Fenstern, Türen und Wintergärten und besitzt neben der wärmerreflektierenden Eigenschaft auch eine hohe chemische Beständigkeit. Technisch höhere Anforderungen gelten bei der Konstruktion von Backofentüren, insbesondere für pyrolytisch selbst reinigende Backöfen. Im Innenraum herrschen beim Selbstreinigungsprozess Temperaturen nahe 500°C. Gemäß DIN EN 60335-1 muss die Temperaturdifferenz zwischen Raumtemperatur und Außentemperatur der Tür dabei kleiner als 60K sein. Die Konstruktion solcher Vollglastüren zeichnet sich durch die Stapelung von bis zu fünf Scheiben aus, die spezielle Belüftungsanordnungen aufweisen (Miele&Cie GmbH, 1996 (Schott Glaswerke, 1993), (Schott Glas, 2004). Die dem Gargut direkt zugewandte Glasscheibe hat dabei die höchste Temperatur und ist somit mit SnO<sub>2</sub> beschichtet, um den Großteil der IR-Strahlung zu reflektieren. Die Beschichtung muss daher auch kratzfest und gegen Lebensmitteleinbrand resistent sein, sodass sie die Reinigungszyklen ohne Beschädigung übersteht. Zur besseren Entfernung der Wrasenablagerungen sind die Scheiben mancher Ofentüren auch herausnehmbar (Miele&Cie GmbH, 2005).

Glas Plus kann mittlere bis kleine Stückzahlen SnO<sub>2</sub>-Schichten auf Glas unter Einhalten der TA Luft (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft) Grenzwerte mittels Sprühverfahren realisieren. Die maximalen Abmessungen der zu beschichtenden Gläser liegen derzeit bei ca. 30x30 cm. Die Wärmereflexion der Schicht ist hierbei ausreichend für die Anforderungen einer Backofenscheibe. Im für Strahlungstemperaturen zwischen 500°C - 600°C relevanten Wellenlängenbereich zwischen 3,5 bis 4,0 µm liegt die

Reflexion bei etwa 75%. Die Messung des spezifischen elektrischen Widerstands  $\rho$  ergab einen Wert von  $5 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ . Für die erforderliche beidseitige Beschichtung muss der Aufheiz- und Sprühvorgang wiederholt werden. Die Herstellung der wärmereflektierenden Schichten im Sol-Gel Tauchverfahren hätte den besonderen Vorteil, ohne zusätzlichen Aufwand beide Scheibenoberflächen gleichzeitig beschichten zu können.

Das Sol-Gel Tauchverfahren ist ein umweltfreundliches nasschemisches Verfahren, das zudem kostengünstig ist, weil es keine kostspieligen technischen Lösungen benötigt (Frischat, 2002). Die industrielle Eignung wurde nachgewiesen durch Großproduktion von Schichten ohne elektrische Leitfähigkeit von der Fa. Schott Glas, z.B. entspiegelnde Schichtsysteme für Kfz-Rückspiegel und Armaturenabdeckgläser (Amiran<sup>®</sup>, Conturan<sup>®</sup>) oder Sonnenschutz-Isolierglas Calorex<sup>®</sup>. Glas Plus produziert seit über 10 Jahren Interferenz- und Absorptionsschichten auf Leuchtmitteln im Sol-Gel Tauchverfahren.

In Patentschriften der Schott AG sind leitfähige  $\text{SnO}_2$  Tauschschichten nach dem Sol-Gel-Verfahren zu finden, die auf Basis von  $\text{Sn(IV)}$ -Carboxylaten hergestellt werden (Schott Glaswerke, 1993). Der Flächenwiderstand liegt hier jedoch im  $\text{k}\Omega$ -Bereich. Forschungsarbeiten vergleichen  $\text{SnO}_2$  Schichten u.a. anhand des spezifischen elektrischen Widerstandes, der als indirektes Maß für die Wärmedämmeigenschaften zu sehen ist. *Ray et al.* berichteten, dass bei Verwendung der Sol-Gel Precursoren Zinnchlorid und Ammoniumfluorid die erzielten spezifischen Widerstände der getauchten Schichten im Bereich von  $2,4 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$  lagen (Ray, 1998). Die Widerstände der Sprühschichten von Glas Plus liegen mit  $3 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$  unter Verwendung chemisch sehr ähnlicher Ausgangssubstanzen um zwei Größenordnungen niedriger. Die *Arbeit von Boutet et al.* vergleicht die Eigenschaften von F-dotierten  $\text{SnO}_2$ -Schichten aus fluorierten Organo-Zinnprecursoren, die mittels Sol-Gel-Tauchverfahren hergestellt wurden, mit sprühpyrolytisch abgeschiedenen Schichten aus Zinntetrachloridlösungen (Boutet, 2002). *Al Dahoudi et al.* verglichen ITO-Schichten, die ebenfalls durch Sol-Gel-Tauchbeschichtung oder Sprühpyrolyse hergestellt wurden (Al-Dahoudi, 2004). Beide kommen letztendlich zu dem Ergebnis, dass die Sol-Gel-Tauchschichten höhere spezifische Widerstände haben, als die Sprühschichten.

Aus dem Stand der Technik lässt sich ableiten, dass hoch IR-reflektierende transparente Wärmedämmschichten zur hocheffizienten Wärmedämmung mittels Sol-Gel Tauchverfahren derzeit großtechnisch nicht herstellbar sind. Entwicklungspotential ist jedoch vorhanden.

*Leite et al.* beschreiben, dass eine Dotierung der Tauchschichten mit nanoskaligem Antimon die elektrische Leitfähigkeit des Schichtmaterials erheblich steigern konnte (Leite, 2004). ITO Schichten zeigen deutlich niedrigere Widerstände als  $\text{SnO}_2$  Schichten. *Shigenoo et al.* beschreiben in Ihrer Arbeit durch Tauchverfahren hergestellte ITO Schichten aus Indiumdipropionatmonohydroxid, die einen spezifischen Widerstand von  $\rho = 1,9 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$  haben. Durch Tempern in Schutzgasatmosphäre ließ sich der Widerstand auf  $3,1 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$  senken (Shigeno, 2002). *Liu et al.* synthetisierten ebenfalls ITO Schichten mittels Tauchverfahren, die bei einer Schichtdicke von 165 nm die gleiche

Leitfähigkeit aufwiesen (Liu, 1998). *Seki et al.* beschreiben ITO Schichten, die aus chloridischen Precursoren im Beisein von oberflächenaktiven Substanzen synthetisiert wurden (Seki, 2003). Der Widerstand konnte bis auf einen Wert von  $\rho = 2,1 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$  gesenkt werden. Der Nachteil der ITO-Schichten ist, neben dem hohen Indiumpreis, ihre schlechte thermische Beständigkeit bei den zur pyrolytischen Reinigung erforderlichen Temperaturen von 500°C. Aus diesem Grund sind sie für den Einsatz als wärmedämmende Beschichtung der Backofentür bei selbstreinigenden Backöfen ungeeignet.

In den Arbeiten von *Al Dahoudi* und *Aegerter* wurden kristalline Nanopartikel als Precursormaterialien für die ITO Sol-Gel-Tauchschichten verwendet. Die Prüfung auf Transparenz, Kratzfestigkeit und elektrische Leitfähigkeit ergab, dass die Schichten für Antistatikanwendungen geeignet waren (Al-Dahoudi, 2002). Diese Arbeit zeigt, dass neben der Wärmedämmung noch weitere technische Einsatzfelder für SnO<sub>2</sub>-Schichten auf Borosilicatglas bestehen (Pütz, 2004), (Arfsten, 1984). Zu nennen sind neben antistatischen Bauteilen elektrisch beheizbare Glasrohre (Schott AG, 2004), (Schott AG, 2004), Reaktoren, Heizplatten (Schott AG, 2003) und auch Kühlschrankschichten für Kaufhauskühlgeräte. Es wurden Untersuchungen angestellt, SnO<sub>2</sub>-Schichten als Barriere für Mikrowellenstrahlung einzusetzen, um transparente Mikrowellentüren zu entwickeln (Dornier GmbH, 1989).

Die Zielstellung der Projektphase 1 der industriellen Forschung war ein die Herstellung von transparenten, leitfähigen Schichten auf Borosilicatglas nach dem umweltfreundlichen Sol-Gel-Tauchverfahren, mit Fokus auf die Produkte des Marktsegmentes der Wärmedämmung von Glas. Konkret sollten Schichten mit einem Flächenwiderstand  $< 10 \text{ k}\Omega/\square$  hergestellt werden. Die Transmission im Wellenlängenbereich von 0,4  $\mu\text{m}$  bis 1,0  $\mu\text{m}$  sollte  $>$  als 70% sein und die Infrarotreflexion im Wellenlängenbereich von 4  $\mu\text{m}$  bis 20  $\mu\text{m}$  – 70 bis 80 %.

Die Aufgabenstellung der Projektphase 1 wurde in Tabelle 1 beschrieben.

**Tabelle 1. Die geplanten Arbeitsschritte der Projektphase 1**

AP Nr.	Inhalt
1-1	Herstellung und Charakterisierung von Referenzmustern bei Glas Plus nach dem Sprühverfahren mit zusätzlicher Entspiegelung zum Nachweis bestmöglicher Eigenschaften:  Flächenwiderstand $< 30 \Omega/\square$  IR-Reflexion 4 $\mu\text{m}$ bis 20 $\mu\text{m}$ $>$ 80%  Transmission 0,4 $\mu\text{m}$ bis 1,0 $\mu\text{m}$ $>$ 90%
1-2	Entwicklung von chemischen Ausgangslösungen auf Basis von zinnorganischen Substanzen.  Synthese geeigneter Precursor.

1-3	Einsatz von Nanopartikeln in den Sol-Gel Ausgangslösungen, (leitfähige) Dotierungen, Bsp: SnF2, SbF2, SnO2 ( höhere Schichtdicke)
1-4	Erarbeitung der Beschichtungs – und Temperparameter Einsatz von Reaktionsgasen
1-5	Herstellung und Aufbereitung von Beschichtungslösungen Tauchbeschichtungen von Testkörpern und deren Charakterisierung
1-6	Stabilität der Lösungen; Untersuchung und Optimierung
1-7	Anpassung von Prozess und Chemie auf das angestrebte Produkt
1-8	Herstellung Labormuster Antistatikschiicht, leitfähige Schicht
1-9	Entwicklung und Durchführung von produktspezifischen Messungen
1-10	Herausarbeitung der Zusammenhänge zwischen chemisch physikalischen Schichteigenschaften (Leitfähigkeit, Schichtdicke, etc.) und Prozessparametern (Beschichtung und Einbrennen); experimentelle Nachweise.
begleitend	
B1	Analytische Unterstützung
B2	Patentrechtliche Sicherung der Ergebnisse.
B3	Projektkoordination
B4	Technologieberatung und Projektkoordination

Im Folgenden werden einzelne Arbeitspakete (AP), angewandte Methoden und erzielte Ergebnisse dargestellt, die im Projektantrag unter Punkt 8.1 definiert wurden.

## 5. Herstellung der Referenzmuster

Wie im AP 1-1 geplant hat die Firma Glas Plus FTO-Referenzmuster im Sprühverfahren hergestellt, die dann später an der TU Clausthal charakterisiert wurden. Die Musterproben zeichnen sich durch einen Flächenwiderstand von 20 - 60  $\Omega/\square$ , Transmission (0,4 – 1,0  $\mu\text{m}$ ) > 70 % und der IR-Reflexion > 80 % aus. Zur Herstellung der Proben wurde eine organische FTO-Beschichtungslösung verwendet, deren Zusammensetzung der Firma Glas Plus bekannt ist. Abbildung 1 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahme einer Musterschicht, deren Schichtdicke auf ca. 250 nm abgeschätzt wurde. Man kann eine sphärische Struktur der Schicht erkennen, die anhand der

Rasterkraftmikroskop (AFM) – Aufnahme in der Abbildung 2, noch deutlicher zu sehen ist. Die gemessene Rauigkeit (rms) der Schicht beträgt 8 nm (zum Vergleich rms von Floatglas = 0,2 nm).

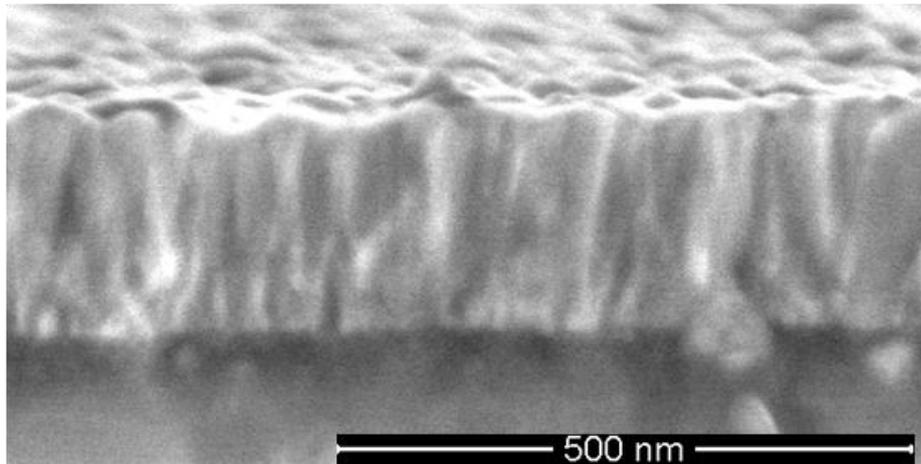


Abbildung 1. Rasterelektronenmikroskop (REM) – Aufnahme des im Sprühverfahren von Glas Plus hergestellten FTO-Referenzmusters

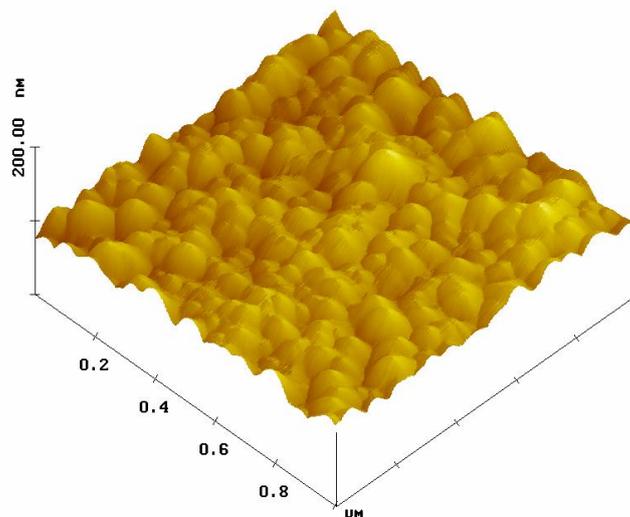


Abbildung 2. Rasterkraftmikroskop (AFM) – Aufnahme von des im Sprühverfahren von Glas Plus hergestellten FTO-Referenzmusters

Die Schicht ist kristallin und weist Kassiteritstruktur auf, was in Abbildung 3 zu sehen ist. Kristallitgröße, die nach Scherrer (Scherrer, 1918) aus den [110]-, [101]- und [211]-Reflexen errechnet wurde, beträgt ca. 18 nm. Die in der Literatur gefundene, typische Kristallitgröße für gesprühte FTO-Schichten beläuft sich auf 25 bis 100 nm (Purushothaman, 2009), (Fukano, 2004).

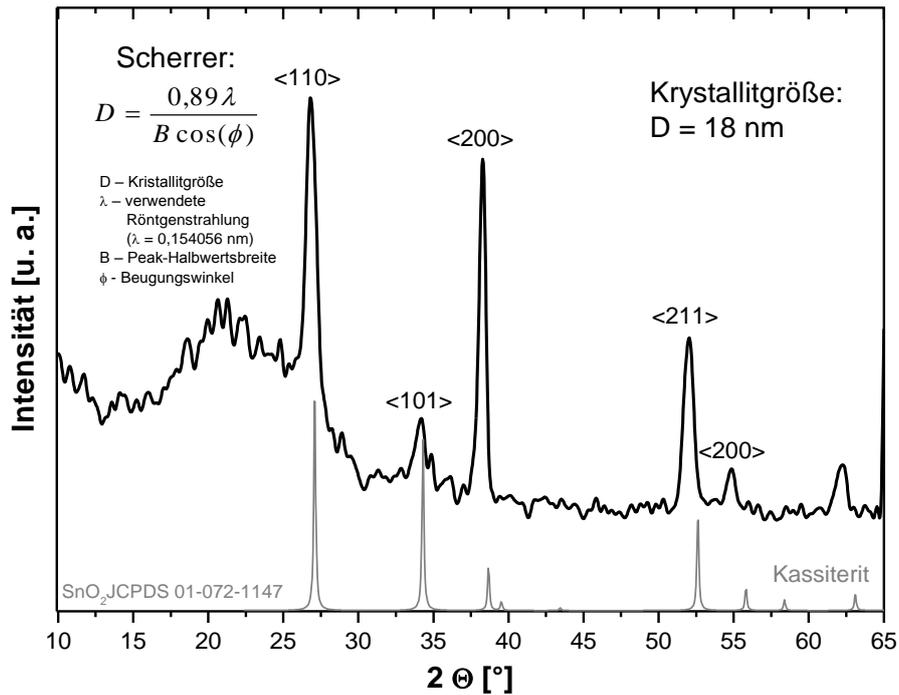


Abbildung 3. Röntgendiffraktometrie (XRD) – Aufnahme des im Sprühverfahren von Glas Plus hergestellten FTO-Referenzmusters

Abbildung 4 und Abbildung 5 zeigen die optischen Eigenschaften der gesprühten FTO-Musterschicht. Die Transmission im Sichtbaren und der IR-Reflexionsgrad der Schicht sind ausreichend für die Anforderungen einer Backofenscheibe. Im für Strahlungstemperaturen zwischen 500°C – 600°C relevanten Wellenlängenbereich zwischen 3,5 bis 4,0  $\mu\text{m}$  liegt die Reflexion bei etwa 75 %. Die Messung des elektrischen Flächenwiderstandes  $R_{\square}$  ergab einen Wert von 60  $\Omega/\square$ , was einem spezifischen Widerstand  $\rho$  von  $1,5 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  entspricht.

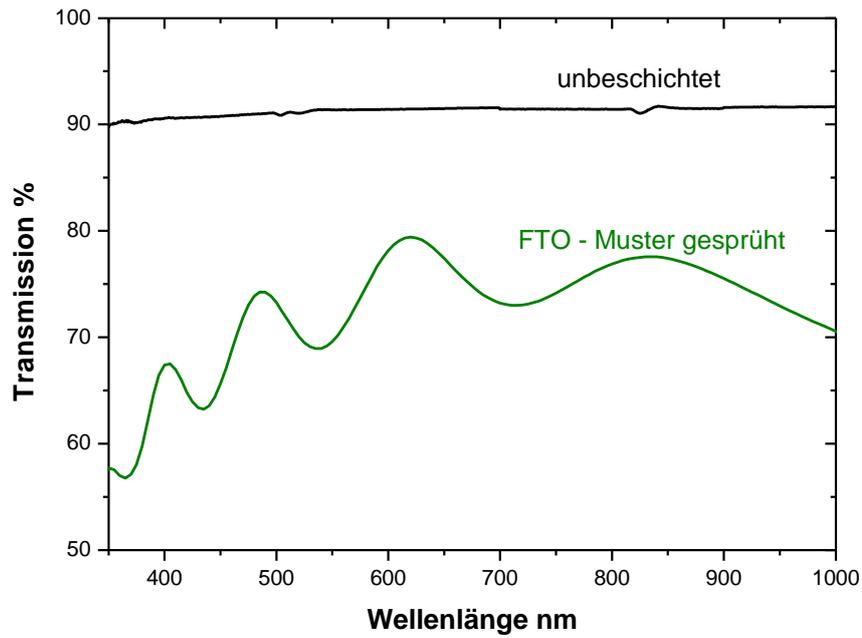


Abbildung 4. Transmissionsspektren im sichtbaren Bereich eines unbeschichteten Borosilicatglases und des im Sprühverfahren von Glas Plus hergestellten FTO-Referenzmusters

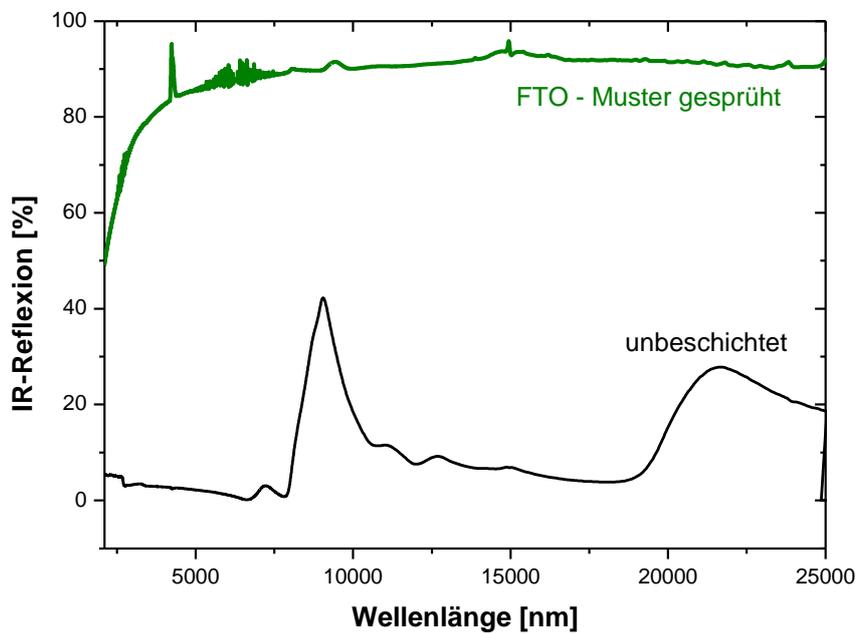


Abbildung 5. IR-Reflexion eines unbeschichteten Borosilicatglases und des im Sprühverfahren von Glas Plus hergestellten FTO-Referenzmusters

## 6. Herstellung der Beschichtungssole

In diesem Kapitel wird vor allem über die Entwicklung der chemischen Sol-Gel-Ausgangslösungen mit Fokus auf die verwendeten Sn-Precursoren, die eingesetzten Dotierungsmittel und Nanopartikel sowie das Langzeitverhalten der Lösungen berichtet (AP 1-2, 1-3, 1-6 und 1-8).

Die an der TU Clausthal und von der Firma Glas Plus verwendeten Beschichtungslösungen bestehen aus einem  $\text{ZnO}_2$ - bzw.  $\text{SnO}_2$ -Precursor, der in einem Lösungsmittel (Alkohol) gelöst wird, einem Dotierungsmittel, welches die Leitfähigkeit der resultierenden  $\text{ZnO}_2$ - bzw.  $\text{SnO}_2$ -Schichten verbessert und einem Stabilisator, der die Beschichtungsfähigkeit des Sols über einen längeren Zeitraum erhält beziehungsweise die Haftung der Schichten auf dem Substrat optimiert.

Für die Herstellung von aluminiumdotierten Zinkoxidschichten (AZO) an der TU Clausthal wurden Zinkacetat ( $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) als Zinkprecursor und  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  als Dotierungsmittel eingesetzt. Für fluordotierte Zinnoxidschichten wurden als Zinnprecursoren  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sn}(\text{Ac})_2$  und  $\text{SnCl}_2(\text{Ac})_2$  sowie  $\text{NH}_4\text{F}$  und  $\text{SbF}_3$  als Dotierungsmittel verwendet. Bei allen Verbindungen handelt es sich um Feststoffe. Als Lösungsmittel konnten je nach Precursoren verschiedene Alkohole verwendet werden. Die Konzentration des Precursors in allen hergestellten Beschichtungslösungen betrug 0,1 bis 0,5 mol/L und das Verhältnis von Dotierungsmittel zu Precursor 0,2 bis 1 mol% für AZO-Beschichtungssole. In Anbetracht der Tatsache, dass Fluor beim Temperschnitt sehr schnell aus den Schichten verdunstet, wie von einigen Autoren (Banerjee, 2003), (Wu, 2010) berichtet, wurde für die FTO-Beschichtungssole das Verhältnis von Dotierungsmittel zu Precursor von 9 bis 80 mol% (0,9:10 bis 8:10) ausgewählt. Als Stabilisator des AZO-Beschichtungssols wurde Monoethanolamin (MEA), Diethanolamin (DEA) bzw. Triethanolamin (TEA) verwendet und in den FTO-Beschichtungssolen Triton-X zur besseren Benetzung des Substratglases eingesetzt. Die Lösungen waren transparent und homogen und konnten einen Monat lang verwendet werden.

Für  $\text{SbF}_3$ -dotierte Zinnoxidschichten von Glas Plus wurden eine ethanolische  $\text{SnCl}_2(\text{Ac})_2$  (DATC) – Lösung sowie  $\text{SbF}_3$  und zusätzlich FTO-Nanopulver als Dotierungsmittel verwendet. Das FTO-Nanopulver, dessen Eigenschaften in Tabelle 2 dargestellt sind, wurde als Muster von der Firma Keeling & Walker UK zur Verfügung gestellt. Die molare Konzentration des Zinnprecursors in der Beschichtungslösung war nicht bekannt und die Menge des Dotierungsmittels variierte von 0 bis 4 g/L Lösung für  $\text{SbF}_3$  sowie von 12 bis 252 mg/L für FTO-Nanopulver. Schließlich wurden Tauchschichten aus einem kommerziell erhältlichen mit Antimon dotierten Zinnoxid in Wasser (20 - 25 gew.% Sb) bzw. in Butanol (20 gew.% Sb) hergestellt. Die Beschichtungssole auf Basis von DATC konnten im Zeitraum von mindestens 6 Monaten verwendet werden.

**Tabelle 2. Eigenschaften der FTO-Nanopulver von der Firma Keeling & Walker UK**

Spezifischer Widerstand	< 5 $\Omega\text{cm}$
Partikelgröße	400-600 nm
Oberflächenbereich	6-10 $\text{m}^2/\text{g}$
Relative Dichte	6,9 $\text{g}/\text{cm}^3$
Klopfdichte	1500 $\text{g}/\text{L}$

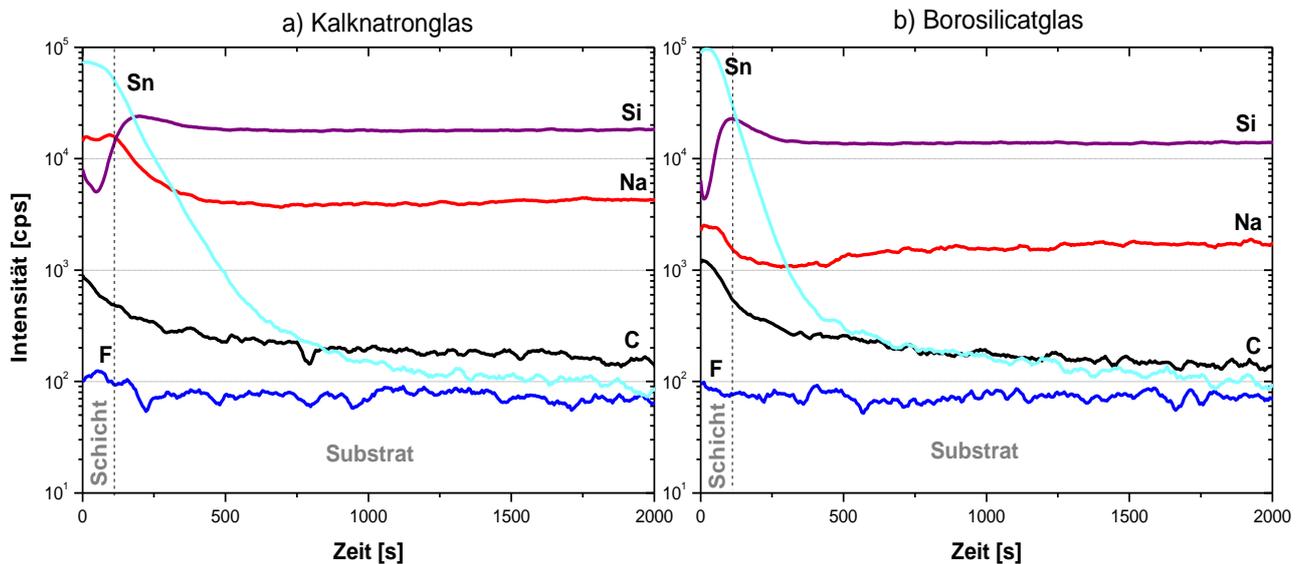
## 7. Beschichtung

Als Substratmaterialien wurden Borosilicat-, Kalknatron- und Kieselglas verwendet, die vor dem Beschichtungsprozess mit Tensiden gereinigt, 30 Sekunden in einer flusssäurehaltigen Lösung (bereitgestellt von Glas Plus) geätzt und schließlich gründlich mit deionisiertem Wasser abgespült wurden. Bei Mehrfachbeschichtungen wurden die Schichten zwischen den einzelnen Beschichtungsvorgängen keiner Zwischenreinigung unterworfen.

Zur Herstellung der Schichten wurde das Tauchverfahren eingesetzt. Die Glassubstrate wurden mit einer geeigneten Halterung befestigt und senkrecht in das Beschichtungssol getaucht. Nach 10 Sekunden Verweildauer wurde das Substrat mit konstanter Geschwindigkeit (1-5 mm/s) aus der Beschichtungslösung herausgezogen. Die Schichtausbildung erfolgte durch anschließende thermische Behandlung bei Temperaturen von 400 bis 650°C. Zur Herstellung von Mehrfachsichten wurden die Schichten nach dem Beschichtungsprozess mindestens bei 150°C getrocknet, da sich die untere Schicht sonst bei einem erneuten Beschichten wieder löst. Die AZO-Schichten wurden einem zusätzlichen Tempersschritt in Formiergas unterzogen, um die Leitfähigkeit durch die Entstehung von Sauerstoff-Leerstellen zu erhöhen. Die Maximaltemperatur und -zeit für das Einbrennen wird durch das Viskositätsverhalten der Substratgläser und durch Diffusion von Substratbestandteilen in die Schicht begrenzt. Die optimale Einbrenntemperatur/-zeit für FTO-Schichten auf Kalknatronglas beträgt 500 °C / 5 min und für FTO Schichten auf Borosilicat- und Kieselglas 650°C / 5 min.

Abbildung 6 zeigt die Tiefenprofilanalyse einer 5-fachen FTO-Schicht auf a) Kalknatronglas, b) Borosilicatglas, die mit Hilfe von Sekundärneutralteilchen-massenspektrometrie (SNMS) untersucht wurde. Obwohl die Schichten aus gleicher Beschichtungslösung und mit gleicher Ziehgeschwindigkeit gezogen wurden, weisen sie unterschiedliche Flächenwiderstände auf. Der Flächenwiderstand der Schicht auf Kalknatronglas beträgt 1500  $\text{k}\Omega/\square$  und der auf Borosilicatglas 40  $\text{k}\Omega/\square$ . Dieses Verhalten deutet auf Na-Diffusion vom Substrat in die Schicht hin.

Die Na-Konzentration (relativ zu Si) in der Schicht ist viel höher für Kalknatronglas als für Borosilicatglas, was den großen Unterschied in den Flächenwiderstandswerten erklärt. In Anbetracht der Tatsache, dass der Fokus dieser Arbeit auf wärmereflektierenden leitfähigen Schichten für Backofenscheiben liegt, wurden für weitere Untersuchungen ausschließlich Borosilicatglasproben verwendet. Für Kalknatronglas-Anwendungen müssten zusätzlich Barrierschichten (z. B. dichte SiO<sub>2</sub>-Schichten) verwendet werden, die die Na-Diffusion von Substratbestandteilen in die Schicht begrenzen bzw. verhindern (Davies, 1994).



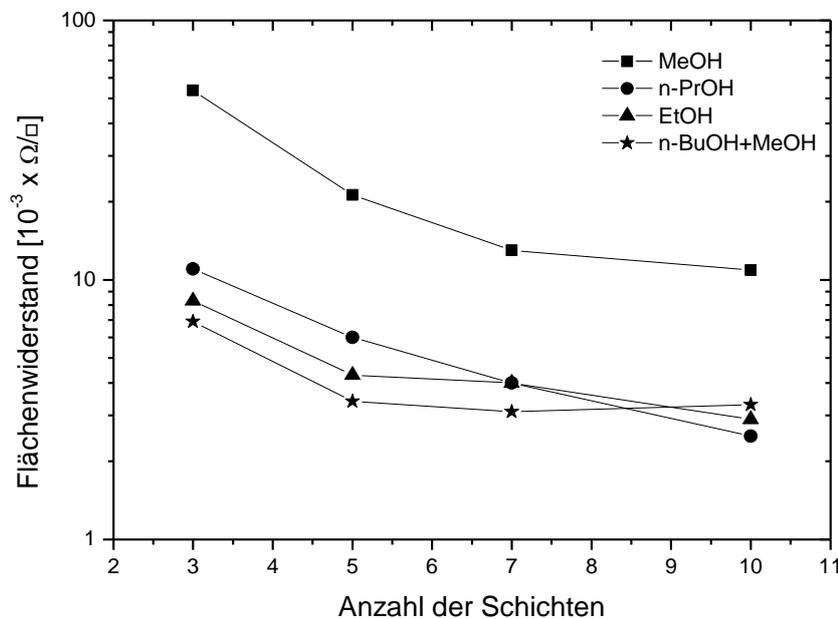
**Abbildung 6.** Tiefenprofilanalyse einer FTO-Schicht auf a) Kalknatronglas, b) Borosilicatglas; Sn-Precursor: SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, F-Dotierung: 70 mol% NH<sub>4</sub>F, Ziehgeschwindigkeit: 5 mm/s, Sintertemperatur: 500 °C für 15 min

## 8. Charakterisierung der Schichten

Wie in AP 1-4, 1-5 und 1-7 geplant, folgte nach erfolgreicher Beschichtung der Glassubstrate die Optimierung (Ziehgeschwindigkeit, Konzentration, Einbrennzeit) und anschließende Charakterisierung der Schichten bezüglich ihrer elektrischen (Läitfähigkeitsmessung), morphologischen (Röntgenbeugung), optischen (Spektralphotometer) und thermischen (IR-Reflexion) Eigenschaften.

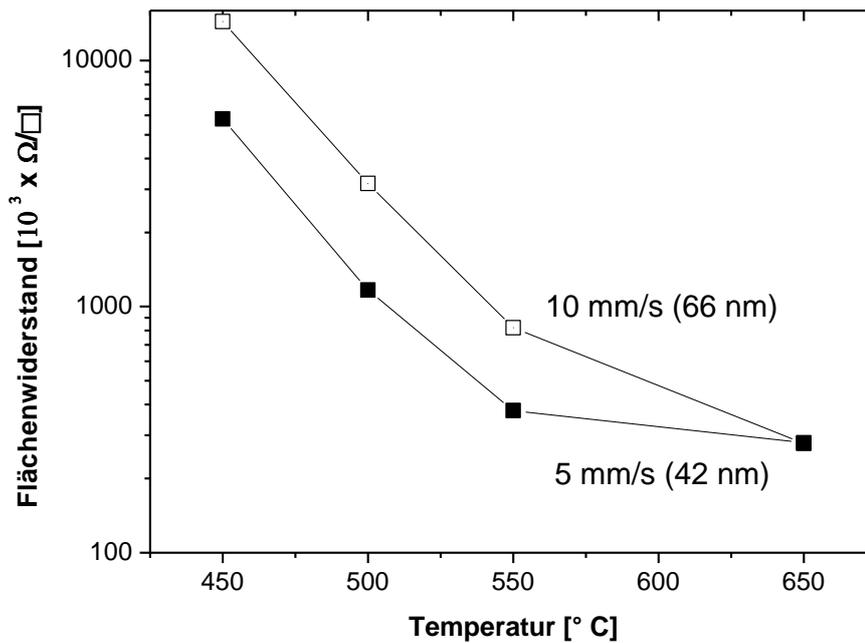
## 8.1 Elektrische Eigenschaften

Für die Herstellung der Schichten ist es von Bedeutung, ein Lösungsmittel auszuwählen, welches den Precursor vollständig löst und eine gute Benetzung des Substrates gewährleistet. Die Auswahl des Lösungsmittels ist deswegen ein wichtiger chemischer Parameter, der die Sensitivität der entstehenden Metallalkoxide auf die Hydrolyse und Kondensation steuert (Livage, 2004). Die Auswirkungen des verwendeten Lösungsmittels auf den Flächenwiderstand sind in Abbildung 7 dargestellt. Den höchsten Widerstand weisen die mit einer methanolischen Lösung beschichteten Probe auf, was auf die Benetzungsprobleme des Borosilicatglassubstrates zurückgeführt werden könnte, die während des Beschichtungsprozesses aufgetreten waren, sowie auf die geringste Schichtdicke im Vergleich zu anderen Alkoholen. Die Unterschiede im Flächenwiderstand zwischen n-PrOH, EtOH, n-BuOH+MeOH werden den unterschiedlichen Schichtdicken zugeschrieben.



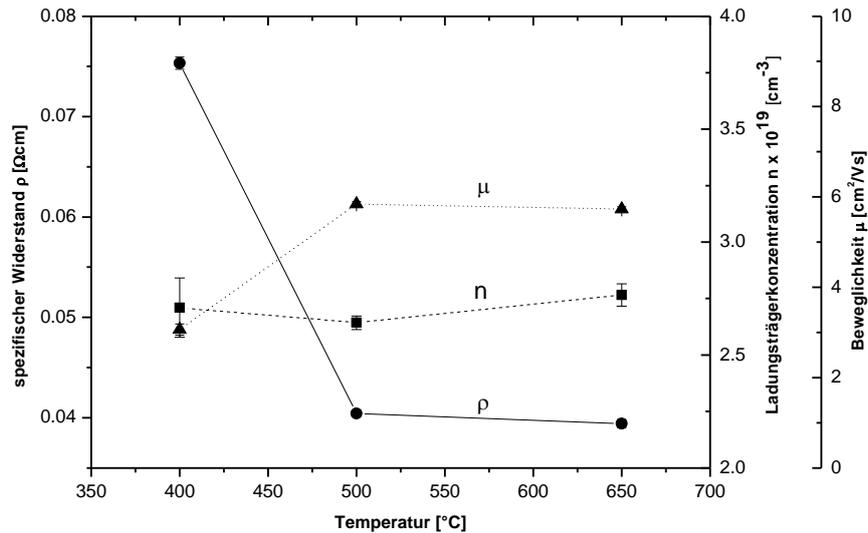
**Abbildung 7. Einfluss des Lösungsmittels (Alkohol) auf den Flächenwiderstand in Abhängigkeit von der Anzahl der Beschichtungen von F-dotierten SnO<sub>2</sub>-Mehrfachschichten, gesintert 5 min bei 650°C; Sn-Precursor: SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, F-Dotierung: 9 mol% NH<sub>4</sub>F, Ziehgeschwindigkeit: 1 mm/s, Substrat: Borosilicatglas**

Ein weiterer Parameter, der die elektrischen Eigenschaften beeinflusst, ist die Sinter Temperatur, bei der die SnO<sub>2</sub>-Schicht nach dem Beschichten eingebrannt wird. Abbildung 8 zeigt den Einfluss der Sinter Temperatur auf den Flächenwiderstand für F-dotierte SnO<sub>2</sub>-Einzelschichten. Der niedrigste Widerstand für beide Ziehgeschwindigkeiten (5 bzw. 10 mm/s) beläuft sich auf ca. 300 kΩ/□ und entspricht der Temperatur von 650°C.



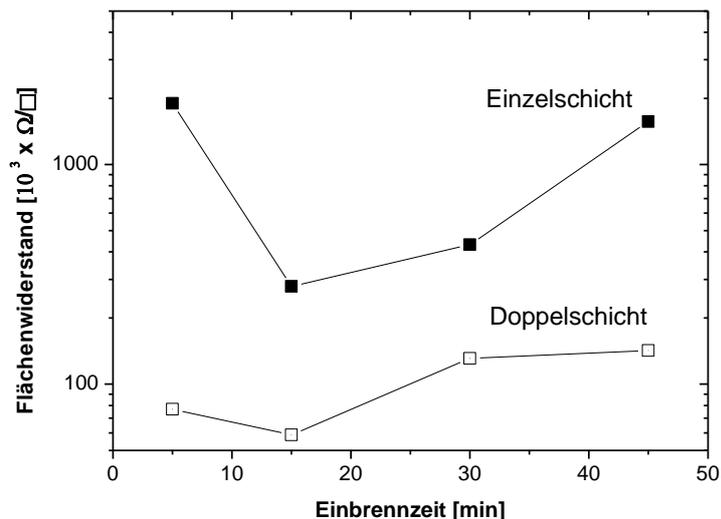
**Abbildung 8.** Einfluss der Einbrenntemperatur auf den Flächenwiderstand von F-dotierten SnO<sub>2</sub>-Einzelschichten, gesintert 15 min bei 650°C; Sn-Precursor: SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, F-Dotierung: 9 mol% NH<sub>4</sub>F, Ziehgeschwindigkeit: 5 bzw. 10 mm/s, Substrat: Borosilicatglas

Für die elektrische Leitfähigkeit der SnO<sub>2</sub>-Schichten sind die Verfügbarkeit und die Beweglichkeit der Ladungsträger im Kristallgitter verantwortlich. Abbildung 9 zeigt die elektrischen Eigenschaften (spezifischer Widerstand  $\rho$ , Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$ , Ladungsträgerkonzentration  $n$ ) einer FTO-Schicht in Abhängigkeit von der Temperatur, die mit Hilfe von Hallmessungen bestimmt wurden. Das Einbrennen der Schichten bei immer höheren Temperaturen bewirkt die Abnahme des spezifischen Widerstandes ( $\rho$ ), sowie die Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration ( $n$ ) und der Ladungsträgerbeweglichkeit ( $\mu$ ). Die beobachteten Veränderungen der elektrischen Eigenschaften betreffen allerdings nur eine Größenordnung. Die Abnahme des spezifischen Widerstandes, sowie die Zunahme der Elektronenbeweglichkeit bei 500 °C sind auf den Wachstum der Kristallitgröße bzw. sinkenden Anteil der Korngrenzen (Prins, 1998) zurückzuführen.



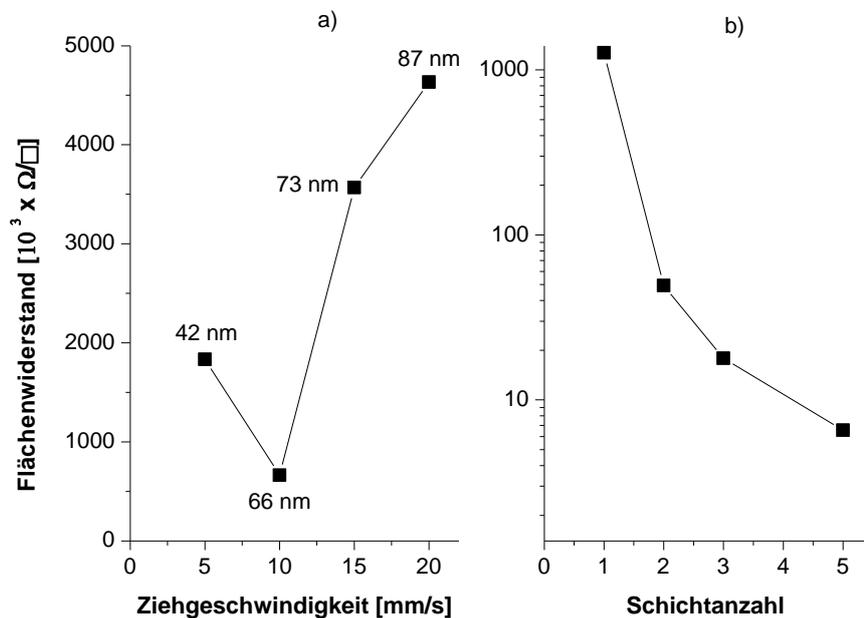
**Abbildung 9. Spezifischer Widerstand, Beweglichkeit und Ladungsträgerkonzentration in Abhängigkeit von der Temperatur (in Luft getemperte ca. 200 nm dicke FTO-Schicht); F-dotierte  $\text{SnO}_2$ -Mehrschicht gesintert jeweils 5 min, Sn-Precursor:  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , F-Dotierung: 9 mol%  $\text{NH}_4\text{F}$ , Ziehgeschwindigkeit: 1 mm/s, Substrat: Borosilicatglas**

Abbildung 10 gibt den Einfluss der Einbrennzeit auf den Flächenwiderstand wieder. Sowohl für Einzel- als auch für Doppelschichten liegt die optimale Einbrennzeit, bei der der niedrigste Flächenwiderstandwert von ca. 60  $\text{k}\Omega/\square$  erreicht wurde, bei 15 Minuten. Die Abhängigkeit des Flächenwiderstands von der Einbrennzeit scheint mit der Anzahl der Schichten kleiner zu werden.



**Abbildung 10. Einfluss der Einbrennzeit auf den Flächenwiderstand von F-dotierten  $\text{SnO}_2$ -Einzel- und Doppelschichten, gesintert bei 650°C; Sn-Precursor:  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , F-Dotierung: 9 mol%  $\text{NH}_4\text{F}$ , Ziehgeschwindigkeit: 5 mm/s, Substrat: Borosilicatglas**

Der Zusammenhang zwischen Ziehgeschwindigkeit und Flächenwiderstand bzw. Schichtdicke für eine Einzelschicht ist in Abbildung 11 a) dargestellt. Die Schichtdicke steigt generell mit zunehmender Ziehgeschwindigkeit an; die optimale Ziehgeschwindigkeit (Flächenwiderstand von ca.  $650 \text{ k}\Omega/\square$ ) beträgt  $10 \text{ mm/s}$ .



**Abbildung 11.** Einfluss a) der Ziehgeschwindigkeit b) der Schichtanzahl auf den Flächenwiderstand von F-dotierten  $\text{SnO}_2$ -Schichten, gesintert 5 Minuten bei  $650^\circ\text{C}$ ; Sn-Precursor:  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , F-Dotierung: 9 mol%  $\text{NH}_4\text{F}$ , Ziehgeschwindigkeit:  $5 \text{ mm/s}$ , Substrat: Borosilicatglas

Der Flächenwiderstand der  $\text{SnO}_2$ -Schichten hängt auch von der Anzahl der Schichten ab, was in Abbildung 11 b) zu sehen ist. Während sich eine Einzelschicht mit dem Flächenwiderstand von ca.  $1 \text{ M}\Omega/\square$  auszeichnet, zeigt eine 5-fache Schicht Flächenwiderstand von ca.  $6 \text{ k}\Omega/\square$ .

Abbildung 12 zeigt die Abhängigkeit des Flächenwiderstandes von der Anzahl der Beschichtungen für unterschiedlich konzentrierte AZO- und FTO-Schichten. Zusätzlich ist die jeweilige Schichtdicke angegeben. Unabhängig von der Precursorkonzentration in der Beschichtungslösung zeigt sich eine Abnahme des Flächenwiderstandes mit zunehmender Anzahl der Beschichtungen. Der Flächenwiderstand der mit hoch konzentrierten Lösungen (AZO  $0,8 \text{ mol/L}$  und FTO  $0,5 \text{ mol/L}$ ) hergestellten Mehrfachsichten liegt um einen Faktor 0,5 bis 2,3 unter dem mit weniger konzentrierten Beschichtungslösungen (AZO  $0,2 \text{ mol/L}$  und FTO  $0,37 \text{ mol/L}$ ) hergestellten Mehrfachsichten.

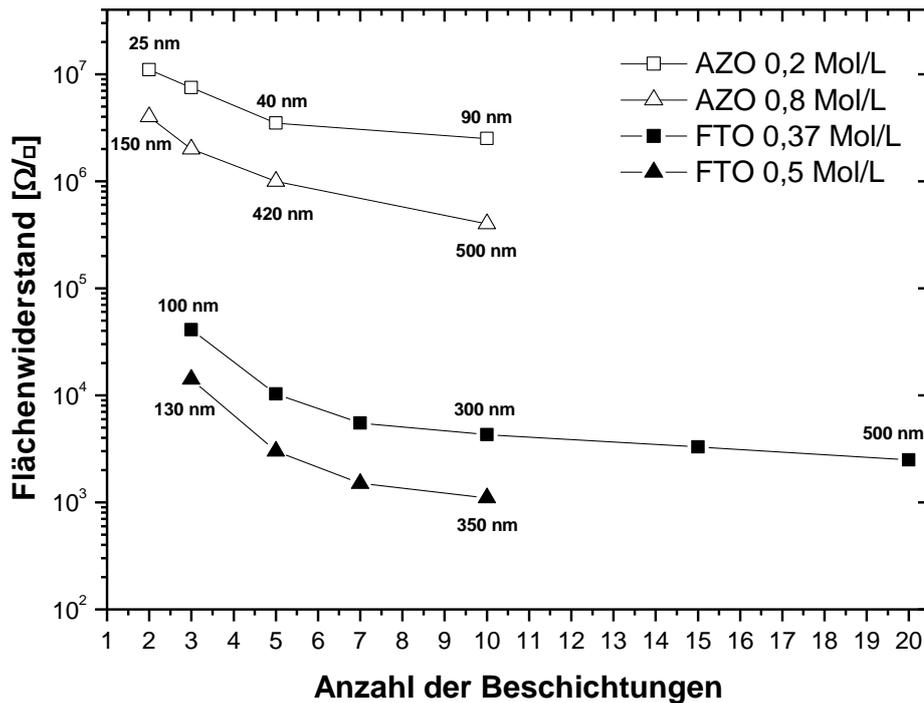


Abbildung 12. Einfluss der Anzahl der Beschichtungen auf den Flächenwiderstand von Al-dotierten ZnO<sub>2</sub>-Mehrfachschichten, gesintert 1h bei 550°C und F-dotierten SnO<sub>2</sub>-Mehrfachschichten, gesintert 15 min bei 500°C min., Zn-Precursor: Zn(Ac)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, Al-Dotierung: 1 mol% Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, Ziehgeschwindigkeit: 1 mm/s, Substrat: Borosilicatglas; Sn-Precursor: SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, F-Dotierung: 70 mol% NH<sub>4</sub>F, Ziehgeschwindigkeit: 5 mm/s, Substrat: Kieselglas

Die elektrischen Eigenschaften von Tauchschichten, zu deren Herstellung ein organischer Zinnprecursor verwendet wurde, zeichnen sich, im Vergleich zu Schichten aus anorganischen Zinnprecursoren, mit wesentlich niedrigeren Flächenwiderständen für eine einfache Schicht aus, was Abbildung 13 und Abbildung 14 entnommen werden kann. Während der Flächenwiderstand für die aus SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O und SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O hergestellten Einzelschichten für die Ziehgeschwindigkeiten von 1 bis 5 mm/s mehr als 20 M $\Omega/\square$  beträgt, weisen die Einzelschichten, die aus Beschichtungslösungen von organischen Zinnprecursoren wie z.B. SnCl<sub>2</sub>(Ac)<sub>2</sub> gezogen wurden, Flächenwiderstände von 2 M $\Omega/\square$  bis 1,6 k  $\Omega/\square$  auf.

Die SnCl<sub>2</sub>(Ac)<sub>2</sub>-Schichten zeigen zudem eine starke Abhängigkeit des Flächenwiderstandes von der Einbrenntemperatur, was in Abbildung 13 zu sehen ist. Im Temperaturbereich von 400 bis 600 °C fällt der Widerstand von 1600 k $\Omega/\square$  auf 80 k $\Omega/\square$  für SnCl<sub>2</sub>(Ac)<sub>2</sub> -Schichten und von 160 k $\Omega/\square$  auf 1,8 k $\Omega/\square$  für mit SbF<sub>3</sub>-dotierte SnCl<sub>2</sub>(Ac)<sub>2</sub>-Schichten. Bei der Temperaturerhöhung auf 650°C steigt er wieder für die beiden Systeme, was auf die Rissbildung in der Schicht zurückgeführt werden kann. Zu weiteren Faktoren, die den Flächenwiderstand beeinflussen, gehören Ziehgeschwindigkeit und Konzentration des Dotierungsmittels, die in Abbildung 14 a) und b) zu sehen sind. Je

höher die Ziehgeschwindigkeit, desto niedriger der Widerstand der Schicht, was mit der zunehmender Schichtdicke erklärt werden kann. Bei Erhöhung der Dotierkonzentration ( $\text{SbF}_3$ ) von 0 auf 4 g/L sinkt der Widerstand von 120 auf 3,5  $\text{k}\Omega/\square$  ab, da durch die Dotierung immer mehr freie Elektronen im Leitungsband zur Verfügung gestellt werden.

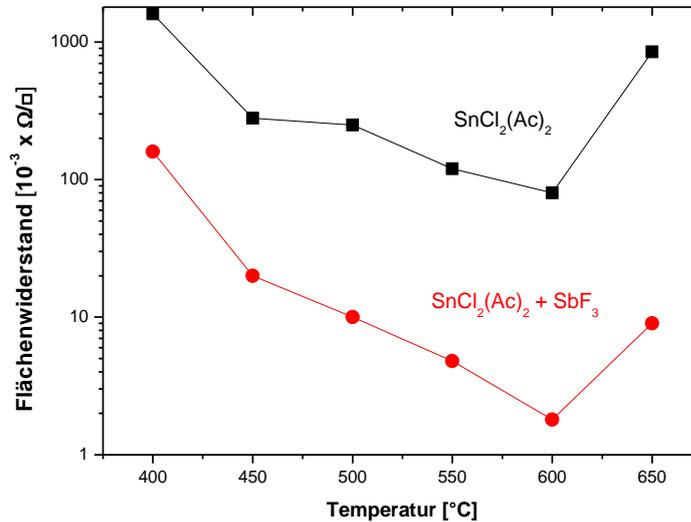


Abbildung 13. Flächenwiderstand in Abhängigkeit von der Temperatur (in Luft getempert); nicht dotierte (schwarz) und mit  $\text{SbF}_3$ -dotierte (rot)  $\text{SnO}_2$ -Einfachschicht gesintert 7 min, Sn-Precursor:  $\text{SnCl}_2(\text{Ac})_2$ , Dotierung: 4 g/L  $\text{SbF}_3$ , Ziehgeschwindigkeit: 3 mm/s, Substrat: Borosilicatglas

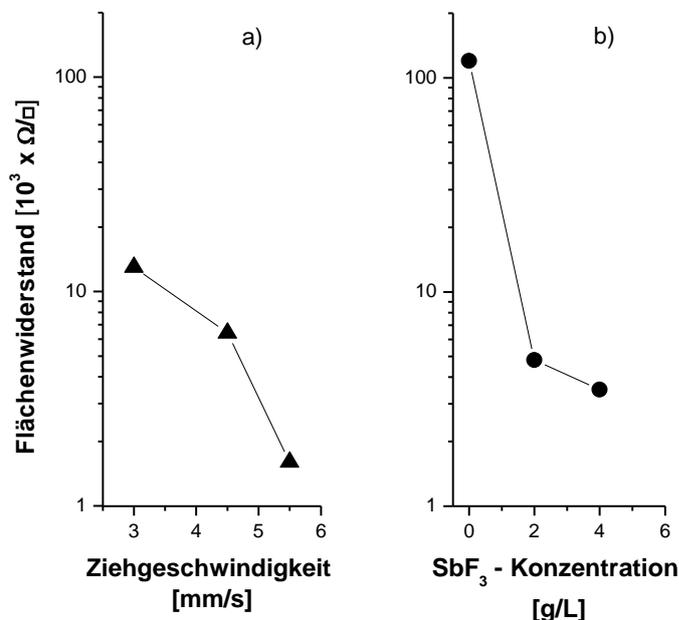


Abbildung 14. Flächenwiderstand einer FTO Einfachschicht in Abhängigkeit von a) der Ziehgeschwindigkeit; gesintert 6 min bei 550 $^\circ\text{C}$ , Dotierung: 4 g/L  $\text{SbF}_3$ , b) der Dotierungsmittelkonzentration; gesintert 7 min bei 550 $^\circ\text{C}$ , Ziehgeschwindigkeit: 3 mm/s; Sn-Precursor:  $\text{SnCl}_2(\text{Ac})_2$ , Substrat: Borosilicatglas

Die Zugabe von 20 mg/L FTO-Nanopulver zu der mit 4 g/L  $\text{SbF}_3$ -dotierten  $\text{SnCl}_2(\text{Ac})_2$  – Lösung hat die Abnahme des Flächenwiderstandes von 3,5 (Schichtdicke von ca. 200 nm) auf 3,2  $\text{k}\Omega/\square$  (Schichtdicke von ca. 300 nm) bewirkt.

Abbildung 15 stellt die Abhängigkeit des Flächenwiderstandes von der Einbrennzeit für drei unterschiedliche Schichtsysteme: DATC +  $\text{SbF}_3$  und DATC +  $\text{SbF}_3$  + FTO-Nanopulver (2,4 und 3,6 g/L) dar. Die optimale Einbrennzeit, für die der Flächenwiderstand einer Einfachschicht am niedrigsten ist (ca. 10 – 20  $\text{k}\Omega/\square$ ), beträgt 10 - 20 Minuten bei 550° C; Einbrennzeiten bis zu 60 Minuten bewirken keine weitere Verringerung des Flächenwiderstands.

Im Vergleich zu FTO-Mehrfachschichten, die aus anorganischen Sn-Precursoren ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) hergestellt werden, zeichnen sich die Mehrfachschichten, die aus einer mit  $\text{SbF}_3$  dotierten  $\text{SnCl}_2(\text{Ac})_2$ -Lösung in Ethanol gezogen wurden, mit Flächenwiderständen aus, die um ca. drei Größenordnungen niedriger sind. Beispielsweise weist eine mit 9 mol% Fluor dotierte 10-fache FTO-Schicht, bei deren Herstellung 0,27 mol/L  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  verwendet wurde (siehe Abbildung 9), einen Flächenwiderstand von ca. 3  $\text{k}\Omega/\square$  auf, während der Widerstand einer 10-fachen mit  $\text{SbF}_3$  dotierten  $\text{SnCl}_2(\text{Ac})_2$ -Schicht mit FTO-Nanopulver aus Abbildung 16 a) und b) ca. 25  $\Omega/\square$  für 550°C bzw. 20  $\Omega/\square$  für 600 °C beträgt.

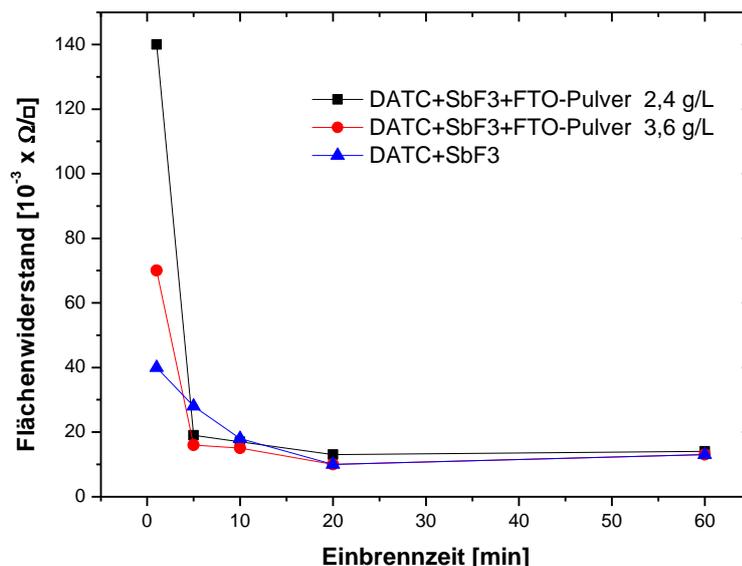


Abbildung 15. Flächenwiderstand in Abhängigkeit von der Einbrennzeit bei 550°C in Luft für drei Schichtsysteme: DATC +  $\text{SbF}_3$  (blau) und DATC +  $\text{SbF}_3$  + FTO-Nanopulver: 2,4 (schwarz) bzw. 3,6 g/L (rot);  $\text{SnO}_2$ -Einfachschicht, Sn-Precursor:  $\text{SnCl}_2(\text{Ac})_2$ , Dotierung: 1 g/L  $\text{SbF}_3$ , Ziehgeschwindigkeit: 4,5 mm/s, Substrat: Borosilicatglas

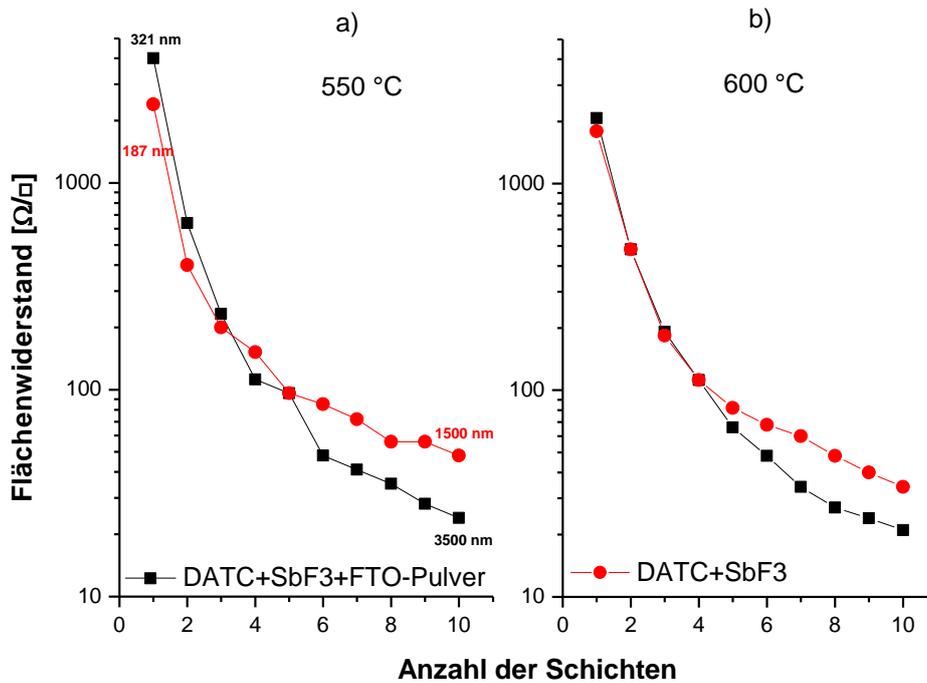


Abbildung 16. Flächenwiderstand in Abhängigkeit von der Anzahl der Schichten gesintert bei a) 550 °C b) 600 °C für zwei Schichtsysteme: DATC + SbF<sub>3</sub> (rot) und DATC + SbF<sub>3</sub> + FTO-Nanopulver (schwarz); Sn-Precursor: SnCl<sub>2</sub>(Ac)<sub>2</sub>, Dotierung: 4 g/L SbF<sub>3</sub>, FTO-Nanopulver: 4,7 g/L, Ziehgeschwindigkeit: 4,5 mm/s, Sinterzeit: 15 Minuten, Substrat: Borosilicatglas

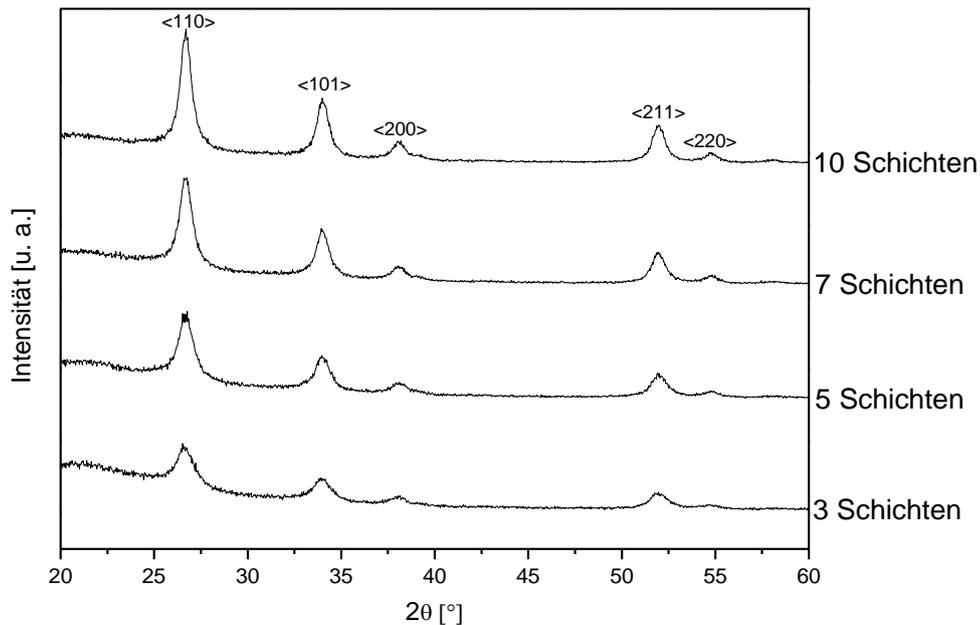
Tabelle 3 vergleicht die elektrischen Eigenschaften von SnO<sub>2</sub>-Schichten, die mit Hilfe von unterschiedlichen Sn-Precursoren (SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, SnCl<sub>2</sub>(Ac)<sub>2</sub>), Dotierungsmitteln (NH<sub>4</sub>F, SbF<sub>3</sub>) und mit unterschiedlichen Verfahren (Sprühpolymerisation, Tauchverfahren) hergestellt wurden. Die schlechtesten elektrischen Eigenschaften unter den getauchten Schichten weist die FTO-Schicht auf, die aus SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O hergestellt wurde. Im Vergleich dazu schneiden die SnCl<sub>2</sub>(Ac)<sub>2</sub>-Schichten viel besser ab.

Tabelle 3. Elektrische Eigenschaften ( $\rho$ ,  $n$ ,  $\mu$ ) und Schichtdicken ( $d$ ) von dotierten SnO<sub>2</sub>-Schichten, hergestellt im a) Sprühpolymerisations- und b), c), d) Tauchverfahren

FTO/ATO-Schicht	$\rho$ [ $\Omega\text{cm}$ ]	$n$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]	$\mu$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	$d$ [nm]
a) gesprüht (Musterschicht) / 650 °C	0,0002	$1,53 \times 10^{21}$	26,9	200
b) DATC + SbF <sub>3</sub> / 550 °C, 10 fach	0,009	$2,97 \times 10^{21}$	2,5	1500
c) DATC + SbF <sub>3</sub> / 600 °C, 10 fach	0,008	$3,56 \times 10^{21}$	2,3	1480
d) SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O + NH <sub>4</sub> F / 650 °C, 10 fach	0,0394	$0,03 \times 10^{21}$	5,7	180

## 8.2 Morphologie

Abbildung 17 zeigt Spektren, die mittels Röntgenbeugung unter streifendem Einfall an FTO-Schichten gemessen wurden. Die Auswertung der Reflexlagen ergab das Vorliegen von Kassiterit ( $\text{SnO}_2$ ). Die Reflexe in der dünnen Schicht besitzen aufgrund ihrer geringen Schichtdicken nur eine geringe Intensität.



**Abbildung 17.** XRD-Spektrum von FTO-Mehrfachschichten (3-, 5-, 7-, 10-fach), jeweils gesintert für 5 min bei  $650^\circ\text{C}$ ; Sn-Precursor:  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (0,37 mol/L), F-Dotierung: 70 mol%  $\text{NH}_4\text{F}$ , Substrat: Kieselglas

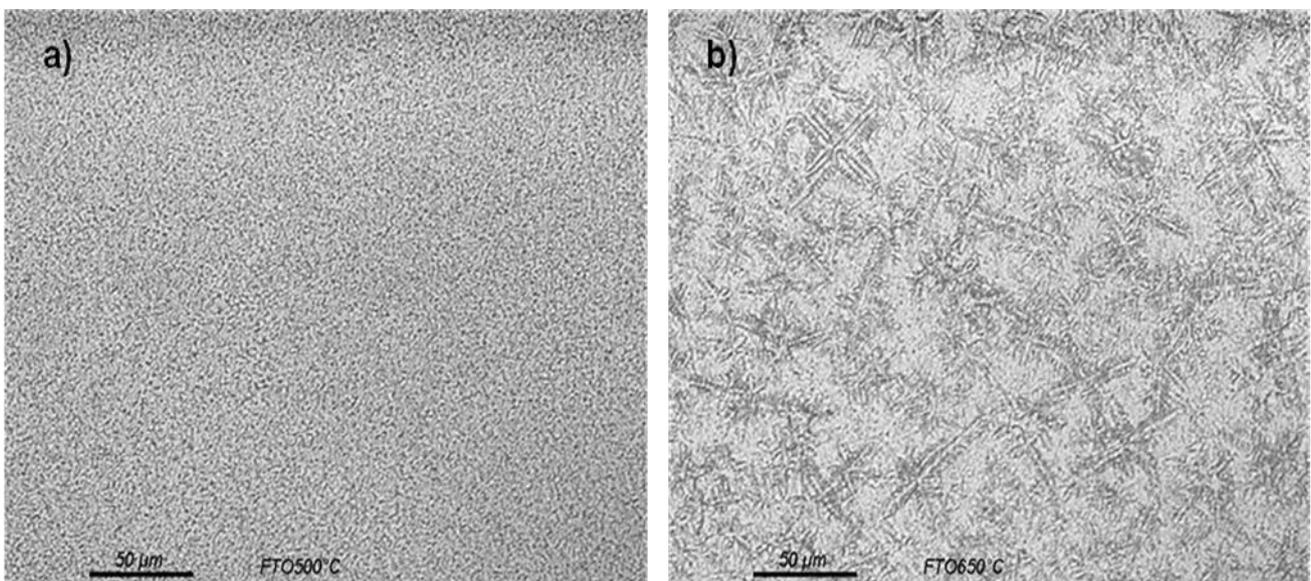
Aus den gefitteten Diffraktogrammen konnte die ungefähre mittlere Kristallitgröße (Mittelwert aus 3 Reflexen) bestimmt werden, die Tabelle 4 entnommen werden kann. Die Kristallitgröße für 3-fache Beschichtung beträgt ca. 7 nm und steigt bis auf 11 nm für eine 10-fach beschichtete Probe mit einer Schichtdicke von 642 nm an, die sich mit einem Flächenwiderstand von ca.  $1300 \Omega/\square$  und einer IR-Reflektion von 10-20% (bei 3000 nm) auszeichnet. Die Zunahme der Kristallitgröße mit steigender Anzahl der Beschichtungen kann mit der längeren Sinterzeit begründet werden. Im Vergleich dazu liegt die Kristallitgröße einer FTO-Schicht, hergestellt mittels Sprühpyrolyse-Verfahren, bei ca. 18 nm. Diese Schicht weist einen Flächenwiderstand von ca.  $20 \Omega/\square$ , sowie eine IR-Reflektion von >50% bei einer Dicke von ca. 200 nm auf.

**Tabelle 4. Kristallitgrößen für mit 70 mol% dotierte FTO-Systeme mit verschiedener Schichtanzahl, jeweils gesintert 5 min bei 650°C; Sn-Precursor: SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (0,37 mol/L), F-Dotierung: NH<sub>4</sub>F, Substrat: Kieselglas**

Anzahl der Beschichtungen	Schichtdicke [nm]	Kristallitgröße [nm]
3	183	7
5	305	9
7	453	10
10	642	11

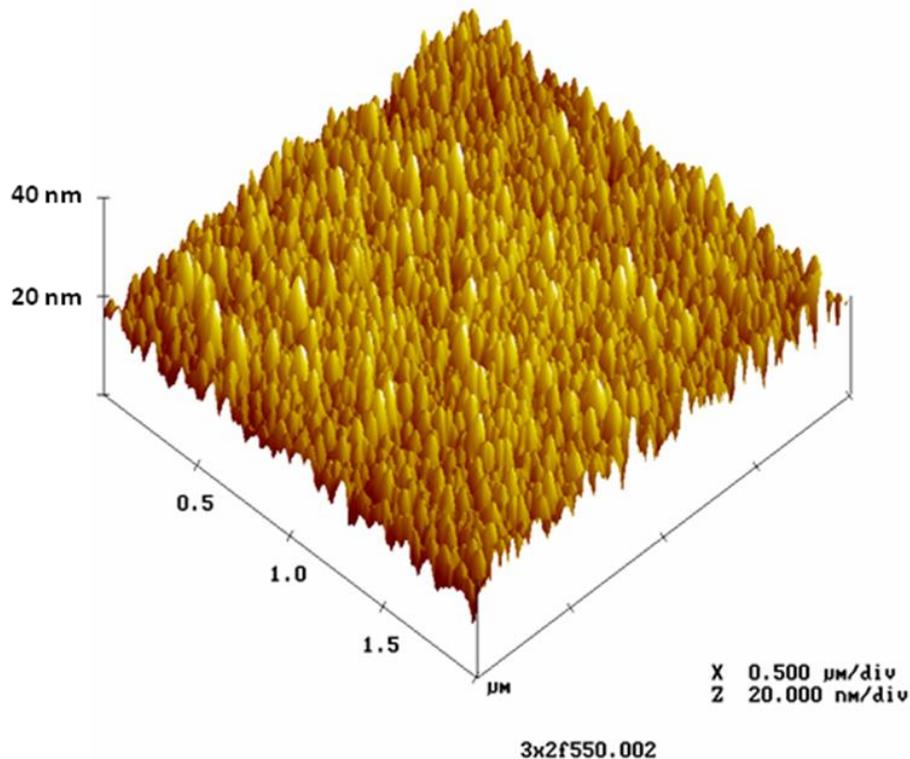
Die Kristallitgröße für eine 10-fache Schicht auf Kieselglas, hergestellt aus einer mit 9 mol% Fluor dotierten ethanolischen SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O-Lösung (0,27 mol/L), liegt bei ca. 8 nm und weist einen Flächenwiderstand von ca. 1800 Ω/□ auf.

Abbildung 18 stellt FTO-Schichten dar, die a) bei 500°C und b) bei 650°C eingebrannt wurden. Die beiden Bilder wurden mit Hilfe eines Lichtmikroskops aufgenommen. Es sind deutliche Unterschiede in der Kristallitgröße zu erkennen. Bei der FTO-Schicht, die bei 500°C eingebrannt wurde, wurde ein Flächenwiderstand von 100000 Ω/□ gemessen; bei 650° nur noch 5000 Ω/□.



**Abbildung 18. Lichtmikroskop-Aufnahme einer F-dotierten (70 mol%) SnO<sub>2</sub>-10-fach-Schicht jeweils gesintert bei a) 500°C für 5 min b) 650°C für 5 min, Precursor: SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (0,37 mol/L), F-Dotierung: NH<sub>4</sub>F, Substrat: Borosilicatglas**

Der Kristallitdurchmesser einer 3-fachen AZO-Schicht ( $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0,2 mol/L + 1 mol% Al) wurde mittels einer AFM-Aufnahme (Abbildung 19) bestimmt und liegt bei ca. 50 nm. Die Schicht wurde aus einer ethanolischen Lösung gezogen, bei jeweils 350°C für 10 min zwischentrocknet und anschließend 1 Stunde bei 500°C in Luft und 1 Stunde bei 550°C in Formiergas eingebrannt.



**Abbildung 19.** AFM-Aufnahme einer 3-fachen mit 1 mol% Al dotierten AZO-Schicht, Precursor:  $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,2 mol/L), Al-Dotierung:  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , Substrat: Borosilicatglas

Die  $\text{SbF}_3$ -dotierten Schichten, die aus  $\text{SnCl}_2(\text{Ac})_2$  (DATC) hergestellt wurden, zeichnen sich mit größeren Schichtdicken (187 nm für eine Schicht) und kleineren Kristallitgrößen (3 nm für 10 Schichten) im Vergleich zu Schichten aus anorganischen Zinnprecursoren aus. In der Abbildung 20 ist eine 10-fache  $\text{SbF}_3$ -dotierte DATC-Schicht dargestellt, die bei 550° 15 min eingebrannt wurde. Die Schichtdicke dieser Mehrfachsicht beläuft sich auf ca. 1500 nm bei einem Flächenwiderstand von ca. 60  $\Omega/\square$ . Ihre Morphologie setzt sich aus vielen kleinen sphärischen Kristalliten zusammen.

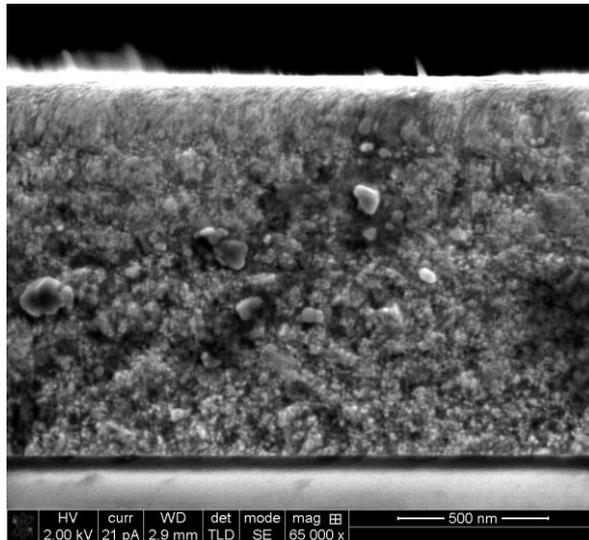


Abbildung 20. REM-Aufnahme einer DATC-10-fach-Schicht, jeweils gesintert für 15 min bei 550°C; Sn-Precursor:  $\text{SnCl}_2(\text{Ac})_2$ , Dotierung: 4 g/L  $\text{SbF}_3$ , Ziehgeschwindigkeit: 4,5 mm/s, Substrat: Borosilicatglas

Abbildung 21 zeigt die XRD-Spektren von Mehrschichtsystemen mit unterschiedlicher Anzahl von Einzelschichten mit einer Schichtdicke von 187 nm. Sie sind alle kristallin und weisen Kassiteritstruktur auf. Gemessen wurden ein 1-Schichtsystem, ein 5-Schichtsystem und ein 10-Schichtsystem. Mit zunehmender Anzahl der Beschichtungen erhöht sich die Intensität der Peaks zum einen aufgrund zunehmender Schichtdicke, zum anderen aufgrund zunehmender Kristallinität. Die breiten Beugungspeaks weisen darauf hin, dass die Schichten aus sehr kleinen Kristalliten (siehe Tabelle 5) aufgebaut sind. Die Kristallitgröße der 10-fach-Schicht in Tabelle 5 wurde aus dem XRD-Spektrum (Abbildung 21) nach der Scherer-Methode berechnet. Die Kristallitgröße entspricht dem Mittelwert der aus den [110]-, [101]- und [211]-Reflexen bestimmten Kristallitgrößen.

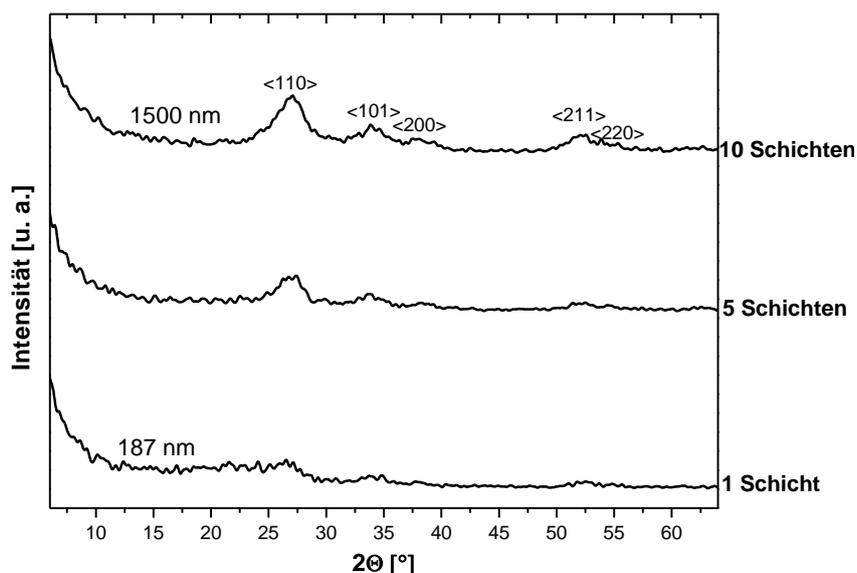


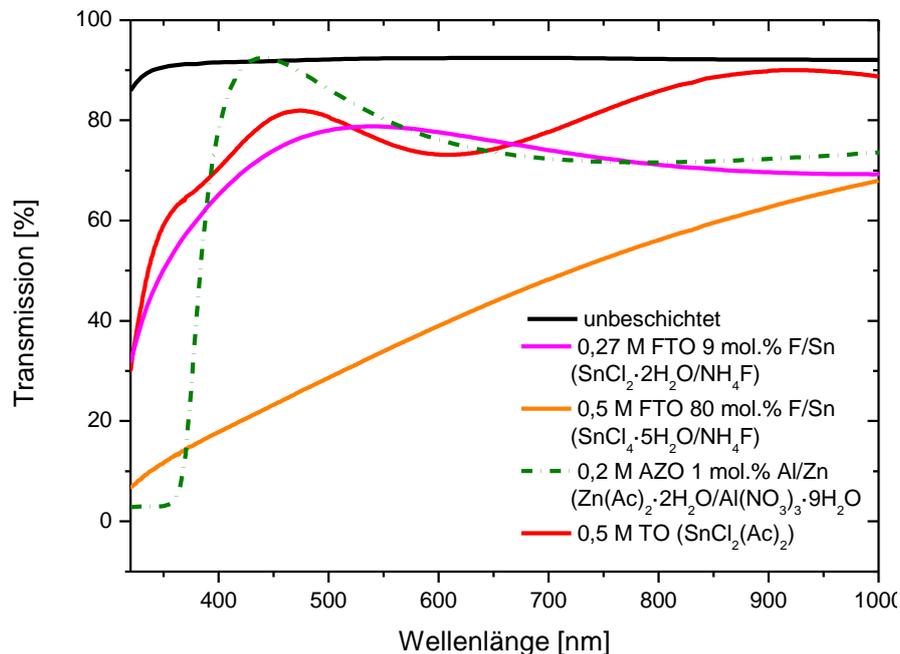
Abbildung 21. XRD-Spektrum von DATC-Mehrschichten (1-, 5-, 10-fach), jeweils gesintert für 15 min bei 550°C; Sn-Precursor:  $\text{SnCl}_2(\text{Ac})_2$ , Dotierung: 4 g/L  $\text{SbF}_3$ , Ziehgeschwindigkeit: 4,5 mm/s, Substrat: Borosilicatglas

**Tabelle 5. Schichtdicken und Kristallitgrößen für DATC-Schichten mit verschiedener Schichtanzahl, jeweils gesintert 15 min bei 550°C; Sn-Precursor:  $\text{SnCl}_2(\text{Ac})_2$ , Dotierung: 4 g/L  $\text{SbF}_3$ , Ziehgeschwindigkeit: 4,5 mm/s, Substrat: Borosilicatglas**

Anzahl der Beschichtungen	Schichtdicke [nm]	Kristallitgröße [nm]
1	187	-
10	1500	3

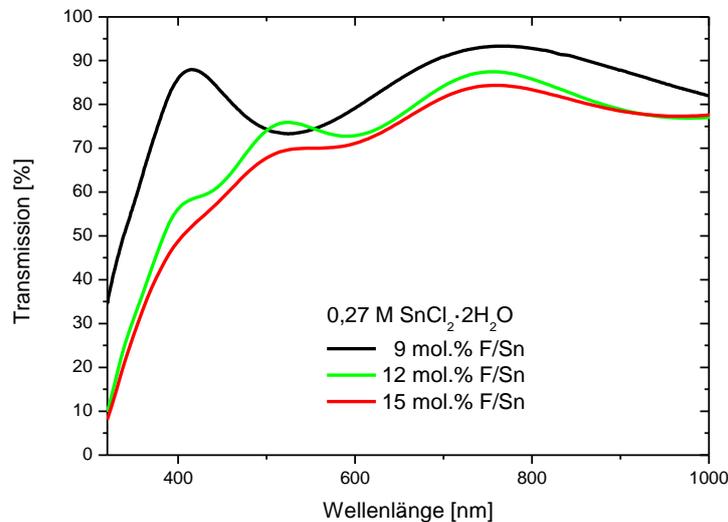
### 8.3 Optische Eigenschaften – VIS-Transmission

Abbildung 22 zeigt die Transmissionsspektren von ausgewählten Schichtsystemen (10-fach aufgetragen), die sich unter den mit  $\text{NH}_4\text{F}$  dotierten  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Schichten mit den niedrigsten Flächenwiderständen auszeichnen. Alle Schichten außer der FTO-Schicht, die aus dem am höchsten konzentrierten ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  0,5 mol/L + 80 mol%  $\text{NH}_4\text{F}$ ) Beschichtungssol hergestellt wurde, weisen Transmissionswerte von mehr als 70% auf.



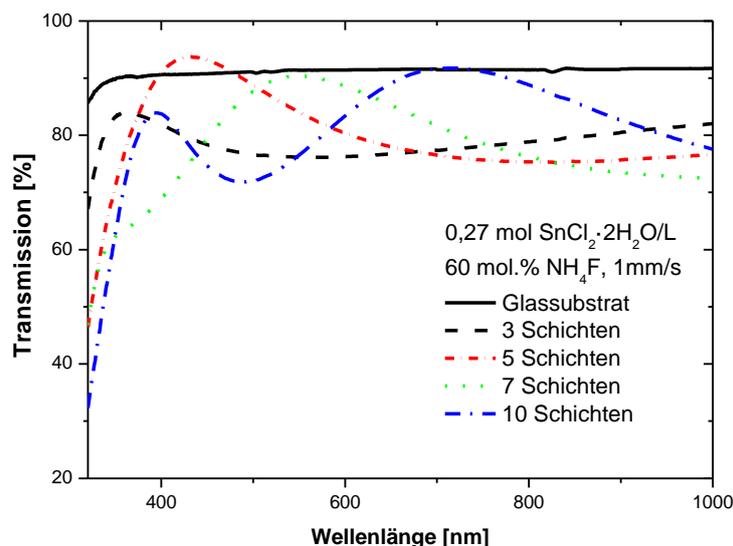
**Abbildung 22. Transmissionsspektren unterschiedlicher Schichtsysteme (AZO, FTO); F-dotierte  $\text{SnO}_2$ -10-fach-Schichten gesintert jeweils 5 min bei 650°C, Sn-Precursoren:  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sn}(\text{Ac})_2$ , F-Dotierung:  $\text{NH}_4\text{F}$ , Al-dotierte  $\text{ZnO}_2$ -10-fach-Schichten, gesintert 1h bei 550°C in Luft und 1h bei 550°C in Formiergas, Zn-Precursor:  $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Al-Dotierungsmittel:  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , Ziehgeschwindigkeit: 5 mm/s, Substrat: Borosilicatglas**

Die Abhängigkeit der FTO-Schichten von der Dotierungsmittelkonzentration (9 – 15 mol%) wird anhand der Abbildung 23 verdeutlicht. Die Durchlässigkeit der unterschiedlich dotierten Schichten im sichtbaren Bereich nimmt mit der Konzentration des Dotanden ab. Dieser Effekt ist vorwiegend auf eine mit der Fluorkonzentration zunehmende Trübung der Schichten zurückzuführen.



**Abbildung 23. Abhängigkeit der Transmission im Sichtbaren von der Dotierungsmittelkonzentration, F-dotierte SnO<sub>2</sub>-Mehrschichtsysteme gesintert jeweils 5 min bei 650°C, Sn-Precursor: SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, F-Dotierung: NH<sub>4</sub>F, Ziehgeschwindigkeit: 5 mm/s, Substrat: Borosilicatglas**

Die Abhängigkeit der Transmission im Sichtbaren von der Schichtanzahl/Schichtdicke ist in Abbildung 24 zu sehen. Die Transmission beträgt für alle untersuchten Schichtdicken über 70 %.



**Abbildung 24. Abhängigkeit der Transmission im sichtbaren Bereich von der Anzahl der Schichten, F-dotierte SnO<sub>2</sub>-Schicht 5 min bei 650°C gesintert, Sn-Precursor: SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, F-Dotierung: 60 mol% NH<sub>4</sub>F, Ziehgeschwindigkeit: 1 mm/s, Substrat: Borosilicatglas**

Abbildung 24 zeigt die gemessenen Transmissionsspektren für drei SnO<sub>2</sub>-Einzelschichten, die aus einer mit SbF<sub>3</sub> dotierten SnCl<sub>2</sub>(Ac)<sub>2</sub>-Lösung gezogen wurden. Die Transmission im sichtbaren Bereich des Spektrums liegt bei allen Schichten, unabhängig davon, bei welcher Temperatur die Schicht eingebrannt wurde, bei über 70%. Für höhere Schichtanzahlen (5 bis 10 Schichten) wurde eine deutliche blaue Absorption festgestellt, was auf die Existenz von zwei Oxidationszuständen des Antimons (Sb<sup>3+</sup> und Sb<sup>5+</sup>) in der Schicht zurückzuführen ist (Elangovan, 2003).

Abbildung 25 sind die Transmissionsspektren von SbF<sub>3</sub>-dotierten SnO<sub>2</sub>-Einzelschichten mit Zugabe von 12,6 mg/L, 126 mg/L und 256 mg/L FTO-Nanopulver zu sehen. Der Rückgang der Transmission im Sichtbaren kann mit immer größeren Schichtdicken durch die Zugabe immer höheren Mengen von FTO-Nanopulver erklärt werden. Trotz der Zugabe von FTO-Nanopulver sind die Transmissionswerte nicht unter 70 % gefallen.

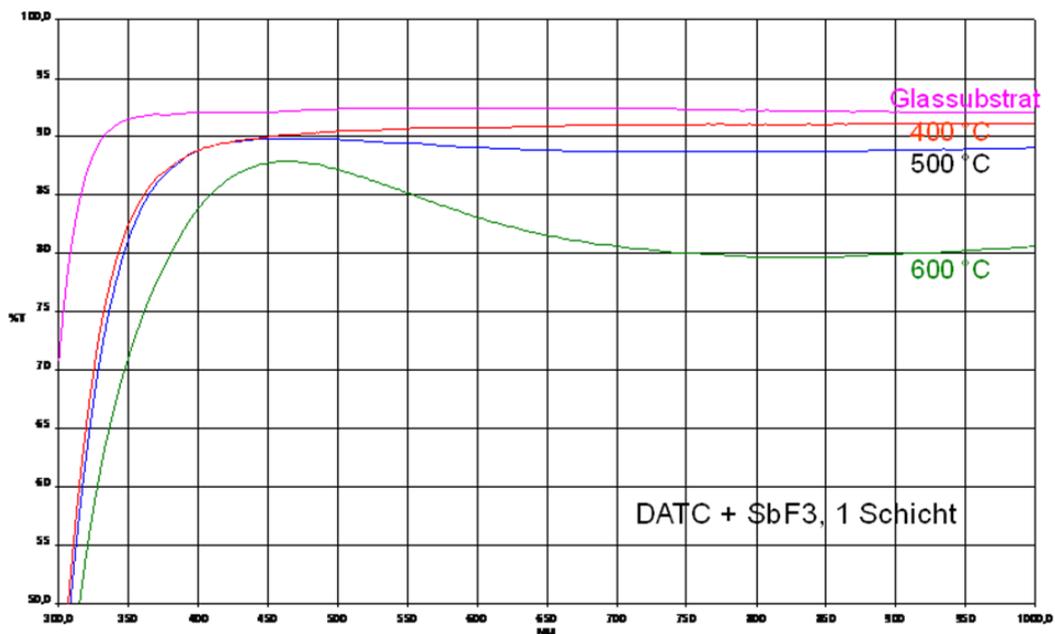


Abbildung 25. Transmissionsspektren im sichtbaren Bereich von SbF<sub>3</sub>-dotierten SnO<sub>2</sub>-Einzelschichten, gesintert bei 400°C, 500 °C und 600 °C für 7 Minuten; Sn-Precursor: SnCl<sub>2</sub>(Ac)<sub>2</sub>, Dotierung: 4 g/L SbF<sub>3</sub>, Ziehgeschwindigkeit: 3 mm/s, Substrat: Borosilicatglas

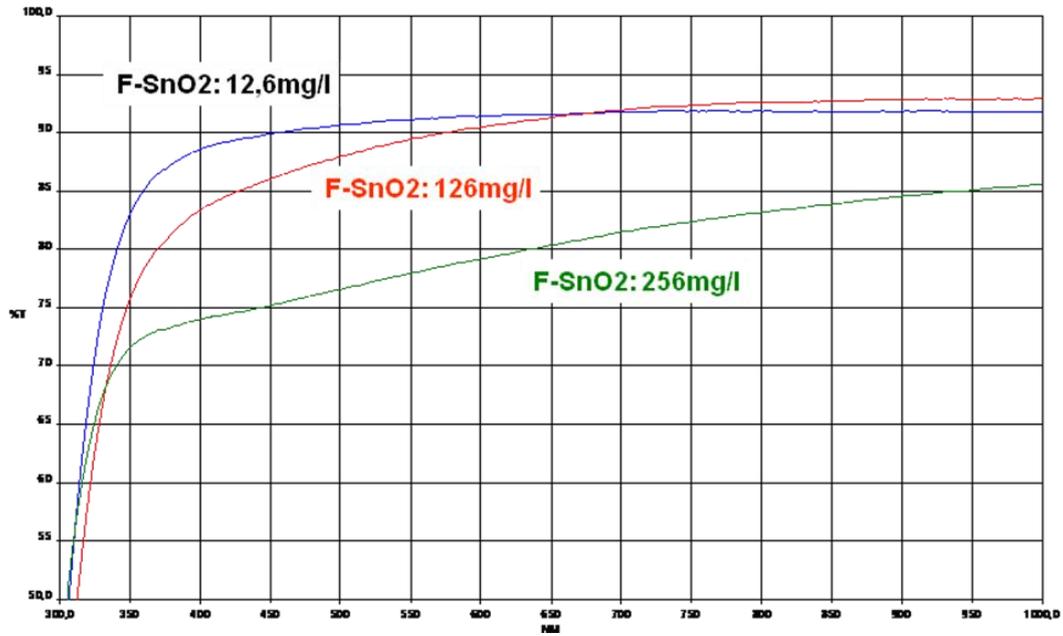


Abbildung 26. Transmissionsspektren im sichtbaren Bereich von SbF<sub>3</sub>-dotierten SnO<sub>2</sub>-Einzelschichten mit Zugabe von 12,6 mg/L, 126 mg/L und 256 mg/L FTO-Nanopulver, gesintert bei 550 °C für 6 Minuten; Sn-Precursor: SnCl<sub>2</sub>(Ac)<sub>2</sub>, Dotierung: 4 g/L SbF<sub>3</sub>, Ziehgeschwindigkeit: 4 mm/s, Substrat: Borosilicatglas

## 8.4 Infrarot -Reflexion

Abbildung 27 stellt die Abhängigkeit der IR-Reflexion von der Wellenlänge für AZO-Schichten und FTO-Schichten auf Zinnchloridbasis dar. Die mittels Tauchverfahren hergestellten Schichten weisen bei 3000 bis 5000 nm (relevanter Wellenlängenbereich für Backofenscheiben) eine IR-Reflexion von ca. 10 % auf. Das unbeschichtete Borosilicatglas reflektiert dagegen nur 5 % der einfallenden IR-Strahlung in dem genannten Bereich.

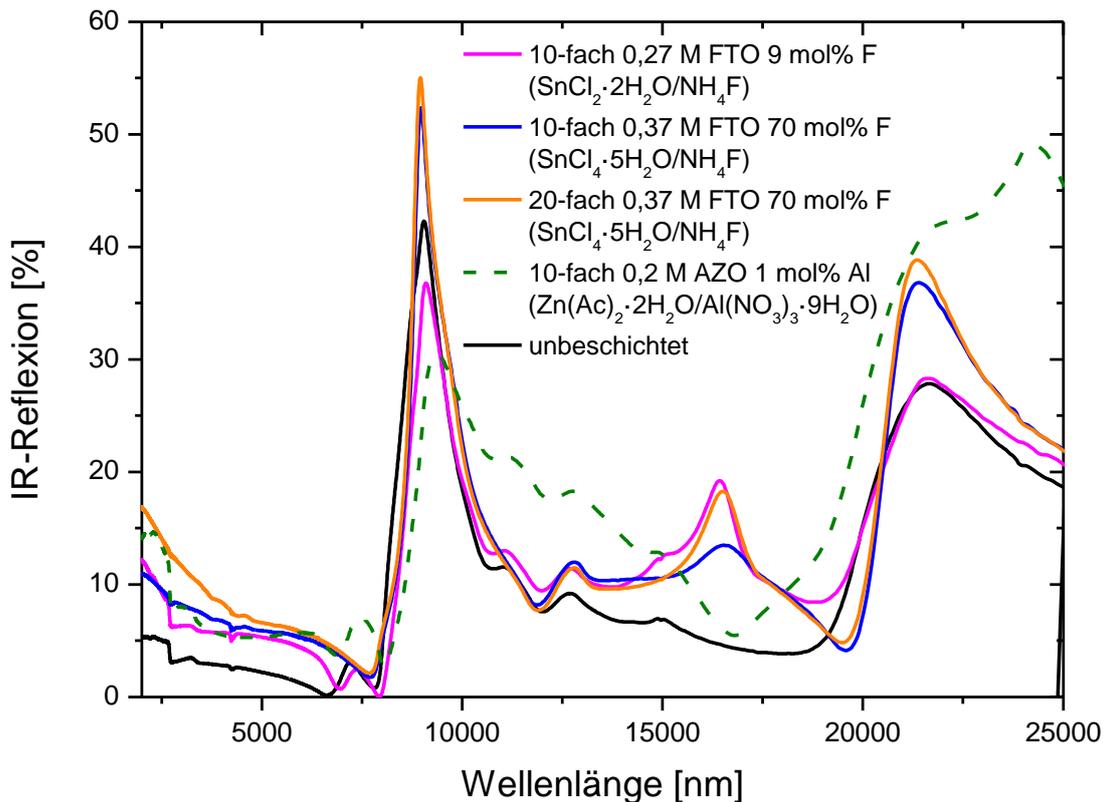


Abbildung 27. IR-Reflexion für unterschiedliche Schichtsysteme (AZO, FTO); F-dotierte SnO<sub>2</sub>-10/20-fach-Schichten, gesintert jeweils 5 min bei 650°C, Sn-Precursoren: SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, F-Dotierung: NH<sub>4</sub>F, Al-dotierte ZnO<sub>2</sub>-10-fach-Schichten, gesintert 1h bei 550°C in Luft und 1h bei 550°C in Formiergas, Zn-Precursor: Zn(Ac)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, Al-Dotierung: Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, Ziehgeschwindigkeit: 5 mm/s, Substrat: Borosilicatglas

Abbildung 28 stellt die IR-Reflexion von FTO-Schichten, die aus einer  $\text{SnCl}_2(\text{Ac})_2$ -Lösung hergestellt wurden, der IR-Reflexion von der gesprühten FTO-Musterschicht (Glas Plus) gegenüber. Die IR-Reflexion der getauchten Schichten im Wellenlängenbereich von 3000 bis 5000 nm beträgt 10 – 20 %.

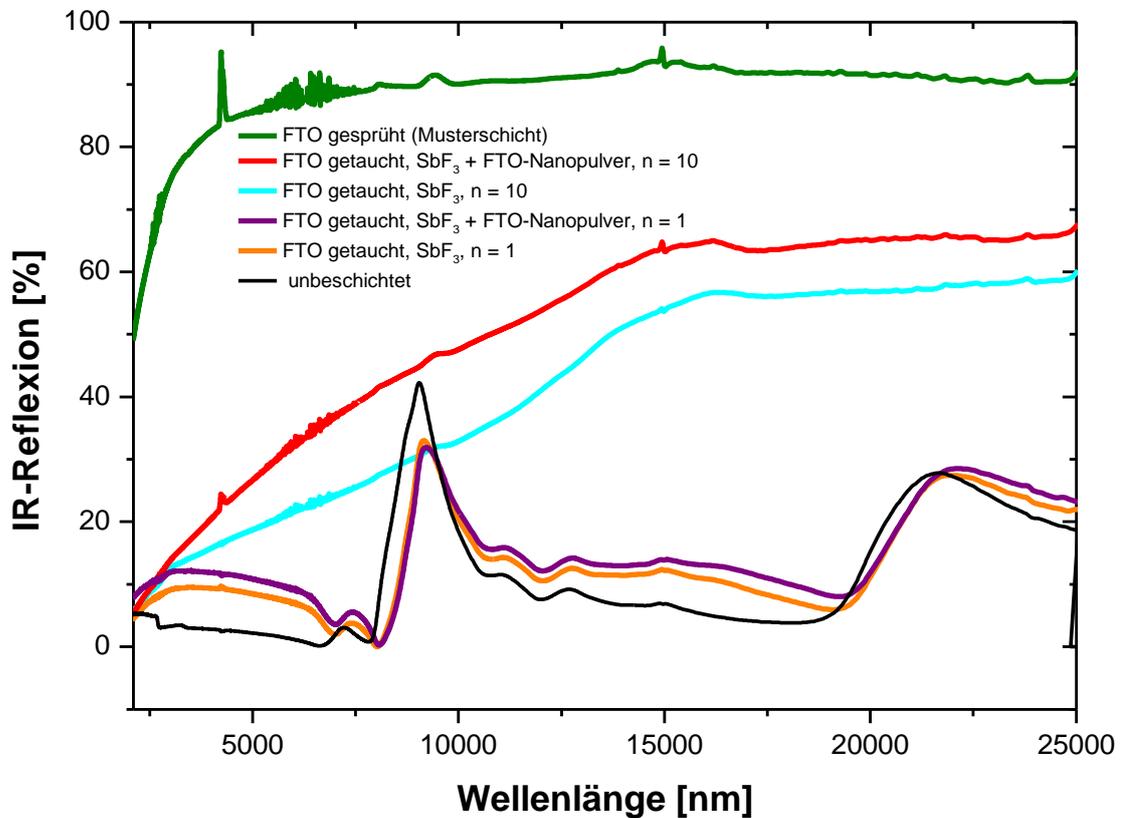


Abbildung 28. IR-Reflexion für unterschiedliche Schichtsysteme;  $\text{SbF}_3$ -dotierte  $\text{SnO}_2$ -1/10-fach-Schichten mit und ohne Zugabe von FTO-Nanopulver, gesintert jeweils 15 min bei  $550^\circ\text{C}$ , Sn-Precursor:  $\text{SnCl}_2(\text{Ac})_2$ , Dotierung: 4 g/L  $\text{SbF}_3$ , Sb-dotierte  $\text{SnO}_2$ -10-fach-Schichten aus einer kommerziell erhältlichen ATO-Lösung mit und ohne Zugabe von FTO-Nanopulver, gesintert 15 min bei  $550^\circ\text{C}$ , Ziehgeschwindigkeit: 4,5 mm/s, Substrat: Borosilicatglas

## 8.5 Zusammenfassung

In Tabelle 6 sind die bisher an der Technischen Universität Clausthal untersuchten AZO bzw. FTO-Beschichtungslösungen sowie die Eigenschaften der hergestellten Schichten dargestellt. Der niedrigste Flächenwiderstandwert von  $21 \Omega/\square$  wurde für eine 10-fache Schicht gemessen, die aus einer mit  $\text{SbF}_3$  dotierten ethanolischen  $\text{SnCl}_2(\text{Ac})_2$ -Lösung gezogen wurde.

**Tabelle 6. Zusammenstellung der am INW und von Glas Plus erzielten Ergebnisse, den Zielen der Projektphase 1 gegenübergestellt.**

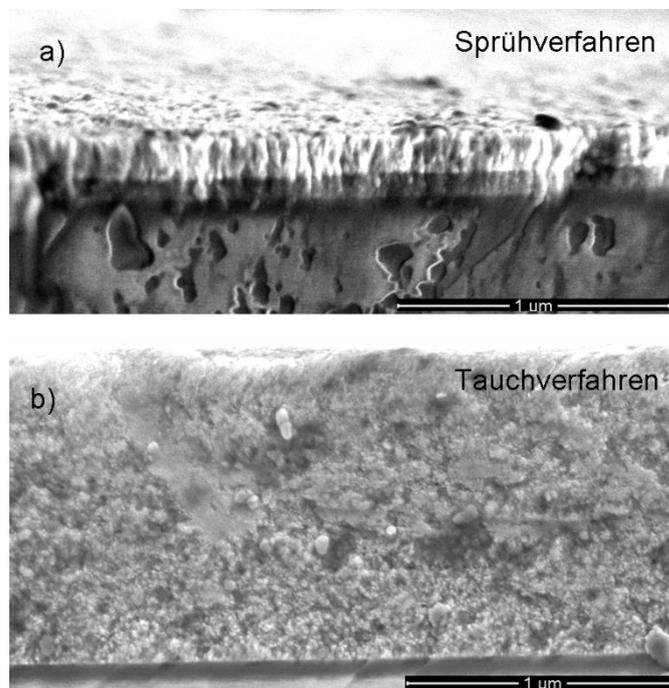
TU-Clausthal + Glas Plus											
<b>Lösungs- mittel</b>	2-PrOH	EtOH	MeOH+n -BuOH	MeOH	EtOH	1-PrOH	EtOH	EtOH	EtOH	EtOH	<b>Ziel Projektphase 1</b>
<b>Precursor</b>	$\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{SnCl}_2 (\text{Ac})_2$	$\text{SnCl}_2 (\text{Ac})_2$	$\text{SnCl}_2 (\text{Ac})_2$	$\text{SnCl}_2 (\text{Ac})_2$	
<b>Dotierungs- mittel</b>	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{F}$ in $\text{H}_2\text{O}$	-	-	$\text{SbF}_3$	$\text{SbF}_3$					
<b>Pulver- dotierung</b>	-	-	-	-	-	-	-	FTO	-	FTO	
<b>Transmission (0,4µm -1µm) [%]</b>	>70										
<b>IR-Reflexion (4µm-20 µm) [%]</b>	ca. 10% bei 3- 5 µm						10 - 20 % bei 3 - 5 µm				<b>&gt;70%</b>
<b>min. R <math>\square</math> [<math>\Omega/\square</math>]/10 Schichten</b>	2000000/ 60000 in Formier- gas	2500/ 1000 auf Kiesel- glas	3100	11000	3000	4500	120000 1-fach	256000 1-fach	1600 1-fach / 21 10-fach	3200 1-fach / 34 10-fach	<b>&lt;10000 [<math>\Omega/\square</math>]</b>

Die erzielten Ergebnisse für Transmission, elektrische Leitfähigkeit und IR-Reflexion wurden den Zielen der Projektphase 1 gegenübergestellt (Tabelle 6). Es wurden Schichten mit einem Flächenwiderstand  $< 10 \text{ k}\Omega/\square$  und einer Transmission im Wellenlängenbereich von  $0,4 \mu\text{m}$  bis  $1,0 \mu\text{m}$   $>70\%$  hergestellt. Die hohe Infrarotreflexion ( $>70\%$ ) im Wellenlängenbereich von  $4 \mu\text{m}$  bis  $20 \mu\text{m}$  (relevant für Backofenscheiben) konnte nicht erreicht werden.

## 9. Sprühschicht vs. Tauchschicht – direkter Vergleich

Die folgenden Ergebnisse, die in Form eines Posters im Rahmen der DGG- und ESG-Tagung in Magdeburg (A. Flejszar, 2010) veröffentlicht wurden, zeigen einen Vergleich zwischen einer gesprühten FTO-Musterschicht der Firma Glas Plus (siehe Kapitel 1) und einer mit  $\text{SbF}_3$  dotierten  $\text{SnO}_2$ -Schicht, hergestellt durch das Sol-Gel-Tauchbeschichtungsverfahren. Die getauchte  $\text{SnO}_2$ -Schicht, die aus einer DATC-Lösung gezogen und mit  $\text{SbF}_3$  dotiert wurde, zeichnet sich, in Hinsicht auf die Ziele der Projektphase 1 (siehe Kapitel 4.5), mit den bisher besten Eigenschaften aus. Diese Schicht wurde weiterhin zur Beschichtung von Modellsubstraten für die industriellen Anwender wie z. B. einem Tropfentrichter von der Firma HWS Labortechnik, verwendet.

Abbildung 29 stellt REM-Querschnittaufnahmen von der a) gesprühten und b) getauchten Zinnoxidschicht dar, die sich mit ähnlichen Flächenwiderständen von ca.  $60 \Omega/\square$  auszeichnen. Die Schichten haben unterschiedliche Morphologie – während die gesprühte Schicht aus säulenförmigen dicht gepackten Kristalliten besteht, ist die Tauchschicht aus kleinen sphärischen locker gepackten Kristalliten aufgebaut. Die Schichtdicke der 10-fach getauchten Schicht beträgt mit  $1,5 \mu\text{m}$  das 6fache der gesprühten Schicht. Die Sprühschicht zeichnet sich zudem mit einer höheren Oberflächenrauigkeit im Vergleich zu der Tauchschicht aus, was der Abbildung 30 und Tabelle 7 zu entnehmen ist.



**Abbildung 29.** REM-Aufnahmen von einer a) gesprühten FTO-Musterschicht und b) 10-fach-getauchten (DATC) mit  $\text{SbF}_3$ -dotierten bei  $600^\circ\text{C}$  für 15 min. eingebrannten Zinnoxidschicht, Substrat: Borosilicatglas

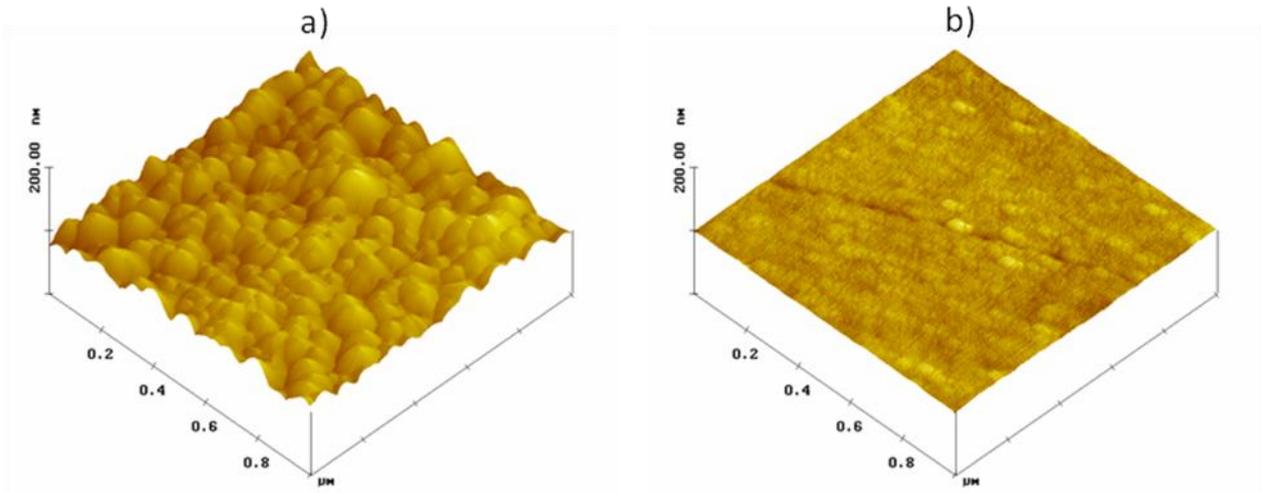


Abbildung 30. AFM-Aufnahmen von einer a) gesprühten FTO-Musterschicht und b) 10-fach-getauchten (DATC) mit  $\text{SbF}_3$ -dotierten bei  $600^\circ\text{C}$  für 15 min. eingebrannten Zinnoxidschicht, Substrat: Borosilicatglas

Die XRD-Analyse der beiden Schichten in der Abbildung 31 b) hat ergeben, dass die Größe der Kristallite der gesprühten Schicht ca. 18 nm und die der Tauchschrift ca. 4 nm beträgt. Der große Unterschied (4,5 Mal) in der Kristallitgröße scheint sowohl die thermischen (Abbildung 31 a) als auch die elektrischen Eigenschaften der Schichten zu beeinflussen, die Tabelle 7 entnommen werden können.

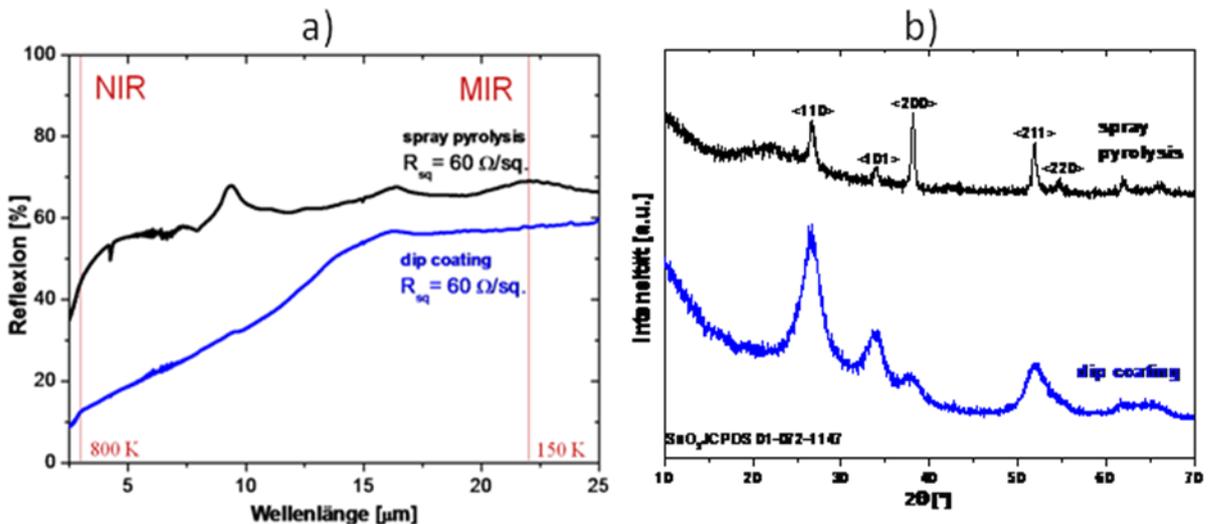


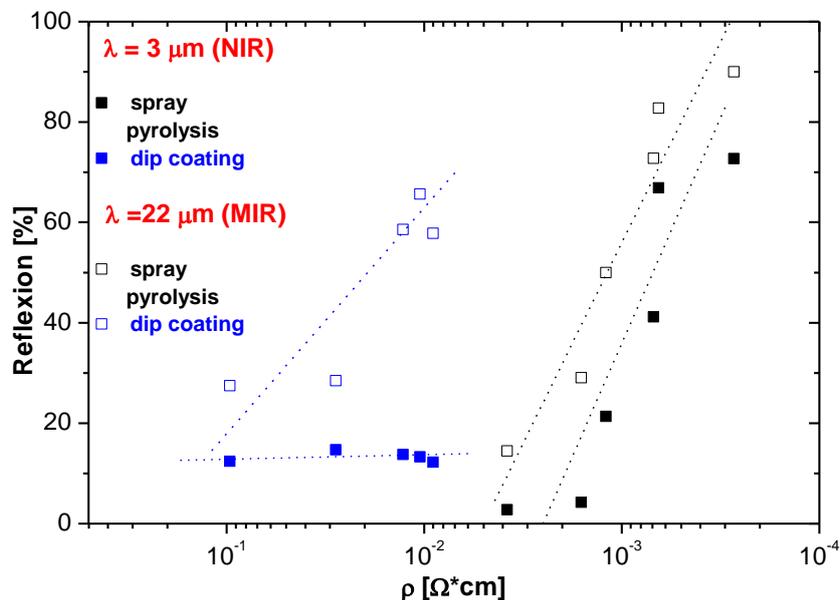
Abbildung 31. a) Abhängigkeit der IR-Reflexion von der Wellenlänge und b) XRD-Spektren für gesprühte FTO-Musterschicht und 10-fach-getauchte (DATC) mit  $\text{SbF}_3$ -dotierte bei  $600^\circ\text{C}$  für 15 min. eingebrannte Zinnoxidschicht, Substrat: Borosilicatglas

Obwohl die Elektronenkonzentration der Tauchschrift fast das Doppelte der Sprühschrift beträgt, ist die Elektronenbeweglichkeit mehr als eine Größenordnung geringer, was auch

mit dem spezifischen Widerstand korreliert (siehe Tabelle 7). In kristallinen Schichten wird der Transport der Elektronen durch Streuprozesse an den Korngrenzen limitiert (Prins, 1998). Die Korngrenzstreuung entsteht durch elektrostatische Ladungsfallen zwischen den Grenzen der Kristallite. Je kleiner die Kristallite, desto größer der Anteil an Korngrenzen, was die schlechtere Elektronenbeweglichkeit (Leitfähigkeit) in Schichten mit kleinerer Kristallitgröße erklärt.

**Tabelle 7. Gegenüberstellung von Eigenschaften einer FTO-Muster-Sprühschicht und einer SnO<sub>2</sub>-Tauchschicht aus DATC-Lösung dotiert mit SbF<sub>3</sub>, Sintertemperatur: 600°C für 15 Minuten, Substrat: Borosilicatglas**

Beschichtungs- technik	Flächen- widerstand R <sub>□</sub> [Ω/□]	IR-Reflexion [%]		Kristallit- größe D [nm]	Rauigkeit RMS [nm]	Schichtdicke d [μm]	Spezifischer Widerstand ρ [10 <sup>-3</sup> Ωcm]	Elektronen- mobilität μ [cm <sup>2</sup> /Vs]	Elektronen- konzentration n [cm <sup>-3</sup> ]
		λ = 3 [μm] (NIR)	λ = 22 [μm] (MIR)						
spray pyrolysis	60 ± 3	44 ± 1	69 ± 1	18 ± 1,8	7,5 ± 0,1	0,25 ± 0,005	1,5 ± 0,1	26,9 ± 0,1	1,53 ± 0,01
dip coating	60 ± 5	13 ± 1	57 ± 1	4 ± 0,4	0,8 ± 0,05	1,5 ± 0,1	9 ± 0,9	2,5 ± 0,5	2,97 ± 0,01



**Abbildung 32. Abhängigkeit der IR-Reflexion von dem spezifischen Widerstand für gesprühte FTO-Musterschichten und getauchte (DATC) mit SbF<sub>3</sub>-dotierte Zinnoxidschichten, Substrat: Borosilicatglas**

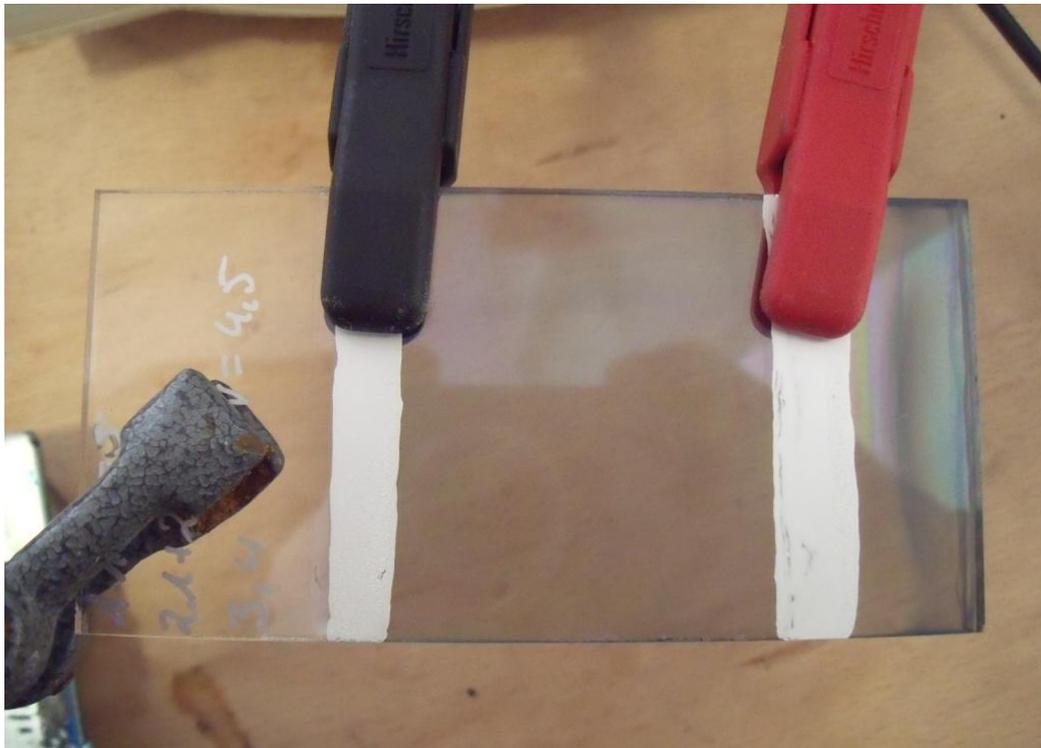
Abbildung 32 zeigt die Abhängigkeit der IR-Reflexion von dem spezifischen Widerstand für gesprühte und getauchte Zinnoxidschichten bei Wellenlängen von 3 (NIR) und 22  $\mu\text{m}$  (MIR). Während die IR-Reflexion von beiden Schichten bei 22  $\mu\text{m}$  mit der Abnahme des spezifischen Widerstands ansteigt, beobachtet man bei 3  $\mu\text{m}$  nur eine Zunahme der IR-Reflexion für die gesprühte Schicht – die IR-Reflexion von der getauchten Schicht scheint unabhängig zu sein von dem spezifischen Widerstand. Die Ursache für dieses Verhalten kann an den immer noch zu hohen (im Vergleich zu Sprühschichten) spezifischen Widerständen ( $>9 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ ) der getauchten Schichten liegen.

## 10. $\text{SnO}_2$ -Schichten zur elektrischen Widerstandsbeheizung

Die Schichten auf Basis von  $\text{SnCl}_2(\text{Ac})_2$ , die sich mit den niedrigsten Flächenwiderständen von ca.  $60 \Omega/\square$  für die 10-fache Schicht (siehe Abbildung 33) auszeichnen, wurden bezüglich ihrer Eignung als Heizschichten geprüft. Bei Heizschichten ist der elektrische Widerstand so einzustellen, dass die gewünschte Heizleistung bei vorgegebener Spannung erreicht werden kann. Es muss also eine Regelung der Heizung vorhanden sein. Zinnoxid weist ein NTC (*Negative Temperature Coefficient*) Verhalten auf, was es zu einem Heißleiter macht. Der mit zunehmender Temperatur sinkende Widerstand der Schicht führt bei konstanter Spannung nach der Gleichung  $P = U^2/R$  zu einer stetig steigenden Leistung (P).

Als erstes Muster wurde eine Borosilicatglasscheibe, die in Abbildung 33 zu sehen ist, im Tauchverfahren mit fünf Schichten hergestellt. Die Kontaktierungsschicht wurde durch Aufbringen von Leitsilber erzeugt, das bei  $450^\circ\text{C}$  eingebrannt wurde. Der an den so entstandenen Kontakten gemessene Kaltwiderstand betrug 66 Ohm. Es wurde zunächst die Konstantspannung von 40V DC angelegt, bei der der Strom 750 mA betrug, was einer Leistung von 30 W bzw.  $1,2 \text{ W/cm}^2$  entspricht. Die mit einem Handpyrometer gemessene Oberflächentemperatur, belief sich auf  $170^\circ\text{C}$ . Nach 20 Heizzyklen, jeweils von Raumtemperatur beginnend, war keine Änderung des Kaltwiderstands zu beobachten.

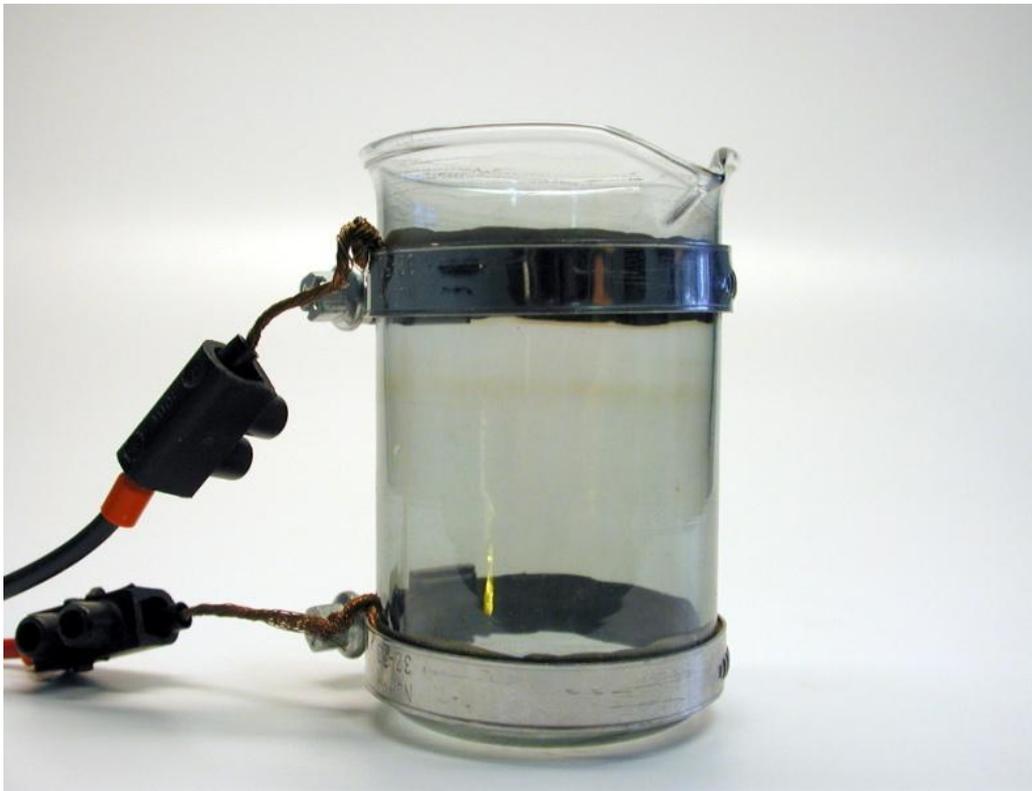
Weiterhin wurde nun mit einer Wechselspannung von 100 V und daraus resultierender Leistung von 150 W geheizt, was einer Flächenleistung von  $6 \text{ W/cm}^2$  entspricht. Die gemessene Oberflächentemperatur lag hier bei  $450^\circ\text{C}$ . Nach 4 Zyklen mit 10 minütiger Heizzeit stieg der Kaltwiderstand von 66 auf 72 Ohm.



**Abbildung 33. Heizversuch mit SnO<sub>2</sub>-5-fach-Schicht (DATC/SbF<sub>3</sub>/FTO-Partikel), Kaltwiderstand: 66 Ohm, Beheizung mit: 40V / 750 mA. Leistung = 30 W, Flächenleistung: 1,2 W/cm<sup>2</sup>, Oberflächentemperatur: 170°C, Substrat: Borosilicatglas**

Aufbauend auf dieser Beobachtung sollte durch die Erhöhung der Schichtdicke durch elektrisch leitfähige Partikel und eine Mehrfachbeschichtung die Heizschicht optimiert werden. Bei dünnen Schichten im nm-Bereich stellen Defekte wie Löcher oder Risse aus elektrischer Sicht lokale Widerstände dar. Die elektrische Leistung, die hier abfällt, kann die Temperaturen lokal so stark erhöhen, dass die Schichten versagen. Die Messungen der Schichtdicke (siehe Abbildung 16) hatte ergeben, dass sich durch Partikeldotierung und Mehrfachbeschichtung Schichtdicken bis 3,5 µm herstellen lassen. So wurde die SbF<sub>3</sub>-dotierte Beschichtungslösung auf Basis von SnCl<sub>2</sub>(Ac)<sub>2</sub> (DATC) mit 2 Gew% FTO-Partikeln der Fa. Keeling&Walker versetzt. Die Untersuchungen wurden exemplarisch an einem 100 ml Becherglas mit 6-fach Beschichtung durchgeführt, welches in Abbildung 34 zu sehen ist. Die Einzelschichten wurden bei 600°C für jeweils 15 Minuten eingebrannt. Die Kontaktierung erfolgte durch Auftragen von Leitsilber mit Einbrand bei 450°C. Ein Kupferkabel wurde mittels einer Schlauchschelle auf die Silberschicht gepresst. An den Kontakten wurde ein Kaltwiderstand von 12 Ohm gemessen. Die Beheizung erfolgte mittels Wechselstrom, der über einen handelsüblichen Dimmer geregelt wurde.

Für die Heizversuche wurde das 100 ml-Becherglas jeweils mit 80 ml Wasser so befüllt, dass die komplette Heizzone genutzt wurde. Die Leistung wurde stufenweise auf 560 W hoch geregelt. Das Wasser kochte nach einer Zeit von ca. 15 Sekunden. Es wurden insgesamt 70 Kochzyklen durchgeführt. Der Kaltwiderstand blieb nach diesen Hochlastversuchen unverändert bei ca. 12 Ohm.



**Abbildung 34. Heizversuch mit SnO<sub>2</sub>-6-fach-Beschichtung (DATC/SbF<sub>3</sub>/FTO-Partikel), Kaltwiderstand: 12 Ohm, Heizfläche: 68 cm<sup>2</sup>, Beheizung mit: 80V/7A = 560 W, Flächenleistung: 8,2 W/cm<sup>2</sup>**

Bei Teilbefüllung kommt es bei hohen Heizraten zu großen Temperaturunterschieden zwischen Schicht und Glas; die entstehende Wärme kann im unbefüllten Teil nicht vom Wasser aufgenommen werden. Die thermisch induzierten Spannungen können zu Rissbildung in der Schicht und im Glas führen. Dieser Belastungsfall ist bei der praktischen Anwendung jedoch der Häufigste. Die zugehörigen Heizversuche wurden wie bei ganzer Befüllung durchgeführt, nun aber mit halber Befüllung und einer Leistung von 280 W bzw. 4 W/cm<sup>2</sup>.

Die Schicht versagte nach 8 Kochversuchen. Es bildete sich ein ringförmiger geschlossener Riss parallel zu den Kontaktierungszone, der Abbildung 35 entnommen werden kann. Dieser befand sich genau auf der Höhe des Wasserfüllpegels im Inneren des Glases. Die Oberflächentemperatur des nicht befüllten Teils des Becherglases lag während des Versuchs stets etwa 240°C höher, als des befüllten Bereichs. Der Kaltwiderstand hatte sich nach 5 Versuchen von ca. 12 auf 14 Ohm erhöht, was ein Nachweis für eine beginnende Zerstörung ist.



**Abbildung 35. Heizversuch mit hoher Leistung mit einer SnO<sub>2</sub>-6-fach-Beschichtung (DATC/SbF<sub>3</sub>/FTO-Partikel) auf einem 100 ml Becherglas; Kaltwiderstand: 12 Ohm, Heizfläche: 68 cm<sup>2</sup>, Beheizung mit: 80V/7A = 560 W, Flächenleistung: 8,2 W/cm<sup>2</sup>; Bei halber Befüllung reißt die Schicht beim Heizen mit hoher Leistung auf. Das Rissnetzwerk im Glas ist deutlich zu erkennen**

Mit der beschriebenen FTO-Partikel dotierten Beschichtungslösung wurde nun nach Absprache mit Partner HWS Labortechnik ein 500 ml-Tropftrichter mit Schichtbeheizung als Prinzipmuster hergestellt, der in Abbildung 36 zu sehen ist. Die maximale Einbrenntemperatur der Schichten auf dem Tropftrichter war durch die Einschmelzungen am Auslass des Trichters auf 500°C begrenzt. Da die elektrische Leitfähigkeit bei niedrigeren Schichteinbrenntemperaturen sinkt (siehe Abbildung 8 und Abbildung 13), mussten 11 Einzelschichten aufgetragen werden, um nach Kontaktierung einen Kaltwiderstand von 120 Ohm zu erzielen.

Die Kochversuche wurden zyklisch, immer beginnend von Raumtemperatur bis 95°C durchgeführt. Diese Belastungsart ist am kritischsten für die Schichten, da stets eine Temperaturwechselbelastung vorliegt. Der Fall des andauernden Kochens oder Heizens ist im Vergleich dazu unkritischer. Es wurde Wechselstrom mit der Spannung von 220V angelegt; die Leistung betrug 400 W. Mit dieser Flächenleistung von 1,15 W/cm<sup>2</sup> wurden 70 Heizzyklen mit einem Flüssigkeitsvolumen (H<sub>2</sub>O) von 500 ml durchgeführt. Die Oberflächentemperatur der Schichten bei Maximallast lag etwa 20°C höher als die Wassertemperatur innen und der Heißwiderstand betrug bei 95° R = 95 Ohm. Der Kaltwiderstand von 120 Ohm änderte sich nach 70 Zyklen mit jeweils etwa 6-7 min Dauer nicht.



**Abbildung 36. Heizversuch am 500 ml Tropfentrichter mit SnO<sub>2</sub>-11-fach-Beschichtung (DATC/SbF<sub>3</sub>/FTO-Partikel), Kaltwiderstand: 120 Ohm, Beheizung mit: 220V / 400 W, entspr. einer Flächenleistung von:  $P = 1,15 \text{ W/cm}^2$ , Heizen von 500 ml Wasser von 25°C auf 95°C in 6-7 Minuten, Kaltwiderstand: unverändert nach 70 Heizzyklen**

Der Heizversuch wurde mit halber Befüllung des Trichters fortgeführt. Es wurde eine Wechselspannung von 180 V angelegt, was einer Flächenbelastung von  $0,6 \text{ W/cm}^2$  entsprach. Der Ablauf der Heizprozedur war identisch zum Versuch mit vollgefülltem Trichter. Die Oberflächentemperatur des Glaskolbens im nicht befüllten Teil des Trichters lag während des Versuchs stets etwa 30°C höher als im befüllten Bereich des Trichters. Der Kaltwiderstand änderte sich nach 50 Heizzyklen nicht. Es war auch keine Rissbildung zu beobachten, was auf geringere Flächenleistung als im Fall des Becherglases zurückzuführen ist. Die genaue Untersuchung der optimalen Heizleistungen bei bestimmten Glasapparategeometrien soll in der Projektphase 2 erfolgen.

## 11. Fazit

In der ersten Projektphase des DBU Forschungsprojektes 26445-22 wurden unterschiedliche Ausgangskomponentensysteme für die Herstellung einer leitfähigen, transparenten Sol-Gel-Schicht auf Glas untersucht und bewertet. In Hinsicht auf die Ziele der Projektphase 1 wurde die bisher erfolgreichste Schicht auf Basis des organischen Zinnprecursors  $\text{SnCl}_2(\text{Ac})_2$  mit einer  $\text{SbF}_3$ -Dotierung hergestellt. Für 1,5 bis 3,5  $\mu\text{m}$  dicke 10-fach Schichten auf Borosilicatglas wurden Flächenwiderstände  $< 100 \Omega/\square$  gemessen, was einem spezifischen Widerstand in der Größenordnung von  $10^{-2} \Omega\text{cm}$  entspricht. Die Transmission liegt hier bei über 70%.

Damit erfüllen die Schichteigenschaften die formulierten physikalischen Ziele der Projektphase 1 im Hinblick auf elektrische Leitfähigkeit und Transmission. Die Infrarotreflexion ist für die Anwendung der Backofenscheibe zu gering, genügt jedoch anderen Anwendungen, z.B. aus dem Bereich der Antistatik, siehe auch Kapitel 2 und 6.2 der Projektbeschreibung.

Die Zielstellung bzgl. der Prozessfähigkeit bei Glas Plus ist erfüllt (Projektbeschreibung S. 11). Die Lösung ist beschichtungsfähig, länger als einen Monat stabil, die Schichten zeigen keine Risse, sind temperaturbeständig und wischfest.

Die Betrachtung der formulierten Abbruchkriterien der Projektphase 1 zeigt, dass die Schichten hinsichtlich Flächenwiderstand, Transmission, Beschichtungsfähigkeit und Schichthaftung Ihre Anforderungen erfüllen.

Die Heizversuche an der mit FTO-Pulver dotierten Schicht haben die prinzipielle Eignung zur Beheizung von Glasgefäßen gezeigt, dies auch mit hohen Heizleistungen von  $8 \text{ W/cm}^2$ . Einer wirtschaftlichen Umsetzung steht bislang die Notwendigkeit der Mehrfachbeschichtung im Wege.

In der zweiten Projektphase ist das vorrangige Ziel, den spezifischen Widerstand der Schichten zu senken, dass ein spezifischer Widerstand von  $10^{-4} \Omega\text{cm}$  für eine optimale IR-Reflexion erreicht wird und die Notwendigkeit der Mehrfachbeschichtung entfällt. Somit werden die Schichten für die Heizanwendung optimiert, gleichzeitig werden die beschriebenen Produktanwendungen mit IR-Reflexion adressiert.

Bei der Heizfunktion ist die Langzeitprüfung der Schichten mit entsprechendem produktnahem Aufbau von Heizgefäß und Regelung Schwerpunkt der Arbeiten. Zur Steigerung der IR Reflexion werden Maßnahmen zum gezielten säulenförmigen Wachstum großer  $\text{SnO}_2$  Kristallite ergriffen. Im Fokus stehen der Einbrand der Schichten mittels alternativer Methoden wie z.B. Gasflamme oder Laser.

## 12. Literaturverzeichnis

- Al-Dahoudi, N., Aegerter, M. A. 2002.** Conducting antistatic and antistatic-antiglare coatings made with hybrid sols. *Mol Cryst Liq Cryst.* 2002, Bd. 374, S. 91-100.
- Al-Dahoudi, N., Solieman, A., Aegerter, M. A. 2004.** Properties of transparent conducting coatings (TCO) made by chemical nanotechnology process. *Ceram. Trans.* 2004, Bd. 148, S. 147-154.
- Arfsten, N. J. 1984.** Sol-gel derived transparent IR-reflecting ITO semiconductor coatings and future applications. *J. Non-Cryst. Sol.* 1984, Bd. 63, S. 243-249.
- Bae, J. W., Lee, S. W., Yeoma, G. Y. 2007.** Doped-Fluorine on Electrical and Optical Properties of Tin Oxide Films Grown by Ozone-Assisted Thermal CVD. *J. Electrochem. Soc.* 2007, Bd. 154, S. D34-D37.
- Banerjee, A. N., Kundoo, S., Saha, P., Chattopadhyay, K. K. 2003.** Synthesis and Charakterisation of Nano-Crystalline Fluorine-Doped Tin Oxide Thin Films by Sol-Gel Method. *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 2003, Bd. 28, S. 105-109.
- Boutet, S., Gamard, A., Jousseume, B., Toupance, T., Campet, G., Cachet, H. 2002.** Fluorinated organotins as precursors of F-doped tin dioxide. *Main Group Met. Chem.* 2002, Bd. 25, S. 59-65.
- Davies, B. M., Pannell, K. H., Albright, S. P. 1994.** Diffusion barrier of sol-gel derived silica for sprayed tin oxide film on soda-lime glass. *J. Mater. Res.* 1994, Bd. 9, S. 226-228.
- Dornier GmbH. 1989.** *Ofenfenster. DE 39 23 734 C1* 1989.
- Elangovan, E., Ramamurthi, K. 2003.** Studies on optical properties of polycrystalline SnO<sub>2</sub>:Sb thin films prepared using SnCl<sub>2</sub> precursor. *Cryst. Res. Technol.* 38, No. 9 (2003) 779-. 2003, Bd. 38, 9, S. 779-784.
- Flejszar, A., Hensch, G., Deubener, J., Wermbter, K., Hinz, P. 2010.** *FTO coatings on glass by spray pyrolysis and sol-gel dip coating.* Magdeburg : 84. Glastechnische Tagung der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft (DGG), 10. Konferenz der European Society of Glass Science and Technology (ESG), 2010.
- Frischat, G. 2002.** *Sol-Gel Funktionsschichten.* 2002. S. 161, 163-178, Konferenz-Einzelbericht: Fachforum Sol-Gel-Verfahren in der modernen Beschichtungstechnik.
- Fukano, T., Motohiro, T. 2004.** Low-temperature growth of highly crystallized transparent conductive fluorine-doped tin oxide films by intermittent spray pyrolysis deposition. *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells.* 2004, Bd. 82, S. 567-575.
- Giraldi, T. R., Escotte, M.T., Bernardi, M. I. B., Bouquet, V., Leite, E. R., Longo, E., Varela, J. A. 2004.** Effect of thickness on the electrical and optical properties of Sb doped SnO<sub>2</sub> (ATO) thin films. *J. Electroceramics.* 2004, Bd. 13, S. 159-165.

- Leite, E. R., Bernardi, M. I. B., Longo, E., Varela, J. A., Paskocimas, C. A. 2004.** *Thin Solid Films*. 2004, Bd. 449, S. 67-72.
- Liu, J. 1998.** *Sol-Gel Herstellung und Charakterisierung von ITO Schichten*. [Hrsg.] PAPIERFLIEGER. Clausthal-Zellerfeld : s.n., 1998. Dissertation.
- Livage, J., 2004.** Basic principles of Sol-Gel chemistry. [Buchverf.] M. A., Menning, M., Aegerter. *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*. Boston : KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, 2004.
- Miele&Cie GmbH. 1996.** *Backofen mit einer Einrichtung zur pyrolytischen Selbstreinigung*. DE 196 38 241 A1 1996.
- . **2005.** *Tür für ein Haushaltsgerät mit demontierbarer Scheibe*. DE 10 2005 004 944 B4 2005.
- Philips, N. V. 1969.** *Verfahren zur Herstellung von SO<sub>2</sub>-Schichten auf Trägern*. *Offenlegungsschrift* 1496 590 1969.
- Prins, M. W. J., Grosse-Holz, K.-O., Cillessen, J. F. M., Feiner, L. F. 1998.** Grain-boundary-limited transport in semiconducting SnO<sub>2</sub> thin films: Model and experiments. *J. Appl. Phys.* 1998, Bd. 83, S. 888-893.
- Purushothaman, K. K., Dhanashankar, M., Muralidharan, G. 2009.** Preparation and characterisation of F doped SnO<sub>2</sub> films and electrochromic properties of FTO/NiO films. *Curr. Appl. Phys.* 2009, Bd. 9, S. 67-72.
- Pütz, J., Aegerter, M. A. 2004.** Vielseitiges Nassbeschichtungsverfahren für funktionelle Oberflächen. *Glas Sci. Technol.* 2004, Bd. 77, S. 229-238.
- Ray, S. C., Karanjai, M. K., Gupta, D. D. 1998.** Tin oxide based transparent semiconducting films deposited by the dip-coating technique. *Surf. Coat. Tech.* 1998, Bd. 102, S. 73-80.
- Scherrer, P. 1918.** Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Göttinger Nachrichten Gesellschaft*. 1918, Bd. 2, S. 98-100.
- Schott AG. 2004.** *Glasrohrheizeinrichtung*. DE 10 2004 020 166 A1 2004.
- . **2003.** *Kochsystem mit direkt beheizter Glas Keramik Platte*. WO 00 2003 105 531 A1 2003.
- . **2004.** *Verfahren zur Beschichtung eines Glasrohres und Glasrohr*. DE 10 2004 020 164 A1 2004.
- Schott Glas. 2004.** *Backofentür*. DE 102 33 357 A1 2004.
- Schott Glaswerke. 1993.** *Temperaturdämmendes Sichtfenster oder -türe für ein Gerät mit einer von seiner Umgebungstemperatur abweichender Innentemperatur*. DE 43 33 033 C1 1993.

—. 1993. *Verwendung von Sn (IV)-Carboxylaten als Ausgangsverbindungen für Tauchlösungen zur Herstellung leitfähiger Einkomponentenschichten aus reinem oder dotiertem SnO<sub>2</sub> auf Glassubstraten.* DE 433 79 86 C2 1993.

**Seki, S., Sawada, Y., Ogawa, M., Yamamoto, M., Kagota, Y., Shida, A., Ide, M. 2003.** Highly conducting indium-tin-oxide transparent films prepared by dip-coating with an indium carboxylat salt. *Surf. Coat. Technol.* 2003, Bde. 169-170, S. 525-527.

**Shigeno, E., Shimizu, K., Seki, S., Ogawa, M., Shida, A., Ide, M., Sawada, X. 2002.** Formation of indium-tin-oxide films by dip coating process using indium dipropionate monohydroxide. *Thin Solid Films.* 2002, Bd. 411, S. 56-59.

**Smith, A. ,Laurent J-M, Smith D. S., Bonne, J. P. 1998.** Experimental survey of different precursor/solvent pairs for the deposition of tin dioxide by pyrosol. *Thin Solid Films.* 1998, Bd. 315, S. 17-21.

**Wu, S., Yuan, S., Shi, L., Zhao, Y., Fang, J. 2010.** Preparation, characterisation and electrical properties of fluorine-doped tin dioxide nanocrystals. *J. Colloid Interface Sci.* 2010, Bd. 346, S. 12-16.