



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 31 629 T2** 2007.09.13

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 099 126 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 31 629.7**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/FR00/01313**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 927 348.3**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2000/072053**
(86) PCT-Anmeldetag: **17.05.2000**
(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **30.11.2000**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **16.05.2001**
(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **02.11.2006**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **13.09.2007**

(51) Int Cl.⁸: **G02B 1/11** (2006.01)
G02B 5/28 (2006.01)
C03C 17/34 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
9906407 **20.05.1999** **FR**

(73) Patentinhaber:
SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE, Courbevoie, FR

(74) Vertreter:
Grosse, Bockhorni, Schumacher, 80687 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:
**ANDERSON, Charles, F-92400 Courbevoie, FR;
NADAUD, Nicolas, F-94250 Gentilly, FR**

(54) Bezeichnung: **DURCHSICHTIGES SUBSTRAT MIT ANTIREFLEKTIONSBSCHICHTUNG NIEDRIGER EMISSIVITÄT ODER SONNENSCHUTZBSCHICHTUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft transparente Substrate auf der Basis von einem oder mehreren organischen Polymeren oder aus Glas, die mit einer Antireflexbeschichtung versehen sind, sowie die Art und Weise ihrer Herstellung. Sie ist auch auf ihre Verwendung, insbesondere als Glasscheiben, gerichtet. Eine Antireflexbeschichtung wird üblicherweise von einem Aufbau aus dünnen Interferenzschichten, im Allgemeinen einer Abfolge von Schichten mit hohem und mit niedrigem Brechungsindex, gebildet. Auf ein transparentes Substrat aufgebracht, hat eine solche Beschichtung die Aufgabe, dessen Lichtreflexion zu verringern und somit dessen Lichttransmission zu erhöhen. Bei einem so beschichteten Substrat ist somit das Verhältnis von durchgelassenem/reflektiertem Licht erhöht, wodurch die Sichtbarkeit von hinter ihm befindlichen Objekten verbessert wird.

[0002] Es kann für zahlreiche Zwecke verwendet werden, beispielsweise, um ein von einer hinter dem Betrachter angeordneten Lichtquelle beleuchtetes Bild zu schützen, oder um eine Ladenvitrine zu bilden bzw. ein Bestandteil davon zu sein, damit besser erkannt werden kann, was sich in der Vitrine befindet, selbst wenn die Innenbeleuchtung gegenüber der Außenbeleuchtung schwach ist.

[0003] Die optischen Eigenschaften einer Antireflexbeschichtung werden nach verschiedenen Kriterien beurteilt. Dabei ist festzustellen, dass eine Antireflexbeschichtung effizient ist, wenn sie die Lichtreflexion eines aus Standardklarglas bestehenden Substrats bis auf einen gegebenen Wert, beispielsweise 2%, sogar 1% und darunter senken kann.

[0004] Die Kolorimetrie der so erhaltenen Glasscheibe ist ebenfalls von Bedeutung, da es meist erwünscht ist, dass die Beschichtung das farbliche Aussehen des unbeschichteten Substrats bei Reflexion nicht wesentlich verändert und dass im Allgemeinen dieses Aussehen so neutral wie möglich ist.

[0005] Je nach dem vorgesehenen Verwendungszweck können noch weitere Nebenkriterien berücksichtigt werden, insbesondere die chemische und/oder mechanische Beständigkeit der Beschichtung oder deren mögliches Vermögen, ohne Beschädigung Wärmebehandlungen zu ertragen. Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Durchführbarkeit der industriellen Herstellung einer solchen Beschichtung, die beispielsweise von dem angewendeten Abscheideverfahren, den Kosten und dem Charakter der den Aufbau bildenden Materialien, der für die Herstellung der Beschichtung erforderlichen Taktzeit und Größe und Form des Substrats abhängig ist.

[0006] Die Optimierung, wenigstens in optischer Hinsicht, der Dicken und Brechungsindizes der Schichten von Antireflexbeschichtungen ist Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen. Was die Antireflexbeschichtungen mit vier Schichten betrifft, die einen guten Kompromiss zwischen dem gewünschten Antireflexeffekt des Erzeugnisses und dessen Herstellungskosten bieten, ist beispielsweise das Patent US-3 432 225, in welchem Aufbauten vom Typ $(\text{ZrO}_2/\text{MgF}_2)_2$ beschrieben sind, das Patent US-3 565 509, in welchem Aufbauten vom Typ $(\text{CeO}_2/\text{MgF}_2)_2$ oder $(\text{CeO}_2/\text{SiO}_2)_2$ beschrieben sind, oder auch die Veröffentlichung "All-oxide broad-band anti-reflection coating ..." von M. Buehler et al. vom 15. August 1998 (Bd. 27, Nr. 16, Applied Optics), in welcher $(\text{TiO}_2/\text{SiO}_2)_2$ -Aufbauten beschrieben sind, zu nennen.

[0007] Letzterer Typ eines Aufbaus ist interessant, da in ihm als konstituierendes Material Titanoxidschichten mit hohem Brechungsindex verwendet werden, die effektiv einen Brechungsindex von etwa 2,45 haben. Dieses Material hat den Vorteil, dass es auf bekannte Weise durch ein magnetfeldgestütztes reaktives Kathodensprühverfahren in einer Sauerstoffatmosphäre ausgehend von Titantargets, die kommerziell mit niedrigen Kosten zur Verfügung stehen, aufgebracht werden kann. Seine Verwendung ist jedoch nicht frei von Nachteilen: Wenn es sein Einbau in eine Antireflexbeschichtung auch erlaubt, sehr niedrige Reflexionsgrade zu erreichen, ist es andererseits nicht optimal, was die "Stabilität" des Aussehens des beschichteten Substrats bei Reflexion betrifft. Darunter sind zwei Dinge zu verstehen:

- einerseits die Stabilität in Abhängigkeit vom Einfallswinkel; dabei ist es bevorzugt, dass die Veränderungen von Reflexionsstärke und Farbton bei Reflexion so gering wie möglich sind, wenn von einem zu der Glasscheibe normalen Einfallswinkel zu einem spitzeren Einfallswinkel (oder noch allgemeiner von einem gegebenen Einfallswinkel, der dem wahrscheinlichsten Einfallswinkel entspricht, mit welchem die Glasscheibe betrachtet wird, gegenüber einem sich davon entfernenden Einfallswinkel) übergegangen wird, und
- andererseits die Stabilität in Abhängigkeit von den Dickenschwankungen der Schichten bei einem festgelegten Einfallswinkel; dabei ist es auch von Bedeutung, dass das Aussehen bei Reflexion fast unverändert bleibt, selbst wenn man je nach den für die Produktion zur Verfügung stehenden Werkzeugen eine gewisse Toleranz bei den Dicken und/oder Brechungsindizes der aufgetragenen Schichten akzeptieren muss.

[0008] Deshalb liegt der Erfindung die Bereitstellung eines neuen Typs einer Antireflexbeschichtung zugrun-

de, durch welchen diese Nachteile behoben werden, indem er optisch leistungsfähiger ist, und indem speziell einem beschichteten Substrat eine größere "Stabilität" seines Aussehens bei Reflexion bei Akzeptanz der wie zuvor beschriebenen Bedingungen verliehen wird. Ihr liegt insbesondere die Bereitstellung eines neuen Typs einer Antireflexbeschichtung zugrunde, durch welchen die optischen Eigenschaften und die Anforderungen an die industrielle und wirtschaftliche Realisierbarkeit für diesen Typ eines Erzeugnisses besser zu vereinbaren sind.

[0009] Die Erfindung hat vor allem zum Gegenstand ein transparentes Substrat, das auf wenigstens einer Seite eine Antireflexbeschichtung umfasst, die aus einem Aufbau aus dünnen Schichten mit abwechselnd hohem und niedrigem Brechungsindex auf der Basis eines dielektrischen Materials hergestellt ist. In diesem Aufbau umfasst mindestens eine der dünnen Schichten mit hohem Brechungsindex der Antireflexbeschichtung Titanoxid, das durch Kathodenzerstäubung aufgebracht und derart modifiziert worden ist, dass sein Brechungsindex bis auf einen Wert von höchstens 2,40, insbesondere bis auf einen Wert von höchstens 2,38, und vorzugsweise bis auf einen Wert von 2,25 bis 2,38 bei einer Wellenlänge von 580 nm gesenkt worden ist.

[0010] Die derartige Veränderung des Titanoxids erweist sich als sehr vorteilhaft; indem sein Brechungsindex gesenkt wird, wird die "Stabilität" des Aussehens des beschichteten Substrats bei Reflexion, wie sie weiter oben beschrieben worden ist, deutlich verbessert. Die Stabilität hinsichtlich des Einfallswinkels wird jedoch immer mehr für alle Arten von Verwendungen gefordert, insbesondere beispielsweise, wenn es sich um Bildschirme oder Fahrzeugfrontscheiben handelt. Was die Stabilität hinsichtlich der Dickentoleranzen betrifft, so erlaubt sie mit Standardproduktionswerkzeugen die Produktivität zu erhöhen, indem der Ausschussanteil von Substraten, die dem Pflichtenheft optisch nicht entsprechen, gesenkt wird. Die Beibehaltung des Titanoxids, anstatt es durch ein anderes Material zu ersetzen, erlaubt es außerdem, den Vorteil einer für diesen Materialtyp bekannten Abscheidungstechnologie beizubehalten. Um diese Modifizierung zu erhalten, werden erfindungsgemäß beispielhaft vier alternative oder kumulative Ausführungsformen vorgeschlagen.

[0011] Die erste Ausführungsform besteht darin, das Titanoxid durch den Einbau von Stickstoff chemisch zu modifizieren. Es wird so ein Titannitridoxid mit einem Nitridierungsgrad erhalten, der zwischen 1 und 20 Atom-% variieren kann und welcher eingestellt werden kann, um die gewünschte Senkung des Brechungsindex zu erhalten. Diese Nitridierung kann gesteuert werden, indem eine Art des Aufbringens durch insbesondere magnetfeldgestützte Kathodenzerstäubung ausgehend von Titantargets in einer reaktiven Atmosphäre, die gleichzeitig O_2 und N_2 in geeignet definierten Anteilen enthält, gewählt wird. Es kann so nitriertes Titanoxid erhalten werden, das einen Brechungsindex von etwa 2,35 bei 550 nm und einem Verhältnis von $N_2/(N_2 + O_2 + Ar)$ von etwa 17 Vol.-% in der Abscheidungskammer aufweist (ein Verhältnis, das in Vol.-% gemessen wird, von N_2/O_2 in der Abscheidungskammer, das zwischen 0,2 und 1,8 variiert und es erlaubt, den Brechungsindex auf Werte von etwa 2,31 bis 2,41 einzustellen). Ein zusätzlicher Vorteil dieser Ausführungsform besteht darin, dass die Abscheidungsgeschwindigkeit durch reaktive Kathodenzerstäubung des TiO_xN_y im Wesentlichen höher als diejenige des TiO_2 ist. Das gebildete TiO_xN_y ist fast nicht absorbierend und weist einen Lichtabsorptionsgrad von unter 2%, im Gegensatz zu TiN, auf.

[0012] Die zweite Ausführungsform besteht ebenfalls in einer chemischen Modifizierung des Titanoxids durch Einbau mindestens eines "dotierenden" Metalls Me, dessen Oxid einen Brechungsindex hat, der kleiner als derjenige des Titanoxids ist, insbesondere einen Brechungsindex von höchstens 2,3 und vorzugsweise von 1,90 bis 2,2. Dabei hat die benutzte Bezeichnung "dotierend" hier nicht die Bedeutung, die sie auf dem Gebiet der Halbleiter haben kann. Es handelt sich lediglich darum, zu betonen, dass es sich um ein Metall als Nebenbestandteil und sogar um einen sehr geringen Nebenbestandteil in Bezug auf das Titan, mit welchem es ein Mischoxid bildet, handelt.

[0013] Dieses Dotiermetall Me wird vorzugsweise aus mindestens einem der Metalle Ta, Zr, Sn, In, Zn oder Al ausgewählt.

[0014] Vorteilhafterweise beträgt der prozentuale Atomanteil des dotierenden Metalls oder der dotierenden Metalle Me in Bezug auf das Titan in der Schicht $\Sigma Me/Ti$ höchstens 40% und insbesondere höchstens 35 bzw. 30% pro Winkel von 0,1 bis 20° und vorzugsweise zwischen 2 und 10°. Der Me-Anteil im Titanoxid wird derart modifiziert, dass der gewünschte endgültige Brechungsindex erhalten wird, ganz wie der Nitridierungsgrad der vorhergehenden Ausführungsform. Wenn man sich für eine Form des Abscheidens durch Kathodenzerstäubung entscheidet, kann beispielsweise eine reaktive Abscheidung in Gegenwart von Sauerstoff ausgehend von einem Titantarget, das mit dem (den) Dotiermetall(en) Me in geeigneten Anteilen (diese Anteile liegen in der Nähe von denjenigen, die sich in der Schicht wiederfinden) legiert ist, durchgeführt werden. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, ein Target aus reinem Titan, das mit dem "Dotiermetall" in metallischer Form teilwei-

se beschichtet ist, zu verwenden.

[0015] Es ist festzustellen, dass in dieser Ausführungsform durch das Vorhandensein des Dotiermetalls im Titanoxid nicht nur dessen Brechungsindex beeinflusst werden kann, sondern ihm auch eine zusätzliche Funktionalität verliehen werden kann. So können durch das Vorhandensein von Cer der Schicht und somit der Beschichtung in ihrer Gesamtheit Filtereigenschaften gegenüber ultravioletter Strahlung verliehen werden. Wie im Fall einer Nitridierung erlaubt eine solche "Dotierung" des Titanoxids auch die Erhöhung der Abscheidungs-geschwindigkeit der Schicht, wenn man sich für eine Beschichtung durch Kathodenzerstäubung entscheidet. Außerdem besitzt das "Dotiermetall" eine hohe Zerstäubungsausbeute und darüber hinaus ist der Geschwindigkeitszuwachs der Abscheidung beträchtlich. In zunehmender Reihenfolge der Abscheidungs-geschwindigkeit sind Zr, Ta, Zn und danach Sn zu nennen.

[0016] Die dritte Ausführungsform besteht in der physikalischen Modifizierung der Struktur des Titanoxids, insbesondere durch Senkung seiner Dichte und Erhöhung seiner Porosität. Die Parameter des Aufbringens der Schicht können eingestellt werden, insbesondere beispielsweise der Druck, bei welchem die Abscheidung des Titanoxids durch reaktive Kathodenzerstäubung durchgeführt wird, um eine Schicht zu erhalten, deren Dichte beispielsweise nur 80 bis 95% ihrer theoretischen Dichte beträgt, die dem Standardbrechungsindex des Titanoxids, nämlich etwa 2,45, entspricht. Diese Lösung ist technisch vorteilhaft, da sie es erlaubt, Standardtiantargets zu verwenden.

[0017] Die vierte Ausführungsform besteht in der Integration der Titanoxidschicht in eine Multischicht mit hohem Brechungsindex, wobei mit der Titanoxidschicht mindestens eine weitere Schicht mit hohem Brechungsindex, der jedoch höchstens 2,3 beträgt, derart verbunden wird, dass der "gesamte" oder "mittlere" Brechungsindex der Mehrfachsicht gesenkt wird. In diesem beispielhaften Fall können somit weiterhin Standard-TiO₂-Schichten mit einem Brechungsindex von über 2,35 verwendet werden, wobei jedoch die Schicht mit hohem Brechungsindex in eine Übereinanderanordnung von Schichten aus unterschiedlichen Materialien umgewandelt wird. Es wird so eine Mehrfachsicht mit hohem Brechungsindex erhalten, deren Gesamtbrechungsindex kleiner als derjenige des Standard-TiO₂ ist und welcher berechnet werden kann, indem das Verhältnis der Summe der optischen Dicken aller Schichten, die Bestandteil der Mehrfachsicht sind, zur Summe ihrer physikalischen Dicken genommen wird. Um den gewünschten "Gesamtbrechungsindex" zu erreichen, besteht hier die Möglichkeit, gleichzeitig die physikalische Dicke jeder Schicht und deren Brechungsindex, außer der auf der Basis von TiO₂, auszuwählen. Damit diese Mehrfachsicht mit hohem Brechungsindex eine optische Rolle spielt, die gleich derjenigen ist, die die übliche Monoschicht erfüllt, wird ihr vorzugsweise die gleiche optische Gesamtdicke verliehen. Dies bedeutet, dass man gezwungen ist, in diesen Mehrfachsichten TiO₂-Schichten zu verwenden, die dünner als die Dicken sind, die erforderlich sind, wenn sie als Monoschicht verwendet werden. Dies ist im industriellen Maßstab vorteilhaft, da das Titanoxid dazu neigt, bei einer Kathodenzerstäubung eine weniger hohe Abscheidungs-geschwindigkeit zu haben.

[0018] Insbesondere bei der zweiten und der vierten Ausführungsform ist außerdem festgestellt worden, dass sich die Aufbauten biegen/vorspannen lassen und Wärmebehandlungen bei über 500°C ohne wesentliche optische Schäden ertragen können. Dies ist auf eine schwächere Kristallisierung des TiO₂ zurückzuführen, das so unter dem Wärmeeinfluss modifiziert worden ist.

[0019] Die andere(n) Schicht(en) der Mehrfachsicht hat (haben) vorzugsweise einen Brechungsindex von 1,9 bis 2,2. Sie wird (werden) insbesondere auf der Basis von (einem) Metalloxid(en) vom Typ Oxid des Tantals, Ta₂O₅, Zirconiums, ZrO₂, Zinns, SnO₂, Indiums, In₂O₃, und Zinks, ZnO, oder auf der Basis von Siliciumnitrid, Si₃N₄, bzw. Aluminiumnitrid, AlN, ausgewählt.

[0020] Es ist zu erkennen, dass die Auswahl des einen oder anderen dieser Materialien von ihrem Charakter und/oder ihrer Geschwindigkeit der Abscheidung durch Kathodenzerstäubung, die höher als diejenige des TiO₂ ist, diktiert werden kann. Außerdem kann (können) wie in der zweiten Ausführungsform diese zusätzliche(n) Schicht(en) dem Aufbau eine zusätzliche Funktionalität verleihen.

[0021] Weiterhin im Zusammenhang mit der vierten Ausführungsform hat sich eine spezielle Gestaltung für die Stabilität des Aussehens bei Reflexion als vorteilhaft erwiesen: Dabei handelt es sich um die Gestaltung, in welcher die Mehrfachsicht zwei aneinander angrenzende Schichten umfasst, darunter diejenige, die das Titanoxid umfasst, wobei diese zwei Schichten eine negative Differenz Δi der Brechungsindizes aufweisen, wenn vom Substrat ausgegangen wird. Dies bedeutet, dass, wenn eine der Schichten die n-te ab dem Substrat und die folgende die (n + 1)te ist, die Differenz Δi der Brechungsindizes, die gleich dem Brechungsindex der n-ten Schicht minus dem Brechungsindex der (n + 1)ten Schicht ist, negativ ist und somit, noch einfacher, dass

es die Schicht ist, die den höchsten Brechungsindex (außer derjenigen aus TiO_2) hat, die am weitesten vom Substrat entfernt ist.

[0022] Weiterhin besteht eine bevorzugte Gestaltung, die zu der vorhergehenden hinzukommen kann, darin, dass, in Absolutwerten, diese zwei aneinander angrenzenden Schichten eine Differenz Δi der Brechungsindizes von 0,1 bis 0,6, insbesondere zwischen 0,4 und 0,5, und vorzugsweise von über 0,4 haben. Es wird dann umso leichter, den Gesamtbrechungsindex der Multischicht zu senken, indem man sich dafür entscheidet, mit dem TiO_2 ein Material zu verbinden, dessen Brechungsindex sich wesentlich von demjenigen des TiO_2 unterscheidet.

[0023] Erfindungsgemäß haben die Schichten mit niedrigem Brechungsindex der Antireflexbeschichtung einen Brechungsindex von 1,30 bis 1,65. Vorteilhafterweise kann es sich dabei um Siliciumoxid, SiO_2 , Aluminiumoxid, Al_2O_3 , Aluminiumfluoridoxid, AlO_xF_y , bzw. Aluminiumfluorid, AlF_3 , Magnesiumfluorid, MgF_2 , oder ihre Gemische und welche gegebenenfalls halogeniert sind, was die (Fluorid-)Oxide betrifft, handeln.

[0024] So kann vorgesehen werden, dass mindestens eine der Schichten mit niedrigem Brechungsindex des Antireflexaufbaus auf der Basis eines Gemischs aus Siliciumoxid und (gegebenenfalls fluoriertem) Aluminiumoxid ist, insbesondere die letzte Schicht des Aufbaus, wobei eine solche "Mischoxidschicht" eine insbesondere chemische Beständigkeit besitzt, die besser als diejenige einer reinen SiO_2 -Schicht ist. Der optimale Aluminiumanteil in der Schicht wird gewählt, um diese bessere Beständigkeit zu erhalten, ohne jedoch den Brechungsindex der Schicht gegenüber demjenigen des reinen Siliciumdioxids zu sehr zu erhöhen, um die optischen Eigenschaften des Antireflexaufbaus nicht zu beeinträchtigen, hat das Aluminiumoxid einen Brechungsindex von etwa 1,60 bis 1,65, der größer als derjenige des SiO_2 ist, der etwa 1,45 beträgt. Der bevorzugte prozentuale Atomanteil des Al in Bezug auf Si beträgt beispielsweise 5 bis 20%, insbesondere etwa 8 bis 12%, und speziell etwa 10%. Dabei ist es nicht ausgeschlossen, dass mindestens eine der Schichten mit niedrigem Brechungsindex in dem Aufbau tatsächlich eine "Mehrfachschicht" mit niedrigem Brechungsindex auf ähnliche Weise wie die "Mehrfachschicht" mit hohem Brechungsindex der weiter oben erläuterten vierten erfindungsgemäßen Ausführungsform ist.

[0025] Erfindungsgemäß kann die Antireflexbeschichtung in Form eines Aufbaus vom Typ (Schicht mit hohem Brechungsindex/Schicht mit niedrigem Brechungsindex) $_n$, mit $n = 2$ oder 3, vorliegen.

[0026] Der Fall, in welchem n gleich 2 ist, entspricht so einer Antireflexbeschichtung mit vier Schichten. Vorteilhafterweise betragen ihre optischen Dicken (dabei werden die Schichten ab dem Substrat gezählt):

- bei der ersten Schicht mit hohem Brechungsindex: etwa $\lambda/15$, mit $\lambda = 580$ nm, somit etwa 18 bis 22 nm (mit beispielsweise einem Brechungsindex von etwa 2,00),
- bei der zweiten Schicht mit niedrigem Brechungsindex: etwa $\lambda/11$, mit $\lambda = 580$ nm, somit etwa 32 bis 38 nm (mit beispielsweise einem Brechungsindex von etwa 1,48),
- bei der dritten Schicht mit hohem Brechungsindex: etwa $\lambda/2$, mit $\lambda = 580$ nm, somit etwa 105 bis 125 nm (mit beispielsweise einem Brechungsindex von 2,45) und
- bei der vierten Schicht mit niedrigem Brechungsindex: etwa $\lambda/4$, mit $\lambda = 580$ nm, somit etwa 80 bis 90 nm (mit beispielsweise einem Brechungsindex von 1,48).

[0027] (Dabei ist es selbstverständlich, dass hier und im Folgenden des Texts "Schicht" eine "Mehrfachschicht" bedeuten kann, wobei in letzterem Fall ihre optische Dicke die Summe der optischen Dicken der Schichten ist, aus welchen sie besteht.)

[0028] Eine weitere Möglichkeit besteht darin, in dem zuvor beschriebenen Aufbau eine der Abfolgen (Schicht mit hohem Brechungsindex/Schicht mit niedrigem Brechungsindex) durch eine einzige Schicht mit einem "Zwischenbrechungsindex" zu ersetzen, einem Brechungsindex von beispielsweise 1,65 bis 1,85 und vorzugsweise von etwa 1,75 bis 1,80. Vorzugsweise ist es die erste Abfolge, ab dem Substrat gezählt, die so ersetzt werden kann, wobei die optische Dicke der Schicht mit Zwischenbrechungsindex etwa 80 bis 120 nm betragen kann.

[0029] Eine solche Schicht mit Zwischenbrechungsindex hat einen optischen Effekt, der sehr ähnlich demjenigen einer Abfolge aus Schichten mit hohem Brechungsindex/Schichten mit niedrigem Brechungsindex ist, und hat den Vorteil, dass die Gesamtzahl der Schichten des Aufbaus verringert wird. Sie ist vorteilhafterweise auf der Basis eines Gemischs aus Silicium- und Zinnoxid, Silicium- und Zinkoxid bzw. Silicium- und Titanoxid oder auch auf der Basis von Silicium- bzw. Aluminiumnitridoxid. Das relative Verhältnis der einzelnen Bestandteile aus diesen Materialien erlaubt es, den Brechungsindex der Schicht einzustellen.

[0030] Es kann ein reaktives Kathodenzerstäubungsverfahren angewendet werden, in welchem ein Target auf der Basis der gewünschten Legierung in Gegenwart von Sauerstoff und gegebenenfalls Stickstoff im Fall einer Mischoxidschicht bzw. ein Target aus Silicium oder Aluminium in Gegenwart eines O_2/N_2 -Gemischs mit den geeigneten Anteilen im Fall einer SiO_xN_y - bzw. AlO_xN_y -Schicht verwendet wird. Indem die Abscheidungsbedingungen angepasst werden, kann der Brechungsindex der SiO_xN_y -Schichten in einem Bereich von 1,46 bis 2,1 und der Brechungsindex der AlO_xN_y -Schichten in einem Bereich von 1,65 bis 2,1 variiert werden.

[0031] Es existieren auch einfache Oxide, die sich mit dem gewünschten Brechungsindexbereich vertragen und welche durch reaktive Kathodenzerstäubung aufgebracht werden können, wie bestimmte Seltenerdmetalloxide (La_2O_3) oder verwandte (Y_2O_3) Oxide, wobei aber die Kosten dieser Targets hoch sind.

[0032] Was Schichten mit hohem Brechungsindex betrifft, außer denjenigen auf der Basis von erfindungsgemäß modifiziertem TiO_2 , die Bestandteil der Beschichtung sein können, so haben sie vorzugsweise einen Brechungsindex von mindestens 1,9 bis 2,0 und insbesondere von 1,9 bis 2,2. Dabei kann es sich um die genannten Oxide vom Typ ZnO , Ta_2O_5 , SnO_2 , Nb_2O_5 und ZrO_2 handeln. Es kann sich auch um Silicium- oder Aluminiumnitrid handeln. Letztere Materialien auf der Basis von Nitrid haben einen zusätzlichen Vorteil: Sie erlauben es, eine wirksame Barriere gegen die Migration von Spezies vom Typ Alkalimetalle, die aus dem Glas migrieren können, wenn das Substrat aus einem Glas besteht, herzustellen und sind auch eine wirksame Barriere gegenüber Oxidation: Verwendet in einer geeigneten Gestaltung sind diese Materialien integrierender Bestandteil der Beschichtung und können dieser auch ein Vermögen verleihen, ohne Beschädigung Wärmebehandlungen, insbesondere vom Typ Abkühlen im Kühllofen, Vorspannen und Biegen, wenn das Substrat aus Glas besteht, zu überstehen. Falls nicht, ist es möglich, die Beschichtung auf dem Glassubstrat, nachdem dieses wärmebehandelt worden ist, also nach dem Abkühlen im Kühllofen, Vorspannen und/oder Biegen, aufzubringen.

[0033] Es ist jedoch festzustellen, dass sich die Erfindung auch auf Kunststoffsubstrate auf der Basis von einem oder mehreren organischen Polymeren wie starre Substrate auf der Basis von einem Polycarbonat wie Polymethylmethacrylat, PMMA, richtet. Dabei kann es sich auch um "nachgiebige" Kunststoffsubstrate handeln, die anschließend, nachdem sie auf einer Seite mit der Antireflexbeschichtung funktionalisiert worden sind, an ein starres Substrat, beispielsweise vom Typ Glas angelegt werden.

[0034] Weiterhin ist festzustellen, dass das erfindungsgemäß auf verschiedene Arten und Weisen modifizierte Titanoxid auch vorteilhafterweise in mehrschichtigen Beschichtungen verwendet werden kann, die keine Antireflexbeschichtungen sind. Es kann insbesondere als dielektrische Schicht in niedrig emittierende oder vor Sonne schützende Schichtaufbauten eingebaut werden, in welchen eine oder mehrere funktionelle Schichten aus einem Metall vom Typ Ag oder einem Metallnitrid vom Typ TiN , ZrN und NbN mit Schichten aus dielektrischem Material verbunden werden. Diese Typen von Aufbauten sind beispielsweise in den Patenten EP 0 718 250, EP 0 638 528, EP 0 638 527 und EP 0 650 938 beschrieben und werden, was die niedrig emittierenden Aufbauten betrifft, unter der Bezeichnung "Planitherm" von Saint-Gobain Vitrage vertrieben. Die funktionellen Schichten können auch aus Ni, NiCr, rostfreiem Stahl oder Inconel bestehen.

[0035] Vorzugsweise umfasst jede der Seiten des zu behandelnden Substrats eine erfindungsgemäße Antireflexbeschichtung, um den maximalen Antireflexeffekt zu erhalten. Es war zu entnehmen, dass die Materialien, die an der Antireflexbeschichtung beteiligt sind, im Allgemeinen dielektrische Materialien sind. Es ist jedoch möglich, dass sie zumindest etwas leitfähig sind, beispielsweise, indem auf bekannte Weise ein Metalloxid des Aufbaus dotiert wird, was es erlaubt, gegebenenfalls dem Ganzen der Beschichtung eine zusätzliche antistatische Funktionalität zu verleihen (beispielsweise SnO_2 , dotiert mit Fluor oder Antimon, und mit Al dotiertes ZnO).

[0036] Die Erfindung hat auch Gläser zum Gegenstand, d.h. monolithische, Verbund- oder Mehrfachgläser mit einer oder mehreren Gasfüllungen, in welchen die beschichteten Substrate enthalten sind. Diese Gläser können sowohl als Innen- oder Außenglasscheiben für Gebäude als auch als Schutzgläser für Gegenstände vom Typ Bild, für Vitrinen, Glasmöbel wie eine Ladentheke oder eine Kühlvitrine, Autogläser vom Typ Verbundfrontscheibe, Spiegel, entspiegelte Bildschirme von Computern, dekorative Gläser und beliebige Typen von Bildschirmen verwendet werden.

[0037] Ein Glas, in welchem das Substrat mit erfindungsgemäßer Antireflexbeschichtung enthalten ist, kann zusätzliche interessante Eigenschaften besitzen. So kann es sich um ein Glas mit Sicherheitsfunktion wie von Saint-Gobain Vitrage unter der Bezeichnung Stadip vertriebene Verbundglasscheiben oder um vorgespannte Glasscheiben wie die von Saint-Gobain Vitrage unter der Bezeichnung Sekurit vertriebenen vorgespannten

Autogläser handeln. Es kann sich auch um einbruchhemmende Gläser wie die von Saint-Gobain Vitrage unter der Bezeichnung Contrasonor (Doppelverglasungen) bzw. Phonip (Verbundglasscheiben) oder um feuerwiderstandsfähige Gläser (feuerhemmende oder feuerbeständige Gläser) handeln.

[0038] Das Glas kann auch derart gewählt werden, dass auf dem bereits mit dem Antireflexaufbau beschichteten Substrat oder auf einer Seite der anderen das Glas bildenden Substrate eine Schicht (oder ein Schichtaufbau) mit spezieller Funktion, beispielsweise mit vor Sonne schützender oder Wärme absorbierender Funktion, wie Titannitridschichten (wie in den weiter oben genannten Patenten beschrieben) oder auch Schichten wie die unter der Bezeichnung Cool-lite bzw. Antelio oder Cool-lite K von Saint-Gobain Vitrage vertriebenen oder auch mit vor Ultraviolettstrahlung schützender oder antistatischer Funktion (vom Typ Schicht aus einem etwas leitfähigen dotierten Metalloxid), niedrig emittierend wie die Schichten auf der Basis von Silber vom Typ Planitherm (beispielsweise in den weiter oben genannten Patenten beschrieben) oder dotiertes Zinnoxid vom Typ EKO, das von Saint-Gobain Vitrage vertrieben wird, aufgebracht wird. Dabei ist es im Fall einer Schicht mit Antistatikkfunktion bevorzugt, dass diese auf der mit dem Antireflexaufbau versehenen Seite des Substrats angeordnet wird. Die Schicht kann auch eine beheizende sein (vom Typ Metallschicht mit entsprechenden Stromzuführungen), die insbesondere bei Kühlvitriten interessant sein kann, um Beschlag auf ihre Oberfläche zu vermeiden. Dabei kann es sich auch um eine Schicht mit schmutzabweisenden Eigenschaften wie eine sehr feine TiO_2 -Schicht (beschrieben beispielsweise in den Patenten WO 97/10186 und WO 97/10185) oder auch um eine hydrophobe organische Schicht mit regenabweisender Funktion oder hydrophile organische Schicht mit beschlagabweisender Funktion handeln. Beispielhaft für eine hydrophobe Schicht kann man sich über die Schicht auf der Basis eines fluorierten Organosilans, die in den Patenten US-5 368 892 und US-5 389 427 beschrieben ist, unterrichten. Diese Schichten können auf die Antireflexbeschichtung oder direkt auf das Substrat aufgebracht werden, wenn dessen andere Seite nicht mit einer Antireflexbeschichtung behandelt worden ist.

[0039] Dabei kann es sich auch um eine Silberschicht mit Spiegelfunktion handeln. Alle Gestaltungen sind möglich. So ist es bei einer monolithischen Glasscheibe mit Spiegelfunktion von Vorteil, die Antireflexbeschichtung auf Position 1 (d.h. auf der Seite, auf welcher sich der Betrachter befindet) und die Silberschicht auf Position 2 (d.h. auf der Seite, auf welcher der Spiegel an einer Wand aufgehängt wird) aufzubringen, wobei so durch den erfindungsgemäßen Antireflexaufbau die Verdoppelung des reflektierten Bildes verhindert wird.

[0040] Bei einer Doppelverglasung (bei welcher herkömmlicherweise die Seiten der Glassubstrate nummeriert werden, indem von der äußersten Seite begonnen wird), kann so der Antireflexaufbau üblicherweise auf Position 1 und können die anderen Funktionsschichten auf Position 2 für einen Ultraviolettenschutz oder Sonnenschutz und auf Position 3 bei einer niedrig emittierenden Schicht aufgebracht werden. Bei einer Doppelverglasung kann so mindestens ein Antireflexaufbau auf einer Seite der Substrate und mindestens eine weitere Schicht oder ein anderer Schichtaufbau, die (der) eine zusätzliche Funktionalität beiträgt, vorhanden sein. Die Doppelverglasung kann auch mehrere Antireflexbeschichtungen, insbesondere wenigstens auf Position 2 oder 3, umfassen.

[0041] Bei einer monolithischen Glasscheibe kann vorgesehen werden, eine Schicht mit Antistatikkfunktion aufzubringen, die mit einem zweiten Antireflexaufbau verbunden wird.

[0042] Weiterhin kann das Glas, das für das mit dem erfindungsgemäßen Aufbau beschichtete Substrat oder für die anderen Substrate, die mit ihm verbunden sind, um eine Verglasung zu bilden, gewählt wird, insbesondere beispielsweise ein Extraklarglas vom Typ des von Saint-Gobain Vitrage unter der Bezeichnung Diamant vertriebenen bzw. ein Klarglas vom Typ Planilux oder ein gefärbtes Glas vom Typ Parsol, beide Erzeugnisse von Saint-Gobain Vitrage vertrieben, sein. Dabei kann es selbst gegenüber Ultraviolettstrahlung filternd sein. Das (die) Substrat(e) kann (können) Wärmebehandlungen, einem Vorspannen, einem Biegen oder sogar einem Umbiegen, d.h. einem Biegen mit einem sehr kleinen Krümmungsradius (insbesondere Anwendung für Ladenvitritentheken), unterworfen worden sein. Es konnte nachgewiesen werden, dass die auf einem Extraklarglas aufgetragene Antireflexbeschichtung der Glasscheibe eine außergewöhnliche Durchsicht in Transmission verleiht.

[0043] Das Substrat kann auch einer Oberflächenbehandlung, insbesondere einem Aufräuen unterworfen worden sein, wobei der Antireflexaufbau auf der aufräuten Seite oder der anderen Seite aufgebracht werden kann.

[0044] Das Substrat oder eines von den Substraten, mit welchen es verbunden ist, kann auch vom Typ dekoratives, gewalztes oder durch Siebdruck bedrucktes Glas sein.

[0045] Ein besonders interessantes Glas, in welchem das Substrat mit der erfindungsgemäßen Antireflexbeschichtung eingebaut ist, ist folgendes: Dabei handelt es sich um ein Glas, das eine Verbundstruktur mit zwei Glassubstraten umfasst, die über eine Zwischenschicht aus einem Polymer vom Typ Polyvinylbutyral miteinander verbunden sind. Dabei ist wenigstens eines der Substrate und sind vorzugsweise beide mit der erfindungsgemäßen Antireflexbeschichtung versehen, vorzugsweise auf der Außenseite, insbesondere gemäß der Abfolge Antireflexbeschichtung/Glas/PVB/Glas/Antireflexbeschichtung.

[0046] Diese Gestaltung, insbesondere mit zwei gebogenen und/oder vorgespannten Substraten, erlaubt sehr vorteilhafterweise die Herstellung eines Autoglasses und speziell einer Frontscheibe, da die Normen für Kraftfahrzeuge Frontscheiben mit einem hohen Lichttransmissionsgrad von mindestens 75% bei normalem Lichteinfall verlangen. Durch den Einbau von Antireflexbeschichtungen in die Verbundstruktur einer üblichen Frontscheibe wird deren Lichttransmissionsgrad erhöht, was es erlaubt, ihren Strahlungstransmissionsgrad leicht zu senken, wobei die Normen für den Lichttransmissionsgrad noch eingehalten werden. Der Sonnenschutzeffekt der Frontscheibe kann so erhöht werden, beispielsweise durch Absorption der Glassubstrate. Konkret kann so von einem Wert für den Lichtreflexionsgrad einer Standardverbundfrontscheibe von 8% auf weniger als 1% übergegangen werden, wobei ihr Strahlungstransmissionsgrad um 1 bis 10% gesenkt wird, beispielsweise indem er von 85 auf 81% sinkt. Es können so Gläser verwendet werden, die stärker gefärbt und somit stärker vor Sonne schützend sind, wobei die Senkung des Lichttransmissionsgrades von der Antireflexbeschichtung kompensiert wird.

[0047] Die Erfindung hat ferner zum Gegenstand ein Verfahren zur Herstellung der Glassubstrate mit Antireflexbeschichtung. Ein Verfahren besteht im Aufbringen aller Schichten durch ein Vakuumverfahren, insbesondere durch magnetfeldgestützte Kathodenzerstäubung. So können die Oxidschichten durch reaktive Zerstäubung des betreffenden Metalls in Gegenwart von Sauerstoff, die Nitridschichten in Gegenwart von Stickstoff und die Nitridoxidschichten in Gegenwart von Stickstoff und Sauerstoff aufgebracht werden.

[0048] Eine andere Wahl kann darin bestehen, die Schichten des Aufbaus, insbesondere die erste(n) Schicht(en), durch ein Verfahren zur Pyrolyse geeigneter Vorläufer alle oder teilweise aufzubringen.

[0049] Unabhängig von der gewählten Ausführungsform erlaubt die Erfindung die Herstellung von Substraten, die, nachdem sie mit den weiter oben beschriebenen Antireflexaufbauten funktionalisiert worden sind, einen Lichtreflexionsgrad, R_L , von höchstens 2% und sogar höchstens 1% bei normalem Lichteinfall aufweisen (selbstverständlich, indem die optischen Dicken der Schichten des Aufbaus auf geeignete Weise modifiziert werden, kann man sich auch dafür entscheiden, den Lichtreflexionsgrad bei einem nicht normalen Einfallswinkel zu minimieren, was beispielsweise bei der Verwendung einer Frontscheibe interessant ist, die in Bezug auf die Vertikale um etwa 65° geneigt ist).

[0050] Weiterhin ist ihre Kolorimetrie bei Reflexion besonders stabil, verglichen mit bekannten Antireflexbeschichtungen, insbesondere denjenigen, für welche Standard-TiO₂ als Material mit hohem Brechungsindex verwendet wird. So werden, selbst wenn die Minimierung des Lichtreflexionsgrades bei normalem Lichteinfall optimiert worden ist, der Lichtreflexionsgrad und der Farbton bei Reflexion nur wenig verändert, selbst wenn das Substrat mit einem Einfallswinkel betrachtet wird, der sich wesentlich von der Normalen unterscheidet.

[0051] Insbesondere bleiben die Vorzeichen von a^* und b^* in der Normfarbtafel (L^* , a^* , b^*) unverändert, selbst bei einem nachteiligen, insbesondere spitzen Lichteinfall. Die Beibehaltung der Vorzeichen von " a^* und b^* " äußert sich darin, dass es kein "Umkippen" von einem Farbton zu einem anderen gibt, insbesondere von einem vorteilhaften blauen oder blaugrünen Farbton (a^* und b^* sind negativ) zu einem weniger vorteilhaften Farbton (wobei a^* und/oder b^* positiv werden, was einem gelben, violetten oder roten Farbton entspricht). Weiterhin wird die Erhöhung der Farbsättigung C^* begrenzt, ein Kennwert, der für die Intensität der Farbe verantwortlich ist ($C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$).

[0052] Die erfindungsgemäßen Antireflexbeschichtungen ermöglichen außerdem Toleranzen der Dicken der Schichten, aus welchen sie bestehen, in der Größenordnung von beispielsweise $\pm 2\%$ ohne merkliche Veränderung ihres Aussehens bei Reflexion, auch hier mit einer Beibehaltung der Vorzeichen von a^* und b^* (mit, um eine Vorstellung von den Größenordnungen zu vermitteln, Differenzen zwischen den Werten von a^* und b^* , die als Δa_k und Δb^* bezeichnet werden, von höchstens 2 als Absolutwerte).

[0053] Die vorteilhaften erfindungsgemäßen Merkmale und Einzelheiten werden anhand der folgenden Beispiele und der im Anhang befindlichen [Fig. 1](#) bis [Fig. 4](#) näher erläutert.

[0054] In den [Fig. 1](#) bis [Fig. 4](#) ist sehr schematisch ein Substrat, das mit einem erfindungsgemäßen Antireflexaufbau bedeckt ist, im Schnitt gezeigt (wobei die Verhältnisse zwischen der Dicke des Substrats und denjenigen der Schichten aus Gründen der Verdeutlichung nicht eingehalten worden sind). Jede Seite des Substrats ist mit einem gleichen Aufbau versehen, wobei aber aus Gründen der Verdeutlichung nur ein einziger Aufbau dargestellt worden ist. Die Verwendung einer Beschichtung auf beiden Seiten des Substrats ist in allen folgenden Beispielen durchgeführt worden, die eher Glasscheiben betreffen, die für die Gebäudeausstattung vorgesehen sind.

[0055] Zu diesen Beispielen ist festzustellen, dass die aufeinander folgende Abscheidung von dünnen Schichten durch magnetfeldgestützte reaktive Kathodenzerstäubung erfolgte, aber auch durch ein beliebiges anderes Verfahren unter Vakuum oder vom Typ Pyrolyse durchgeführt werden kann, das eine gute Beherrschung der Dicken der erhaltenen Schichten erlaubt.

[0056] Die Substrate, auf welchen die Antireflexbeschichtungen aufgebracht worden sind, waren Substrate aus Kalk-Natrium-Silicat-Klarglas vom Typ Planilux mit einer Dicke von 4 mm.

Beispiel 1

[0057] Dieses Beispiel entspricht [Fig. 1](#): Es umfasst ein Glas **1**, das mit einem erfindungsgemäßen Antireflexaufbau **6** bedeckt ist, der sich aus zwei dünnen Schichten **2** und **4** mit einem hohen Brechungsindex und zwei dünnen Schichten **3** und **5** mit einem niedrigen Brechungsindex zusammensetzt:

- die Schicht **3** mit niedrigem Brechungsindex besteht aus SiO_2 ,
- die Schicht **5** mit niedrigem Brechungsindex besteht aus einem Siliciumaluminiumoxid-Gemisch, SiAl_xO_y (etwa 10 Atom-% Al, bezogen auf Si),
- die Schicht **2** mit hohem Brechungsindex besteht aus SnO_2 und
- die Schicht **4** mit hohem Brechungsindex besteht aus einem Titanoxid, das durch erfindungsgemäße partielle Nitridierung modifiziert worden ist, einem Material, das der Formel TiO_xN_y entspricht, wobei der Nitridierungsgrad eingestellt worden ist, um einen Brechungsindex von etwa 2,35 bei 580 nm, d.h. ein prozentuales Volumenverhältnis von $\text{N}_2/(\text{N}_2 + \text{O}_2 + \text{Ar})$ des Stickstoffs von etwa 15 bis 20% in der Abscheidungskammer zu erreichen.

[0058] In Tabelle 1 sind der Brechungsindex, die physikalische und die optische Dicke der Schichten des Aufbaus zusammengefasst.

Tabelle 1

Glas	(1)	Brechungsindex	physikalische Dicke (nm)	optische Dicke (nm)
SnO_2	(2)	≈ 2	19,2	38
SiO_2	(3)	$\approx 1,45$	37,2	54
TiO_xN_y	(4)	$\approx 2,35$	118,5	278
SiAl_xO_y	(5)	$\approx 1,48$	85	126

Beispiel 2

[0059] In diesem Beispiel wird wieder der Aufbau von Beispiel 1 genommen, wobei aber die Schichten **2** und **3** wie in [Fig. 2](#) gezeigt durch eine einzige Schicht **7** aus Siliciumnitridoxid, SiO_xN_y , mit einem Zwischenbrechungsindex ersetzt worden ist, dessen Stickstoffanteil modifiziert worden ist, um den Brechungsindex auf einen Wert von etwa 1,78 einzustellen.

[0060] In Tabelle 2 werden für dieses Beschichtungsbeispiel mit drei Schichten wieder die Werte wie in der vorhergehenden Tabelle angegeben.

Tabelle 2

Glas (1)	Brechungsindex	physikalische Dicke (nm)	optische Dicke (nm)
SiO _x N _y (7)	1,78	60	107
TiO _x N _y (4)	≈ 2,35	118,5	278
SiAl _x O _y (5)	≈ 1,48	85	126

Beispiel 3

[0061] In diesem Beispiel wird wieder die Gestaltung des dreischichtigen Aufbaus von Beispiel 2 genommen, wobei ein anderer Typ einer modifizierten Titanoxidschicht verwendet wird: Anstelle der Schicht **4** aus TiO_xN_y wird hier eine Schicht **4** aus Titanoxid, das Tantal mit einem prozentualen Atomanteil von Ta/Ti in der Schicht von etwa 10 bis 15% und insbesondere von 13% enthielt (es wurde hier ein Target aus einer Ti-Ta-Legierung mit den entsprechenden Anteilen eingesetzt) derart verwendet, dass der Brechungsindex der Schicht etwa 2,33 bis 2,40 und insbesondere 2,35 betrug (die optischen Dicken sind dieselben wie im Beispiel 2).

[0062] Es ergibt sich daher folgender Aufbau:

Glas / SiO_xN_y / Ti-Ta_xO_y / SiAl_xO_y.

(1) (7) (4) (5)

[0063] Es ist gezeigt worden, dass es das mit Tantal modifizierte Titanoxid erlaubt, um 40% höhere Abscheidengeschwindigkeiten als diejenigen mit TiO₂ zu erreichen.

Beispiel 4

[0064] Dieses Beispiel ist gleich Beispiel 3, wobei hier aber das Titanoxid nicht mit Tantal, sondern mit Zirkonium modifiziert wurde: Es lag hier eine Schicht **4** mit der Formel TiZr_xO_y vor, die darauf gerichtet war, einen Brechungsindex von etwa 2,24 bis 2,39 und insbesondere von 2,30 bei einem prozentualen Atomanteil von Zr an der Schicht von etwa 25 bis 30% und insbesondere von 27% zu erreichen. Es wurde gezeigt, dass das so mit Zirkonium modifizierte Titanoxid eine um 20% höhere Abscheidengeschwindigkeit als diejenige des TiO₂ aufwies.

Beispiel 5

[0065] Dieses Beispiel wird von [Fig. 3](#) veranschaulicht: Es handelt sich hier um einen 5-schichtigen Aufbau, in welchem die Schichten **2**, **3** und **5** von demselben Typ wie diejenigen des Beispiels 1 sind. Der Unterschied zu jenem Beispiel besteht darin, dass die Schicht **4** mit hohem Brechungsindex hier durch eine Doppelschicht ersetzt wurde, die die Abfolge SnO₂/TiO₂ enthielt, wobei es sich hier um die erfindungsgemäße Ausführungsform handelt, in welcher der Brechungsindex der Schicht (**4b**) aus Titanoxid modifiziert wird, indem diese mit einer Schicht (**4a**) aus einem Material verbunden wird, das noch die Definition einer Schicht mit hohem Brechungsindex (mindestens 1,9) erfüllt, aber einen Brechungsindex hat, der niedriger als derjenige des Standard-TiO₂ ist. Der Doppelschicht (**4a** + **4b**) wurde eine optische Dichte von etwa derjenigen der Schicht **4** des Beispiels 1 verliehen.

[0066] In Tabelle 3 sind die diesen Aufbau betreffenden Werte zusammengefasst.

Tabelle 3

Glas	(1)	Brechungsindex	physikalische Dicke (nm)	optische Dicke (nm)
SnO ₂	(2)	≈ 2	12,5	25
SiO ₂	(3)	≈ 1,45	29,2	42
SnO ₂	(4a)	≈ 2	29,6	59
TiO ₂	(4b)	≈ 2,45	94,4	231

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Glas	(1)	Brechungsindex	physikalische Dicke (nm)	optische Dicke (nm)
SiAl _x O _y	(5)	≈ 1,48	80,6	119

Beispiel 6

[0067] In diesem Beispiel werden wieder die Werte vom Beispiel 5 genommen, aber die Doppelschicht **4a–4b** wurde durch eine Dreifachschicht **4c–4d–4e** entsprechend [Fig. 4](#) ersetzt.

[0068] Diese Dreifachschicht setzte sich zusammen aus der Abfolge:

TiO₂/SnO₂/TiO₂.

(4c) (4d) (4e)

[0069] Hier liegen somit zwei "Standard-TiO₂-Schichten" vor, die eine SnO₂-Schicht mit kleinerem Brechungsindex einschließen. Auch hier wieder wird der Dreifachschicht **4c–4d–4e** eine optische Gesamtdicke von etwa derjenigen der Doppelschicht von Beispiel 5 oder der Monoschicht von Beispiel 1 verliehen (tatsächlich etwa ein Wert von etwa $\lambda/2$ mit $\lambda = 580$ nm).

[0070] In Tabelle 4 sind die diesen Aufbau betreffenden Werte zusammengefasst.

Tabelle 4

Glas	(1)	Brechungsindex	physikalische Dicke (nm)	optische Dicke (nm)
SnO ₂	(2)	≈ 2	18,5	27
SiO ₂	(3)	≈ 1,45	33,8	49
TiO ₂	(4c)	≈ 2,45	33,9	83
SnO ₂	(4d)	≈ 2,00	32,9	66
TiO ₂	(4e)	≈ 2,45	32,9	81
SiAl _x O _y	(5)	≈ 1,48	87	129

[0071] Es ist festzustellen, dass in den vorhergehenden Beispielen die Schicht 5 aus SiAl_xO_y einfach durch

eine SiO_2 -Schicht ersetzt werden kann, da es das Vorhandensein des Aluminiums erlaubt, die Beständigkeit der Schicht und daher des Aufbaus insgesamt wesentlich zu erhöhen.

[0072] Weiterhin kann der Ersatz der ersten Schichtabfolge durch eine Zwischenschicht wie in Beispiel 3 realisiert auch in den anderen Beispielen realisiert werden.

[0073] Die optischen Dicken wurden gewählt, um die Reflexion bei normalem Lichteinfall zu minimieren.

[0074] Zum Vergleich wurde auch ein Vergleichsbeispiel 5a realisiert, in welchem die Doppelschicht $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ durch eine Monoschicht aus Standard- TiO_2 (Brechungsindex 2,45) mit einer optischen Dicke von gleich derjenigen der Doppelschicht (optische Dicke: 262 nm, physikalische Dicke: 107 nm) ersetzt wurde.

[0075] Dieses Beispiel ist somit vom Typ: Glas/ SnO_2 / SiO_2 /Standard- TiO_2 / SiAl_xO_y .

[0076] Es wurden dann die Werte von R_L (%) und a^* und b^* in der Normfarbtafel (L^* , a^* , b^*) der gemäß Beispiel 5 und Beispiel 5a beschichteten Substrate bei verschiedenen Einfallswinkeln α ($\alpha = 0$ entspricht einem normalen Lichteinfall) gemessen.

[0077] Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5

	Beispiel 5a	Beispiel 5
<u>$\alpha = 0$</u>		
R_L	0,80	0,80
a^*	-3,00	-3,00
b^*	-3,00	-3,00
<u>$\alpha = 20^\circ$</u>		
R_L	1,04	1,01
a^*	-4,46	-4,23
b^*	-2,01	-1,45
<u>$\alpha = 40^\circ$</u>		
R_L	2,52	2,45
a^*	-3,20	-2,70
b^*	-3,30	-1,00
<u>$\alpha = 60^\circ$</u>		
R_L	10,75	10,95
a^*	+0,47	-0,61
b^*	-4,09	0,45
<u>$\alpha = 70^\circ$</u>		
R_L	24,54	25,04
a^*	+1,26	-0,23
b^*	-2,76	-0,43

[0078] Aus dieser Tabelle kann abgeleitet werden, dass das Beispiel 5 in farblicher Hinsicht vorteilhafter als Beispiel 5a aus zwei Gründen ist:

- einerseits, selbst bei einem sehr nachteiligen Einfallswinkel ($\alpha = 60$ oder 70°) bleiben in dem erfindungsgemäßen Beispiel die Werte von a^* und b^* unverändert und beide negativ und somit ein bläuliches Aussehen erhalten; im Gegensatz dazu ist zu sehen, dass in dem Vergleichsbeispiel a^* positiv geworden ist, was bedeutet, dass es zu einem anderen Farbton "gekippt" ist, und
- andererseits besteht eine allgemeine Tendenz, dass, wenn man sich von dem normalen Lichteinfall entfernt, das erfindungsgemäße Beispiel in Absolutwerten Werte von a^* und b^* aufweist, die sich verringern (die Farbsättigung c^* verringert sich); die Tendenz geht daher dahin, sich der Neutralität bei Reflexion anzunähern, wenn α größer wird, was vorteilhaft ist, da gleichzeitig, und dies erscheint unvermeidlich, der Wert von R_L dazu tendiert, sich zu vergrößern; die sich erhöhende Gesamtreflexion wird somit weniger störend und in gewissem Maße von dem Zuwachs an Farbneutralität "kompensiert".

Beispiel 7

[0079] In diesem Beispiel werden wieder die Werte von Beispiel 5 genommen, aber die Reihenfolge der Schichten **4a** und **4b** umgekehrt.

[0080] Es ergibt sich so der Aufbau: Glas⁽¹⁾/SnO₂⁽²⁾/SiO₂⁽³⁾/TiO₂^(4b)/SnO₂^(4a)/SiAlO_x⁽⁵⁾, wobei für jede der betrachteten Schichten die Dicken der Schichten mit demselben Charakter des Beispiels 5 beibehalten wurden.

Beispiel 8

[0081] In diesem Beispiel wurden wieder die Werte von Beispiel 7 genommen, aber die zwei Schichten **2** und **4a** aus SnO₂ durch jeweils eine Si₃N₄-Schicht (mit derselben Dicke, die Brechungsindizes dieser beiden Materialien sind im Wesentlichen gleich, etwa 2) ersetzt.

[0082] Es ergibt sich so der Aufbau: Glas⁽¹⁾/Si₃N₄⁽²⁾/SiO₂⁽³⁾/TiO₂^(4b)/Si₃N₄^(4a)/SiAlO_x⁽⁵⁾.

Beispiel 9

[0083] In diesem Beispiel wurden wieder die Werte von Beispiel 7 genommen, wobei aber die Schicht **4a** aus SnO₂ durch eine Siliciumnitridschicht ersetzt wurde.

[0084] Es ergibt sich so der Aufbau: Glas⁽¹⁾/SnO₂⁽²⁾/SiO₂⁽³⁾/TiO₂^(4b)/Si₃N₄^(4a)/SiAlO_x⁽⁵⁾.

[0085] Beispiel 7 lieferte unter optischen Gesichtspunkten gute Ergebnisse: Es erlaubt zu bestätigen, dass in der erfindungsgemäßen Ausführungsform, in welcher mit dem TiO₂ eine Schicht aus einem Material mit niedrigerem Brechungsindex verbunden wird, man sich dafür entscheiden kann, das TiO₂ auf oder unter dieser Schicht anzuordnen.

[0086] In den Beispielen 8 und 9 wurde Si₃N₄ verwendet: Dieses Material erlaubt es, dem gesamten Aufbau eine, insbesondere mechanische, bessere Beständigkeit zu verleihen. Um diese Verbesserung optimal zu erhalten, ist es die Schicht, die sich unmittelbar unter der letzten Schicht mit niedrigem Brechungsindex befindet, die aus Si₃N₄ bestehen muss, wie es auch in Beispiel 9 der Fall ist. Von einer zweiten Schicht aus Si₃N₄, wie im Beispiel 8, wird diese Verbesserung der Beständigkeit noch vergrößert.

[0087] Insbesondere die Beispiele 5, 7, 8 und 9 sind beschichtete Substrate, die sich biegen/vorspannen lassen: Die Gläser können nach Aufbringen der Schichten einer Wärmebehandlung bei etwa 500 bis 550°C ohne signifikante optische Veränderung unterworfen werden. Eine Erklärung für diese bemerkenswerte Eigenschaft ist, dass, indem mit der TiO₂-Schicht eine andere Schicht verbunden wird, diese es erlaubt, TiO₂ in weniger großen Dicken zu verwenden. Feinere TiO₂-Schichten haben ein geringeres Vermögen zu kristallisieren und sich unter dem Einfluss von Wärme optisch zu verändern als TiO₂-Schichten, deren Dicke einen gewissen Wert, beispielsweise 100 nm, übersteigt.

[0088] Diese fehlende oder schwache Kristallisation unter Wärmeeinfluss lässt sich auch beobachten, wenn das TiO₂ in der erfindungsgemäßen Ausführungsform, in welcher in das TiO₂ ein metallisches "Dotiermittel" eingebaut worden ist, chemisch verändert worden ist.

[0089] Zusammengefasst sind die erfindungsgemäßen Antireflexbeschichtungen optisch leistungsfähig. Sie

sind, wenigstens bei einem Teil der erfindungsgemäßen Abwandlungen, außerdem mechanisch extrem beständig und lassen sich biegen/vorspannen. Es kann vorgesehen werden, dass mit ihnen Gebäude ausgestattet werden, und Bilder geschützt werden. Mit ihnen können auch Bildschirme aller Art, insbesondere Computerbildschirme, ausgestattet werden. In diesem Fall erhält man im Allgemeinen ein Bildschirmglas mit "auf der Benutzerseite" einer Antireflexbeschichtung und auf der anderen Seite einer anderen Antireflexbeschichtung, die auch antistatisch ist (beispielsweise, indem eine Schicht mit hohem Brechungsindex des Aufbaus durch eine leitfähige Schicht vom Typ mit Zinn dotiertes Indiumoxid, ITO, ganz oder teilweise ersetzt wird). Der Aufbau kann so beginnen mit 10 nm ITO: Man kann so eine Struktursymmetrie zwischen den zwei Antireflexbeschichtungen, mit welchen das Substrat ausgestattet ist, erhalten, wobei die zwei oder nur eine von den zwei der Lehre der Erfindung folgen kann (können). Die erfindungsgemäße Antireflexbeschichtung kann auch weitere Eigenschaften haben, insbesondere, die Ultraviolettstrahlung filtern, beispielsweise, indem Ceroxid in wenigstens eine ihrer Schichten eingebaut wird.

Patentansprüche

1. Transparentes Substrat, das auf wenigstens einer Seite eine Antireflexbeschichtung umfasst, die aus einem Aufbau aus dünnen Schichten mit abwechselnd hohem und niedrigem Brechungsindex auf der Basis eines dielektrischen Materials hergestellt ist, **dadurch gekennzeichnet**, dass mindestens eine der dünnen Schichten mit hohem Brechungsindex der Antireflexbeschichtung Titanoxid umfasst, das durch Kathodenzerstäubung aufgebracht und chemisch durch Einbau von Stickstoff derart modifiziert worden ist, dass sein Brechungsindex bis auf einen Wert von höchstens 2,40, insbesondere bis auf einen Wert von höchstens 2,38, und vorzugsweise bis auf einen Wert von 2,25 bis 2,38 bei einer Wellenlänge von 580 nm gesenkt worden ist.

2. Substrat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die das Titanoxid umfassende dünne Schicht Bestandteil einer Mehrfachsicht mit hohem Brechungsindex ist, mit welcher mindestens eine weitere Schicht mit hohem Brechungsindex, der aber höchstens 2,3 beträgt, derart verbunden ist, dass der "Gesamtbrechungsindex" der Mehrfachsicht gesenkt wird.

3. Substrat nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die andere(n) Schicht(en) mit hohem Brechungsindex der Mehrfachsicht einen Brechungsindex von 1,9 bis 2,2 besitzt (besitzen) und insbesondere auf der Basis von Metalloxid(en) ausgewählt ist (sind), das (die) aus Tantal-, Zirkonium-, Zinn-, Indium- und Zinkoxid ausgewählt ist (sind), oder auf der Basis von Siliciumnitrid, Si_3N_4 , oder Aluminiumnitrid, AlN, ist (sind).

4. Substrat nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Mehrfachsicht zwei aneinander angrenzende Schichten umfasst, darunter diejenige, welche das Titanoxid umfasst, wobei diese zwei Schichten eine negative Differenz der Brechungsindizes Δi aufweisen, wenn vom Substrat ausgegangen wird.

5. Substrat nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Mehrfachsicht zwei aneinander angrenzende Schichten umfasst, darunter diejenige, welche das Titanoxid umfasst, wobei diese zwei Schichten eine Differenz der Brechungsindizes als Absolutwert umfassen, die 0,1 bis 0,6, insbesondere zwischen 0,4 und 0,5, und vorzugsweise mehr als 0,4 beträgt.

6. Substrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichten mit niedrigem Brechungsindex einen Brechungsindex von 1,30 bis 1,65 besitzen und insbesondere auf der Basis von Siliciumoxid, SiO_2 , Aluminiumoxid, Al_2O_3 , Aluminiumfluoridoxid, AlO_xF_y , Aluminiumfluorid, AlF, Magnesiumfluorid, MgF_2 , oder deren Gemischen, die gegebenenfalls halogeniert sind, insbesondere auf der Basis eines SiO_2 - Al_2O_3 -Gemischs für die letzte Schicht der Antireflexbeschichtung, ausgewählt sind.

7. Substrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Antireflexbeschichtung in Form eines Aufbaus (Schicht mit hohem Brechungsindex/Schicht mit niedrigem Brechungsindex) $_n$, mit $n = 2$ oder 3 , vorliegt.

8. Substrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Reihenfolge (Schicht mit hohem Brechungsindex/Schicht mit niedrigem Brechungsindex) der Antireflexbeschichtung, insbesondere die erste ab dem Substrat, durch eine Schicht mit dazwischen liegendem Brechungsindex von insbesondere 1,65 bis 1,85 ersetzt ist.

9. Substrat nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht mit Zwischen-Brechungsindex auf der Basis von Siliciumnitridoxid und/oder Siliciumcarbidoxid oder einem Gemisch aus Siliciumoxid und Zinn-, Zink-, Titan- und Tantaloxid ist.

10. Glas, das monolithisch, ein Verbundglas oder ein Mehrfachglas mit einer oder mehreren Gasfüllungen ist, dadurch gekennzeichnet, dass es das Substrat mit Antireflexbeschichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche umfasst.

11. Glas nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass auf dem mit der Antireflexbeschichtung (6) versehenen Substrat (1) oder auf mindestens einem der angrenzenden anderen Substrate des Glases eine Schicht (oder ein Schichtaufbau) mit vor Sonne schützender, absorbierender, vor Ultraviolettstrahlung schützender, antistatischer, niedrig emittierender, beheizender oder Schmutz abweisender Funktion und/oder eine hydrophobe organische Schicht mit einer Regen abweisenden oder hydrophilen Funktion mit Beschlag abweisender Wirkung oder auch eine Silberschicht mit Spiegelfunktion aufgebracht ist.

12. Glas nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass das mit der Antireflexbeschichtung (6) versehene Substrat (1) oder mindestens eines der anderen das Glas bildenden Substrate aus Extraklarglas oder einem in der Masse gefärbten Glas besteht, das gegebenenfalls vorgespannt, bewehrt, gewölbt oder gebogen ist und gegebenenfalls die Ultraviolettstrahlung filtert.

13. Glas nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das mit der Antireflexbeschichtung versehene Substrat oder mindestens eines der anderen gegebenenfalls das Glas bildenden Substrate aus einem transparenten polymeren Material, insbesondere aus einem Polyacrylat wie PMMA, besteht.

14. Verwendung der Substrate (1) mit Antireflexbeschichtung (6) nach einem der Ansprüche 1 bis 10 oder der Gläser nach einem der Ansprüche 11 bis 13 zur Herstellung von Innen- oder Außenverglasungen für das Bauwesen, Schutzgläsern für Objekte wie Bilder, Autogläsern vom Typ Verbundfrontscheibe, Spiegeln, jedem beliebigen Typ eines Bildschirms wie entspiegelte Bildschirme für Computer, dekorativem Glas, Schaufenstern und Glasmöbeln vom Typ Ladentheke oder Kühlvitrine.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

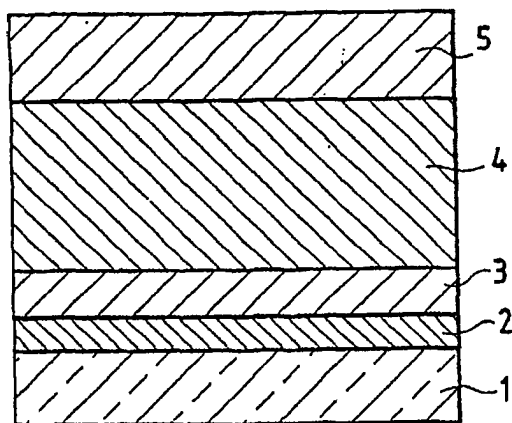


FIG.1

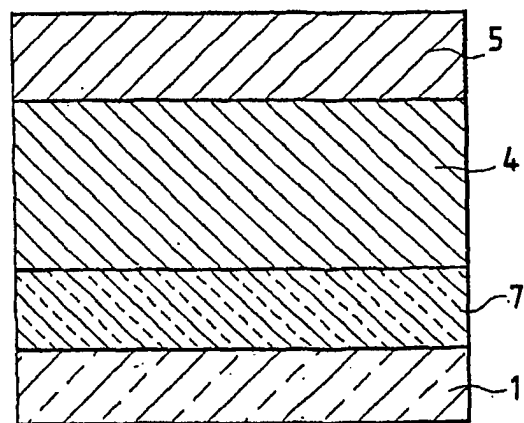


FIG.2

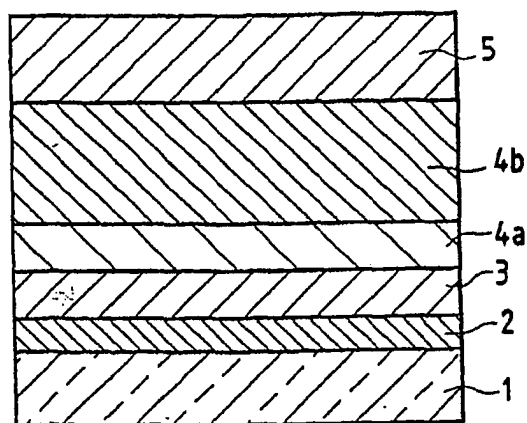


FIG.3

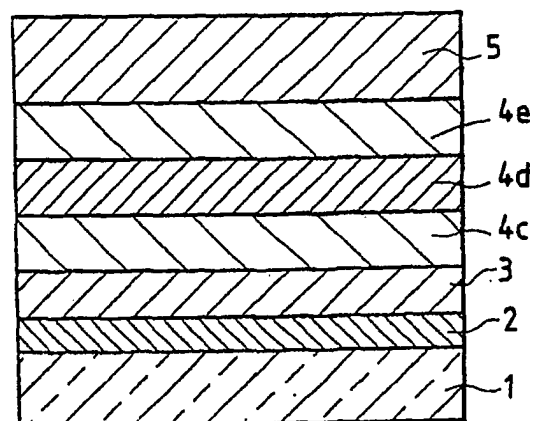


FIG.4