

»NANO-motheye« Antireflexstrukturen für Acryl-Polymere

Ulrike Schulz, Antje Kaless, Peter Munzert, Norbert Kaiser



Ulrike Schulz



Antje Kaless



Peter Munzert



Norbert Kaiser

Einleitung

Transparente Kunststoffe nehmen einen wachsenden Stellenwert in der Optik und Optoelektronik ein und verdrängen dabei traditionelle Bauteile aus Glas. Vorteilhaft sind vor allem das geringe Gewicht, die hohe Bruchfestigkeit und die Möglichkeiten zur Formgebung der Thermoplaste (Abb. 1). Hochtransparentes Acrylglas Polymethylmethacrylat (PMMA) wird traditionell seit vielen Jahren verwendet und ist bis heute das wichtigste Polymermaterial für die Präzisionsoptik.

Die immer häufiger geforderte optische Funktionalisierung, hauptsächlich die Entspiegelung, wird traditionell durch das Aufbringen dünner Schichten erzielt. Eine Alternative bietet das Einbringen geeigneter Mikrostrukturen. Oberflächen mit einem effektiven Brechungsindex, der von der Substratseite zum umgebenden Medium (Luft) hin abnimmt, können durch stochastische oder periodische Oberflächenstrukturen erzielt werden. Periodische Subwellenlängen-Oberflächenstrukturen mit Antireflexeigenschaften wurden zuerst in der Natur auf den Augen nachtaktiver Motten entdeckt und werden in Anlehnung daran mit »Mottenaugenstruktur« bezeichnet /1/. Die ersten künstlichen Strukturen, die nach diesem Prinzip funktionieren, wurden nach Überlagerung kohärenter Laserstrahlen und der Aufnahme des Interferenzmusters in Photoresist erhalten /2/. Heute werden Masterstrukturen auf einer Fläche von bis zu

einem Quadratmeter lithographisch erzeugt, jedoch erfordert dieser Prozess einen hohen technologischen Aufwand /3/. Eine neue Methode zur Herstellung von Antireflexstrukturen stellt das vom Fraunhofer IOF Jena zum Patent angemeldete Plasmaverfahren dar /4/.

Erzeugung der »NANO-motheye«-Struktur

Niederdruck-Plasmabehandlungen sind weit verbreitet, um Polymeroberflächen vor dem Beschichtungsprozess zu aktivieren oder zu reinigen. Bei den dabei auf Polymeren stattfindenden Ätzprozessen wurde außerdem vielfach eine Änderung der Oberflächentopografie beobachtet /5/. Im speziellen Fall von Acryloberflächen führt nun eine Kombination des physikalischen Ionen-Ätzens und chemischer Abbaureaktionen zu der so genannten »NANO-motheye«-Antireflexstruktur.

Praktisch kann dafür eine Ionenquelle APS (Leybold-Optics) verwendet werden, die für die Herstellung optischer Interferenzschichten mittels ionengestütztem Aufdampfen vorgesehen ist (Abb. 2). Die Kombination von Argon und Sauerstoff im Plasma führt bei einer Behandlungszeit von mehreren hundert Sekunden auf der PMMA-Oberfläche zu ausgezeichneten Antireflexeigenschaften. Entscheidend für die sich einstellende Strukturgröße sind Ionenenergie, Ätzdauer sowie die Gaszusammensetzung.

“NANO-motheye” antireflection structures on acrylic polymers

Ulrike Schulz, Antje Kaless, Peter Munzert, Norbert Kaiser

Introduction

Highly transparent thermoplastic polymers hold an important position as materials for optics and optoelectronics nowadays, and glass is gradually being replaced with plastics. The advantages of plastics are significant weight reduction, high impact strength and moulding options (Fig. 1). Among plastics, polymethylmethacrylate (PMMA) is one of the most convenient and frequently used polymers in precision optics. Many components for optics and optoelectronics require high transmission.

Therefore there is an increasing need for antireflection coatings on plastics which are obtained traditionally by applying interference layers. Another possibility is the use of appropriate layers with decreasing effective index from substrate site to air. Such layers can be performed by porous sol-gel coatings or by stochastic and periodic surface structures. Periodic sub-wavelength surface structures with antireflection properties were first discovered in nature on the cornea of night-flying moths and because of that they are called “motheye structure” /1/. The first artificial motheyes have been produced by the recording, in photoresist, of interference patterns at the intersection of two coherent laser beams /2/. Today, master structures on a surface area of about 1 m² can be produced in a complex holographic optical process /3/. This paper presents a new method to produce antireflective surface structures by applying an ion etching procedure onto PMMA /4/.

Generation of the “NANO-motheye”-structure

Low pressure plasma treatment is a convenient way to activate and clean polymer surfaces before coating. Additionally, several ion bombardment processes on polymers are known that initiate etching processes and change the surface topography /5/. Our investigations show that the application of special ion bombardment conditions leads to stochastic antireflective structures on acrylic surfaces, so-called “NANO-motheyes”. The Advanced Plasma Source (APS) of a Leybold box-coater APS904, which is intended for the production of optical interference layers by means of ion-assisted evaporation was used to perform the etching step (Fig. 2). The ion energy, the treatment time and the gas composition determine essentially the modification of topography as well as the optical properties. The combination of argon and oxygen in the plasma for a treatment time of several hundred seconds leads to excellent antireflective properties on PMMA surfaces.



Abb. 1:
Kunststoffoptiken.

Fig. 1:
Optical components
made from plastics.



Abb. 2:
Plasma der Ionenquelle APS.

Fig. 2:
Plasma emission of Advanced
Ion Source (APS).

Abb. 3:
AFM-Aufnahmen ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) von PMMA-Oberflächen in verschiedenen Stadien der Plasmabehandlung.

Fig. 3:
Atomic force microscopic images ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) of PMMA at different states of plasma treatment.

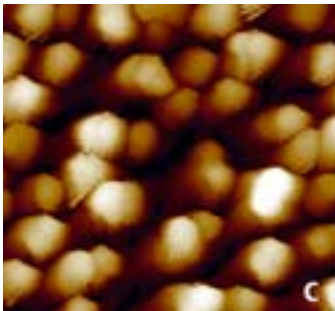
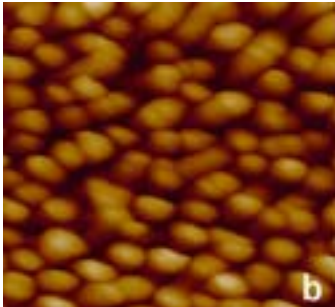
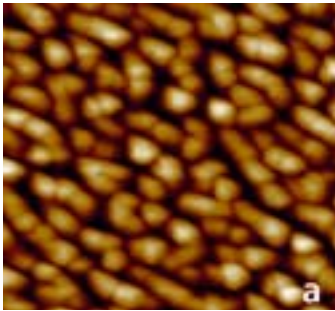


Abb. 3a: Höhenskala: 70 nm;
Zustand während des Ätzens.

Abb. 3b: Höhenskala: 300 nm;
optimale Topografie für die
Entspiegelung im sichtbaren
Spektralbereich.

Abb. 3c: Höhenskala: 400 nm;
Entspiegelung im NIR-Spektralbereich.

Fig. 3a: z-range: 70 nm;
intermediate state of etching.

Fig. 3b: z-range: 300 nm;
optimal topography for antireflection
of visible spectral range.

Fig. 3c: z-range: 400 nm;
antireflection of NIR spectral range.

Aus einer zunächst sehr feinkörnigen Struktur bilden sich mit fortschreitender Ätzzeit größere Agglomerate, die unter optimalen Bedingungen eine sehr einheitliche Größe aufweisen und zufällig (stochastisch) verteilt sind (Abb. 3). Entscheidend für die sehr gute Entspiegelungswirkung ohne Streuverluste ist das Verhältnis von Durchmesser und Höhe der einzelnen Erhebungen, welches mindestens 1 : 2 betragen sollte (Abb. 4).

Optische Eigenschaften

Eine beidseitig behandelte PMMA-Scheibe erreicht eine mittlere Restreflexion von $\approx 1\%$ über einen Wellenlängenbereich von 400 nm bis 1 000 nm. Im sichtbaren spektralen Bereich von 420 nm bis 670 nm kann die Reflexion sogar auf Werte kleiner als 0,4% verringert werden. Aufgrund der sehr geringen Streuverluste kann die Transmission eines beidseitig behandelten Bauteils in diesem Spektralbereich Werte zwischen 98% und 99% erreichen.

Abb. 5 zeigt die Winkelabhängigkeit der Transmission für eine beidseitig behandelte PMMA-Probe. Für schrägen Lichteinfall ist die Antireflexstruktur im Vergleich zu Interferenzschichten weniger empfindlich. Auch bei schrägem Lichteinfall bis 60° wird eine entspiegelnde Wirkung erreicht. Vorteilhaft gegenüber periodisch angeordneten Antireflexstrukturen ist dabei vor allem die Farbneutralität der stochastischen Struktur.

Verbesserte Eigenschaften durch zusätzliche Schichten

PMMA-Proben mit »NANO-motheye«-Strukturen zeigen gleichbleibende Eigenschaften auch nach verschiedenen Klimatests im Temperaturbereich zwischen -25°C und 70°C sowie bei hoher Luftfeuchte. Wie andere Antireflexstrukturen sind sie aber empfindlich gegenüber mechanischen Belastungen. Eine Erhöhung der Oberflächenhärte wird durch eine an die Plasmabehandlung anschließende Beschichtung mit SiO_2 erreicht. Bis zu einer Schichtdicke von 80 nm ist damit sogar eine weitere Verbesserung der optischen Eigenschaften verbunden (Abb. 6).

From a first very fine-grained structure, larger agglomerates are formed with increasing treatment time. These features are almost uniform in size and are stochastically distributed over the surface (Fig. 3). The aspect ratio of diameter and height of the individual features, which should be at least 1:2, is crucial for the antireflection effect without scattering losses (Fig. 4).

angle of light incidence than interference coatings. An antireflective effect has been obtained even at very high angles of light incidence. The stochastic "NANO-motheye" structure remains colourless at oblique light incidence. This behaviour is beneficial compared to periodic antireflection structures.

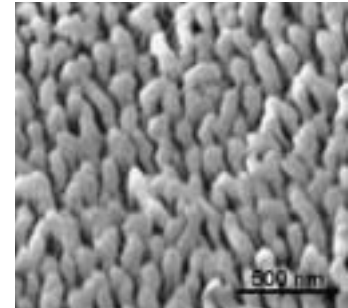


Abb. 4: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer in PMMA geätzten »NANO-motheye«-Struktur.

Fig. 4: Scanning electron micrograph of a "NANO-motheye"-structure on PMMA.

Optical properties

By applying the plasma treatment to both sides of a PMMA sheet, the average reflection can be decreased to less than 1 % in a wavelength range from 400 nm to 1000 nm and to less than 0.4 % in the visible spectral range of 420 nm to 670 nm. Due to the low scattering losses, the transmission can reach values between 98 % and 99 % at the same time.

Figure 5 shows the angular dependence of the transmission of a double-sided, plasma-treated PMMA sample. The performance of the antireflective structure is much less sensitive to the

Improved properties by additional coatings

PMMA samples with "NANO-motheyes" demonstrate constant properties after temperature and moisture resistance tests between -25 °C und 70 °C as well as at high humidity. As with other antireflection structures "NANO-motheyes" are sensitive to mechanical stress. Samples with increased surface hardness could be obtained by evaporating a SiO₂ layer after the plasma treatment. In addition, layers with a thickness of up to 80 nm improved the optical performance of the etched surface (Fig. 6).

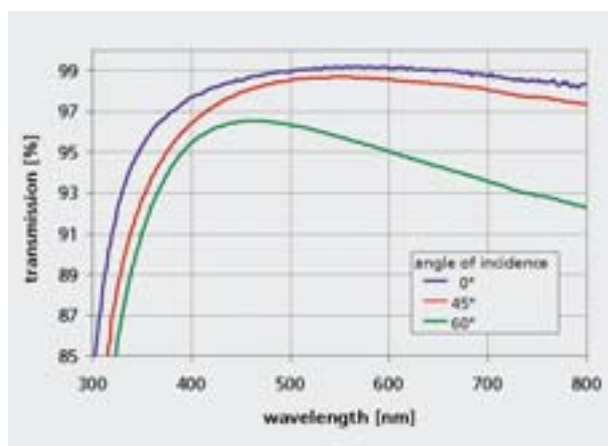


Abb. 5: Transmission von PMMA (beidseitig plasmabehandelt) bei verschiedenen Lichteinfallswinkeln.

Fig. 5: Transmission of a PMMA sample (plasma-treated on both sides) at different angles of light incidence.

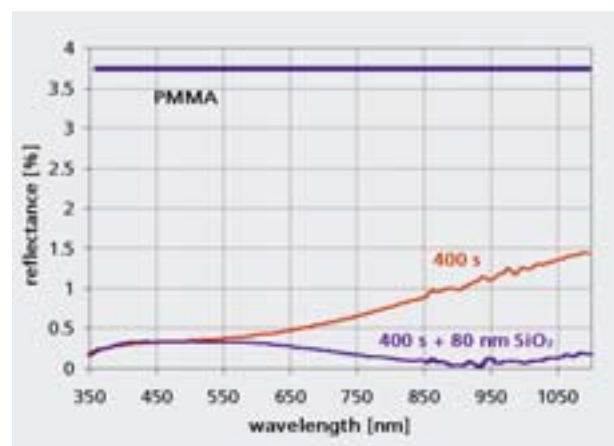


Abb. 6: Reflexion von PMMA-Oberflächen mit »NANO-motheye«-Struktur mit und ohne zusätzliche SiO₂-Schutzschicht.

Fig. 6: Reflection of PMMA surfaces with "NANO-motheye"-structure before and after over-coating with SiO₂ protective layer.

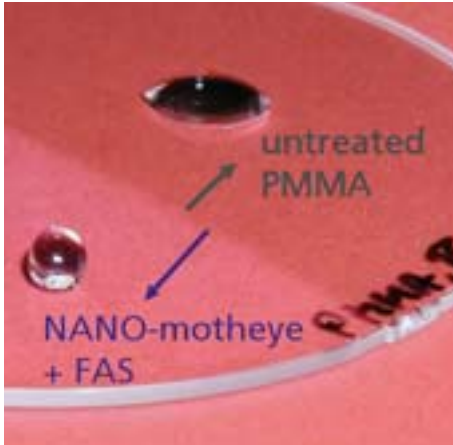


Abb. 7:
Wassertropfen auf einer fluormodifizierten »NANO-motheye«-Struktur (links) und auf einer unbehandelten PMMA-Probe (rechts).

Fig. 7:
Image of a water droplet on a fluorine modified "NANO-motheye" (left) in comparison to the wetting behaviour of untreated PMMA (right).

Eine weitere interessante Modifizierung der Oberflächeneigenschaften wird durch Vakuumbeschichtung der ursprünglich hydrophilen »NANO-motheye«-Strukturen mit einer organischen Fluorverbindung erreicht. Wie auch bei vielen anderen Mikrostrukturen wirkt nun der so genannte Lotuseffekt, der durch einen Wasserkontaktwinkel von mehr als 150° gekennzeichnet ist /6/. Die »NANO-motheye«-Oberfläche zeigt den erwarteten Effekt der Superhydrophobie, ohne dass die entspiegelnde Wirkung beeinträchtigt wird (Abb. 7).

Zusammenfassung und Ausblick

Mit dem hier vorgestellten Ionen-Ätzprozess steht ein neuartiges Verfahren zur Erzeugung von Antireflexstrukturen auf Kunststoffen zur Verfügung. Vorteilhaft ist besonders die unabhängig von der Oberflächengeometrie erreichbare hohe Transmission, die das Verfahren interessant für die direkte Entspiegelung kompliziert geformter Optiken macht.

Im Mittelpunkt der Anwendungen steht aber, wie bei anderen AR-Strukturen auch, die kostengünstige Abformung und Vervielfältigung durch Heißprägen. Eine gemeinsame Patentanmeldung des Fraunhofer IOF mit der Firma Fresnel-Optics Apolda ist dafür die Grundlage /7/. Erste Experimente zum Prägen der Struktur wurden bereits erfolgreich durchgeführt (Abb. 8). Gegenstand weiterer Untersuchungen sind außerdem verschiedene metallische Überschichtungen der »NANO-motheye«-Struktur, mit denen zum Beispiel schwarze Oberflächen erzeugt werden können (Abb. 9).

Literatur:

- /1/ Bernhard, C. G.: „Strukturelle und funktionelle Adaptation in einem visuellen System“, *Endeavour* 26 (1967) 79–84.
- /2/ Wilson, S. J.; Hutley, M. C.: „The optical properties of "moth eye" antireflection surfaces“, *Optica Acta* 29 (1982) 993–1009.
- /3/ Gombert, A.; Glaubitt, W.; Rose, K.; Dreiholz, J.; Bläsi, B.; Heinzel, A.; Sporn, D.; Döll, W.; Wittwer, V.: „Subwavelength-structured antireflective surfaces on glass“, *Thin Solid Films* 351 (1999) 73–78.
- /4/ Munzert, P.; Uhlig, H.; Scheler, M.; Schulz, U.; Kaiser, N.: „Verfahren zur Reduzierung der Grenzflächenreflexion von Kunststoffsubstraten“, *Offenlegungsschrift zur Deutschen Patentanmeldung DE 10241708 A1* (2002).
- /5/ Skurat, V.; Dorofeev, Y. L.: „The transformations of organic polymers during the illumination by 147.0 and 123.6 nm light“, *Angew. Makromol. Chem.* 216 (2003) 205–234.
- /6/ Nakajima, A.; Abe, K.; Hashimoto, K.; Watanabe, T.: „Preparation of hard super-hydrophobic films with visible light transmission“, *Thin Solid Films* 376 (2000) 140–143.
- /7/ Schulz, U.; Munzert, P.; Kaiser, N.; Hofmann, W.; Bitzer, M.; Gebhardt, M.: „Verfahren und Werkzeug zur Herstellung transparenter optischer Elemente aus polymeren Werkstoffen“, *Internationale Patentanmeldung PCT/DE20047000817* (2003).

Another interesting modification of the surface properties has been obtained by coating the originally hydrophilic "NANO-motheye"-structure with an organic fluorine compound. In combination with microstructures, such coatings are common for the achievement of the so-called Lotus effect that is characterized by a contact angle to water higher than 150° /6/. Following such treatment, the "NANO-motheye" surface shows the super-hydrophobicity estimated while retaining its excellent antireflective properties (Fig. 7).

Conclusions and outlook

A new procedure for the production of antireflection structures for plastics using the ion etching process is presented here. A special advantage of the "NANO-motheye" is the attainable high transmission which is independent from surface geometry. This makes the procedure interesting for complex curved or microstructured components, however the main application is cost-effective moulding and replication, for example by hot embossing. A patent application from the Fraunhofer IOF together with the company Fresnel-Optics GmbH Apolda is the foundation of it /7/. Initial experiments for embossing the structure have already been successfully accomplished (Fig. 8). Another topic for further research is the deposition of different metallic layers on top of the "NANO-motheye" structure to achieve "absorber" components, e. g. black surfaces as shown in figure 9.

References

- /1/ Bernhard, C. G.: „Strukturelle und funktionelle Adaptation in einem visuellen System“, *Endeavour* 26 (1967) 79–84.
- /2/ Wilson, S. J.; Hutley, M. C.: „The optical properties of "moth eye" antireflection surfaces“, *Optica Acta* 29 (1982) 993–1009.
- /3/ Gombert, A.; Glaubitt, W.; Rose, K.; Dreibholz, J.; Bläsi, B.; Heinzl, A.; Sporn, D.; Döll, W.; Wittwer, V.: „Subwavelength-structured antireflective surfaces on glass“, *Thin Solid Films* 351 (1999) 73–78.
- /4/ Munzert, P.; Uhlig, H.; Scheler, M.; Schulz, U.; Kaiser, N.: „Verfahren zur Reduzierung der Grenzflächenreflexion von Kunststoffsubstraten“, *Offenlegungsschrift zur Deutschen Patentanmeldung DE 10241708 A1* (2002).
- /5/ Skurat, V.; Dorofeev, Y. L.: „The transformations of organic polymers during the illumination by 147.0 and 123.6 nm light“, *Angew. Makromol. Chem.* 216 (2003) 205–234.
- /6/ Nakajima, A.; Abe, K.; Hashimoto, K.; Watanabe, T.: „Preparation of hard super-hydrophobic films with visible light transmission“, *Thin Solid Films* 376 (2000) 140–143.
- /7/ Schulz, U.; Munzert, P.; Kaiser, N.; Hofmann, W.; Bitzer, M.; Gebhardt, M.: „Verfahren und Werkzeug zur Herstellung transparenter optischer Elemente aus polymeren Werkstoffen“, *Internationale Patentanmeldung PCT/DE20047000817* (2003).



Abb. 8:
AFM-Aufnahme einer geprägten »NANO-motheye«-Struktur (10 μm x 10 μm x 400 nm).

Fig. 8:
Atomic force microscopic image of an embossed "NANO-motheye" structure (10 μm x 10 μm x 400 nm).

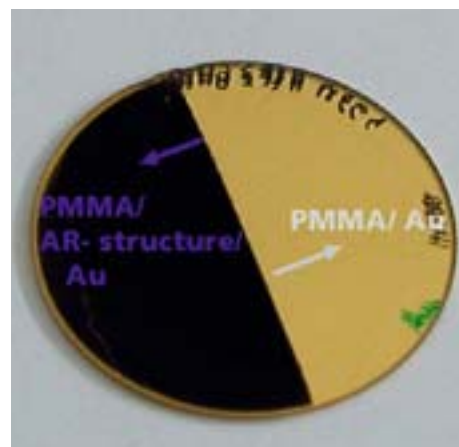


Abb. 9:
Rückseite einer aufgesputterten Goldschicht auf »NANO-motheye«-Struktur (links) und ohne »NANO-motheye«-Struktur (rechts).

Fig. 9:
Back side of a sputtered gold layer on "NANO-motheye" structure (left) and without "NANO-motheye" structure (right).