



Ulrike Schulz

Einleitung

Hochtransparente thermoplastische Kunststoffe bieten für optische Anwendungen auf Grund ihrer leichten Verarbeitbarkeit, ihres geringen Gewichts und ihres verhältnismäßig niedrigen Preises erhebliche Vorteile gegenüber Glas. Viele Komponenten der Optik und Optoelektronik erfüllen ihre Funktion aber erst nach dem Aufbringen von dünnen Schichten. Ein geeignetes Verfahren für die Beschichtung von Kunststoffen ist das plasma-ionengestützte Aufdampfen (Plasma-IAD). In einem solchen Beschichtungsprozess entstehen Niederdruckplasmen bei dem Betrieb von Plasma-Ionenquelle, Elektronenstrahlverdampfern und eine Glimmentladungs-Kathode zur Substratvorbehandlung (Abb. 1).

Abb. 1:
Plasma-Ionenquelle und Elektronenstrahlkanone während eines Plasma-IAD-Beschichtungsprozesses.

Fig. 1:
Advanced Plasma Source and electron beam gun during plasma-IAD process.



Wechselwirkung Plasma-Polymer

In den letzten Jahren wurde im IOF der Einfluss der Plasmaemissionen des Plasma-IAD-Prozesses auf verschiedene Polymere untersucht. Spezielle Typen von PMMA, Polycarbonat und Polycycloolefinen (Zeonex®, Topas®) wurden dazu vor und nach UV-Bestrahlung sowie unterschiedlichen Plasma-behandlungen charakterisiert. Durch hochenergetische Plasmaemissionen kann es zu unerwünschten Eigenschaftsänderungen der Polymersubstrate kommen. Andererseits können optimierte Plasmabehandlungen aber auch dazu eingesetzt werden, um unpolare Polymeroberflächen als Voraussetzung für eine gute Schichthaftung zu aktivieren /1/.

Die Ionen und Elektronen beschichtungstypischer Niederdruckplasmen besitzen genug Energie, um jede mögliche chemische Bindung eines Polymers zu spalten und chemische Modifizierungen hervorzurufen.

Daneben führt in der Regel jede Plasmabehandlung zu einem Anstieg des polaren Anteils der freien Oberflächenenergie. Aus den Experimenten ergab sich für die untersuchten Polymere ein unterschiedliches Verhalten hinsichtlich der Aktivierbarkeit. Ein Anstieg der Oberflächenenergie erfolgt zum Beispiel bei Polycycloolefinen und bei Polycarbonat schon nach wenigen Sekunden, während PMMA eine sehr langsame Steigerung zeigt. Überraschend war der deutliche Einfluss der Emissionen des Elektronenstrahlverdampfers auf die Polymersubstrate. Nach 60 s Behandlungszeit zeigten alle Polymere einen erhöhten Wert der Oberflächenenergie.

Introduction

Compared with glass, highly transparent thermoplastic polymers offer a significant reduction in weight, relatively low costs and advantageous manufacturing characteristics for optical components. Many plastic optics components function only in combination with antireflection coatings and other optical interference coatings. Plasma-ion assisted deposition (plasma-IAD) is one suitable deposition method for interference coatings providing layer thicknesses of the highest precision. Such vacuum coating processes are generally linked with plasma and short wavelength radiation, which is produced by plasma ion sources, glow-discharge supplements or electron beam evaporators (fig. 1).

Interaction plasma-polymer

Various emissions resulting from Plasma-IAD processes and their effect on different polymer substrates typically used in plastic optics have been investigated at IOF over the last few years. Selected types of PMMA, polycarbonate and poly-cycloolefines (Zeonex® and Topas®) were characterized under coating-relevant conditions such as plasma, UV radiation and the emissions of a running electron beam gun. High-energy emissions can alter the chemical structure of the polymers' surface or bulk material and may have negative influences on the properties of coated optical parts. On the other hand, optimized plasma treatments are suitable to increase the free surface energy of non-polar polymer surfaces as a requirement for good coating adhesion [1].

High-energy ions and short wavelength radiation emitted by a plasma source have enough energy to break chemical bonds into polymers and to initiate chemical modifications. Plasma typically causes an increase in free surface energy on low-energy polymer surfaces. The plasma activation results differed among polymers. The surface energies of ZeonexE480®, Topas 5013® and PC can, for example, be increased by a very short plasma treatment, whereas PMMA can hardly be activated even by a 6 s treatment and the surface energy rises slowly with APS treatment time. Not expected was the strong influence of the electron beam gun emissions on the substrates. Yet after 60 s the surface energy changes noticeably to higher values.



Peter Munzert



Norbert Kaiser

Abb. 2 zeigt, dass die hier untersuchten Polycycloolefine unter der Einwirkung von UV-Strahlung an Luft oder aus einem Niederdruckplasma heraus zur Bildung absorbierender Strukturen neigen. Der Wellenlängenbereich zwischen 180 nm und 300 nm konnte durch Abdecken eines Teils der Probe mit B 270-Glas (UV-Absorptionskante bei 300 nm) als der die Schädigung verursachenden Strahlung ermittelt werden.

Im Gegensatz dazu sind Polycarbonat (auf Grund von UV-Absorbern) und PMMA stabil gegenüber kurzweiliger Strahlung. Findet jedoch zusätzlich zur UV-Bestrahlung ein Beschuss der Oberflächen mit energiereichen Ionen statt, kommt es bei allen untersuchten Polymeren zu Abbauprozessen in einer oberflächennahen Schicht und zu einer allmählichen Abnahme der Transmission im UV- und sichtbaren Spektralbereich. Das Verhalten bei Ionenbeschuss ist bei allen untersuchten Polymeren ähnlich.

Beschichtungsergebnisse

Mit Elektronenstrahlverdampfung und Plasmaionenstützung aufgedampfte SiO_2 - und Ta_2O_5 -Schichten haften auf Zeonex®- und Topas®-Substraten sehr gut, während auf PC und vor allem auf PMMA die Schichthaftung gering ist. Dass dies auf den Einfluss von Niederdruckplasma zurückzuführen ist, zeigten Aufdampfversuche unter Ausschluss von Strahlungs- bzw. Plasmaemissionen. Die so aufgedampften Schichten haften auf allen Substraten sehr gut.

Die Polycycloolefine ZeonexE480® und Topas 5013® zeigten, unabhängig von allen beschichtungstypischen Einflüssen, immer sehr gute Hafteigenschaften für Oxidschichten. Deshalb sind diese Polymere besonders gut für die

Beschichtung mit sehr dicken Interferenzschichten, wie kratzfesten Antireflexschichten, Strahlteilerschichten und Filterschichtsystemen, geeignet. Zur Demonstration der guten Hafteigenschaften wurde zum Beispiel eine Antireflexbeschichtung AR-hard, bestehend aus 27 Einzelschichten auf ZeonexE480® und Topas 5013®, mittels plasma-ionengestützter Beschichtung abgeschieden. Mit dieser Beschichtung wird die Restreflexion einer Oberfläche im Spektralbereich von 420 nm bis 670 nm von 4 % auf kleiner als 0,5 % abgesenkt. Der erhöhte Kratzschutz wird dabei durch die Dicke des Schichtsystems von 3,3 μm und die Härte der reinen oxidischen Beschichtung erreicht. Bei den beschichteten Proben wurden auch nach Lagertests im Temperaturbereich von $-20\text{ }^\circ\text{C}$ bis $100\text{ }^\circ\text{C}$ weder Rissbildung noch Schichtablösung beobachtet /3/.

Ausblick

Im Ergebnis der Untersuchungen sind nunmehr die Mechanismen der Substratschädigung und der Haftvermittlung bei der Plasma-IAD-Beschich-

tung von PMMA, Polycarbonat, ZeonexE480® und Topas 5013® gut bekannt. Gegenstand gegenwärtiger Forschungsarbeiten sind die temperaturstabileren transparenten Polymermaterialien Apec®, Polyethersulfon und Pleximid®.

Danksagung

Dieses Projekt wird aus Haushaltsmitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF-FV-Nr.13303 BR/1) gefördert.

Literatur:

- /1/ Schulz, U., Munzert, P., Kaiser, N.: „Surface modification of PMMA by DC glow discharge and microwave plasma treatment for the improvement of coating adhesion“, Surf. Coat. Technol. 142–144, (2001) 507–511.
- /2/ Schulz, U., Munzert, P.: „Polymere 2000“, <http://www.iof.fhg.de/german/aufgaben/A1/polymer.html>.
- /3/ Schulz, U., Schallenberg, U.B., Kaiser, N.: „Antireflective coating design for plastic optics“, Applied Optics 41, (2002) 3107–3110.

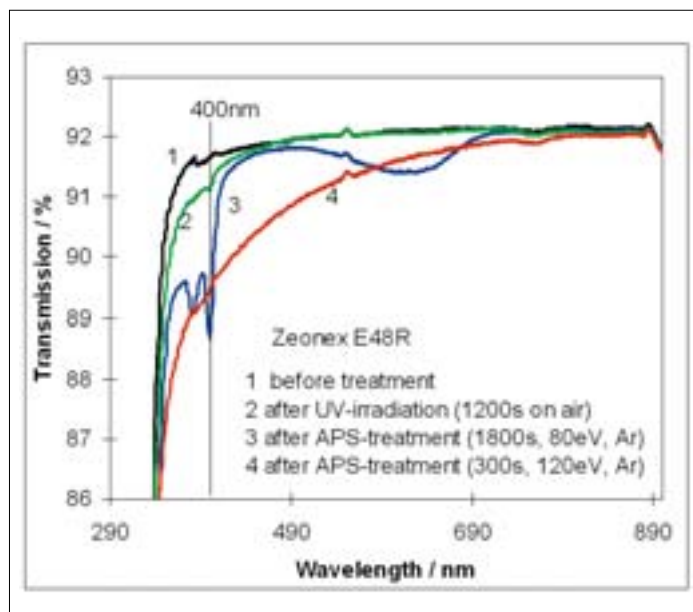


Abb. 2:
Transmission einer Zeonex®-Probe (1 mm dick) nach UV-Bestrahlungen und Plasmabehandlungen.

Fig. 2:
Transmission of a Zeonex® sample (1 mm thick) after UV-lamp irradiation and plasma treatments.

Fig. 2 depicts the transmission loss of a ZeonexE480® substrate caused by UV-radiation in the air (curve 2). The wavelength range of the damaging radiation can be detected by covering the samples with B 270 glass (UV-edge 300 nm) during irradiation. Covered samples did not suffer any damage indicating that the wavelength affecting radiation is between 180 nm and 300 nm.

Photooxidation reactions have been suggested as a mechanism for the formation of absorbing structures. Transmission spectra after 1800 s of treatment with the ion source plasma (curve 3) show the same drop at 400 nm, i.e. the UV-radiation emitted throughout plasma ion-assisted deposition processes is able to degrade the optical properties of Zeonex® and Topas® substrates. PC and PMMA samples which were irradiated in the same way were not affected by increasing absorption. When the treatment time is too short for radiation damage, but with high-energy ions bombarding the surface, the treatment causes a broad loss in the samples' transmission almost completely throughout the visible wavelength range (curve 4). This behavior applies to all polymers tested in a similar way.

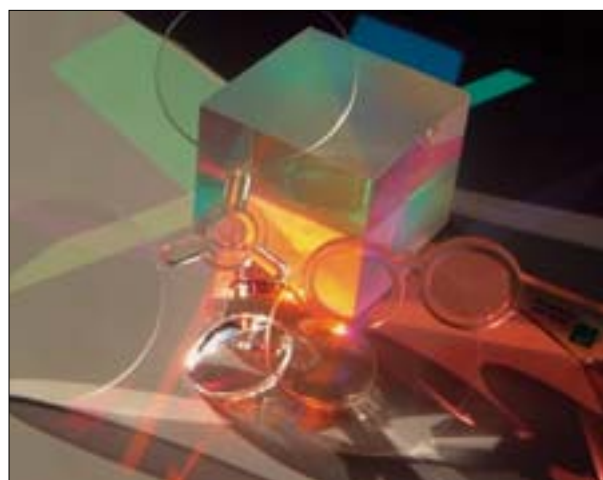
Coating results

Electron beam gun evaporated SiO₂ and Ta₂O₅ layers deposited with plasma ion assistance show good adhesion only on Zeonex, and Topas, substrates, while delaminating is predominant on PC and especially on PMMA. This behavior results from the effect of short wavelength radiation and high-energy particles (ions, electrons), respectively. Boat evaporated oxide layers, deposited without the influence of radiation or plasma emissions, exhibit excellent layer adhesion on all substrates.

However, only the poly-cycloolefine polymers ZeonexE480® and Topas 5013® show excellent adhesion irrespective of any pre-treatment condition. These materials are particularly suitable for the deposition of very thick interference coatings such as scratch resistant antireflective coatings, beam splitters or filters. To demonstrate this, an antireflective coating AR-hard consisting of 27 layers was deposited using plasma-IAD on ZeonexE480® and Topas 5013®. The total physical thickness of the coating was 3.3 µm. The hardness of the coating corresponds to that of a single SiO₂ layer of the same thickness, whereas the reflection was uniformly reduced to below 0.5 % in the wavelength range from 420 nm to 670 nm. No cracking or delaminating of this coating was observed after environmental tests in the temperature range from -20 °C to 80 °C /3/.

Abb. 3:
Beschichtete Kunststoffe für die Optik.

Fig. 3:
Optical coatings on polymers.



Outlook

The mechanisms involved in plasma damage and in the adhesion of coatings on PMMA, polycarbonate and poly-cycloolefines have been explained well by investigation results. The aim of our current work is to increase our knowledge concerning the temperature-stable thermoplastics Apec®, Polyethersulfone and Pleximide® and their behavior in plasma-assisted coating processes.

Acknowledgement

The research project is supported by the German Federal Ministry of Economics and Technology (BMWi), Federation of Industrial Cooperative Research Associations „Otto von Guericke“ e.V. (AiF-FV-Nr. 13303 BR/1).

References:

- /1/ Schulz, U., Munzert, P., Kaiser, N.: „Surface modification of PMMA by DC glow discharge and microwave plasma treatment for the improvement of coating adhesion“, Surf. Coat. Technol. 142–144, (2001) 507–511.
- /2/ Schulz, U., Munzert, P.: „Polymere 2000“, <http://www.iof.fhg.de/german/aufgaben/A1/polymere.html>.
- /3/ Schulz, U., Schallenberg, U.B., Kaiser, N.: „Antireflective coating design for plastic optics“, Applied Optics 41, (2002) 3107–3110.