

Beschreibung

Verfahren zur Herstellung einer Entspiegelungsschicht

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Entspiegelungsschicht auf einem Substrat, insbesondere auf einem gekrümmten Glas- oder Kunststoffsubstrat für optische Anwendungen.
- 10 Diese Patentanmeldung beansprucht die Priorität der deutschen Patentanmeldung 10 2013 106 392.6, deren Offenbarungsgehalt hiermit durch Rückbezug aufgenommen wird.
- Zur Entspiegelung von Oberflächen, insbesondere von optischen
- 15 Elementen oder Displays, werden üblicherweise reflexionsmindernde Interferenzschichtsysteme verwendet, die mehrere alternierende Schichten aus hochbrechenden und niedrigbrechenden Materialien enthalten. Als Material mit einer besonders niedrigen Brechzahl im sichtbaren
- 20 Spektralbereich wird derzeit MgF_2 mit $n = 1,38$ eingesetzt. Die Entspiegelungswirkung herkömmlicher dielektrischer Schichtsysteme könnte verbessert werden, wenn Materialien mit geringerer Brechzahl zur Verfügung stehen würden.
- 25 Eine alternative Möglichkeit zur Verminderung der Reflexion eines optischen Elements ist aus der Patentschrift DE 10241708 B4 bekannt. Bei diesem Verfahren wird an der Oberfläche eines Kunststoffsubstrats mittels eines Plasmaätzprozesses eine Nanostruktur erzeugt, durch die die
- 30 Reflexion des Kunststoffsubstrats vermindert wird. Die Entspiegelung eines optischen Elements durch die Erzeugung einer Nanostruktur an dessen Oberfläche hat den Vorteil, dass

eine geringe Reflexion über einen weiten Einfallswinkelbereich erzielt wird.

Die Druckschrift DE 102008018866 A1 beschreibt ein
5 reflexionsminderndes Interferenzschichtsystem, auf das eine organische Schicht aufgebracht wird, die mittels eines Plasmaätzprozesses mit einer Nanostruktur versehen wird.

Allerdings erreichen plasmageätzte Nanostrukturen auf den
10 meisten Materialien nur eine Tiefe von 100 nm bis 200 nm. Eine solche Dicke ist für ebene und leicht gekrümmte Oberflächen ausreichend, um ein Substrat im visuellen Spektralbereich von 400 nm bis 700 nm für Lichteinfallswinkel von 0° (senkrechter Lichteinfall) bis 60° so zu entspiegeln,
15 dass die Restreflexion nur etwa 1% beträgt. Teilweise werden aber breitbandige Entspiegelungen gefordert, die über noch größere Lichteinfallswinkelbereiche funktionieren sollen.

Ein besonderes Problem stellt die Herstellung einer
20 Entspiegelungsschicht auf niedrigbrechenden ($n < 1.7$) stark gekrümmten Oberflächen dar. Eine durch einen gerichteten Vakuumbeschichtungsprozess wie Sputtern oder Aufdampfen abgeschiedene Schicht hat an dem Ort, an dem sie aufwächst, eine Dicke, die vom Winkel des auftreffenden Dampfes abhängt.
25 Die Schichtdicke nimmt mit zunehmendem Auftreffwinkel ab. Bei einem Interferenzschichtsystem nimmt daher die physikalische Dicke d aller Schichten mit zunehmendem Auftreffwinkel ab. Für die optische Funktion ist jedoch die optische Dicke $n \cdot d$ von Bedeutung, wobei n die Brechzahl ist. Die Brechzahl n ist
30 bei den aus hochbrechenden und niedrigbrechenden Materialien bestehenden Schichtsystemen unterschiedlich, so dass sich die optische Funktion bei variierender Dicke zusätzlich verändert. Aufgrund dieser Problematik weist die

Restreflexion von Antireflexschichten im Randbereich von Linsen in der Regel unerwünscht hohe Werte auf.

Eine Verbesserung könnte erzielt werden, wenn man eine
5 niedrigbrechende Gradientenschicht so dick herstellen könnte,
dass ein Dickenabfall von mindestens 50% toleriert wird. Die
technische Realisierung auf hochbrechenden Substraten
($n > 1.7$) gestaltet sich einfacher als auf den gebräuchlichen
niedrigbrechenden Gläsern, da schon mit natürlichen
10 Materialien ein Schichtaufbau realisierbar ist, bei dem die
Brechzahl allmählich abnimmt.

Für die Herstellung relativ dicker Schichten mit effektiver
Brechzahl < 1.38 gibt es technisch nur wenige Möglichkeiten.
15 In der Druckschrift W. Joo , H.J. Kim and J.K. Kim,
"Broadband Antireflection Coating Covering from Visible to
Near Infrared Wavelengths by Using Multilayered Nanoporous
Block Copolymer Films", Langmuir 26(7), 2010, 5110-5114,
wird die Herstellung einer dicken Gradientenschicht mittels
20 Sol-Gel-Prozessen beschrieben, wobei hier aber die
Abscheidung auf gekrümmten Oberflächen schwierig sein könnte.

Ein vakuumtechnisches Verfahren zur Herstellung
mehrschichtiger Gradientenschichten ist aus der Druckschrift
25 S.R. Kennedy, M.J. Brett, "Porous Broadband Antireflection
Coating by Glancing Angle Deposition", Appl Opt. 42, 4573-
4579, 2003, bekannt. Dabei werden Oxide oder Fluoride unter
schrägem Winkel auf das Substrat aufgedampft. Durch
Abschattungseffekte entstehen hier ebenfalls poröse
30 Schichten. Das Substrat muss aus diesem Grund also schräg zur
Dampfeinfallswinkel positioniert werden. Auf einer stark
gekrümmten Oberfläche würde es jedoch zu zusätzlichen
Abschattungseffekten durch die Linsengeometrie kommen, so

dass das Verfahren für gekrümmte Linsen nicht ohne weiteres angewendet werden kann.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes
5 Verfahren zur Herstellung einer Entspiegelungsschicht
anzugeben, mit dem verschiedene Oberflächen breitbandig und
winkelunabhängig entspiegelt werden können, wobei das
Verfahren insbesondere für niedrigbrechende Gläser und
Kunststoffe mit einer Brechzahl $n < 1,7$ und für stark
10 gekrümmte Oberflächen geeignet sein soll.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung einer
Entspiegelungsschicht gemäß dem unabhängigen Anspruch 1
gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen der
15 Erfindung sind Gegenstand der abhängigen Ansprüche.

Bei dem Verfahren zur Herstellung einer Entspiegelungsschicht
auf einem Substrat wird eine erste Nanostruktur in einem
ersten Material mit einem ersten Plasmaätzprozess erzeugt.
20 Bei dem ersten Material kann es sich um das Material des
Substrats oder alternativ um das Material einer auf das
Substrat aufgetragenen Schicht aus einem ersten organischen
Material handeln. Durch den ersten Plasmaätzprozess wird in
dem ersten Material vorteilhaft ein Brechzahlgradient
25 erzeugt, wobei die Brechzahl in einer vom Substrat zur
Oberfläche verlaufenden Richtung abnimmt.

Auf die mit dem ersten Plasmaätzprozess erzeugte erste
Nanostruktur wird in einem weiteren Verfahrensschritt eine
30 Schicht aus einem zweiten organischen Material aufgebracht.
In der Schicht aus dem zweiten organischen Material wird
nachfolgend eine zweite Nanostruktur mit einem zweiten
Plasmaätzprozess erzeugt. Auf diese Weise wird vorteilhaft

ein Brechzahlgradient in der Schicht aus dem zweiten organischen Material erzeugt, wobei die Brechzahl in einer vom Substrat zur Oberfläche verlaufenden Richtung abnimmt.

- 5 Bei dem Verfahren weist das zweite Material bei der Durchführung des zweiten Plasmaätzprozesses vorteilhaft eine größere Ätzrate als das erste Material auf. Dies hat den Vorteil, dass die zuvor erzeugte erste Nanostruktur bei der Durchführung des zweiten Plasmaätzprozesses nicht oder nur
10 geringfügig beeinflusst wird.

Bei dem hierin beschriebenen Verfahren zur Herstellung einer Entspiegelungsschicht wird die mit dem ersten Plasmaätzprozess erzeugte erste Nanostruktur, die eine erste
15 Brechzahlgradientenschicht ausbildet, vorteilhaft mit einer Schicht aus einem zweiten organischen Material überschichtet, in dem mit einem zweiten Plasmaätzprozess eine zweite Nanostruktur ausgebildet wird, die eine zweite Brechzahlgradientenschicht ausbildet. Auf diese Weise ist es
20 vorteilhaft möglich, eine aus zwei Teilschichten gebildete vergleichsweise dicke Brechzahlgradientenschicht zu erzeugen, die auch auf gekrümmten Substraten eine sehr gute Entspiegelung in einem großen Winkelbereich bewirkt. Die Gesamtdicke der aus der ersten Nanostruktur und der zweiten
25 Nanostruktur gebildeten Brechzahlgradientenschicht beträgt bevorzugt mindestens 250 nm.

Die bei dem ersten Plasmaätzprozess erzeugte erste Nanostruktur weist bei einer vorteilhaften Ausgestaltung eine
30 Tiefe zwischen 100 nm und 200 nm auf. Mit anderen Worten erstreckt sich die Nanostruktur bis in eine Tiefe zwischen 100 nm und 200 nm in das Substrat oder in die auf das Substrat aufgebrachte Schicht aus dem ersten Material hinein.

Die erste Nanostruktur weist vorteilhaft eine mittlere effektive Brechzahl n_1 zwischen 1,25 und 1,4 auf. Unter der effektiven Brechzahl ist hier und im Folgenden die über die
5 Nanostruktur gemittelte Brechzahl zu verstehen, deren Wert aufgrund der durch die Nanostruktur erzeugten Ausnehmungen in dem ersten Material vorteilhaft geringer ist als die Brechzahl einer kontinuierlichen Schicht aus dem ersten Material.

10

Die Schicht aus dem zweiten organischen Material wird gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung mit einer Schichtdicke zwischen 200 nm und 400 nm auf die erste Nanostruktur aufgebracht. Bei einer Schichtdicke in diesem Bereich ist die
15 Schicht aus dem zweiten organischen Material einerseits dick genug, dass eine ausreichend tiefe Nanostruktur in ihr erzeugt werden kann, und andererseits dünn genug, dass in ihr ein bis in den Bereich der Grenzfläche zur ersten Nanostruktur reichender Brechzahlgradient erzeugt werden
20 kann.

Die zweite Nanostruktur weist wie die erste Nanostruktur vorteilhaft eine Tiefe zwischen 100 nm und 200 nm auf.

25 Die mittlere effektive Brechzahl n_2 der zweiten Nanostruktur ist vorzugsweise kleiner als die mittlere effektive Brechzahl n_1 der ersten Nanostruktur. Bevorzugt weist die zweite Nanostruktur eine mittlere effektive Brechzahl n_2 im Bereich zwischen 1,08 und 1,25 auf. Die zweite Nanostruktur weist
30 somit vorteilhaft eine effektive Brechzahl auf, der noch geringer als die effektive Brechzahl der ersten Nanostruktur und insbesondere so gering ist, dass er mit einer homogenen Schicht nicht erzielbar wäre.

Die erste und die zweite Nanostruktur weisen vorzugsweise jeweils Strukturelemente in Form von Erhebungen, Vertiefungen oder Poren auf, der Breite im Mittel weniger als 150 nm, bevorzugt zwischen 20 nm und 120 nm beträgt.

Bei einer bevorzugten Ausgestaltung des Verfahrens wird vor dem Aufbringen der Schicht aus dem zweiten organischen Material eine Ätzstoppschicht auf die erste Nanostruktur aufgebracht. Durch die Ätzstoppschicht wird vorteilhaft verhindert, dass Teile der ersten Nanostruktur bei der Durchführung des zweiten Plasmaätzprozesses abgetragen werden. Die Ätzstoppschicht weist vorzugsweise eine Dicke von nicht mehr als 30 nm auf. Eine derart geringe Dicke der Ätzstoppschicht hat den Vorteil, dass die effektive Brechzahl im Grenzbereich zwischen der ersten Nanostruktur und der zweiten Nanostruktur nur unwesentlich beeinflusst wird. Bei der Ätzstoppschicht kann es sich beispielsweise um eine SiO₂-Schicht handeln.

Bei einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des Verfahrens wird nach der Erzeugung der zweiten Nanostruktur eine Schutzschicht auf die zweite Nanostruktur aufgebracht. Die Schutzschicht ist beispielsweise eine anorganische Schicht wie insbesondere eine SiO₂-Schicht. Die Schutzschicht weist vorteilhaft eine Dicke von nicht mehr als 30 nm auf. Dies hat den Vorteil, dass die Brechzahl an der Oberfläche der zweiten Nanostruktur durch die Schutzschicht nur unwesentlich beeinflusst wird.

Für das erste Material oder das zweite Material ist vorteilhaft eine Vielzahl von Materialien geeignet, in denen mittels eines Plasmaätzprozesses eine Nanostruktur erzeugt

werden kann. Bevorzugt enthält das erste Material und/oder das zweite Material eines der folgenden Materialien: 2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin (Melamin), 2,2'-methylenebis(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol (MBP),
5 N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidin (TPD), N,N'-Di(naphth-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidin (NPB),
N,N,N',N'-Tetraphenylbenzidin (TPB),
Tris(4-carbazoyl-9-ylphenyl)amin (TCTA),
5,5'-Di(4-biphenyl)-2,2'-bithiophen (B2TP), 2,3-Dihydro-
10 1,4-phthalazinedion, Pentacen, HMDSO, Allylamin,
Allylalkohol, Villylacetat, Styren, Parylen, Ormocer,
Polyurethan, Polysiloxanlack, Acryllack, Silikon, PMMA,
Polycarbonat, ein Cycloolefin (zum Beispiel Zeonex, COC oder APEL), Polyamid, PTFE.

15 Bei einer Ausführungsform der Erfindung ist das erste Material das Material des Substrats. Die erste Nanostruktur wird bei dieser Ausführungsform in der Oberfläche des Substrats erzeugt. Dies setzt voraus, dass das Material des
20 Substrats mit einem Plasmaätzprozess strukturierbar ist. Das Substrat weist bei dieser Ausführungsform vorteilhaft ein erstes organisches Material auf. Insbesondere kann das Substrat PMMA, Polycarbonat, Cycloolefin, Polyamid oder PTFE aufweisen.

25 Bei einer alternativen Ausführungsform ist das erste Material das Material einer auf das Substrat aufgebrachten Schicht aus einem ersten organischen Material. Bei dieser Ausführungsform wird die erste Nanostruktur nicht in der
30 Oberfläche des Substrats, sondern in der auf das Substrat aufgebrachten ersten organischen Schicht erzeugt. Diese Ausführungsform ist insbesondere dann vorteilhaft, wenn das Material des Substrats nicht oder nur schwer mittels eines

Plasmaätzprozesses strukturierbar ist. Beispielsweise kann das Substrat bei dieser Ausführungsform ein Glas, insbesondere Quarzglas, aufweisen.

- 5 Wenn die erste Nanostruktur in einer auf das Substrat aufgetragenen ersten organischen Schicht hergestellt wird, können vor dem Aufbringen der ersten organischen Schicht eine oder mehrere anorganische Schichten auf das Substrat aufgebracht werden. Die mindestens eine anorganische Schicht
10 kann insbesondere eine Oxid-, Nitrid- oder Fluoridschicht sein oder Mischungen dieser Materialien enthalten.

Das Verfahren ist insbesondere zur Herstellung von Entspiegelungsschichten auf gekrümmten Substraten geeignet.

- 15 Insbesondere kann mit dem Verfahren eine Entspiegelungsschicht erzeugt werden, die auch für große Einfallswinkel bei einem gekrümmten Substrat nur eine sehr geringe Restreflexion aufweist.

- 20 Weiterhin hat das Verfahren den Vorteil, dass eine breitbandige und weitgehend winkelunabhängige Entspiegelung auf Substraten erzielt werden kann, die selbst bereits eine vergleichsweise niedrige Brechzahl aufweisen. Das Substrat kann insbesondere eine Brechzahl $n_s < 1,7$ aufweisen.

25

Die Erfindung wird im Folgenden im Zusammenhang mit den Figuren 1 bis 8 näher erläutert.

Es zeigen:

30

Figur 1 eine schematische Darstellung einer als Substrat fungierenden Linse mit sphärischer Oberfläche mit einer Illustration der Schichtdickenänderung bei

verschiedenen Dampfeinfallswinkeln,

Figur 2 eine grafische Darstellung von Reflexionsspektren an Positionen A und B der in Fig. 1 gezeigten Linse für ein konventionelles Interferenzschichtsystem aus 4 Schichten (V1) sowie für eine Einfachschicht aus MgF_2 (V2),

Figuren 3A bis 3F eine schematische Darstellung eines ersten Ausführungsbeispiels des Verfahrens zur Herstellung einer Entspiegelungsschicht anhand von Zwischenschritten,

Figuren 4A bis 4F eine schematische Darstellung eines zweiten Ausführungsbeispiels des Verfahrens zur Herstellung einer Entspiegelungsschicht anhand von Zwischenschritten,

Figur 5 eine grafische Darstellung von Reflexionsspektren für ein Ausführungsbeispiel der Entspiegelungsschicht auf einem ebenen Substrat unter verschiedenen Lichteinfallswinkeln und ein nicht beschichtetes Vergleichssubstrat,

Figur 6 eine grafische Darstellung von Reflexionsspektren an Positionen A und B der in Fig. 1 gezeigten Linse für zwei Ausführungsbeispiele der Entspiegelungsschicht,

Figur 7 eine grafische Darstellung von Reflexionsspektren an Positionen A und B der in Fig. 1 gezeigten Linse für zwei weitere Ausführungsbeispiele der Entspiegelungsschicht, und

Figur 8 eine grafische Darstellung von Reflexionsspektren unter verschiedenen Lichteinfallswinkeln für ein

weiteres Ausführungsbeispiel der Entspiegelungsschicht auf einem ebenen Substrat.

Gleiche oder gleich wirkende Bestandteile sind in den Figuren jeweils mit den gleichen Bezugszeichen versehen. Die dargestellten Bestandteile sowie die Größenverhältnisse der Bestandteile untereinander sind nicht als maßstabsgerecht anzusehen.

10 In Fig. 1 ist schematisch eine sphärische Linse dargestellt, die mit einer Entspiegelungsschicht versehen werden soll. Die sphärische Linse fungiert somit als Substrat 10 für die Entspiegelungsschicht. Die Linse ist beispielsweise eine Glaslinse mit einer Brechzahl $n_s = 1,53$. Wenn eine Schicht
15 mit einem gerichteten Vakuumbeschichtungsprozess wie beispielsweise Sputtern oder Aufdampfen auf der gekrümmten Oberfläche der Linse abgeschieden wird, hat die Schicht an dem Ort, an dem sie aufwächst, eine Dicke, die vom Winkel des auftreffenden Dampfes abhängt. Es ist allgemein bekannt, dass
20 für die Schichtdicke d in Abhängigkeit vom Dampfeinfallswinkel α auf der Linse gilt: $d(\alpha) = d_0 \cdot \cos \alpha$. Dabei ist d_0 die Schichtdicke in der Linsenmitte (senkrechter Dampfeinfall). Bei einer perfekten Halbkugel beträgt die Schichtdicke somit am äußersten Rand 0 nm, es wird zumindest
25 theoretisch gar keine Schicht abgeschieden. In einem Punkt B der Linse, der einen Dampfeinfallswinkel $\alpha = 60^\circ$ aufweist, beträgt der Schichtdickenabfall bereits 50% gegenüber dem Mittelpunkt A der Linse, auf den der Dampf senkrecht ($\alpha = 0^\circ$) auftrifft.

30

In Fig. 2 wird der Einfluss des Schichtdickenabfalls zum Rand der Linse für nicht erfindungsgemäße Vergleichsbeispiele von herkömmlichen Entspiegelungsschichten verdeutlicht.

Dargestellt ist die Reflexion R in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ an den Punkten A und B der in Fig. 1 gezeigten Linse für ein konventionelles Interferenzschichtsystem aus vier Schichten (V1) sowie für eine Einzelschicht aus MgF_2 (V2). Die Grafik verdeutlicht, dass sich im Mittelpunkt A der Linse mit dem Interferenzschichtsystem V1 aus vier Schichten eine geringere Restreflexion erzielen lässt als mit der Einzelschicht V2. Im Punkt B, in dem die Schichtdicke um 50% reduziert ist, wird mit der Einzelschicht V2 eine geringere Restreflexion R und somit eine bessere Entspiegelung erzielt. Das mehrschichtige Interferenzschichtsystem weist mit anderen Worten eine geringere Toleranz für Änderungen der Schichtdicke auf als die Einzelschicht. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren soll eine Entspiegelungsschicht hergestellt werden, die sowohl bei senkrechtem Lichteinfall als auch bei schrägem Lichteinfall eine besonders geringe Restreflexion aufweist.

In den Figuren 3A bis 3F ist ein erstes Ausführungsbeispiel des Verfahrens zur Herstellung einer Entspiegelungsschicht anhand von Zwischenschritten dargestellt.

Bei dem Ausführungsbeispiel des Verfahrens wird das in Figur 3A dargestellte Substrat 10 mit einer Entspiegelungsschicht versehen. Bei dem dargestellten Ausführungsbeispiel ist das Substrat 10 ein ebenes Substrat. Alternativ könnte das Substrat 10 bei dem Verfahren insbesondere ein gekrümmtes Substrat sein, wie beispielsweise die in Figur 1 dargestellte sphärische Linse.

Bei dem in Figur 3B dargestellten Zwischenschritt ist das Substrat 10 mittels eines ersten Plasmaätzprozesses mit einer ersten Nanostruktur 11 versehen worden. Dies setzt voraus, dass das Substrat 10 ein Material aufweist, das mittels eines Plasmaätzprozesses strukturierbar ist. Bevorzugt weist das

Substrat 10 bei dieser Ausgestaltung ein erstes organisches Material auf, bei dem es sich insbesondere um eines der Polymere PMMA, Polycarbonat, Cycloolefin, Polyamid oder PTFE handeln kann. Bei dem Plasmaätzprozess wird die Oberfläche des Substrats 10 beispielsweise mittels einer Plasmaionenquelle mit Ionen beschossen, um die erste Nanostruktur 11 zu erzeugen. Ein solcher Plasmaätzprozess ist an sich aus den in der Beschreibungseinleitung zitierten Druckschriften DE 10241708 B4 oder DE 102008018866 A1 bekannt und wird daher nicht näher erläutert.

Vor der Durchführung des Plasmaätzprozesses kann eine dünne Initialschicht (nicht dargestellt) auf die zu strukturierende Oberfläche aufgebracht werden, die vorzugsweise eine Dicke von nur etwa 2 nm aufweist. Bei der Initialschicht handelt es sich vorzugsweise um eine dünne Oxidschicht, Nitridschicht oder Fluoridschicht. Diese Vorgehensweise ist an sich aus der Druckschrift DE 102008018866 A1 bekannt.

Die erste Nanostruktur 11 weist eine Vielzahl von Strukturelementen in Form von Erhebungen, Vertiefungen oder Poren auf, die vorteilhaft eine Breite von nicht mehr als 150 nm, besonders bevorzugt zwischen 20 nm und 120 nm aufweisen. Durch die erste Nanostruktur wird ein Brechzahlgradient erzeugt, der in einer vom Substrat 10 zur Oberfläche zeigenden Richtung abnimmt. Die mittlere effektive Brechzahl der ersten Nanostruktur 11 beträgt bevorzugt zwischen 1,25 und 1,40.

Bei einer Ausgestaltung des Verfahrens wird, wie in Figur 3C dargestellt, eine Ätzstoppschicht 3 auf die erste Nanostruktur 11 aufgebracht. Die Ätzstoppschicht 3 ist vorzugsweise eine sehr dünne anorganische Schicht, die

bevorzugt eine Dicke von weniger als 30 nm aufweist. Die geringe Dicke der Ätzstoppschicht hat den Vorteil, dass der mittels der ersten Nanostruktur 11 erzeugte Brechzahlgradient nur geringfügig beeinflusst wird. Die Ätzstoppschicht 3 kann
5 beispielsweise eine SiO₂-Schicht sein.

Bei dem in Figur 3D dargestellten weiteren Zwischenschritt wird eine Schicht 2 aus einem zweiten organischen Material auf die erste Nanostruktur 11 aufgebracht. Die Schicht 2 aus
10 dem zweiten organischen Material weist bevorzugt eine Dicke zwischen 200 nm und 400 nm auf.

Bei dem in Figur 3E dargestellten Zwischenschritt ist mittels eines zweiten Plasmaätzprozesses eine zweite Nanostruktur 12
15 in der Schicht 2 aus dem zweiten organischen Material erzeugt worden. Die Schicht 2 wird dabei vorteilhaft derart strukturiert, dass ihre effektive Brechzahl in der vom Substrat 10 zur Oberfläche zeigenden Richtung abnimmt. Die mittlere effektive Brechzahl der mit der Nanostruktur 12
20 versehenen Schicht 2 beträgt bevorzugt zwischen 1,08 und 1,25. Die mittlere Brechzahl der nanostrukturierten Schicht 2 ist somit vorteilhaft noch kleiner als die mittlere effektive Brechzahl der in der Oberfläche des Substrats 10 erzeugten ersten Nanostruktur 11.

25

Der durch die erste Nanostruktur 11 gebildeten Brechzahlgradientenschicht im Substrat 10 folgt somit eine durch die zweite Nanostruktur 12 gebildete zweite Brechzahlgradientenschicht nach, in der die Brechzahl auf
30 einen noch geringeren Wert abfällt. Vorzugsweise nimmt die Brechzahl im gesamten Bereich der ersten Nanostruktur 11 und der zweiten Nanostruktur 12 in der Richtung vom Substrat 10 zur Oberfläche hin ab. Auf diese Weise wird eine insgesamt

sehr dicke Brechzahlgradientenschicht erzeugt, die eine besonders gute Entspiegelung über einen großen Winkel- und Wellenlängenbereich bewirkt. Insbesondere hat sich herausgestellt, dass die mit dem Verfahren hergestellte
5 Entspiegelungsschicht auch bei gekrümmten Substraten eine sehr gute Entspiegelung bis in die Randbereiche des Substrats bewirkt, da die mit dem Verfahren hergestellte Entspiegelungsschicht vergleichsweise tolerant gegenüber Änderungen der Schichtdicke ist.

10

Bei einer vorteilhaften Ausgestaltung des Verfahrens wird, wie in Figur 3F dargestellt, eine Schutzschicht 4 auf die zweite Nanostruktur 12 aufgebracht. Die Schutzschicht 4 weist vorzugsweise eine Dicke von weniger als 30 nm auf und kann
15 beispielsweise eine SiO₂-Schicht sein. Die Schutzschicht 4 dient insbesondere zum Schutz der aus einem organischen Material bestehenden Nanostruktur 12 vor äußeren Einflüssen, insbesondere vor einer mechanischen Beschädigung.

20 Das in den Figuren 4A bis 4F dargestellte zweite Ausführungsbeispiel des Verfahrens zur Herstellung einer Entspiegelungsschicht unterscheidet sich von dem zuvor beschriebenen ersten Ausführungsbeispiel dadurch, dass in einem in Figur 4A dargestellten ersten Verfahrensschritt eine
25 Schicht 1 aus einem ersten organischen Material auf das Substrat 10 aufgebracht wird.

Bei dem in Figur 4B dargestellten Verfahrensschritt des Herstellens der ersten Nanostruktur 11 mit einem ersten
30 Plasmaätzprozess wird die erste Nanostruktur 11 nicht in der Oberfläche des Substrats 10, sondern in der zuvor aufgetragenen Schicht 1 aus dem ersten organischen Material erzeugt. Diese Ausführungsform des Verfahrens ist

insbesondere dann vorteilhaft, wenn das Substrat 10 aus einem Material besteht, das selbst nicht oder nur schwer mit einem Plasmaätzprozess strukturierbar ist. Das Substrat 10 kann bei dieser Ausführungsform beispielsweise ein Glas, insbesondere Quarzglas, aufweisen.

Die weiteren in den Figuren 4C bis 4F dargestellten Verfahrensschritte entsprechen den zuvor in Verbindung mit den Figuren 3C bis 3F erläuterten Verfahrensschritten des ersten Ausführungsbeispiels. Diese werden daher nicht nochmals näher erläutert.

Die folgende Tabelle 1 zeigt eine Übersicht verschiedener Designs D1 bis D5 für Ausführungsbeispiele der Entspiegelungsschicht.

	D1	D2	D3	D4	D5
Substrat (Linse)	Glas (BK7)	Cycloolefin- Polymer (Zeonex)	Quarzglas (Suprasil)	Glas (LAK-9)	Glas (BK7)
SiO ₂ (n=1.46)	85 nm			110 nm	110 nm
erste Nanostruktur (n ₁ =1.3)	120 nm	120 nm	120 nm	120 nm	120 nm
zweite Nanostruktur (n ₂ =1.1)	130 nm	140 nm	140 nm	140 nm	140 nm

Bei den Designs D1 und D5 wird als Substrat jeweils eine Linse verwendet, wie Sie in Fig. 1 dargestellt ist. Die Designs wurden für verschiedene Substratmaterialien berechnet, die in der Tabelle angegeben sind. Bei den Designs D1, D4 und D5 ist zwischen dem Substrat und der ersten

Nanostruktur jeweils eine SiO₂-Schicht angeordnet, deren Dicke in der Tabelle angegeben ist. Weiterhin sind in der Tabelle die Strukturtiefen der ersten und der zweiten Nanostruktur angegeben.

5

In der folgenden Tabelle 2 ist die in den Punkten A und B der in Fig. 1 dargestellten Linse erzielbare Restreflexion RR für die Designs D1 bis D5 gemäß Ausführungsbeispielen, für ein Vergleichsbeispiel V1 (Interferenzschichtsystem aus 4 Schichten) sowie für ein Vergleichsbeispiel V2 (Einzelschicht aus MgF₂) angegeben. Die angegebene Restreflexion ist über den Wellenlängenbereich von 400 nm bis 700 nm gemittelt und für senkrechten Lichteinfall (Einfallswinkel 0°) angegeben.

10

	D1	D2	D3	D4	D5	V1	V2
Linse	Glas (BK7)	Cycloolefin-Polymer (Zeonex)	Quarzglas (Suprasil)	Glas (LAK-9)	Glas (BK7)	Glas (BK7)	Glas (BK7)
RR(A) (%)	0,08	0,2	0,2	0,3	0,06	0,5	1,6
RR(B) (%)	0,2	0,5	0,52	0,2	0,27	8,5	2,5

15

Bei einem Ausführungsbeispiel des Verfahrens wurde eine Entspiegelungsschicht gemäß dem Design D2 hergestellt. Der Ablauf des Verfahrens entspricht den Figuren 3A bis 3F. Dabei wurde eine Kunststofflinse 10 aus dem unter der Bezeichnung Zeonex E48R erhältlichen Cycloolefin-Polymer mit einer Entspiegelungsschicht versehen. Dazu wurde zuerst in einer Vakuumaufdampfanlage vom Typ APS 904 (Leybold-Optics) eine 2 nm dicke Initialschicht aus Ta₂O₅ aufgedampft. Anschließend wurde die erste Nanostruktur 11 durch einen ersten Plasmaätzprozess mittels einer Plasmaionenquelle der Vakuumaufdampfanlage erzeugt. Zur Erzeugung des Plasmas wurden Argon mit einer Flussrate von 13 sccm und Sauerstoff mit einer Flussrate von 30 sccm eingelassen. Die

20

25

Plasmaionenquelle wurde mit einer BIAS-Spannung, die ein Maß für die Energie der auf die Oberfläche treffenden Ionen ist, von 120 V und einem Entladestrom von 50 A betrieben. In einer Ätzzeit von 250 Sekunden wurde eine erste Nanostruktur 11 in dem Substrat 10 erzeugt, die Strukturen mit einer Tiefe von 120 nm und einer effektiven Brechzahl $n_1 = 1,30$ aufweist.

Nachfolgend wurde eine Ätzstoppschicht 3 aufgedampft, bei der es sich um eine 15 nm dicke SiO₂-Schicht handelt. Im nächsten Schritt im selben Vakuumprozess erfolgte die Abscheidung einer 250 nm dicken Melamin-Schicht 2 durch thermische Verdampfung mit einer Rate von 0,3 nm/s. Die Schichtdickenmonitorierung erfolgte hierbei über ein Schwingquarzmesssystem, bei dem die Massenzunahme detektiert wird. Anschließend wurde ein zweiter Plasmaätzprozess zur Erzeugung einer zweiten Nanostruktur 12 in der Melaminschicht durchgeführt. Der zweite Plasmaätzprozess wurde mit einer niedrigeren Ionenenergie von maximal 80eV durchgeführt. Unter diesen Bedingungen wird bei Melamin eine Ätzrate von ca. 0,8 nm/s erreicht, während die erste Nanostruktur 11 in dem Substrat 10 aus Zeonex nur eine Ätzrate von 0,3 nm/s aufweisen würde. In einer Ätzzeit von 300 s wurde die zweite Nanostruktur 12 erzeugt, deren effektive Brechzahl etwa $n_2 = 1,1$ beträgt. Abschließend wurde als Schutzschicht 4 eine 20 nm SiO₂-Schicht mittels Elektronenstrahlverdampfung auf die zweite Nanostruktur 12 aufgebracht. Auf diese Weise wurde in dem Substrat 10 eine erste Nanostruktur 11 mit einer Tiefe von 120 nm und in der Melamin-Schicht 2 eine zweite Nanostruktur 12 mit einer Tiefe von 140 nm erzeugt.

Bei einer Abwandlung des zuvor beschriebenen Ausführungsbeispiels wurde ein ebenes Kunststoffsubstrat 10 aus dem unter der Bezeichnung Zeonex E48R erhältlichen

Cycloolefin-Polymer mit einer Entspiegelungsschicht versehen. Dazu wurde zuerst in einer Vakuumaufdampfanlage vom Typ APS 904 (Leybold-Optics) eine 2 nm dicke Initialschicht aus TiO_2 aufgedampft. Anschließend wurde die erste Nanostruktur 11

5 durch einen ersten Plasmaätzprozess mittels einer Plasmaionenquelle der Vakuumaufdampfanlage erzeugt. Zur Erzeugung des Plasmas wurden Argon mit einer Flussrate von 13 sccm und Sauerstoff mit einer Flussrate von 30 sccm eingelassen. Die Plasmaionenquelle wurde mit einer BIAS-

10 Spannung, die ein Maß für die Energie der auf die Oberfläche treffenden Ionen ist, von 120 V und einem Entladestrom von 50 A betrieben. In einer Ätzzeit von 200 Sekunden wurde eine erste Nanostruktur 11 in dem Substrat 10 erzeugt.

15 Nachfolgend wurde eine Ätzstoppschicht 3 aufgedampft, bei der es sich um eine 25 nm dicke SiO_2 -Schicht handelt. Im nächsten Schritt im selben Vakuumprozess erfolgte die Abscheidung einer 250 nm dicken Melamin-Schicht 2 durch thermische Verdampfung mit einer Rate von 0,3 nm/s. Die

20 Schichtdickenmonitorierung erfolgte hierbei über ein Schwingquarzmesssystem, bei dem die Massenzunahme detektiert wird. Nachfolgend wurde eine 2 nm dicke Initialschicht aus TiO_2 aufgedampft.

25 Anschließend wurde ein zweiter Plasmaätzprozess zur Erzeugung einer zweiten Nanostruktur 12 in der Melaminschicht durchgeführt. Der zweite Plasmaätzprozess wurde mit einer niedrigeren Ionenenergie von maximal 110 eV durchgeführt. Unter diesen Bedingungen wird bei Melamin eine Ätzrate von

30 ca. 1 nm/s erreicht, während die erste Nanostruktur 11 in dem Substrat 10 aus Zeonex nur eine Ätzrate von 0,3 nm/s aufweisen würde. In einer Ätzzeit von 200 s wurde die zweite Nanostruktur 12 erzeugt. Abschließend wurde als Schutzschicht

4 eine 20 nm SiO₂-Schicht mittels Elektronenstrahlverdampfung auf die zweite Nanostruktur 12 aufgebracht. Auf diese Weise wurde in dem Substrat 10 eine erste Nanostruktur 11 mit einer Tiefe von 100 nm und in der Melamin-Schicht 2 eine zweite
5 Nanostruktur 12 mit einer Tiefe von 130 nm erzeugt. Fig. 5 zeigt die Reflexionsspektren dieser Probe, gemessen für Einfallswinkel 6°, 45° und 60° im Vergleich zum Reflexionsspektrum unter 6° Einfallswinkel eines unbeschichteten Substrats (Sub_{uc}).

10

Bei einem weiteren Ausführungsbeispiel des Verfahrens wurde eine Entspiegelungsschicht gemäß dem Design D1 hergestellt. Der Ablauf des Verfahrens entspricht den Figuren 4A bis 4F. Dabei wurde als Substrat 10 eine optische Linse aus dem unter
15 der Bezeichnung BK7 erhältlichen Glas verwendet. Zuerst wurde in einer Vakuumaufdampfanlage vom Typ APS 904 (Leybold-Optics) zunächst eine 85 nm Dicke SiO₂-Schicht und darauf eine 150 nm dicke organische Schicht 1 aus MBP aufgedampft. Die Schichtdickenmonitorierung erfolgte über ein
20 Schwingquarzmesssystem, bei dem die Massenzunahme detektiert wird. Anschließend wurde die erste Nanostruktur 11 in der ersten organischen Schicht 1 aus dem Material MBP durch einen ersten Plasmaätzprozess mittels einer Plasmaionenquelle der Vakuumaufdampfanlage erzeugt. Hierfür wurde durch Aufdampfen
25 zunächst eine 2 nm dicke Initialschicht aus TiO₂ aufgebracht und anschließend in einem Argon/Sauerstoff-Plasma mittels der Plasmaionenquelle geätzt. Die Plasmaionenquelle wurde mit einer BIAS-Spannung, die ein Maß für die Energie der auf die Oberfläche treffenden Ionen ist, von 120 V und einem
30 Entladestrom von 50 A betrieben. In einer Ätzzeit von 550 Sekunden wurde eine erste Nanostruktur 11 in der organischen Schicht 1 aus MBP erzeugt, die Strukturen mit einer Tiefe von etwa 120 nm und einer effektiven Brechzahl $n_1 = 1,30$

aufweist.

Im nächsten Schritt im selben Vakuumprozess erfolgte die Abscheidung einer 250 nm dicken Melamin-Schicht 2 durch thermische Verdampfung mit einer Rate von 0,3 nm/s. Die Schichtdickenmonitorierung erfolgte hierbei über ein Schwingquarzmesssystem, bei dem die Massenzunahme detektiert wird. Anschließend wurde ein zweiter Plasmaätzprozess zur Erzeugung einer zweiten Nanostruktur 12 in der Melaminschicht durchgeführt. Der zweite Plasmaätzprozess wurde mit einer niedrigeren Ionenenergie von maximal 80 eV durchgeführt. Unter diesen Bedingungen wird bei Melamin eine Ätzrate von ca. 0,8 nm/s erreicht, während die erste Nanostruktur 11 in der ersten organischen Schicht 1 aus MBP nur eine Ätzrate von weniger als 0,1 nm/s aufweisen würde. In einer Ätzzeit von 150 s wurde die zweite Nanostruktur 12 erzeugt, deren effektive Brechzahl etwa $n_2 = 1,1$ beträgt. Abschließend wurde als Schutzschicht 4 eine 20 nm SiO₂-Schicht mittels Elektronenstrahlverdampfung auf die zweite Nanostruktur 12 aufgebracht. Auf diese Weise wurde in der ersten organischen Schicht 1 eine erste Nanostruktur 11 mit einer Tiefe von 120 nm und in der zweiten organischen Schicht 2 aus Melamin eine zweite Nanostruktur 12 mit einer Tiefe von 140 nm erzeugt.

In Fig. 6 ist die Reflexion R in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ an Positionen A und B der Linse für das Design D1 (Substrat aus BK7-Glas, $n_s = 1,53$) und das Design D2 (Substrat aus dem Cycloolefin-Polymer Zeonex, $n_s = 1,53$) dargestellt.

In Fig. 7 ist die Reflexion R in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ an Positionen A und B der Linse für das Design D3 (Substrat aus Quarzglas mit $n_s = 1,47$) und das Design D4

(Substrat aus einem hochbrechenden Glas mit der Bezeichnung LAK-9 mit $n_s = 1,7$) dargestellt.

Die Fig. 8 zeigt für das Design D3 die Reflexion R in
5 Abhängigkeit von der Wellenlänge λ für drei verschiedene
Lichteinfallswinkel 0° , 45° und 60° bei Verwendung eines
ebenen Substrats aus Quarzglas mit $n_s = 1,47$.

Die in den Figuren 5 bis 8 dargestellten Reflexionsspektren
10 verdeutlichen, dass die Entspiegelungsschicht, die mit dem
hierin beschriebenen Verfahren hergestellt wird, eine
besonders geringe Restreflexion auch an Positionen auf
gekrümmten Substraten aufweist, an denen aufgrund eines
erhöhten Dampfeinfallswinkels beim Beschichtungsprozess
15 reduzierte Schichtdicken auftreten. Weiterhin ist die mit dem
Verfahren hergestellte Entspiegelungsschicht auch für ebene
Substrate von Vorteil, wenn eine besonders geringe
Restreflexion bei großen Lichteinfallswinkeln, beispielsweise
bei Einfallswinkeln bis zu 80° , und/oder über einen großen
20 Wellenlängenbereich, beispielsweise von 400 nm bis 1200 nm,
erzielt werden soll.

Die Erfindung ist nicht durch die Beschreibung anhand der
Ausführungsbeispiele beschränkt. Vielmehr umfasst die
25 Erfindung jedes neue Merkmal sowie jede Kombination von
Merkmalen, was insbesondere jede Kombination von Merkmalen in
den Patentansprüchen beinhaltet, auch wenn dieses Merkmal
oder diese Kombination selbst nicht explizit in den
Patentansprüchen oder Ausführungsbeispielen angegeben ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Entspiegelungsschicht
auf einem Substrat (10), umfassend die
5 Verfahrensschritte:
 - Erzeugung einer ersten Nanostruktur (11) in einem
ersten Material mit einem ersten Plasmaätzprozess, wobei
das erste Material das Material des Substrats (10) oder
das Material einer auf das Substrat (10) aufgetragenen
10 Schicht (1) aus einem ersten organischen Material ist,
 - Aufbringen einer Schicht (2) aus einem zweiten
Material auf die erste Nanostruktur (11), wobei das
zweite Material ein organisches Material ist, und
 - Erzeugung einer zweiten Nanostruktur (12) in der
15 Schicht (2) aus dem zweiten Material mit einem zweiten
Plasmaätzprozess, wobei das zweite Material bei der
Durchführung des zweiten Plasmaätzprozesses eine größere
Ätzrate als das erste Material aufweist.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1,
wobei die erste Nanostruktur (11) eine Tiefe zwischen
100 nm und 200 nm aufweist.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
25 wobei mittels der ersten Nanostruktur (11) ein
Brechzahlgradient in dem ersten Material erzeugt wird,
so dass die Brechzahl in zunehmendem Abstand vom
Substrat abnimmt.
- 30 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei die erste Nanostruktur (11) eine mittlere
effektive Brechzahl n_1 zwischen 1,25 und 1,4 aufweist.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei die Schicht (2) aus dem zweiten Material mit einer
Schichtdicke zwischen 200 nm und 400 nm auf die erste
Nanostruktur (11) aufgebracht wird.
- 5
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, .
wobei die zweite Nanostruktur (12) eine Tiefe zwischen
100 nm und 200 nm aufweist.
- 10 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei mittels der zweiten Nanostruktur (12) ein
Brechzahlgradient in der Schicht (2) aus dem zweiten
Material erzeugt wird, so dass die Brechzahl in
zunehmendem Abstand vom Substrat (10) abnimmt.
- 15
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei die zweite Nanostruktur (12) eine mittlere
effektive Brechzahl n_2 zwischen 1,08 und 1,25 aufweist.
- 20 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei die erste Nanostruktur (11) und/oder die zweite
Nanostruktur (12) jeweils Strukturelemente in Form von
Erhebungen, Vertiefungen und/oder Poren aufweisen, deren
Breite im Mittel weniger als 150 nm beträgt.
- 25
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei vor dem Aufbringen der Schicht (2) aus dem zweiten
Material eine Ätzstoppschicht (3) auf die erste
Nanostruktur (11) aufgebracht wird, wobei die
- 30 Ätzstoppschicht (3) eine Dicke von nicht mehr als 30 nm
aufweist.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei nach der Erzeugung der zweiten Nanostruktur (12)
eine Schutzschicht (4) auf die zweite Nanostruktur (12)
aufgebracht wird, wobei die Schutzschicht (4) eine Dicke
5 von nicht mehr als 30 nm aufweist.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei das erste Material das Material des Substrats (10)
ist und das Substrat (10) PMMA, Polycarbonat, ein
10 Cycloolefin, Polyamid oder PTFE aufweist.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11,
wobei das erste Material das Material einer auf das
Substrat (10) aufgebrachten Schicht (1) aus einem ersten
15 organischen Material ist.
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei das Substrat (10) ein gekrümmtes Substrat ist.
- 20 15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei das Substrat (10) eine Brechzahl $n_s < 1,7$
aufweist.