

Neue Funktionen für optische Kunststoffe

Optische Funktionalisierung von Kunststoffen durch Plasmaprozesse

Ulrike Schulz

Transparente Kunststoffe spielen eine immer wichtigere Rolle bei der Entwicklung von Gebrauchs- und Präzisionsoptiken. Gründe dafür sind die Kostenvorteile bei der Herstellung von kompliziert geformten Teilen und die vielfältigen Möglichkeiten der Beschichtung. Wenn die Forderungen an die Qualität, Lebensdauer und Klimabeständigkeit eines Bauteils hoch sind, müssen die Beschichtungsprozesse polymerspezifisch entwickelt werden. Für die Eigenschaftskombination Entspiegelung und Härtung können Schichtsysteme je nach Substrattyp und für bestimmte Anwendungsanforderungen maßgeschneidert werden. Als Alternative zur Beschichtung steht mit dem Ionenätzprozess außerdem ein neuartiges Verfahren zur Erzeugung von Antireflexstrukturen auf Kunststoffen zur Verfügung.

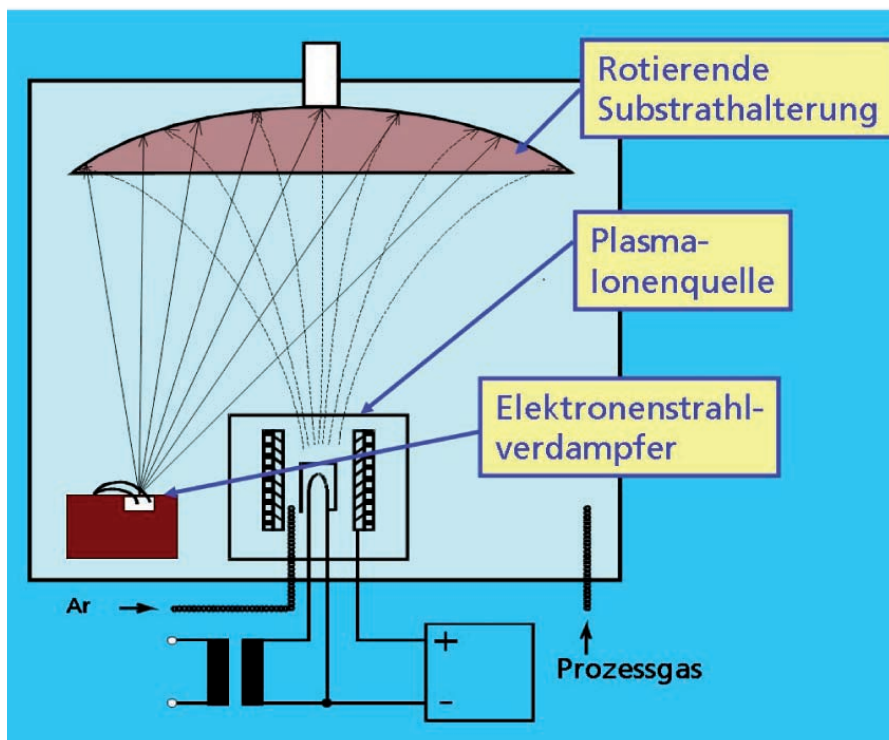


Bild 1. Schematische Darstellung des Aufbaus einer Beschichtungsanlage APS904 (Leybold-Optics) für die Kunststoffbeschichtung und Oberflächenmodifizierung

Präzisions- und Gebrauchsoptiken aus transparenten Kunststoffen ersetzen heute an vielen Stellen optische Bauteile aus Glas. Von Vorteil sind das geringe Gewicht sowie die hohe Bruchfestigkeit, aber in besonderem Maße auch die Möglichkeiten zur Formgebung. So können asphärische Oberflächen und andere komplex geformte Bauteile im Spritzgussverfahren kostengünstig abgeformt werden. Transparente Kunststoffe mit optischer Funktion werden auch in den Bereichen der Sensorik und Medizintechnik sowie für den Schutz von Displays eingesetzt. Neben den in der Optik seit langem gebräuchlichen hochtransparenten Kunststoffen Polymethylmethacrylat (PMMA) und Polycarbonat (zum Beispiel Makrolon) kommen bevorzugt auch Polycycloolefine (zum Beispiel Zeonex) sowie Polyamide, Polyetherimide und Polystyren zum Einsatz [1].

Insbesondere für optische Linsen und Displayabdeckungen wird immer häufiger eine Reflexminderung gefordert, welche traditionell durch das Aufbringen von dünnen Schichten erzielt werden kann. Ein Interferenzschichtsystem zur Entspiegelung von Glas im sichtbaren Spektralbereich (400 bis 700nm) besteht aus drei bis fünf Einzelschichten, die mit einer Genauigkeit im Nanometerbereich durch Vakuumprozesse aufgebracht werden müssen. Die Vakuumbeschichtung von Kunststoffen ist allerdings mit besonderen, vom jeweiligen Polymer abhängigen Bedingungen für den Schichtaufbau (Design) und die anzuwendenden Prozessparameter verbunden, welche beispielhaft in diesem Beitrag diskutiert werden.

Eine Alternative zu dünnen Schichten bieten Oberflächenstrukturen, die einen von der Substratseite zum umgebenden Medium (Luft) hin abnehmenden effektiven Brechungsindex aufweisen, und die gleichzeitig so klein sind, dass Beugungseffekte ausgeschlossen werden. Eine am Fraunhofer IOF entwickelte Technologie zur Erzeugung einer stochastischen Antireflexstruktur auf verschiedenen Kunststoffen wird im zweiten Teil dieses Beitrags vorgestellt.

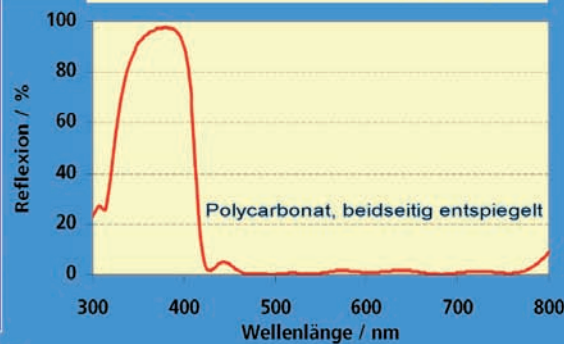
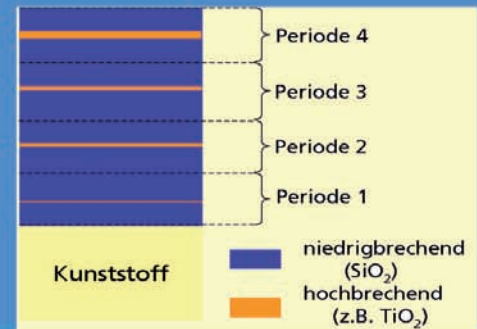
Plasmatechnik für die Beschichtung Das Aufdampfen von Oxidmaterialien ist das heute am häufigsten eingesetzte Verfahren für die Herstellung optischer Schichten, wobei man auf Glasoptiken typisch bei Substrattemperaturen von 200°C bis 350°C arbeitet. Ein etabliertes Verfahren für die Kunststoffbeschichtung ist das Plasma-ionengestützte Aufdampfen (Plasma-IAD, siehe Bild 1).

Wichtigstes Mittel zum Eintrag von Energie in die aufwachsende Schicht anstelle einer Substratheizung ist hier die Verwendung der Plasmaquelle APS (Advanced Plasma Source) [2]. Die in der Regel oxidischen Schicht-

Displayabdeckung für BLAUPUNKT- Navigationsgerät



ohne Beschichtung (oben) : verminderte Ablesbarkeit durch Reflexe
mit Entspiegelungssystem (unten): keine störenden Reflexe



BMBF, FKZ 03N3118

Bild 2. Display mit Polycarbonatabdeckung unbeschichtet (oben) und mit AR-hard® Antireflexschicht (unten).

materialien werden mit Hilfe eines Elektronenstrahls verdampft. Durch den Beschuss der auf ungeheiztem Substrat aufwachsenden Schicht mit Argonionen aus der separat angeordneten Plasmaquelle wird eine optimale Schichtverdichtung und gleichzeitig die Einstellung definierter Schichtspannungen erzielt. Das ist besonders bei der Abscheidung von anorganischen Schichtmaterialien auf organischen Substraten aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnung von Polymeren und Oxidschichten von Bedeutung.

Die Anwendung von Niederdruckplasmen bei der Beschichtung von Kunststoffen ist auch unter dem Aspekt der vielfältigen Auswirkungen von Plasma und Strahlung auf Polymeroberflächen zu betrachten. Neben einer meist einfach zu erreichenden Aktivierung der zuvor unpolaren Oberflächen kann es dabei bei Polymeren zu Abbaureaktionen und anderen chemischen Modifizierungen kommen, in deren Folge zum Beispiel die Absorption des Kunststoffs ansteigen kann (Vergilbung) oder die haftfeste Anbindung von Beschichtungen unmöglich wird. Insbesondere aus den für jedes Polymer unterschiedlichen Degradationsmechanismen bei Einwirkung von Plasma oder UV-Strahlung ergibt sich deshalb die Forderung nach substratspezifisch optimierten Prozessen [3, 4].

Kratzfeste Entspiegelung AR-hard

Neben der Entspiegelung werden für Kunststoffoptiken oft auch Kratzschutzbeschichtungen gefordert. Diese müssen eine Mindestdicke im Mikrometerbereich aufweisen. Mit dem Ziel der Integration der Entspiegelungsfunktion in eine Härtingsschicht wurde am IOF Jena das Schichtdesign AR-hard entwickelt [5]. Antireflexschichten vom Typ AR-hard können als Aufeinanderfolge von symmetrischen Schichtfolgen aus je drei Schichten beschrieben werden, wobei in

jeder dieser „Perioden“ eine sehr dünne hochbrechende Schicht von zwei wesentlich dickeren niedrigbrechenden Schichten umgeben ist. Typische Schichtmaterialien für den Aufbau sind SiO_2 , ein hartes Oxid mit niedriger Brechzahl, und TiO_2 als Material mit hohem Brechungsindex. Die drei Einzelschichten in den Perioden müssen so gewählt werden, dass eine mathematische Äquivalenz zu einer Einzelschicht niedriger Brechzahl entsteht. Die Perioden werden so übereinander gestapelt, dass die Brechzahl des gesamten Schichtsystems effektiv von der Substratseite her abnimmt und

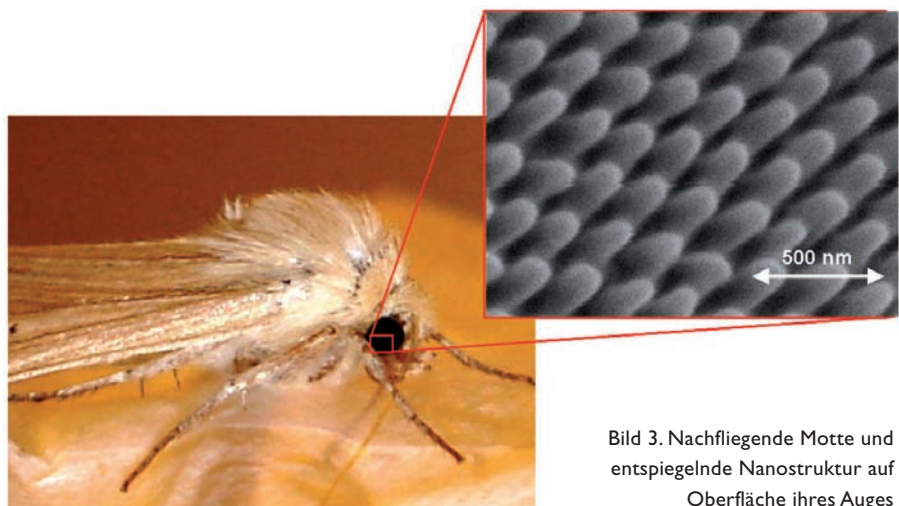


Bild 3. Nachfliegende Motte und entspiegelnde Nanostruktur auf Oberfläche ihres Auges

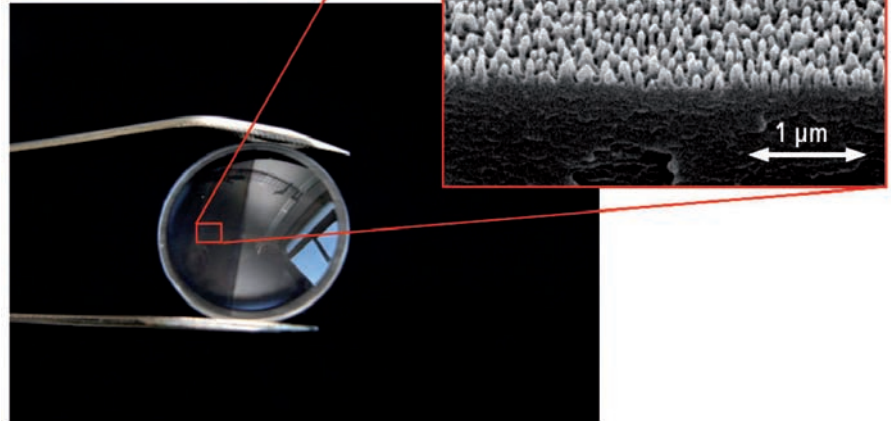
außen fast die Brechzahl der Luft erreicht. Für die Anwendung auf Displayabdeckungen wurde ein Schichtsystem vom Typ AR-hard so modifiziert, dass eine Restreflexion $< 1\%$ je Seite für Lichteinfallswinkel bis 45° im Spektralbereich von 420nm bis 680nm erreicht wurden. Die Gesamtdicke von $1.5\mu\text{m}$ gewährleistet die Reinigungsbeständigkeit solcher Displays (Bild 2) [6].

Voraussetzungen für die hohe Klima-beständigkeit ist dabei die erreichte ausgezeichnete Schichthaftung die maßgeblich auf der Optimierung der mechanischen und thermischen Spannungen basiert. Insgesamt wirken insbesondere die dünnen „Nadel-schichten“ des AR-hard Designs stressausgleichend bei Temperaturwechsel und verhindern eine Rissbildung, die bei spröden dicken Schichten unter diesen Bedingungen eigentlich zu erwarten ist.

Entspiegelung von Kunststoffen durch Ionenätzen AR-pla

Eine Alternative zur Entspiegelung durch Interferenzschichtsysteme bietet das Einbringen einer geeigneten Nanostrukturierung. Periodische Subwellenlängen-Oberflächenstrukturen mit Antireflexeigenschaften wurden zuerst in der Natur auf der Cornea nachtaktiver Motten entdeckt (Bild 3). Sie werden in Anlehnung daran als „Mottenaugenstrukturen“ bezeichnet [7]. Ein neues technisches Verfahren zur Erzeugung von entspiegelnden Strukturen beinhaltet ein Ionenätzprozess, welcher mit Hilfe der Plasmaquelle APS (s. Bild 1) durchgeführt werden kann. Bei Verwendung

Bild 4. Durch Plasmaätzen erzeugte Antireflexstruktur auf einer PMMA-Linse (linke Hälfte).



von Sauerstoff als zusätzlichem Gas führt die Einwirkung der Emissionen der Plasmaquelle zunächst zu einer statistischen Aufrauung, aus der sich mit fortschreitender Ätzeit größere Agglomerate einheitlicher Größe ausbilden. Dieses Verfahren wurde zunächst bei PMMA erfolgreich eingesetzt [8]. Nach Abscheidung von dünnen Initialschichten vor dem Ätzen lassen sich entspiegelnde Strukturen jedoch jetzt auf vielen verschiedenen Kunststoffen erzeugen [9]. Ein wesentlicher Vorteil des Verfahrens ist die universelle Anwendbarkeit unabhängig von der Oberflächengeometrie der Proben. Dadurch wurde die Entspiegelung von kompliziert geformten Oberflächen

wie Fresnel-Linsen möglich. Auch bei schrägem Lichteinfall bleibt die Entspiegelungswirkung erhalten und die Oberfläche wirkt farbneutral (Bild 4).

Eine Verbesserung der mechanischen Beständigkeit von Antireflexstrukturen ist durch die Überschichtung mit dünnen harten Schichten möglich. Besonders Siliziumdioxidschichten mit bis zu 40nm Dicke werden erfolgreich für diesen Zweck eingesetzt [8]. Bei Verwendung der Schutzschichten muss zuvor die Ätzeit 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.

Weiterhin können strukturierte Oberflächen durch dünne Schichten auch hinsichtlich ihres Benetzungsverhaltens modifiziert werden. Im Prinzip kann das gesamte

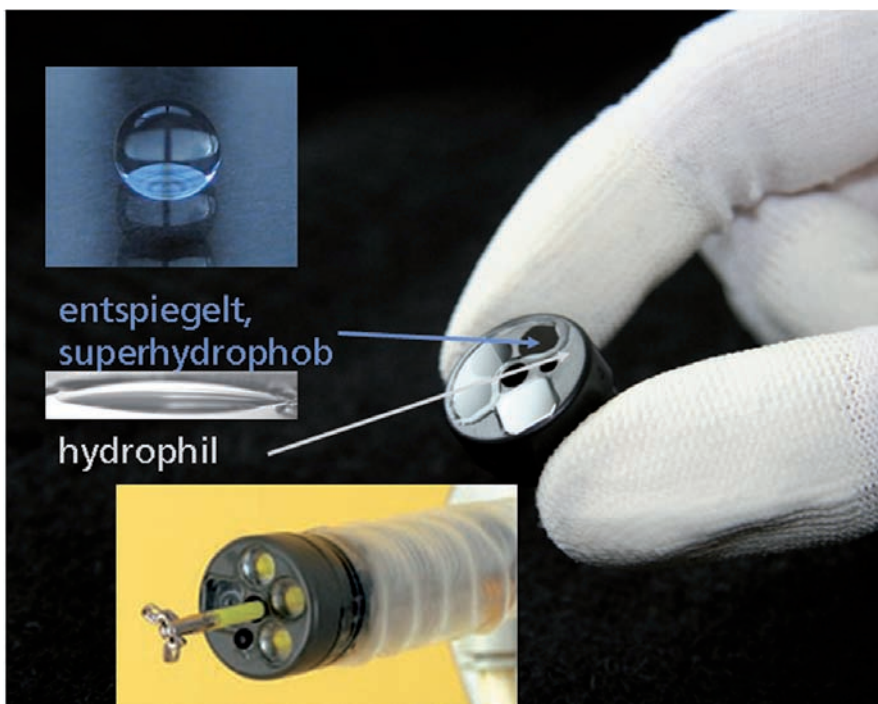


Bild 5. Entspiegelte Oberfläche mit hydrophilen und super-hydrophoben Teilbereichen

Kontakt

Dr. Ulrike Schulz
Optical Coatings Department,
Group Manager Coating on Plastics
ulrike.schulz@iof.fraunhofer.de
Fraunhofer Institut für Angewandte
Optik und Feinmechanik, IOF
A.-Einstein-Str. 7, 07745 Jena

Gebiet zwischen vollständiger Benetzung (Super-Hydrophilie) mit Antibeschlagwirkung und idealem Abrollverhalten gegenüber Wasser (Super-Hydrophobie) adressiert werden. Bild 5 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.

Zusammenfassung

Die Entwicklungen der letzten Jahre haben gezeigt, dass transparente Kunststoffe eine immer wichtigere Rolle bei der Entwicklung von Gebrauchs- und Präzisionsoptiken spielen. Treibende Kräfte dafür sind die Kostenvorteile bei der Herstellung von kompliziert geformten Teilen. Für die Kunststoffbeschichtung wird es aufgrund

der Vielfalt der Materialien und ihrer komplexer Eigenschaften keine Universallösungen geben. Insbesondere, wenn die Anforderungen an die Lebensdauer und Klimabeständigkeit eines Bauteils hoch sind, müssen die Beschichtungsprozesse weiterhin polymerspezifisch entwickelt werden. Für die Eigenschaftskombination Entspiegelung und Härtung können Schichtsysteme vom Typ AR-hard je nach Substrattyp und für bestimmte Anwendungsanforderungen maßgeschneidert werden. Eine hohe Haltbarkeit in Klimatests wird möglich, wenn mit Hilfe der Parameter des Plasma-ionengestützten Aufdampfens eine Optimierung von Schichthaftung und Schichtspannungen erfolgt. Als Alternative zur Beschichtung steht mit dem hier vorgestellten Ionenätzprozess außerdem ein neuartiges Verfahren zur Erzeugung von Antireflexstrukturen auf Kunststoffen zur Verfügung. Der Fokus weiterer Arbeiten liegt unter anderem auf der Verbesserung der Replikationstechniken von Antireflexstrukturen, neuen Verfahren zur Herstellung härterer Strukturen und dem Transfer des Ätzprozesses auf eine Folienbeschichtungsanlage. ●

Danksagung

Die diesem Beitrag zugrunde liegenden Forschungsprojekte wurden aus Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft (BMWi, AiF-FV-Nr. 15091BR) und des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF, FKZ 03N3118, FKZ 03IP609 und FKZ 13N9160) gefördert.

Literatur

- [1] S. Bäumer (Ed.), Handbook of Plastic Optics, Wiley-VCH, Frankfurt, 2005
- [2] S. Pongratz, A. Zöller, J. Vac. Sci. Technol. A 10 (4), 1897-1904 (1992)
- [3] P. Munzert, U. Schulz, N. Kaiser, Surf. Coat. Technol. 173-174, 1048-1052 (2003)
- [4] U. Schulz, Appl. Opt. 45, 1608-1618 (2006)
- [5] U. Schulz, U.B. Schallenberg, N. Kaiser, Appl. Opt. 42, 1346-1351(2003)
- [6] U. Schulz, K. Lau, N. Kaiser, Appl. Opt. 47, C83-C87 (2008)
- [7] S. J. Wilson, M. C. Hutley, Optica Acta 29, 993-1009 (1982)
- [8] A. Kaless, U. Schulz, P. Munzert, N. Kaiser, Surf. Coat. Technol. 200, 1-4, 58-61 (2005)
- [9] U. Schulz, P. Munzert, R. Leitell, I. Wendling, N. Kaiser, A. Tünnermann, Optics Express 15, 1308-13011(2007)