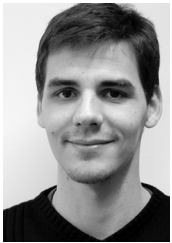


Lotuseffekt, Kohlrabiblatt, Mottenaugen? Nanostruktur-Design für ultrahydrophobe Oberflächen

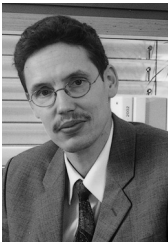
Angela Duparré, Marcel Flemming, Gunther Notni



Angela Duparré



Marcel Flemming



Gunther Notni

Die Natur als Vorbild

Seit einigen Jahren ist bekannt, dass glatte Oberflächen mit einer entsprechenden molekularen Oberflächenstruktur eine »intrinsische Hydrophobie« mit Wasserkontaktwinkeln bis max. 120° ausbilden, zum Erreichen von Ultrahydrophobie mit wesentlich höheren Kontaktwinkeln aber zusätzlich eine raue Struktur vorhanden sein muss /1/, (Abb. 1).

Die Natur liefert nun beeindruckende Beispiele, wie durch raue Strukturen eine Oberfläche ultrahydrophob und damit selbstreinigend wird. Besonders bekannt wurde dabei der so genannte Lotuseffekt: Wassertropfen perlen von Lotusblättern vollständig ab und reißen vorhandene Schmutzpartikel rückstandsfrei mit (Abb. 2). REM-Aufnahmen der Blattoberfläche zeigen die ausgeprägten Strukturanordnungen (Abb. 3).

Es liegt damit zunächst nahe, solche und ähnlich regelmäßige Anordnungen aus der Pflanzen- und auch Tierwelt (z. B. Mottenaugen) zum Vorbild für eine Übertragung auf technische Oberflächen heranzuziehen /2/. Beim Blick auf die Blattoberflächen weiterer Pflanzen, wie z. B. *Brassica oleracea* var. *Gongylodes* (Kohlrabi, Abb. 4), zeigt sich jedoch, dass Ultrahydrophobie auch auf völlig anderen, unregelmäßigen Strukturen basieren kann (Abb. 5).

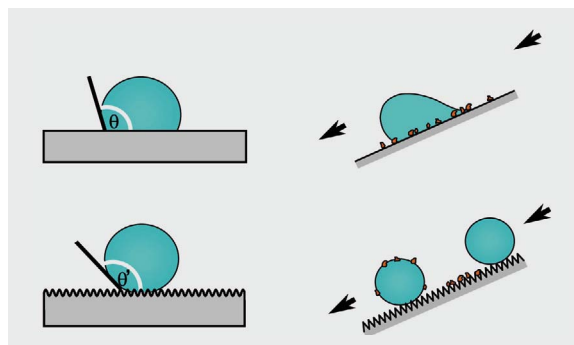


Abb. 1: Prinzipschema Hydrophobie – Ultrahydrophobie.

Fig. 1: Schematic picture hydrophobicity – ultra-hydrophobicity.



Abb. 2: Lotusblatt. Wassertropfen auf der Blattoberfläche (www.dbu.de).

Fig. 2: The lotus leaf. Water drops on leaf surface (www.dbu.de).

Lotus effect, kohlrabi leaf, motheye?

Nanostructure design for ultra-hydrophobic surfaces

Angela Duparré, Marcel Flemming, Gunther Notni

The example: nature

For several years smooth surfaces with appropriate molecular structures have been known to exhibit an "intrinsic hydrophobicity" with water contact angles of up to 120° , while ultra-hydrophobicity, e. g. considerably higher contact angles, can only be achieved through additional surface roughness /1/, (Fig. 1).

It is nature that provides impressive examples of how rough structures make a surface hydrophobic and hence self-cleaning. In particular, the so-called Lotus effect became popular: water drops entirely roll off the lotus leaf and drag along any dirt particles without leaving residues (Fig. 2). The REM images in Fig. 3 display the pronounced structural features.

Consequently, the search for a technological realization of ultra-hydrophobic surfaces has initially focused on similar, regular structures which are known to exist in the flora and fauna (e. g. motheye). However examination of the surfaces of other plant leaves, such as *Brassica oleracea* var. *Gongylodes* (kohlrabi, Fig. 4), reveals that ultra-hydrophobicity also occurs on completely different and irregular structures (Fig. 5).

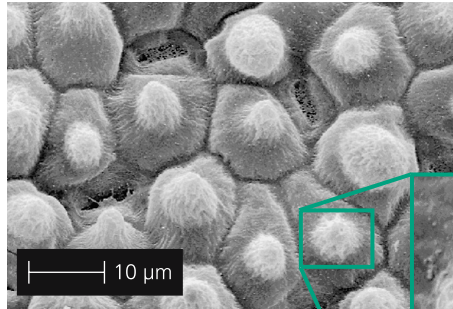


Abb. 3:
REM Aufnahmen der
Oberflächenstruktur des Lotusblatts.

Fig. 3:
REM images of the surface
structure of a Lotus leaf.

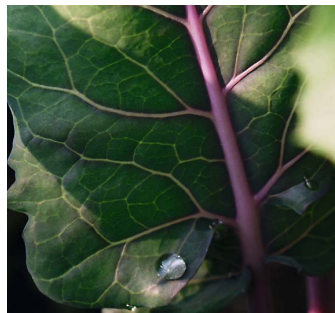
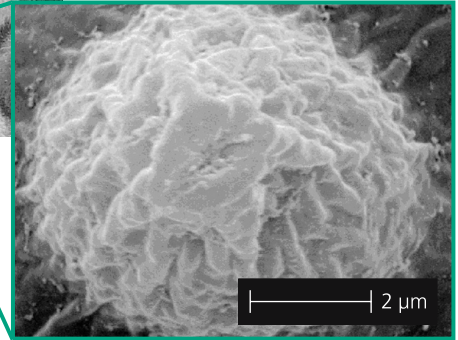


Abb. 4:
Kohlrabiblatt mit Wassertropfen.

Fig. 4:
Kohlrabi leaf with water drops.

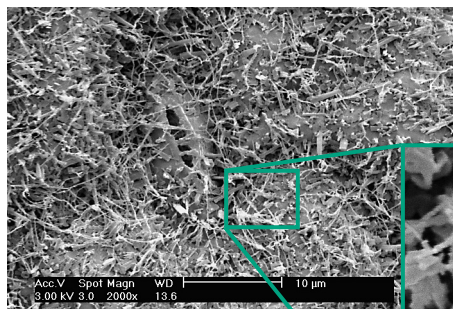
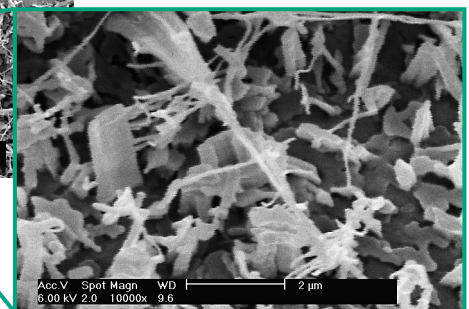


Abb. 5:
REM-Aufnahmen der
Oberflächenstruktur des Kohlrabi blatts.

Fig. 5:
REM images of the surface
structure of a kohlrabi leaf.



Designkriterien für technische Lösungen

Für effiziente technische Realisierungen stellte sich damit die Frage nach allgemeingültigen, quantitativ beschreibbaren Bedingungen an die Topografie, damit eine Oberfläche ultrahydrophob wird. Bei optischen Anwendungen kommt hinzu, dass – außer den angestrebten Benetzungseigenschaften – sichergestellt werden muss, dass infolge der Aufrauung entstehende Streulichtverluste nicht zu einer Minderung der optischen Qualität führen.

Am Fraunhofer IOF wurden deshalb Design-Algorithmen entwickelt, die auf der Basis von entsprechenden Topografiekriterien unmittelbar anwendungsbezogene Strukturparameter als Input für die technologische Umsetzung liefern /3/. Eine wesentliche Grundlage hierfür bildet die Erkenntnis /4/, dass sich über die Beschreibung der

Oberflächentopografie durch PSD-Funktionen (PSD – Power Spectral Density) Strukturparameter gewinnen lassen, die direkt mit dem Kontaktwinkel korrelieren. Neben dieser positiven Eigenschaft besitzen die PSDs außerdem den Vorteil der direkten Verknüpfung mit den optischen Verlusten durch Lichtstreuung /5/. Dadurch kann das Design für optimale Benetzung und optische Qualität in einer vereinheitlichten Prozedur erfolgen.

Die Design-Prozeduren sind nicht nur für einfache Grenzflächen, sondern gleichermaßen für Oberflächen mit Beschichtungen ausgelegt. Dadurch konnte gezeigt werden, dass die für den Ultrahydrophobieffekt erforderlichen Topografien durch eine erhöhte statistische Nanorauheit der Schicht bzw. Schichtsysteme erreicht werden können. Dies eröffnet vielversprechende Möglichkeiten, die Rauheitsstrukturen mit üblichen Beschichtungsprozessen zu erzeugen und gleichzeitig durch die

Nanodimensionen die optischen Verluste kontrolliert niedrig zu halten. Ein Beispiel dafür sind gesputterte Oxidschichten für Architekturverglasungen. Dafür wurde im Designprozess ein Parameterfeld von Nanostrukturen erstellt, die den Kriterien für den Selbstreinigungseffekt bei gleichzeitig minimierten optischen Verlusten genügen und in gängigen Sputterprozessen erzeugbar sind. Die Grenze tolerierbarer optischer Verluste war hierbei durch die Applikation Architekturglas bestimmt.

Ultrahydrophobe Oberflächen mit optischer Qualität

Diese Grenze ändert sich je nach der optischen Anwendung und kann bis hin zu den hohen Anforderungen bei Präzisionsoptiken entsprechend einkalkuliert werden. Ergebnisse der zusammen mit einem industriellen Partner /6/ erzeugten Nanostrukturen von gesputterten ZrO_2 - und Al_2O_3 -Schichten auf Glassubstraten sind in den AFM-Aufnahmen der Abbildungen 6 und 7 zu sehen. Hier wird, wie bereits an den Beispielen aus der Natur gezeigt, deutlich, dass es sich um ganz unterschiedliche Strukturen handelt. Beide erzeugen aber gleichermaßen Ultrahydrophobie mit sehr hohen Kontaktwinkeln bis 174° . Sowohl in der Vorgabe durch das Design als auch aus den gemessenen PSDs der realisierten Schichten waren Strukturparameter ermittelt worden, die hohe Kontaktwinkel versprochen. Gleichzeitig lagen die optischen Streuverluste mit 0,04 % deutlich unter dem Grenzwert.

Abb. 8 zeigt kugelförmige Wassertropfen auf einem Glaswafer, der mit einer solchen rauen Al_2O_3 -Schicht sowie einer molekularen Hydrophobierungsschicht versehen wurde. Bei geringster Neigung des Wafers perlen die Tropfen vollständig ab.

Abb. 6:
Nanostruktur der Oberfläche einer gesputterten ZrO_2 -Schicht.

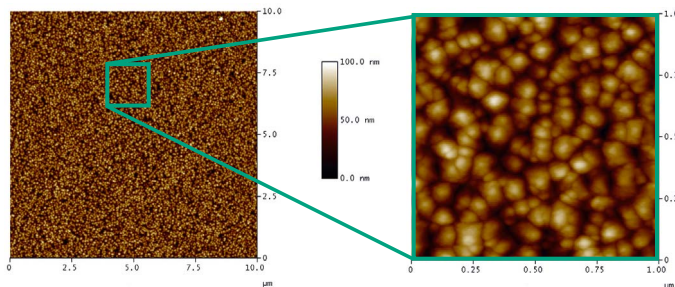


Fig. 6:
Surface nanostructure of a sputtered ZrO_2 coating.

Abb. 7:
Nanostruktur der Oberfläche einer gesputterten Al_2O_3 -Schicht.

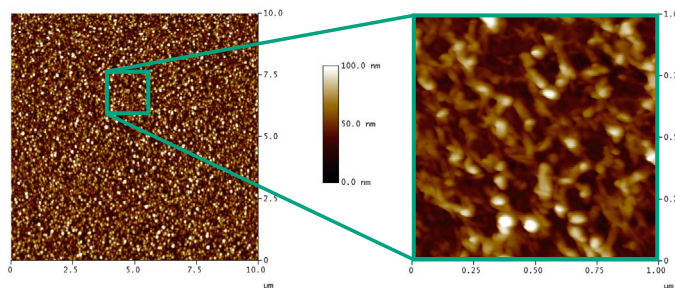


Fig. 7:
Surface nanostructure of a sputtered Al_2O_3 coating.

Design criteria for technological realization

Therefore, to develop efficient technological processes, general and quantitative criteria had to be found for topographies which make a surface ultra-hydrophobic. In addition to the desired wetting properties there is another requirement in the case of optical applications: the light scattering losses induced by the enhanced surface roughness must not reduce the optical quality.

For this purpose, nanostructure-design algorithms were developed at the Fraunhofer IOF. Based on the topographic criteria mentioned above, these algorithms directly provide the application-focused structural parameters required for their technological realization /3/. The finding that describing the surface topography by PSD (Power Spectral Density) functions /4/ provides structural parameters which directly correlate with the contact angle was essential for this approach.

Another attractive property of the PSD functions is their close connection with the optical scattering losses /5/. This connection enables the design to be developed with a single procedure for both optimum wetting and optical quality. The design procedures are not only suitable for single interfaces but have also been well tailored for surfaces with multilayer coatings. So we found out that the topography needed for ultra-hydrophobicity can be achieved by enhanced nano-roughness of a thin film layer or a multilayer system.

This opens up the promising potential of generating these roughness structures by means of common coating technologies while – as a result of the nano-dimensions – keeping the optical losses at a controllably low level. Sputtered oxide coatings for architectural glass are one example.

For this application, we established a parameter set of nanostructures that meets the criteria for both the self-cleaning effect and minimized optical losses and moreover can be produced by the usual sputtering processes. The tolerance limit for the optical losses in this case was determined by the architectural glass application.

Ultra-hydrophobic surfaces with optical quality

This limit varies according to the specific optical application and can be properly adjusted even for the high demands of precision optics. Results of the nanostructures of ZrO_2 and Al_2O_3 coatings on glass, which were obtained in

cooperation with an industrial partner /6/, are presented in the AFM images shown in figures 6 and 7. As was already demonstrated by the examples from nature, here again the significantly different types of structures are obvious. However, both generate ultra-hydrophobicity with high contact angles of up to 174° . This validated the fact that the design as well as the measured PSDs of the realized coatings had yielded structural parameters which predicted high contact angles. Moreover, the optical scatter losses of 0.04% remained clearly beneath the scatter limit value.

Fig. 8 displays spherical water drops on a glass wafer coated with a rough Al_2O_3 layer plus a molecular hydrophobic top layer. If the wafer is just slightly tilted, the drops roll off instantly.

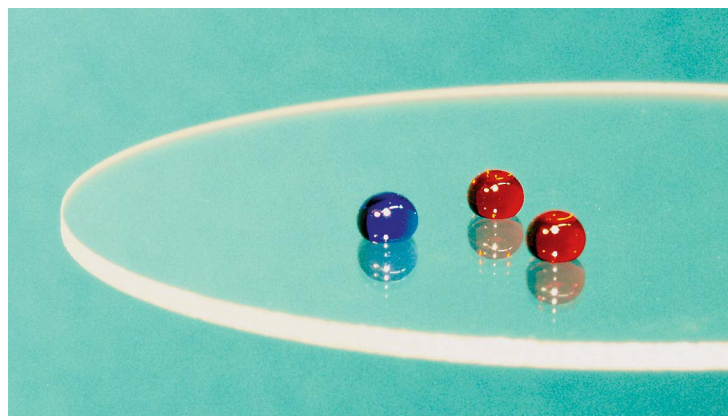


Abb. 8:
Ultrahydrophobie-Effekt auf beschichtetem Glaswafer.

Fig. 8:
Ultrahydrophobicity of the coated glass wafer.

Die Erzeugung der notwendigen Strukturen durch raue optische Schichten ermöglicht auch deren vorteilhafte Integration direkt in die Schichtenfolge für die jeweilige optische Funktion (AR-Beschichtung, Spiegelsysteme, etc.). Zudem lässt sich durch Einbringung einer zusätzlichen Speicherschicht für die hydrophobisierende Substanz erreichen, dass sich durch ständiges Nachdiffundieren die abriebgefährdete Oberflächenchemie selbst regeneriert /5/. Die PSD-Funktionen in Abb. 9, die aus der Topografiemessung der Oberflächen des Lotus- und Kohlrabi-blattes und der Al_2O_3 -Schicht bestimmt wurden, demonstrieren noch einmal den Spielraum von Lösungswegen in Natur und Technik für die Realisierung geeigneter Rauheitsstrukturen: Lotus und Kohlrabi bilden die für den Selbstreinigungseffekt relevanten Strukturkomponenten trotz ganz andersartiger Geometrien etwa im gleichen Ortsfrequenzbereich aus (Ortsfrequenz = inverse Ortswellenlänge = laterale Dimension des Strukturanteils). Für die Nanostrukturen der Al_2O_3 -Schicht dagegen liegt der relevante Bereich bei wesentlich höheren Ortsfrequenzen und damit außerhalb des streulichtwirksamen Gebietes. (Die für den Selbstreinigungseffekt jeweils relevanten Bereiche, im Bild gestrichelt, lassen sich aus den oben erwähnten Strukturparametern ermitteln.)

Neben der Realisierung von Nanostrukturen durch Beschichtung sind grundsätzlich alle Verfahren geeignet, die Oberflächen-Nanostrukturen generieren können. Ein Beispiel für eine Umsetzung einer Vorlage aus der Tierwelt, dem Mottenaugen, in die technische Nanowelt durch Plasmaätzen in PMMA-Substrate findet sich im Beitrag auf den Seiten 58–63 in diesem Jahresbericht. Weitere Technologien sind u. a. die Elektronenstrahlolithografie, verschiedene chemische Ätzprozesse, Poliertechniken, Prägetechniken etc.

Welche Technik für welche Anwendung am effizientesten ist, richtet sich nach den strukturellen Zielparametern und deren erlaubtem Spielraum, die im Designprozess ermittelt werden.

Fazit und Ausblick

- Der Effekt der Ultrahydrophobie kann durch eine Variationsbreite völlig unterschiedlicher Oberflächenstrukturen (Geometrie, Größe, Verteilung etc.) erzeugt werden.
- Spezielle regelmäßige Strukturen und einheitliche Strukturgrößen sind keine notwendige Bedingung.
- Stochastische Oberflächenrauheiten eignen sich ebenso wie geordnete Strukturen.
- Daraus folgt eine attraktive Vielfalt technologischer Realisierungsmöglichkeiten.
- Der Designprozess liefert die für den jeweiligen Anwendungszweck optimalen Strukturparameter und deren Toleranzbereich. Auf dieser

Basis lassen sich die geeignetsten Technologien auswählen und deren Zielparameter definieren und kontrollieren (Abb. 10).

- Die hier für Ultrahydrophobie beschriebene Methodik des funktionsbezogenen Designs von Nanostrukturen kann problemangepasst auf vielfältige andere Oberflächenfunktionen, wie z. B. Reibung, Verschleiß und Haftung, angewendet werden.

Literatur:

- /1/ Wolfram, E.; Faust, R.: „Wetting, Spreading and Adhesion“, Padday, J. F., ed. (Academic, London, 1978) 213.
- /2/ <http://www.botanik.uni-bonn.de/system/lotus/de/>
- /3/ Flemming, M.; Hultaker, A.; Reihls, K.; Duparré, A.: „Modelling and characterizing thin nanostructures for ultrahydrophobic surfaces with controlled optical scatter“, Proc. SPIE 5250 (2003) 56–63.
- /4/ Duparré, A.; Flemming, M.; Steinert, J.; Reihls, K.: „Optical coatings with enhanced roughness for ultrahydrophobic, low-scatter applications“, Appl. Optics 41 (2002) 3294–3298.
- /5/ Reihls, K.; Duparré, A.: „Optische Schichten mit ultrahydrophoben und streuarmer Eigenschaften“, Photonik 4 (2002) 36–37.
- /6/ SuNyx GmbH, Köln, K. Reihls.

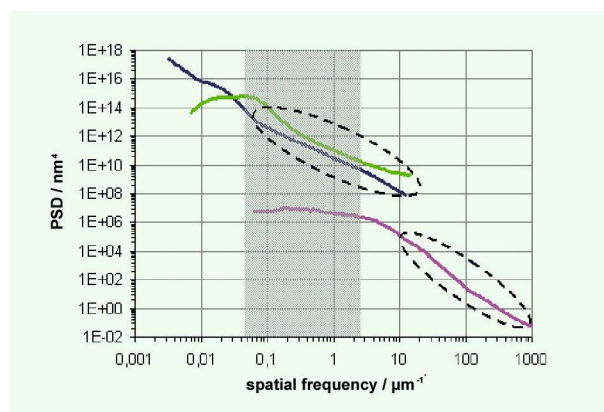


Abb. 9: Quantitative Beschreibung der funktionsrelevanten Strukturanteile bei Lotusblatt (grün), Kohlrabi-Blatt (blau) und Al_2O_3 -Schicht (pink).

Fig. 9: Quantitative description of the functionally relevant structure components of lotus leaf (green), kohlrabi leaf (blue) and Al_2O_3 layer (pink).

Furthermore, generation of the required structures through the use of rough optical layers enables the advantageous integration of such layers directly into the layer sequence for any desired optical function (e. g. AR coating, multilayer mirrors). Moreover, through an additional introduction of a storage layer containing the hydrophobic substance, self-regeneration of the otherwise degrading surface chemistry is achieved due to a continuous diffusion process /5/. The PSD functions in figure 9, resulting from topographical measurements of the surfaces of lotus and kohlrabi leaves and of the Al_2O_3 layer, once again illustrate the attractive leeway permissible in the realization of suitable roughness structures in nature and technology. Despite their totally different geometries, lotus and kohlrabi both exhibit the structural components relevant for the self cleaning effect within approximately the same spatial frequency range (spatial frequency = inverse spatial wavelength = lateral dimension of structure component). In contrast, the functional relevant roughness components of the Al_2O_3 film nanostructure largely occur at higher spatial frequencies and hence, out of the scatter-relevant region. (The regions relevant for the self cleaning effect, dashed areas in the figure, can be determined from the structural parameters.)

Besides the realization of nanostructures by coating processes, all technologies that generate surface nanostructures are suitable in principle. A transformation of an example from fauna, the motheye, into the technical nano-world using plasma etching is described in the article on page 58–63

of this annual report. Other technologies include electron beam lithography, chemical etching processes, polishing techniques and embossing techniques. The optimal process for a particular application depends on the target structure parameters and their acceptable variation range as these are determined by the design process.

Conclusions

- The ultrahydrophobicity effect can be achieved by a variety of entirely different surface structures (geometry, size, distribution etc.).
- Neither specific regular structures nor uniform structure sizes are necessary.
- Stochastic surface roughness is as suitable as ordered structures.
- This opens up an attractive variety of possibilities for technological realization.
- For each particular application, the design process provides the optimum structure parameters and their range of tolerance. On this basis, the most appropriate technologies can be selected and their target parameters can be defined and controlled (Fig. 10).
- The method for a function-focused design of nanostructures as described in this article can also be tailored to various other surface functions such as friction, wear and adhesion.

References:

- /1/ Wolfram, E.; Faust, R.: „Wetting, Spreading and Adhesion“, Paddock, J. F., ed. (Academic, London, 1978) 213.
- /2/ <http://www.botanik.uni-bonn.de/system/lotus/de/>
- /3/ Flemming, M.; Hultaker, A.; Reihs, K.; Duparré, A.: „Modelling and characterizing thin nanostructures for ultrahydrophobic surfaces with controlled optical scatter“, Proc. SPIE 5250 (2003) 56–63.
- /4/ Duparré, A.; Flemming, M.; Steinert, J.; Reihs, K.: „Optical coatings with enhanced roughness for ultrahydrophobic, low-scatter applications“, Appl. Optics 41 (2002) 3294–3298.
- /5/ Reihs, K.; Duparré, A.: „Optische Schichten mit ultrahydrophoben und streuarmlen Eigenschaften“, Photonik 4 (2002) 36–37.
- /6/ SuNyx GmbH, Köln, K. Reihs.

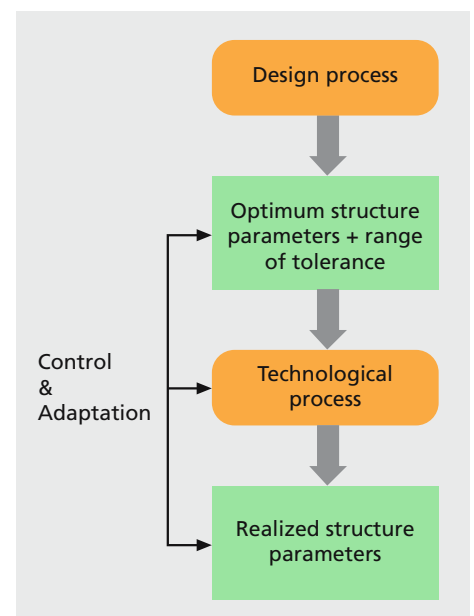


Abb. 10:
Vom Design zur technischen Realisierung.

Fig. 10:
From the design to the technological realization.