



Ulrike Schulz



Peter Munzert



Robert Leitel



Nancy Bollwahn



Norbert Kaiser

Einleitung

Für die Gewährleistung maximaler Lichttransmission optischer Systeme ist es notwendig, die Oberflächen reflexmindernd auszustatten. Gerade für kostengünstig zu fertigende Kunststoffoptiken ist die Entwicklung entsprechender Vergütungsprozesse eine Herausforderung. Eine Alternative zu oftmals teuren Vakuumbeschichtungen bieten Strukturen, deutlich kleiner als die Wellenlänge des Lichts. Im Prinzip erzeugt man dabei durch Mischung des Substratmaterials mit Luft ein effektives Medium mit verminderter Brechzahl. Entsprechende Strukturen wurden zuerst auf dem Auge von nachtaktiven Motten entdeckt. Sie werden deshalb heute auch im technischen Bereich oft als »Mottenaugenstrukturen« bezeichnet (Abb. 1).

Am Fraunhofer IOF wurde schon im Jahr 2001 ein Plasma-Ätzverfahren entwickelt, mit dem auf PMMA eine noppenartige Subwellenlängen-Struktur mit Antireflexeigenschaften erzeugt werden konnte /2/. Nun wurde der Prozess so modifiziert, dass die Strukturbildung deutlich schneller erfolgt und außerdem auch viele andere Polymere auf diesem Wege entspiegelt werden können. Wesentlich dafür ist die Abscheidung einer sehr dünnen

sogenannten »Initialschicht« vor dem eigentlichen Ätzschritt /3/. Beide Ätztechnologien wurden vom Fraunhofer IOF patentiert und unter dem Markennamen AR-plas® zusammengefasst.

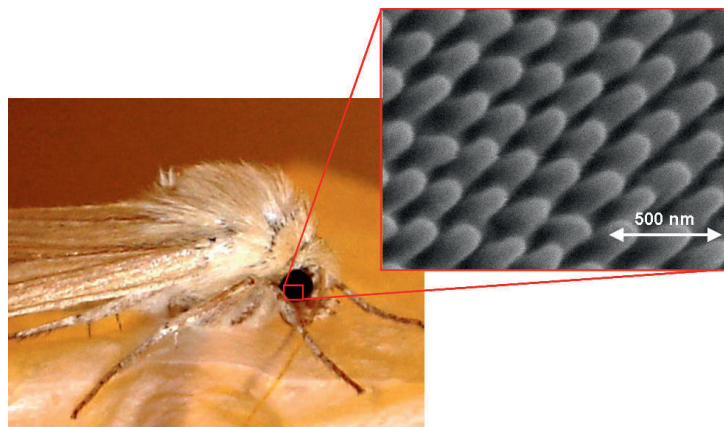
Selbstorganisierte Strukturbildung auf PMMA

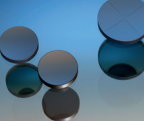
Die Ausbildung von Antireflexstrukturen mit einem typischen Noppenprofil erfolgt auf PMMA selbstorganisiert durch Ätzen der Oberflächen in Ar/O₂-Plasma (Abb. 2). Bisher erwies sich ausschließlich die Plasmaquelle APS (Advanced Plasma Source, Leybold Optics) bei Einstellung definierter Parameter (Gaszusammensetzung, Ionenenergie, Ätzzeit) als geeignet, die gewünschte Oberflächentopographie zu erzeugen.

Durch den Prozess kann bei PMMA eine bessere Entspiegelungswirkung erreicht werden, als durch eine gebräuchliche Antireflexbeschichtung, insbesondere bei größeren Einfallswinkeln des Lichts (Abb. 3). Auch gekrümmte Linsen erscheinen nach der Behandlung transparent und farbneutral (Abb. 2). Eine Optimierung des Ätzverfahrens für PMMA besonders im Hinblick auf die Entspiegelung von mikrostrukturierten Flächen wie Fresnel-Linsen erfolgt gegenwärtig im Rahmen des BMBF-Verbundprojekts FOKUS /4/.

Abb. 1:
Nachtaktive Motte und die ihr Auge entspiegelnde Struktur.

Fig. 1:
Nocturnal moth with an antireflective eye-structure.





Introduction

A frequent requirement to ensure maximal light transmission in optical systems is the inclusion of antireflective surfaces. The development of corresponding processes is a challenge, especially for the production of affordable plastic optics. Particularly for applications where glass is to be replaced by plastics in order to reduce product costs, expensive coating processes are counterproductive. Nanostructures with sub-wavelength size offer an alternative to coatings. The optical principle of antireflective structures is to mix the polymer material with air on a sub-wavelength scale and therefore to decrease the effective refractive index in a surface layer. At first discovered on the eye of a night flying moth, such antireflective structures are often called "moth eye structure" (Fig. 1) /1/.

A plasma-etching process to generate an antireflective structure on PMMA was developed as early as 2001 at Fraunhofer IOF /2/. Applying a new procedure that uses a thin initial layer prior to the etching step, different types of antireflective structures can now be generated in a shorter time and without limitations on the type of polymer /3/. Both technologies are labeled with the joint trade name AR-plas®.

Self-organized structures on PMMA

The formation of antireflective structures with a typical bump-like profile occurs on PMMA completely self-organized by etching the surfaces with an Ar/O₂-plasma (Fig. 2). For this process the parameter window in terms of pressure, ion energy, gas flow and etching time is well defined and only

the plasma source APS (Advanced Plasma Source, Leybold Optics) was found to be suitable to achieve the desired surface morphology. The antireflection properties for normal and for oblique light incidence are much better than obtainable by a common interference coating (Fig. 3). Curved lenses with such structures on both sides also appear colorless and clear (Fig. 2). The optimization of this etching process for PMMA to obtain an optimal antireflection effect on microstructured optical parts like Fresnel lenses and on strongly curved lenses is currently being undertaken in the research project FOKUS /4/.

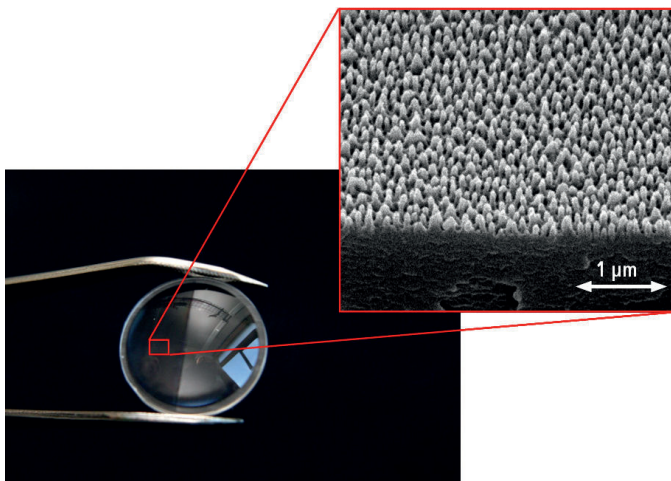


Abb. 2: Durch Selbstorganisation im Plasma ausgebildete Antireflexstruktur auf einer PMMA-Linse (rechte Probenhälfte unbehandelt).

Fig. 2: Self-organized antireflective structures on PMMA optical lens (right hand area on lens untreated).

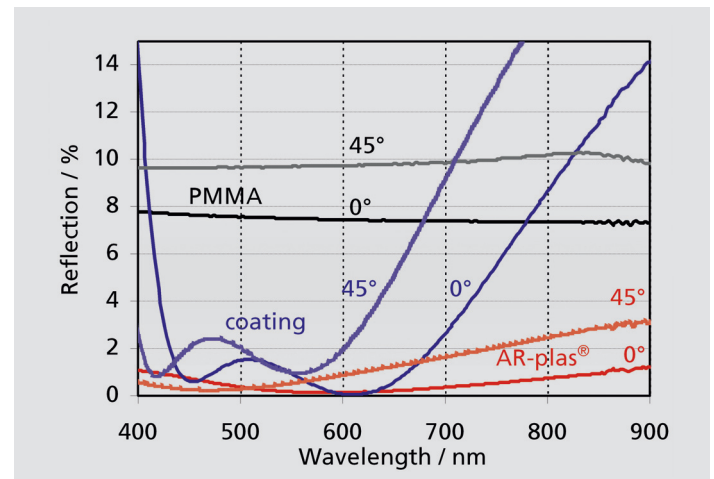


Abb. 3: Reflexion unter senkrechtem Lichteinfall (0°) sowie unter 45° für eine unbehandelte PMMA-Probe, eine konventionell beidseitig beschichtete Probe und eine beidseitig mit AR-plas® behandelte Probe.

Fig. 3: Residual reflection of PMMA (both surfaces) without treatment, with common AR interference coating and with structure AR-plas® for normal light incidence (0°) and for 45° light incidence.

Die in Abb. 4 dargestellte geschwärzte Fläche wurde ebenfalls durch beidseitiges Plasmaätzen einer transparenten PMMA-Probe hergestellt, hier allerdings gefolgt von einer rückseitigen Beschichtung mit Gold. Hier wird demonstriert, dass solche strukturierten Polymer/Metall-Grenzflächen breitbandige Absorber darstellen können. Mit Hilfe von Maskierungstechniken wird ein hohes Kontrastverhältnis bezogen auf die Reflexion erreicht.

Strukturen mit noppenförmigem Profil sind außerdem sehr gut als Masterstrukturen für die Replikation geeignet. Die strukturierte PMMA-Oberfläche wird dabei zunächst mit einer dünnen Goldschicht beschichtet und dann in einem galvanischen Prozess zu einem kompakten Werkzeugeinsatz aus Nickel aufgebaut. Die Entwicklung solcher Werkzeugeinsätze und die effiziente Abformung entspiegelter Flächen mittels Heißprägen und Spritzgießen werden im Rahmen des BMBF-Projekts NANOREPLICA vorangetrieben /5/.

Strukturbildung auf verschiedenen Kunststoffoberflächen

Strukturen mit vergleichbaren optischen Eigenschaften jedoch veränderter Topographie entstehen, wenn vor dem Plasmaätzen eine dünne »Initialschicht« abgeschieden wird. Die Strukturen bestehen jetzt überwiegend aus Hohlräumen (Löchern) und Gräben und konnten auf vielfältigen Polymeren wie Polycycloolefinen (Zeonex, Zeonor, Topas), Polycarbonaten (Makrolon, Apec), Polyamid und hochbrechenden Brillenglas-Kunststoffen erzeugt werden (Abb. 5).

Es konnte gezeigt werden, dass sich mehrere dielektrische Materialien als Initialschicht sehr gut eignen, während dünne Metallschichten die Strukturbildung nicht auslösen. Neben dem Initialschichtmaterial und der Schichtdicke beeinflussen die Gaszusammensetzung, die Ionenenergie und die Ätzzeit die Struktureigenschaften.

Eigenschaftsmodifizierung durch zusätzliche Beschichtungen

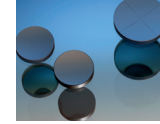
Eine Verbesserung der mechanischen Beständigkeit von Antireflexstrukturen ist durch die Überschichtung mit dünnen harten Schichten möglich. Besonders Siliziumdioxidschichten mit bis zu 30 nm Dicke werden erfolgreich für diesen Zweck eingesetzt. Bei Verwendung der Schutzschichten muss zuvor die Ätzzeit entsprechend angepasst werden. Dann ist auch mit Schutzschicht eine Transmissionserhöhung wie bei der nur strukturierten Probe möglich. Schwammartige Strukturen können deutlich besser stabilisiert werden als Noppenstrukturen.

Durch die Abscheidung von Schutzschichten ist es unter anderem gelungen, die mechanische und chemische Stabilität von Strukturen auf Polycycloolefinen, Polyethersulfon und Polyamid wesentlich zu verbessern. Wie in Abb. 6 für Zeonex zu erkennen, sind die Schutzschichten auf den Oberflächen nicht vollständig geschlossen. Die Oberfläche kann trotzdem mit Lösungsmittel und einem weichen Tuch gereinigt werden.

Abb. 4:
Silhouette (J. W. von Goethe), erzeugt auf der Rückseite einer PMMA-Scheibe durch Plasmaätzen einer nichtmaskierten Teilfläche und anschließender Goldbeschichtung der Gesamtfläche.

Fig. 4:
Silhouette (J. W. von Goethe) created on the backside of PMMA by plasma etching using masks and subsequent gold coating of the total area.





For the decorative artwork shown in Fig. 4 the bump-structure was generated on the backside of a PMMA sheet and subsequently coated with a gold layer. A broadband absorption close to 100 % appears due to the structured polymer-metal-interface. When textured with masks, the surfaces provide a high contrast ratio in reflection.

The bump-structures can be used very well as master structures for replication. After generating a "master"-structure in PMMA, a metallic tool is produced by galvanic forming. The investigation and development of this technique including the steps master optimization by etching, tool preparation by galvanic forming and replication by hot-embossing or injection molding the structures into several polymers is in progress as part of the BMBF research project Nanoreplica /5/.

Generation of structures on various polymers

Structures exhibiting similar optical properties but with different topographic appearance can be achieved by depositing very thin "initial" layers prior to plasma etching. In contrast to the structure previously described, evenly distributed cavities and holes are formed. On polymers like polycycloolefines (Zeonex, Zeonor, Topas), polycarbonates (Makrolon, Apec), polyamides and high index eyeglass materials a more or less homogeneous sputtering was observed during plasma treatments without the initial layer. Some examples are shown in Fig. 5.

It was found that some dielectric materials work very well as an initial layer, whereas metallic layers did not show a useful effect. The structure formation can be controlled by the thickness and deposition conditions of the initial layer. Further parameters that can be used to manipulate the structure include etching time, plasma power, working pressure and gas composition.

Additional properties by coatings

An improvement in the mechanical durability of antireflective structures is possible if the structures can be stabilized with thin hard coatings. Such over-coating experiments have been carried out by depositing silica layers of about 30 nm in thickness on top of the structures.

Generally, better stabilization could be achieved for the sponge-like structures than for more open structures consisting of high bumps. Both, the thickness of the protective layers and the plasma treatment time have to be balanced to avoid deterioration of the spectral properties. The mechanical and chemical resistance of many polymers such as polycycloolefines, polyether-sulfone, polyamide could be improved very well. The deposited films do not completely close the surface, as shown in Fig. 6 for the Zeonex sample. This protected structure can be touched by hand and fingerprints can be cleaned using ethanol and cloth.

Abb. 5: »Schwammartige« Strukturen auf PC und Polyamid sowie Reflexion der Oberflächen vor und nach der Plasmabehandlung.

Fig. 5: "Sponge-like" antireflective structure on PC and Polyamide and their measured residual reflectance compared to the untreated surfaces.

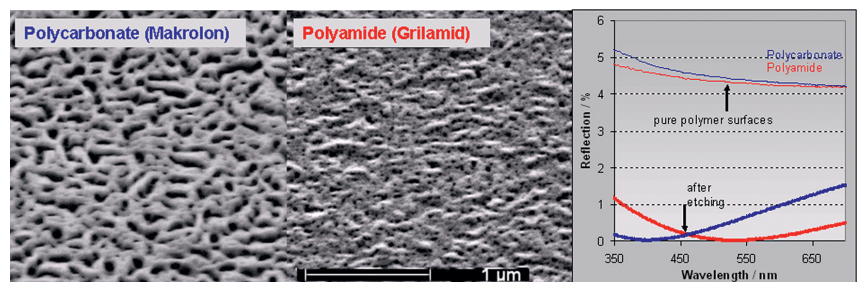
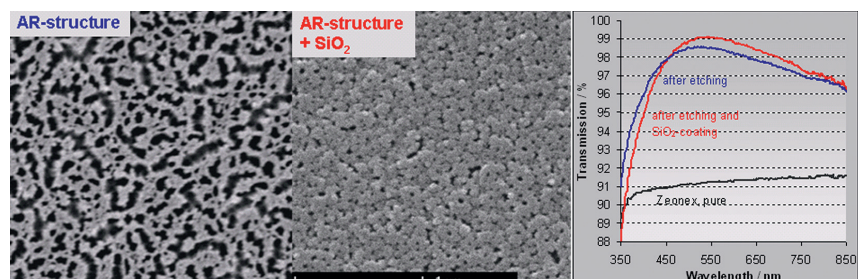


Abb. 6: Zeonex-Oberflächen mit Antireflexstruktur ohne und mit zusätzlicher SiO₂-Schutzschicht sowie Transmission einer Zeonex-Scheibe vor und nach dem Plasmaätzen/ Beschichten.

Fig. 6: Zeonex surfaces with antireflective structure after etching and after depositing a thin SiO₂ layer for protection and transmission spectra before and after etching and coating.



Strukturierte Oberflächen können durch dünne Schichten auch hinsichtlich ihres Benetzungsverhaltens modifiziert werden. Im Prinzip kann das gesamte Gebiet zwischen vollständiger Benetzung (Super-Hydrophilie) mit Antibeschlagwirkung und idealem Abrollverhalten gegenüber Wasser (Super-Hydrophobie) adressiert werden.

Abbildung 7 zeigt die Endoptik eines Koloskops mit in Kunststoff eingebetteten PMMA-Linsen. Hier wurden die Linsenoberflächen durch Plasmaätzen und hydrophober Beschichtung mit Entspiegelungsfunktion sowie öl- und wasserabweisenden Eigenschaften ausgestattet, während sich in der Umgebung der Linsen hydrophile Bereiche befinden, die insbesondere das Wasser von den Linsen weggleiten sollen. Diese Bereiche wurden nach dem Plasmaätzen dünn mit SiO₂ beschichtet. Die Untersuchung der Koloskopoptik und weiterer medizintechnischer Oberflächen ist Gegenstand der Forschungsarbeiten im Projekt KOMET /6/.

Zusammenfassung und Ausblick

Die am Fraunhofer IOF entwickelte Technologie AR-plas[®] ermöglicht die Erzeugung verschiedenartiger Antireflexstrukturen auf einer Vielzahl von Kunststoffmaterialien und bietet somit eine Alternative zur Abscheidung von Interferenzschichten. Innerhalb weniger Minuten Ätzeit entsteht eine breitbandige Entspiegelungswirkung. Diese ist bei schrägem Lichteinfall sowie auf gekrümmten und mikrostrukturierten Oberflächen sogar wirksamer, als gebräuchliche Interferenzschichten. Durch das Aufbringen zusätzlicher dünner Schichten auf die Strukturen können die Beständigkeit der Oberflächen verbessert und ihre Benetzungseigenschaften eingestellt werden.

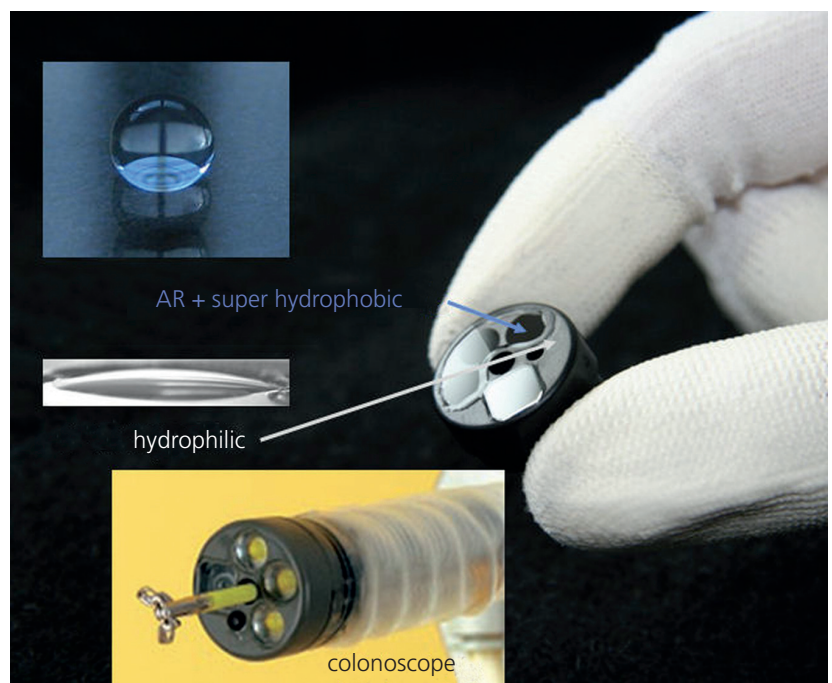
Der Fokus weiterer Arbeiten liegt unter anderem auf der Verbesserung der Replikationstechniken von noppenartigen Strukturen, neuen Verfahren zur Herstellung härterer Strukturen, dem Transfer des Ätzprozesses auf eine Folienbeschichtungsanlage und der Evaluierung solarer Anwendungen für die strukturierten Polymere.

Literatur:

- /1/ Clapham, P. B.; Hutley, M. C.: Reduction of lens reflection by the "moth eye" principle, *Nature* 244 (1973) 281–282.
- /2/ Kaless, A.; Schulz, U.; Munzert, P.; Kaiser, N.: NANO-motheye antireflection pattern by plasma treatment of polymers, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2005) 58–61.
- /3/ Schulz, U.; Munzert, P.; Leitel, R.; Wendling, I.; Kaiser, N.; Tünnermann, A.: Antireflection of transparent polymers by advanced plasma etching procedures, *Optics Express* 15 (2007) 1308–13011.
- /4/ Research projekt FOKUS, BMBF FKZ 13N9160.
- /5/ Research projekt NANOREPLICA, BMBF FKZ 03IP609.
- /6/ Research projekt KOMET BMWi AiF-FV-Nr. 15091BR.

Abb. 7:
Anwendung für AR-plas[®]:
Koloskopoptik mit entspiegelten Linsen sowie Zonen mit kontrolliertem Benetzungsverhalten.

Fig. 7:
Application of AR-plas[®]:
colonoscope optics with antireflective lenses structured areas of controlled wettability.





After the etching step a modification of the wetting behaviour can be realized by depositing thin hydrophobic coatings or hydrophilic materials on top of the structured polymers. Actually, the whole range between strongly hydrophilic surfaces exhibiting anti-fogging properties and super-hydrophobic behaviour has been demonstrated.

Figure 7 shows the outer optical part of a colonoscope (Invendo Medical GmbH) with imbedded PMMA optical lenses. In the case of this medical device, oleic and wet contaminants should be held in distance from the optical transparent parts. The whole surface was structured by plasma-etching providing an anti-reflection effect. After that only the area of lens surface was coated with a hydrophobic top-coating whereas the surrounding area was coated with a hydrophilic silica layer. This colonoscope optics and other medical devices are investigated as part of the AiF-project KOMET /6/.

Summary and Outlook

By applying the technology of AR-plas[®] a broad variety of antireflection structures can be obtained on several polymers. A broadband antireflective effect with low sensitivity to the incident angle of light can be achieved after etching for some minutes on curved and micro-structured substrates.

Additional surface functions like hardening and hydrophilic or hydrophobic behaviour have been achieved by coating the structured surfaces. The plasma etching of antireflective structures is a suitable alternative to coating procedures.

Research projects currently underway are focused on efforts to improve replication techniques, to produce structures with higher mechanical stability, to transfer the technology for web-coating and to evaluate the possibilities of solar applications.

References:

- /1/ Clapham, P. B.; Hutley, M. C.: Reduction of lens reflection by the "moth eye" principle, *Nature* 244 (1973) 281–282.
- /2/ Kaless, A.; Schulz, U.; Munzert, P.; Kaiser, N.: NANO-motheye antireflection pattern by plasma treatment of polymers, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2005) 58–61.
- /3/ Schulz, U.; Munzert, P.; Leitel, R.; Wendling, I.; Kaiser, N.; Tünnermann, A.: Antireflection of transparent polymers by advanced plasma etching procedures, *Optics Express* 15 (2007) 1308–13011.
- /4/ Research projekt FOKUS, BMBF FKZ 13N9160 .
- /5/ Research projekt NANOREPLICA, BMBF FKZ 03IP609.
- /6/ Research projekt KOMET BMWi AiF-FV-Nr. 15091BR.