



(10) **DE 10 2016 100 907 A1** 2017.07.20

(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2016 100 907.5**

(22) Anmeldetag: **20.01.2016**

(43) Offenlegungstag: **20.07.2017**

(51) Int Cl.: **G02B 1/115 (2015.01)**

(71) Anmelder:

**Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V., 80686 München,
DE; Friedrich-Schiller-Universität Jena, 07743
Jena, DE**

(72) Erfinder:

**Schulz, Ulrike, Dr., 07751 Jena, DE; Szeghalmi,
Adriana, Dr., 07743 Jena, DE; Ghazaryan, Lilit,
07747 Jena, DE; Kley, Ernst-Bernhard, Dr., 07743
Jena, DE**

(74) Vertreter:

**Epping Hermann Fischer,
Patentanwaltsgesellschaft mbH, 80639 München,
DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

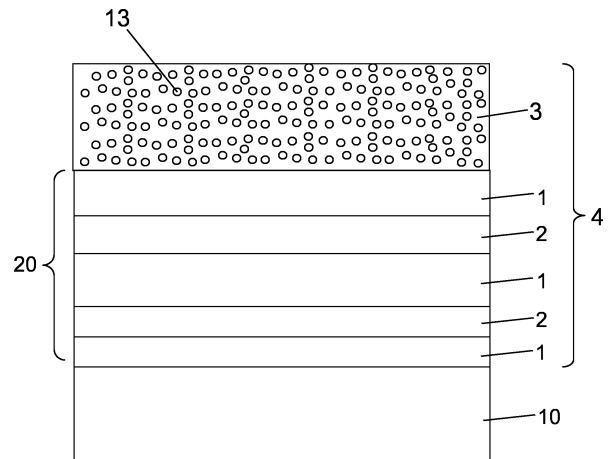
DE 10 2011 054 427 A1

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung eines reflexionsmindernden Schichtsystems und
reflexionsminderndes Schichtsystem**

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Herstellung eines reflexionsmindernden Schichtsystems (4) angegeben, bei dem eine Schichtenfolge (20), die mehrere Schichten (1, 2) mit unterschiedlichen Brechzahlen aufweist, auf ein Substrat (10) aufgebracht wird. Auf die Schichtenfolge (20) wird eine Mischschicht (30) aufgebracht, wobei die Mischschicht (30) Siliziumoxid als ersten Bestandteil und ein weiteres Material als zweiten Bestandteil aufweist. Nachfolgend wird ein nasschemischer Ätzprozess durchgeführt, bei dem der zweite Bestandteil zumindest teilweise aus der Mischschicht (30) herausgelöst wird, wobei aus der Mischschicht (30) eine poröse Schicht (3) erzeugt wird, die eine Vielzahl von Poren (13) aufweist. Weiterhin wird ein mit dem Verfahren herstellbares reflexionsminderndes Schichtsystem (4) beschrieben.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines reflexionsmindernden Schichtsystems und ein reflexionsminderndes Schichtsystem.

[0002] Zur Entspiegelung von Oberflächen werden üblicherweise reflexionsmindernde Interferenzschichtsysteme verwendet, die mehrere alternierende Schichten aus hochbrechenden und niedrigbrechenden Materialien enthalten. Als Material mit einer besonders niedrigen Brechzahl im sichtbaren Spektralbereich wird häufig MgF_2 mit $n = 1,38$ eingesetzt. Die Entspiegelungswirkung herkömmlicher dielektrischer Schichtsysteme könnte verbessert werden, wenn Materialien mit geringerer Brechzahl zur Verfügung stehen würden.

[0003] 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 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.

[0004] Allerdings erreichen plasmageätzte Nanostrukturen auf den 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 senkrechten Lichteinfall so zu entspiegeln, dass die Restreflexion nur etwa 0,5% beträgt. Teilweise werden aber breitbandige Entspiegelungen, beispielsweise von 400 nm bis 1200 nm, gefordert, die über größere Lichteinfallswinkelbereiche funktionieren sollen. Ein besonderes Problem stellt die Entspiegelung niedrigbrechender ($1,4 < n < 1,7$) und stark gekrümmter Oberflächen dar.

[0005] Eine Verbesserung könnte erzielt werden, wenn man eine niedrigbrechende Gradientenschicht so dick herstellen könnte, dass in einem breiten Spektralbereich und auch für große Einfallswinkel eine signifikante Verminderung der Reflexion erzielt wird. Für die Herstellung relativ dicker Schichten mit effektiver Brechzahl $< 1,38$ gibt es technisch nur wenige Möglichkeiten. 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 Sol-Gel-Prozessen beschrieben.

[0006] Ein vakuumtechnisches Verfahren zur Herstellung mehrschichtiger Gradientenschichten ist aus der Druckschrift 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 Schichten. Das Substrat muss aus diesem Grund also schräg zur Dampfeinfallrichtung positioniert werden. Auf einem stark gekrümmten Substrat würde es jedoch zu zusätzlichen Abschattungseffekten durch die Substratgeometrie kommen, so dass das Verfahren für gekrümmte Substrate nicht ohne weiteres angewendet werden kann.

[0007] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung eines reflexionsmindernden Schichtsystems anzugeben, mit dem insbesondere gekrümmte Oberflächen breitbandig und weitgehend winkelunabhängig entspiegelt werden können, wobei das Verfahren insbesondere für niedrigbrechende Gläser und Kunststoffe mit einer Brechzahl $n_s < 1,7$ geeignet sein soll. Weiterhin soll ein verbessertes reflexionsminderndes Schichtsystem angegeben werden.

[0008] Diese Aufgaben werden durch ein Verfahren zur Herstellung eines reflexionsmindernden Schichtsystems und ein reflexionsminderndes Schichtsystem gemäß den unabhängigen Patentansprüchen gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen der Erfindung sind Gegenstand der abhängigen Ansprüche.

[0009] Gemäß zumindest einer Ausführungsform des Verfahrens zur Herstellung eines reflexionsmindernden Schichtsystems wird in einem ersten Schritt eine Schichtenfolge, die mehrere Schichten mit unterschiedlichen Brechzahlen aufweist, auf ein Substrat aufgebracht. Die mehreren Schichten mit unterschiedlichen Brechzahlen sind insbesondere dielektrische Schichten, vorzugsweise Oxidschichten. Die Oxidschichten enthalten vorzugsweise Siliziumoxid, insbesondere SiO_2 , Aluminiumoxid, insbesondere Al_2O_3 , oder Titanoxid, insbesondere TiO_2 , oder bestehen daraus. Mindestens eine Schicht der Schichtenfolge weist vorzugsweise eine Brechzahl auf, die größer als eine Brechzahl des Substrats ist. Die Schichtenfolge enthält vorzugsweise mindestens drei Schichten. Die Dicke der Schichten der Schichtenfolge beträgt bevorzugt zwischen 5 nm und 200 nm. Die Schichtenfolge wird vorzugsweise durch ein Vakuum-Beschichtungsverfahren auf das Substrat aufgebracht.

[0010] In einem weiteren Schritt des Verfahrens wird eine Mischschicht auf die zuvor hergestellte Schichtenfolge aufgebracht. Die Mischschicht weist Siliziumoxid, insbesondere SiO_2 , als ersten Bestandteil

und ein weiteres Material als zweiten Bestandteil auf. Das weitere Material, das den zweiten Bestandteil der Mischschicht ausbildet, ist vorteilhaft ein Material, das sich durch einen Ätzprozess aus dem ersten Bestandteil Siliziumoxid herauslösen lässt. Das zweite Material kann insbesondere Aluminium enthalten. Vorzugsweise ist das zweite Material ein Aluminiumoxid, insbesondere Al_2O_3 .

[0011] Bei einem weiteren Schritt des Verfahrens wird ein Ätzprozess durchgeführt, mit dem der zweite Bestandteil zumindest teilweise aus der Mischschicht herausgelöst wird. Auf diese Weise wird aus der Mischschicht eine poröse Schicht erzeugt, die eine Vielzahl von Poren aufweist. Der Ätzprozess ist insbesondere ein nasschemischer Ätzprozess.

[0012] Die auf diese Weise erzeugte poröse Schicht besteht aufgrund des HerauslöSENS des zweiten Bestandteils im Wesentlichen aus Siliziumoxid. Die so hergestellte poröse Schicht zeichnet sich insbesondere dadurch aus, dass sie keine oder nur eine sehr geringe Absorption im UV-Bereich aufweist. Vorzugsweise weist die poröse Schicht im UV-Bereich bei $\lambda < 200$ nm nur eine vernachlässigbar geringe Absorption auf.

[0013] Die Poren enthalten im Wesentlichen Luft, deren Brechzahl kleiner als die Brechzahl von Siliziumoxid ist. Auf diese Weise wird bewirkt, dass die poröse Schicht eine geringere effektive Brechzahl n_{eff} aufweist als eine kontinuierliche Schicht aus Siliziumoxid. Unter der effektiven Brechzahl n_{eff} ist hier und im Folgenden die über die poröse Schicht gemittelte Brechzahl zu verstehen, deren Wert aufgrund der Poren geringer ist als die Brechzahl einer kontinuierlichen Schicht aus Siliziumoxid.

[0014] Die Schichtenfolge und die darauf aufgebraachte poröse Schicht bilden zusammen ein reflexionsminderndes Schichtsystem aus. Dadurch, dass die poröse Schicht eine besonders geringe effektive Brechzahl aufweist, die mit einer homogenen Schicht nicht ohne weiteres erreichbar ist, kann mit dem reflexionsmindernden Schichtsystem eine besonders geringe Restreflexion über einen großen Wellenlängen- und Winkelbereich erzielt werden.

[0015] Die Poren in der porösen Schicht weisen vorzugsweise im Mittel eine Ausdehnung zwischen 2 nm und 50 nm, besonders bevorzugt zwischen 5 nm und 30 nm, auf. Die in der porösen Schicht enthaltenen Poren sind vorteilhaft kleiner als die Wellenlänge der Strahlung, für die eine Verminderung der Reflexion erzielt werden soll, insbesondere kleiner als die Wellenlängen von sichtbarem Licht.

[0016] Ein Volumenanteil der Poren in der porösen Schicht beträgt vorzugsweise zwischen 10 % und 70 %. Besonders bevorzugt beträgt der Volumenanteil

der Poren mindestens 30 % oder sogar mindestens 50 %. Auf diese Weise kann erreicht werden, dass die effektive Brechzahl n_{eff} in der porösen Schicht zumindest bereichsweise signifikant kleiner als die Brechzahl von Siliziumoxid ist. Vorzugsweise weist die poröse Schicht eine effektive Brechzahl in einem Bereich zwischen $n_{\text{eff}} = 1,10$ und $n_{\text{eff}} = 1,3$ auf.

[0017] Bei einer bevorzugten Ausgestaltung nimmt die effektive Brechzahl n_{eff} der porösen Schicht in einer Richtung von der Schichtenfolge zur Oberfläche der porösen Schicht hin ab. Bei dieser Ausgestaltung ist die poröse Schicht eine Brechzahlgradientenschicht. Insbesondere kann die effektive Brechzahl in der porösen Schicht in Wachstumsrichtung stufenweise abnehmen.

[0018] Dies kann dadurch erreicht werden, dass ein Volumenanteil des zweiten Bestandteils der Mischschicht zur Oberfläche hin zunimmt, so dass nach dem Durchführen des Ätzprozesses ein Volumenanteil der Poren in einer Richtung von der Schichtenfolge zur Oberfläche der porösen Schicht hin zunimmt. Insbesondere kann die Größe der Poren der porösen Schicht in einer Richtung von der Schichtenfolge zur Oberfläche der porösen Schicht zunehmen.

[0019] Bei der Ausgestaltung der porösen Schicht als Brechzahlgradientenschicht beträgt die effektive Brechzahl in zumindest einem Teilbereich der porösen Schicht $n_{\text{eff}} \geq 1,4$. Dies kann beispielsweise in dem der Schichtenfolge am nächsten liegenden Teilbereich der porösen Schicht der Fall sein. Weiterhin beträgt die effektive Brechzahl in zumindest einem Teilbereich der porösen Schicht vorteilhaft $n_{\text{eff}} \leq 1,2$ oder sogar $n_{\text{eff}} \leq 1,13$. Dies kann beispielsweise in dem der Oberfläche am nächsten liegenden Teilbereich der porösen Schicht der Fall sein, um die effektive Brechzahl dort so gut wie möglich an ein Umgebungsmedium wie beispielsweise Luft anzupassen.

[0020] Bei einer bevorzugten Ausgestaltung enthält der zweite Bestandteil der Mischschicht, der beim Ätzprozess aus der Mischschicht herausgelöst wird, Aluminium. Besonders bevorzugt ist der zweite Bestandteil ein Aluminiumoxid, insbesondere Al_2O_3 . Das Aluminiumoxid lässt sich vorteilhaft durch einen nasschemischen Ätzprozess unter der Bildung von Poren aus der Mischschicht herauslösen. Hierbei kann der Volumenanteil der Poren gezielt durch den Anteil von Al_2O_3 in der Mischschicht beeinflusst werden. Der Ätzprozess erfolgt vorzugsweise mittels Phosphorsäure (H_3PO_4). Mit Phosphorsäure als Ätzmittel kann insbesondere Aluminiumoxid aus Siliziumoxid herausgelöst werden. Beispielsweise kann bei dem Ätzprozess eine 85% H_3PO_4 -Lösung als Ätzmittel eingesetzt werden. Der Ätzprozess kann beispielsweise bei einer Temperatur von etwa 15°C bis 80°C, bevorzugt bei etwa 50°C durchgeführt werden.

[0021] Die Mischschicht wird vorzugsweise durch Atomlagenabscheidung (ALD, Atomic Layer Deposition) hergestellt. Die Mischschicht weist vorzugsweise mehrere Teilschichten auf, die jeweils nicht mehr als 3 nm, bevorzugt nicht mehr als 1 nm oder sogar nicht mehr als 0,8 nm, dick sind. Insbesondere kann die Mischschicht eine Vielzahl von abwechselnden Al_2O_3 - und SiO_2 -Teilschichten aufweisen, die durch zyklische Abscheidung von weniger als 3 nm dünnen Schichten aus Al_2O_3 und SiO_2 hergestellt werden. Die Volumenanteile von Al_2O_3 und SiO_2 in den Mischschichten können durch die Dicken der Teilschichten eingestellt werden. Die Dicken der Teilschichten können durch die Anzahl von Zyklen bei der ALD-Abscheidung variiert werden.

[0022] Das reflexionsmindernde Schichtsystem enthält vorzugsweise ausschließlich Al, Si, O und H. Bei einer bevorzugten Ausgestaltung werden sowohl die Schichtenfolge als auch die poröse Schicht mittels Atomlagenabscheidung hergestellt. In diesem Fall ist es besonders bevorzugt, wenn die Schichten der Schichtenfolge SiO_2 -Schichten und Al_2O_3 -Schichten sind, und gleichzeitig die Mischschicht aus Teilschichten zusammengesetzt ist, die SiO_2 und Al_2O_3 aufweisen. Der Herstellungsaufwand ist in diesem Fall besonders gering, da für die Herstellung des gesamten reflexionsmindernden Schichtsystems mittels Atomlagenabscheidung nur Ausgangsstoffe (Precursor-Materialien) für die Herstellung von SiO_2 und Al_2O_3 erforderlich sind.

[0023] Die Dicke der porösen Schicht beträgt bevorzugt von 50 nm bis 300 nm. Durch eine derart dicke Schicht mit geringer effektiver Brechzahl oder einer über diesen Dickenbereich variierenden effektiven Brechzahl wird eine gute Entspiegelungswirkung erzielt.

[0024] Das Verfahren ist insbesondere dazu geeignet, ein reflexionsminderndes Schichtsystem auf einem gekrümmten Substrat herzustellen. Die verwendeten Prozesse, insbesondere die Abscheidung der Mischschicht mittels Atomlagenabscheidung und die Durchführung des nasschemischen Ätzprozesses, werden vorteilhaft nicht signifikant von einer Krümmung des Substrats beeinflusst. Das hierin beschriebene reflexionsmindernde Schichtsystem kann insbesondere konform auf einer dreidimensional gestalteten Oberfläche abgeschieden werden. Beispielsweise ist das reflexionsmindernde Schichtsystem für Linsen, insbesondere auch Fresnel-Linsen, oder sogar zur Beschichtung von rohrförmigen Körpern (sowohl innen als auch außen) geeignet.

[0025] Das Substrat kann insbesondere eine Brechzahl $n_s < 1,7$ aufweisen. Das Substrat kann zum Beispiel ein Glas, eine Glaskeramik oder einen Kunststoff aufweisen. Insbesondere kann das Substrat ein Quarzglas oder ein niedrigbrechendes Glas sein.

[0026] Das mit dem Verfahren herstellbare reflexionsmindernde Schichtsystem umfasst vorteilhaft eine Schichtenfolge, die mehrere Schichten mit unterschiedlichen Brechzahlen aufweist, und eine auf der Schichtenfolge angeordnete poröse Schicht mit einer Vielzahl von Poren, wobei die poröse Schicht Siliziumoxid, insbesondere SiO_2 , aufweist.

[0027] Die Schichtenfolge weist vorzugsweise abwechselnd Schichten mit einer niedrigen Brechzahl $n_L < 1,6$ und Schichten mit einer hohen Brechzahl $n_H \geq 1,6$ auf. Die auf die Schichtenfolge aufgebrachte poröse Schicht weist vorzugsweise eine effektive Brechzahl $n_{\text{eff}} < 1,46$ auf. Insgesamt weist die Schichtenfolge vorzugsweise mindestens 3 Schichten auf.

[0028] Bei einer bevorzugten Ausgestaltung ist die mindestens eine Schicht mit niedriger Brechzahl eine SiO_2 -Schicht. Die mindestens eine Schicht mit hoher Brechzahl ist bevorzugt eine Al_2O_3 -Schicht. In diesem Fall ist der Herstellungsaufwand besonders gering, da auch die Mischschicht vorzugsweise aus Teilschichten aus SiO_2 und Al_2O_3 hergestellt wird. Vorzugsweise besteht das Schichtsystem ausschließlich aus Al_2O_3 -Schichten und SiO_2 -Schichten. Insbesondere bei dieser Ausgestaltung kann erreicht werden, dass die Reflexion im Spektralbereich von 200 nm bis 600 nm im Mittel kleiner ist als 0,3 %, da Al_2O_3 und SiO_2 eine besonders niedrige UV-Absorption aufweisen. Insbesondere ist die UV-Absorption von Al_2O_3 im Vergleich zu anderen Materialien, die eine hohe Brechzahl aufweisen, vergleichsweise gering. Das reflexionsmindernde Schichtsystem ist daher insbesondere für Anwendungen geeignet, bei denen im UV-Bereich oder bis in den UV-Bereich hinein eine niedrige Reflexion erwünscht ist.

[0029] Alternativ ist es aber auch denkbar, in der Schichtenfolge mindestens ein anderes niedrigbrechendes oder hochbrechendes Material zu verwenden. Beispielsweise kann bei einer Ausgestaltung Titandioxid (TiO_2) oder Hafniumoxid (HfO_2) als Material mit hoher Brechzahl in der Schichtenfolge verwendet werden.

[0030] Die an die poröse Schicht angrenzende Schicht der Schichtenfolge ist vorzugsweise eine SiO_2 -Schicht. Es hat sich herausgestellt, dass eine SiO_2 -Schicht mit einer Dicke von vorzugsweise mindestens 3 nm bei der Durchführung des Ätzprozesses zur Herstellung der porösen Schicht als Ätzstoppschicht wird. Die bei dem nasschemischen Ätzprozess verwendete Ätzlösung kann vorteilhaft nicht in die Schichtenfolge eindringen, wenn diese eine Ätzstoppschicht wie beispielsweise eine SiO_2 -Schicht als oberste Schicht aufweist. Alternativ kann die Ätzstoppschicht Magnesiumfluorid aufweisen, welches eine Brechzahl von 1.37 aufweist.

[0031] Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen des reflexionsmindernden Schichtsystems ergeben sich aus der Beschreibung des Verfahrens und umgekehrt.

[0032] Die Erfindung wird im Folgenden anhand von Ausführungsbeispielen im Zusammenhang mit den **Fig. 1 bis Fig. 11** näher erläutert.

[0033] Es zeigen:

[0034] **Fig. 1A bis Fig. 1C** ein Ausführungsbeispiel eines Verfahrens zur Herstellung des reflexionsmindernden Schichtsystems anhand von schematisch dargestellten Zwischenschritten,

[0035] **Fig. 2A und Fig. 2B** ein weiteres Ausführungsbeispiel eines Verfahrens zur Herstellung des reflexionsmindernden Schichtsystems anhand von schematisch dargestellten Zwischenschritten,

[0036] **Fig. 3** eine schematische Darstellung eines reflexionsmindernden Schichtsystems gemäß einem Ausführungsbeispiel,

[0037] **Fig. 4** eine grafische Darstellung der Reflexion R in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ bei Lichteinfallswinkeln 0° , 45° und 60° für das reflexionsmindernde Schichtsystem gemäß **Fig. 3**,

[0038] **Fig. 5** eine schematische Darstellung eines reflexionsmindernden Schichtsystems gemäß einem weiteren Ausführungsbeispiel,

[0039] **Fig. 6** eine grafische Darstellung der Reflexion R in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ beim Lichteinfallswinkel 0° für das reflexionsmindernde Schichtsystem gemäß **Fig. 5**,

[0040] **Fig. 7** eine schematische Darstellung eines reflexionsmindernden Schichtsystems gemäß einem weiteren Ausführungsbeispiel,

[0041] **Fig. 8** eine grafische Darstellung der Reflexion R in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ beim Lichteinfallswinkel 0° für das reflexionsmindernde Schichtsystem gemäß **Fig. 7**,

[0042] **Fig. 9** eine schematische Darstellung eines reflexionsmindernden Schichtsystems gemäß einem weiteren Ausführungsbeispiel,

[0043] **Fig. 10** eine grafische Darstellung der Reflexion R in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ bei Lichteinfallswinkeln 0° und 45° für das reflexionsmindernde Schichtsystem gemäß **Fig. 9**, und

[0044] **Fig. 11** ein reflexionsminderndes Schichtsystem gemäß einem weiteren Ausführungsbeispiel auf einem gekrümmten Substrat.

[0045] 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.

[0046] Bei dem in **Fig. 1A** dargestellten ersten Zwischenschritt eines Verfahrens zur Herstellung des reflexionsmindernden Schichtsystems ist eine Schichtenfolge **20** aus mehreren abwechselnden Schichten **1** mit niedriger Brechzahl und Schichten **2** mit hoher Brechzahl auf ein Substrat **10** aufgebracht worden. Bei dem Substrat **10** kann es sich insbesondere um ein optisches Element handeln, bei dem die Reflexion der Oberfläche durch Aufbringen des reflexionsmindernden Schichtsystems verringert werden soll. Zur Vereinfachung ist beispielhaft ein ebenes Substrat **10** dargestellt. Das Substrat **10** kann bei dem Verfahren aber alternativ beliebig gekrümmt sein oder eine Mikrostruktur aufweisen. Beispielsweise kann das Substrat **10** eine Linse oder ein mikrostrukturiertes optisches Element sein. Das Substrat **10** kann zum Beispiel Glas, insbesondere Quarzglas, oder einen transparenten Kunststoff aufweisen.

[0047] Die Schichten **1, 2** der Schichtenfolge **20** weisen vorzugsweise abwechselnd niedrige und hohe Brechzahlen auf. Dabei werden unter Schichten mit niedriger Brechzahl solche Schichten verstanden, die eine Brechzahl $n_L < 1,6$ aufweisen. Unter Schichten mit hoher Brechzahl werden solche Schichten verstanden, die eine Brechzahl $n_H \geq 1,6$ aufweisen. Die Schichtenfolge enthält vorzugsweise mindestens drei Schichten. Bei dem Ausführungsbeispiel der **Fig. 1A** enthält die Schichtenfolge fünf Schichten, davon drei Schichten **1** mit niedriger Brechzahl und zwei Schichten **2** mit hoher Brechzahl.

[0048] Die Schichten **1** mit niedriger Brechzahl sind vorzugsweise SiO_2 -Schichten. Alternativ können die Schichten **1** mit niedriger Brechzahl ein anderes dielektrisches Material mit einer Brechzahl $n_L < 1,6$ wie z.B. Magnesiumfluorid (MgF_2) aufweisen. Die Schichten **2** mit hoher Brechzahl sind vorzugsweise Al_2O_3 -Schichten. Alternativ können die Schichten **2** mit hoher Brechzahl beispielsweise TiO_2 -Schichten oder HfO_2 -Schichten sein, oder ein anderes dielektrisches Material mit einer Brechzahl $n_H \geq 1,6$ aufweisen.

[0049] Die alternierenden Schichten **1, 2** werden vorzugsweise mittels eines Vakuumbeschichtungsverfahrens nacheinander aufgebracht.

[0050] Bei einer besonders bevorzugten Ausgestaltung werden die Schichten **1, 2** der Schichtenfolge **20** durch Atomlagenabscheidung aufgebracht. Die Schichtdicke der Schichten **1, 2** beträgt bevorzugt zwischen 5 nm und 200 nm.

[0051] Bei dem in **Fig. 1B** dargestellten weiteren Verfahrensschritt ist eine Mischschicht **30** auf die Schichtenfolge **20** aufgebracht worden, die SiO_2 als ersten Bestandteil und einen zweiten Bestandteil, der bei dem Ausführungsbeispiel Al_2O_3 ist, enthält. Die Mischschicht **30** wird bei dem Verfahren vorzugsweise durch Atomlagenabscheidung hergestellt. Die Mischschicht **30** enthält mehrere Teilschichten **30A** aus Al_2O_3 und mehrere Teilschichten **30B** aus SiO_2 . Die Teilschichten **30A**, **30B** werden bei der Atomlagenabscheidung aus Ausgangsstoffen, den sogenannten Precursor-Materialien hergestellt. Für die SiO_2 -Schichten wird beispielsweise Tris(dimethylamino)silan (3DMAS) und für die Al_2O_3 -Schichten Trimethylaluminium (TMA) als Precursor-Material verwendet. Als Oxidierungsmittel dient für beide Materialien ein Sauerstoffplasma.

[0052] Die Herstellung einer Teilschicht **30A** aus Al_2O_3 mittels Atomlagenabscheidung umfasst beispielsweise einen ersten Schritt, bei dem TMA in die Reaktionskammer eingeleitet wird. Beispielsweise wird das TMA mit einem Dosierventil etwa 30 ms in die Reaktionskammer eingeleitet. Während der beispielsweise 30 ms Öffnungszeit des Dosierventils reagieren Teile der funktionalen Gruppen des TMA mit der Aufwachsfläche und bilden eine Monolage. In einem zweiten Schritt wird die Reaktionskammer von verbliebenen Precursor-Molekülen und deren Reaktionsprodukten für beispielsweise etwa 4 s mit Ar-Gas gespült. Danach erfolgt in einem dritten Schritt die Einleitung eines Sauerstoffplasmas in die Reaktionskammer, beispielsweise für etwa 3 s. In diesem Schritt erfolgt eine Oxidierung an der Oberfläche, und es bildet sich im Wesentlichen eine Al_2O_3 -Monolage. Nachfolgend wird die Reaktionskammer in einem vierten Schritt erneut von verbliebenen Precursor-Molekülen und Molekülen der Nebenprodukte für beispielsweise etwa 4 s mit Ar-Gas gespült.

[0053] Die genannten Schritte eins bis vier bilden einen Al_2O_3 -Zyklus, in dem Al_2O_3 mit einer Schichtdicke von etwa $(0,10 \pm 0,02)$ nm abgeschieden wird. Der Al_2O_3 -Zyklus kann beliebig oft wiederholt werden, um eine gewünschte Schichtdicke der Al_2O_3 -Teilschicht **30A** zu erreichen. Vorzugsweise wird der Al_2O_3 -Zyklus 2- bis 4-mal wiederholt.

[0054] Nach der Herstellung der Al_2O_3 -Teilschicht **30A** wird eine SiO_2 -Teilschicht **30B** erzeugt. Hierzu wird in einem fünften Schritt das Precursor-Material 3DMAS in die Reaktionskammer eingeleitet, beispielsweise für etwa 400 ms durch Öffnen eines Dosierventils. In einem sechsten Schritt wird das Precursor-Material für etwa 5 s in der Reaktionskammer gehalten. Während dieser Zeit kann eine Vakuumpumpe der Reaktionskammer durch einen Argon-Fluss belastet werden. Somit bleiben die 3DMAS Moleküle in dieser Zeit zum größten Teil in der Reaktionskammer und reagieren mit der Aufwachsfläche. Hier-

bei werden Reaktionsprodukte freigesetzt, die weder mit sich noch mit den Precursor-Molekülen reagieren, so dass sich im Wesentlichen nur eine Monolage bildet. In einem siebten Schritt wird die Reaktionskammer mit Ar-Gas gespült, um verbliebene Precursor-Moleküle und deren Reaktionsprodukte zu entfernen. Das Spülen kann beispielsweise etwa 4 s erfolgen. In einem achten Schritt wird für beispielsweise etwa 5 s ein Sauerstoffplasma in die Reaktionskammer eingeleitet, um eine Oxidierung zu bewirken.

[0055] Hierbei entstehen Reaktionsprodukte, die mit der Aufwachsfläche nicht reagieren. In einem nachfolgenden neunten Schritt erfolgt erneut ein Spülen mit Ar-Gas, um verbliebene Precursor-Moleküle und Moleküle der Nebenprodukte zu entfernen, beispielsweise für etwa 5 s.

[0056] Die genannten fünf Schritte fünf bis neun bilden einen SiO_2 -Zyklus, bei dem SiO_2 mit einer Schichtdicke von etwa $(0,10 \pm 0,02)$ nm erzeugt wird. Die fünf Schritte werden wiederholt, bis eine gewünschte Schichtdicke erreicht ist. Für die Herstellung einer SiO_2 -Teilschicht **30B** wird der SiO_2 -Zyklus bevorzugt 1- bis 2-mal wiederholt. Die Teilschichten **30A**, **30B** der Mischschicht sind vorzugsweise jeweils nicht mehr als 3 nm, bevorzugt nicht mehr als 0,8 nm, dick.

[0057] Die Mischschicht **30** kann mehrere Schichtpaare aus jeweils einer ersten Teilschicht **30A** und einer zweiten Teilschicht **30B** aufweisen, um eine gewünschte Schichtdicke der Mischschicht **30** zu erreichen. Insbesondere wird die Herstellung von Schichtpaaren aus erster Teilschicht **30A** und zweiter Teilschicht **30B**, d.h. der Ablauf (Schritte 1–4)·Y + (Schritte 5–9)·X so oft wiederholt, bis die gewünschte Schichtdicke erreicht ist.

[0058] Die Volumenanteile von Al_2O_3 und SiO_2 in der Mischschicht **30** können durch die Anzahl der Al_2O_3 -Zyklen (X-mal) und SiO_2 -Zyklen (Y-mal) bei der Herstellung der Teilschichten **30A**, **30B** gezielt eingestellt werden. Das Verhältnis der Zyklen X:Y ist charakteristisch für die Volumenanteile in einer Al_2O_3 : SiO_2 -Mischschicht. Bei der Herstellung der Mischschicht **30** kann das Verhältnis der Zyklen beispielsweise X:Y = 2:2 sein, wobei X = 2 die Anzahl der Al_2O_3 -Zyklen und Y = 2 die Anzahl der SiO_2 -Zyklen bei der Herstellung der Teilschichten **30A**, **30B** ist. Wenn ein größerer Al_2O_3 -Anteil in der Mischschicht **30** vorhanden sein soll, kann die Herstellung beispielsweise mit X:Y = 3:2 oder X:Y = 2:1 erfolgen.

[0059] Bei einem weiteren in **Fig. 1C** schematisch dargestellten Verfahrensschritt ist ein nasschemischer Ätzprozess durchgeführt worden, durch den der Al_2O_3 -Anteil aus der zuvor hergestellten Mischschicht **30** herausgelöst worden ist. Auf diese Weise entsteht aus der Mischschicht **30** eine poröse Schicht

3, die eine Vielzahl von Poren **13** aufweist. Das Ätzen erfolgt vorzugsweise mittels einer Ätzlösung, die Phosphorsäure (H_3PO_4) als Ätzmittel enthält. Insbesondere kann die Ätzlösung eine 85%-Phosphorsäure sein. Das Ätzen kann beispielsweise in einem Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 80°C erfolgen.

[0060] Die Poren **13** enthaltenden im Wesentlichen Luft. In **Fig. 1D** sind die Poren **13** vereinfachend als kreisrund dargestellt, wobei die Poren **13** aber auch andere, insbesondere zufällige dreidimensionale Formen aufweisen können, die sich durch den Ätzprozess ergeben. Insbesondere können die Formen und die Größen der Poren **13** in der porösen Schicht **3** eine statistische Verteilung aufweisen.

[0061] Die Größe der Poren **13** in der erzeugten porösen Schicht **3** beträgt im Mittel vorzugsweise mindestens 2 nm, besonders bevorzugt mindestens 5 nm. Weiterhin beträgt die Größe der Poren **13** im Mittel bevorzugt nicht mehr als 50 nm, besonders bevorzugt nicht mehr als 30 nm. Da die Poren **13** nicht notwendigerweise kugelförmig sein müssen, ist unter der Größe der Poren **13** hier die Abmessung der Poren **13** in der Richtung ihrer größten Ausdehnung zu verstehen. Die geringe Größe der Poren **13** hat den Vorteil, dass die Poren **13** keine oder nur eine sehr geringe Lichtstreuung verursachen.

[0062] Bei dem Ätzprozess verringert sich die Schichtdicke der porösen Schicht **3** im Vergleich zu der Mischschicht **30**, aus der sie erzeugt wird. Die Abnahme der Schichtdicke kann beispielsweise etwa 20% betragen. Zur Erzeugung einer porösen Schicht **3** mit einer gewünschten Dicke wird deshalb eine Mischschicht **30** abgeschieden, deren Dicke um den zu erwartenden Dickenverlust größer ist.

[0063] Aufgrund der Poren **13** weist die poröse Schicht **3** eine geringere effektive Brechzahl n_{eff} als eine kontinuierliche SiO_2 -Schicht auf. Die effektive Brechzahl n_{eff} der porösen Schicht **3** liegt vorzugsweise im Bereich zwischen 1,13 und 1,4. Die so hergestellte poröse Schicht **3** bildet zusammen mit der Schichtenfolge **20** ein reflexionsminderndes Schichtsystem **4** aus, mit dem insbesondere aufgrund der besonders geringen effektiven Brechzahl der porösen Schicht eine gute Entspiegelung über einen großen Wellenlängen- und Winkelbereich erzielt werden kann. Die Schichtdicken der Schichten **1**, **2**, **3** des reflexionsmindernden Schichtsystems **4** werden vorzugsweise mit einem geeigneten Simulationsprogramm derart optimiert, dass in dem gewünschten Wellenlängen- und Winkelbereich die Reflexion minimiert wird. Solche Simulationsprogramme für optische Interferenzschichtsysteme sind dem Fachmann an sich bekannt.

[0064] In **Fig. 2A** ist ein Zwischenschritt bei einem weiteren Ausführungsbeispiel des Verfahrens dargestellt. Wie bei dem ersten Ausführungsbeispiel ist ein Schichtenstapel **20** aus abwechselnden Schichten **1** mit niedriger Brechzahl **1** und Schichten **2** mit hoher Brechzahl auf ein Substrat **10** aufgebracht worden. Abweichend von dem ersten Ausführungsbeispiel weist die darüber durch Atomlagenabscheidung aufgebraute Mischschicht **30** mehrere Bereiche **31**, **32**, **33** auf, in denen die Volumenanteile von Al_2O_3 und SiO_2 unterschiedlich sind.

[0065] Die Herstellung der verschiedenen Bereiche **31**, **32**, **33** der Mischschicht **30** erfolgt im Wesentlichen analog zur Herstellung der Mischschicht bei dem vorherigen Ausführungsbeispiel jeweils durch Atomlagenabscheidung von Teilschichten, wobei die einzelnen Teilschichten der Bereiche **31**, **32**, **33** in **Fig. 2A** zur Vereinfachung nicht dargestellt sind. Für jeden Bereich **31**, **32**, **33** der Mischschicht **30** ist das Verhältnis der Zyklenzahlen $X:Y$ bei der Atomlagenabscheidung charakteristisch für die Volumenanteile von Al_2O_3 und SiO_2 . Der Quotient $X:Y$ der Zyklenzahlen nimmt vorzugsweise in der Richtung von der Schichtenfolge **20** zur Oberfläche **5** der Mischschicht **30** hin zu, vorzugsweise ist also $X_1:Y_1 > X_2:Y_2 > X_3:Y_3$. Auf diese Weise wird erreicht, dass der Volumenanteil von Al_2O_3 ausgehend von der Schichtenfolge **20** zur Oberfläche **5** der Mischschicht **30** hin zunimmt.

[0066] Bei einem weiteren in **Fig. 2B** schematisch dargestellten Verfahrensschritt ist ein nasschemischer Ätzprozess durchgeführt worden, durch den der Al_2O_3 -Anteil aus den zuvor hergestellten Bereichen **31**, **32**, **33** der Mischschicht **30** herausgelöst worden ist. Auf diese Weise entsteht aus der Mischschicht eine poröse Schicht **3** mit drei aufeinanderfolgenden Teilbereichen **3A**, **3B**, **3C**, die jeweils eine Vielzahl von Poren **13A**, **13B**, **13C** aufweisen. Das Ätzen erfolgt analog zum ersten Ausführungsbeispiel, vorzugsweise mittels einer Ätzlösung, die Phosphorsäure (H_3PO_4) als Ätzmittel enthält.

[0067] Aufgrund des in den Bereichen **31**, **32**, **33** der Mischschicht **30** zur Oberfläche **5** hin zunehmenden Al_2O_3 -Gehalts nimmt der Volumenanteil der Poren **13A**, **13B**, **13C** in den Teilbereichen **3A**, **3B**, **3C** der porösen Schicht **3** in der Richtung zur Oberfläche **5** hin zu. Insbesondere kann die Größe der Poren **13A**, **13B**, **13C** in Richtung zur Oberfläche **5** hin zunehmen.

[0068] Die poröse Schicht **3** bildet bei dieser Ausgestaltung eine Brechzahlgradientenschicht aus. Vorzugsweise nimmt die effektive Brechzahl n_{eff} in den Teilbereichen **3A**, **3B**, **3C** in der Richtung vom Schichtenstapel **20** zur Oberfläche **5** hin ab. Bevorzugt beträgt die effektive Brechzahl n_{eff} in dem dem Schichtenstapel **20** am nächsten liegenden Teilbereich **3A** der porösen Schicht **3** $n_{\text{eff}} \geq 1,4$. In dem am

weitesten vom Schichtenstapel **20** entfernten Teilbereich **3C** der porösen Schicht **3** beträgt die effektive Brechzahl vorzugsweise $n_{\text{eff}} \leq 1,2$, besonders bevorzugt $n_{\text{eff}} \leq 1,13$. Insbesondere wird die effektive Brechzahl in der porösen Schicht **3** an der vom Substrat **10** abgewandten Seite möglichst gut an das Umgebungsmedium wie beispielsweise Luft angepasst. Über die Gesamtdicke der porösen Schicht **3** nimmt die Brechzahl vorzugsweise stetig, insbesondere stufenweise, ab. Die Gesamtdicke der porösen Schicht **3** beträgt vorzugsweise zwischen 50 nm und 300 nm.

[0069] Durch den auf diese Weise erzeugten Brechzahlgradienten in der porösen Schicht **3** wird mit dem reflexionsmindernden Schichtsystem **4** eine besonders gute reflexionsmindernde Wirkung über einen großen Wellenlängen- und Winkelbereich erzielt.

[0070] In **Fig. 3** ist ein Ausführungsbeispiel des reflexionsmindernden Schichtsystems dargestellt, das ähnlich wie das in **Fig. 1C** dargestellte Ausführungsbeispiel aufgebaut und herstellbar ist. Das Ausführungsbeispiel weist ausgehend von einem Glassubstrat aus BK7 mit einer Brechzahl $n_s = 1,52$ folgende Schichtfolge auf: 14 H, 38 S, 118 H, 43 S, 12 H, 140 X1. Hier wird "H" als Abkürzung für eine Schicht mit hohem Brechungsindex ($n = 2,3$) aus TiO_2 verwendet. Die Abkürzung "S" steht für eine Schicht mit geringem Brechungsindex ($n = 1,46$) aus SiO_2 . Weiterhin wird die Abkürzung "X1" für eine poröse Schicht mit einem effektiven Brechungsindex $n = 1,2$ verwendet. Die Zahlen vor den als Abkürzung verwendeten Buchstaben geben jeweils die Schichtdicke in Nanometer an.

[0071] Die Schichtenfolge **20** bestehend aus 5 Schichten wird beispielsweise mittels ALD auf eine gekrümmte Glaslinse aus BK7 abgeschieden. Dabei wird ein ALD-Zyklus für TiO_2 so oft wiederholt, bis die Zieldicke erreicht ist (1 ALD Zyklus $\text{TiO}_2 = (0,30 \pm 0,02)$ nm). Auf die hochbrechende TiO_2 -Schicht wird SiO_2 abgeschieden, wobei die oben beschriebenen Schritte fünf bis neun so oft wiederholt werden bis die gewünschte Schichtdicke erreicht ist (1 ALD Zyklus $\text{SiO}_2 = (0,1 \pm 0,02)$ nm).

[0072] Anschließend wird eine $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ Mischschicht aufgebracht. Dabei werden zuerst drei ALD Al_2O_3 Zyklen (Schritte eins bis vier) durchgeführt, gefolgt von zwei ALD SiO_2 Zyklen (Schritte fünf bis neun). Dies wird 320-mal wiederholt, bis eine Schichtdicke von 170 nm erreicht wird. Durch vier Stunden Ätzen in 85% H_3PO_4 Lösung bei 50 °C wird aus der so hergestellten Mischschicht eine nanoporöse Schicht **3** mit einer Gesamtdicke von 140 nm und einer effektiven Brechzahl $n_{\text{eff}} = 1,2$ hergestellt. Zum Schutz der porösen Schicht **3** gegen das Eindringen von Feuchtigkeit kann gegebenenfalls noch eine sehr dünne ($d < 10$ nm) Al_2O_3 -Schicht auf die Oberfläche aufgebracht werden (nicht dargestellt).

[0073] In **Fig. 4** ist die Reflexion R des Ausführungsbeispiels der **Fig. 3** in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ für die Einfallswinkel 0°, 45° und 60° dargestellt. Die Reflexion R ist insbesondere für den Einfallswinkel von 60° deutlich geringer als mit konventionellen reflexionsmindernden Schichtsystemen.

[0074] In **Fig. 5** ist ein weiteres Ausführungsbeispiel eines reflexionsmindernden Schichtsystems **4** auf einem Substrat aus Quarzglas ($n = 1,46$) dargestellt. Das Schichtsystem hat folgenden Schichtaufbau: 25 S, 15 A, 23 S, 110 A, 59 S, 73 X1. "A" steht für eine Schicht aus Al_2O_3 , das im Unterschied zum vorherigen Ausführungsbeispiel anstelle von TiO_2 als hochbrechendes Material verwendet wird. Die als Abkürzung verwendeten Buchstaben S und X1 haben die gleiche Bedeutung wie bei dem in **Fig. 3** dargestellten Ausführungsbeispiel, und die Zahlen vor den Buchstaben geben die Schichtdicke der einzelnen Schichten in Nanometer an.

[0075] Der in **Fig. 6** dargestellte Verlauf der Reflexion R des Ausführungsbeispiels der **Fig. 5** verdeutlicht, dass in einem Wellenlängenbereich von etwa 200 nm bis etwa 700 nm eine mittlere Reflexion $R < 0,5$ % erzielt werden kann.

[0076] In **Fig. 7** ist ein weiteres Ausführungsbeispiel eines reflexionsmindernden Schichtsystems **4** auf einem Substrat aus Quarzglas ($n = 1,46$) dargestellt. Das Schichtsystem hat folgenden Schichtaufbau: 83 S, 26 A, 38 S, 195 A, 105 S, 128 X1. Die als Abkürzung verwendeten Buchstaben A, S und X1 haben die gleiche Bedeutung wie bei dem in **Fig. 5** dargestellten Ausführungsbeispiel, und die Zahlen vor den Buchstaben geben die Schichtdicke der einzelnen Schichten in Nanometer an.

[0077] Der in **Fig. 8** dargestellte Verlauf der Reflexion R des Ausführungsbeispiels der **Fig. 7** verdeutlicht, dass in einem Wellenlängenbereich von etwa 400 nm bis etwa 1200 nm eine mittlere Reflexion $R < 0,2$ % erzielt werden kann.

[0078] In **Fig. 9** ist ein weiteres Ausführungsbeispiel eines reflexionsmindernden Schichtsystems **4** auf einem Substrat aus BK7 ($n = 1,52$) dargestellt. Das Schichtsystem hat folgenden Schichtaufbau: 35 S, 13 A, 123 S, 280 X2. Die als Abkürzung verwendeten Buchstaben A und S haben die gleiche Bedeutung wie bei dem in **Fig. 5** dargestellten Ausführungsbeispiel, und die Zahlen vor den Buchstaben geben die Schichtdicke der einzelnen Schichten in Nanometer an.

[0079] "X2" steht für eine poröse Schicht **3**, die einen Brechzahlgradienten aufweist. Diese kann insbesondere mit dem im Zusammenhang mit den **Fig. 2A** und **Fig. 2B** beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Beispielsweise wird zuerst die Schichtenfolge

besteht aus den drei Schichten 35 S, 13 A, 123 S mittels ALD auf das Substrat **10** abgeschieden. Danach erfolgt die Abscheidung einer Mischschicht mit einer Gesamtdicke von 350 nm, wobei der Anteil an Al_2O_3 stufenweise gesteigert wird. Die Mischschicht umfasst beispielsweise ausgehend von der Schichtenfolge **20** zur Oberfläche einen ersten Bereich aus SiO_2 , einen zweiten Bereich mit einer $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ Mischung mit dem Zyklusverhältnis 2:2 (entspricht Teilschichten mit Dicken von ca. 0,2 nm:0,2 nm) und einen dritten Bereich mit einer $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ Mischung mit dem Zyklusverhältnis 3:2 (entspricht Teilschichten mit Dicken von ca. 0,3 nm:0,2 nm). Anschließend erfolgt ein Ätzprozess in 85 % H_3PO_4 Lösung bei 50°C für 4 Stunden. Hierbei wird Al_2O_3 aus den $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ Mischschichten gleichzeitig entfernt und die verbleibende nanoporöse Schicht **3** weist eine Gesamtdicke von etwa 290 nm auf.

13C	Poren
20	Schichtenfolge
30	Mischschicht
30A	Teilschicht
30B	Teilschicht
31	Bereich der Mischschicht
32	Bereich der Mischschicht
33	Bereich der Mischschicht

[0080] Der in **Fig. 10** dargestellte Verlauf der Reflexion R des Ausführungsbeispiels der **Fig. 9** verdeutlicht, dass in einem Wellenlängenbereich von etwa 400 nm bis etwa 1600 nm bei Einfallswinkeln 0° und 45° eine mittlere Reflexion $R < 0,7\%$ erzielt werden kann.

[0081] Die mit dem Verfahren herstellbare reflexionsmindernde Schichtsystem **4** kann insbesondere auf ein gekrümmtes Substrat **10**, beispielsweise ein gekrümmtes optisches Element, aufgebracht werden, um dieses zu entspiegeln. **Fig. 11** zeigt dies beispielhaft für ein reflexionsminderndes Schichtsystem **4** mit einer Schichtenfolge aus drei homogenen Schichten **1**, **2** und einer nachfolgenden porösen Schicht **3**. Insbesondere die Schichtherstellung mittels Atomlagenabscheidung und der nachfolgende Ätzprozess sind vergleichsweise problemlos auf gekrümmte Substrate **10** anwendbar.

[0082] Die Erfindung ist nicht durch die Beschreibung anhand der Ausführungsbeispiele beschränkt. Vielmehr umfasst die 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.

Bezugszeichenliste

1	Schicht mit niedriger Brechzahl
2	Schicht mit hoher Brechzahl
3	poröse Schicht
4	reflexionsminderndes Schichtsystem
5	Oberfläche
10	Substrat
13	Poren
13A	Poren
13B	Poren

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- DE 10241708 B4 [0003]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- 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 [0005]
- Druckschrift S. R. Kennedy, M. J. Brett, "Porous Broadband Antireflection Coating by Glancing Angle Deposition", *Appl Opt.* 42, 4573–4579, 2003 [0006]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines reflexionsmindernden Schichtsystems (4), umfassend die Schritte:
– Aufbringen einer Schichtenfolge (20), die mehrere Schichten (1, 2) mit unterschiedlichen Brechzahlen aufweist, auf ein Substrat (10),

– Aufbringen mindestens einer Mischschicht (30) auf die Schichtenfolge (20), wobei die Mischschicht (30) Siliziumoxid als ersten Bestandteil und ein weiteres Material als zweiten Bestandteil aufweist, auf die Schichtenfolge (20), und

– Durchführen eines nasschemischen Ätzprozesses, bei dem der zweite Bestandteil zumindest teilweise aus der Mischschicht (30) herausgelöst wird, wobei aus der Mischschicht (30) eine poröse Schicht (3) erzeugt wird, die eine Vielzahl von Poren (13) aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Poren (13) in der porösen Schicht (3) im Mittel jeweils eine Ausdehnung zwischen 2 nm und 50 nm aufweisen.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei ein Volumenanteil der Poren (13) in der porösen Schicht (3) zwischen 10% und 70% beträgt.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die poröse Schicht (3) eine effektive Brechzahl n_{eff} in einem Bereich $1,10 \leq n_{\text{eff}} < 1,46$ aufweist.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei eine effektive Brechzahl der porösen Schicht (3) in einer Richtung von der Schichtenfolge (20) zur Oberfläche (5) der porösen Schicht (3) hin abnimmt.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei ein Volumenanteil des zweiten Bestandteils der Mischschicht (30) in einer Richtung von der Schichtenfolge (20) zur Oberfläche der Mischschicht (3) hin zunimmt, so dass nach dem Durchführen des Ätzprozesses ein Volumenanteil der Poren (13) in der porösen Schicht (3) von der Schichtenfolge (20) zur Oberfläche (5) der porösen Schicht (3) hin zunimmt.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der zweite Bestandteil Aluminiumoxid ist.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Mischschicht (30) durch Atomlagenabscheidung hergestellt wird.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei zur Herstellung der Mischschicht (30) mehrere Teilschichten (30A, 30B) abgeschieden werden, die jeweils nicht mehr als 3 nm dick sind.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die poröse Schicht (3) eine Dicke von 50 nm bis 300 nm aufweist.

11. Reflexionsminderndes Schichtsystem (4), umfassend

– eine Schichtenfolge (20), die mehrere Schichten (1, 2) mit unterschiedlichen Brechzahlen aufweist, und

– eine auf der Schichtenfolge (20) angeordnete poröse Schicht (3) mit einer Vielzahl von Poren (13), wobei die poröse Schicht (3) Siliziumoxid aufweist.

12. Reflexionsminderndes Schichtsystem nach Anspruch 11,

wobei die Schichtenfolge (20) mindestens eine Schicht (1) mit niedriger Brechzahl $n_L < 1,6$ und mindestens eine Schicht (2) mit hoher Brechzahl $n_H \geq 1,6$ aufweist, und

wobei die poröse Schicht (3) eine effektive Brechzahl $n_{\text{eff}} < 1,46$ aufweist.

13. Reflexionsminderndes Schichtsystem nach einem der Ansprüche 11 oder 12, wobei die mindestens eine Schicht (1) mit niedriger Brechzahl SiO_2 und die mindestens eine Schicht (2) mit hoher Brechzahl Al_2O_3 aufweist.

14. Reflexionsminderndes Schichtsystem nach einem der Ansprüche 11 bis 13, wobei eine an die poröse Schicht (3) angrenzende Schicht (1) der Schichtenfolge (20) SiO_2 oder MgF_2 aufweist.

15. Reflexionsminderndes Schichtsystem nach einem der Ansprüche 11 bis 14, wobei die poröse Schicht (3) einen Brechzahlgradienten aufweist, und wobei eine effektive Brechzahl der porösen Schicht (3) in einer Richtung von der Schichtenfolge (20) zur Oberfläche (5) hin abnimmt.

16. Reflexionsminderndes Schichtsystem nach einem der Ansprüche 11 bis 15, das auf einem gekrümmten Substrat (10) angeordnet ist.

Es folgen 9 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

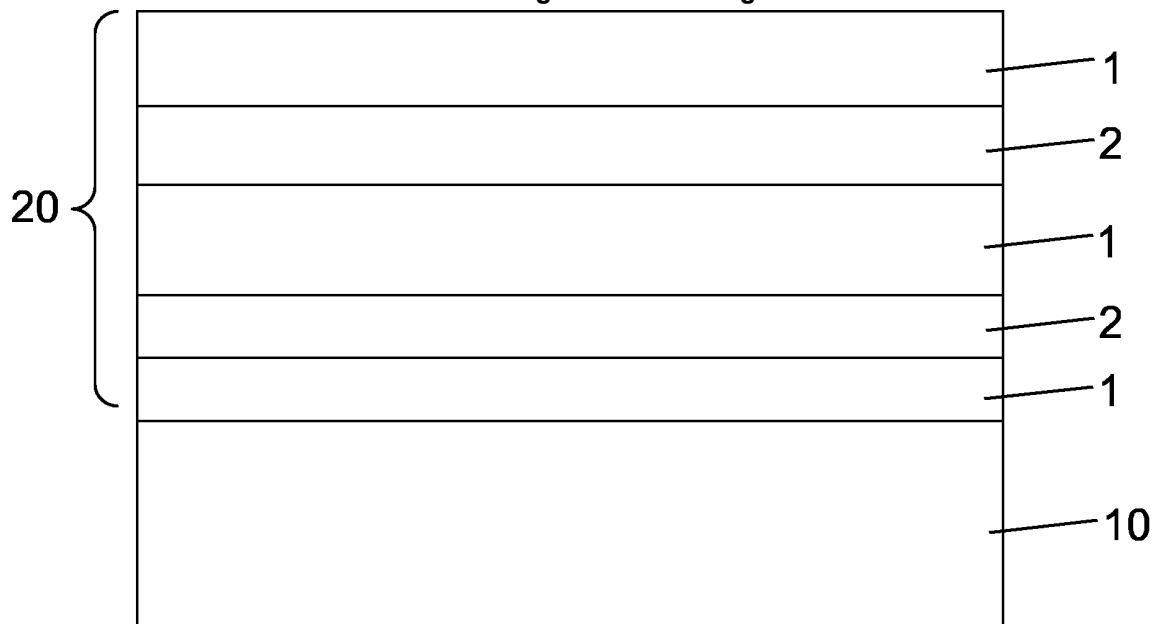


Fig. 1A

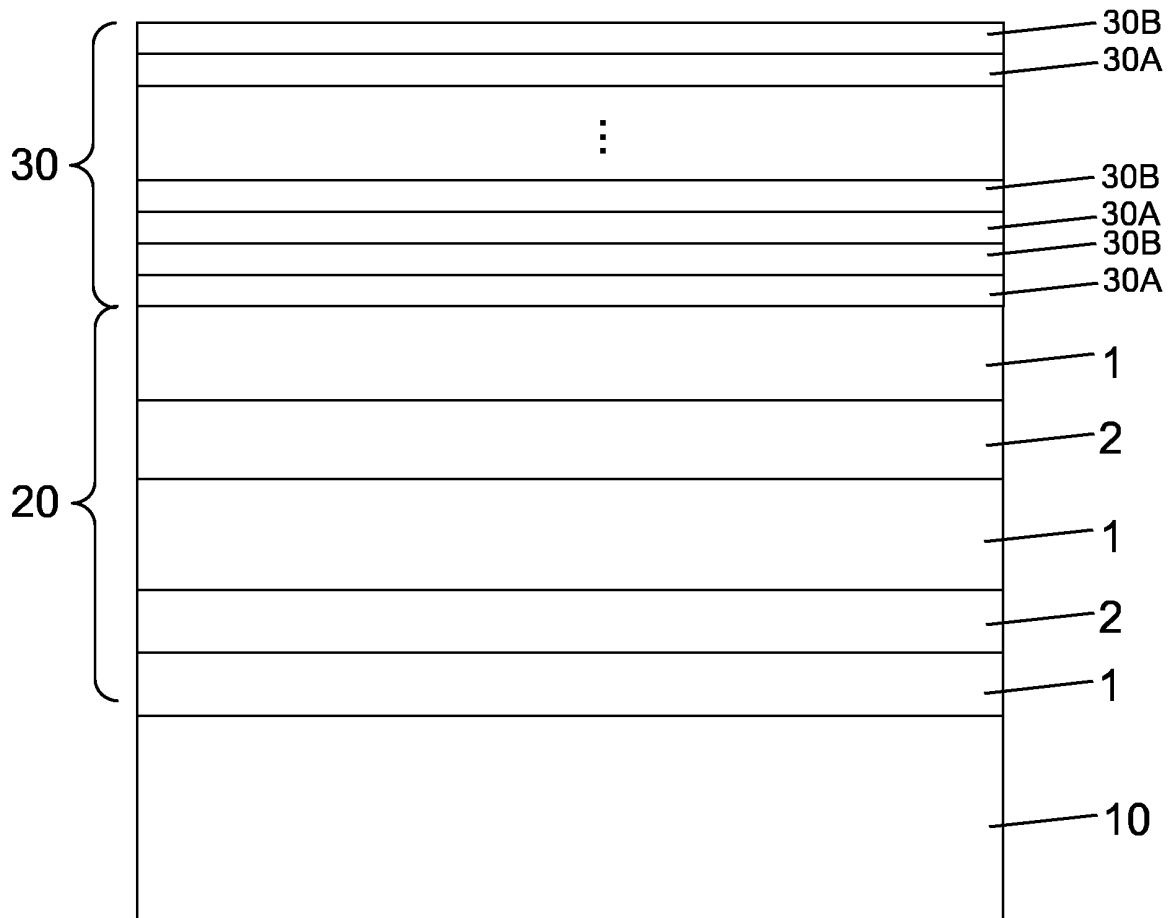


Fig. 1B

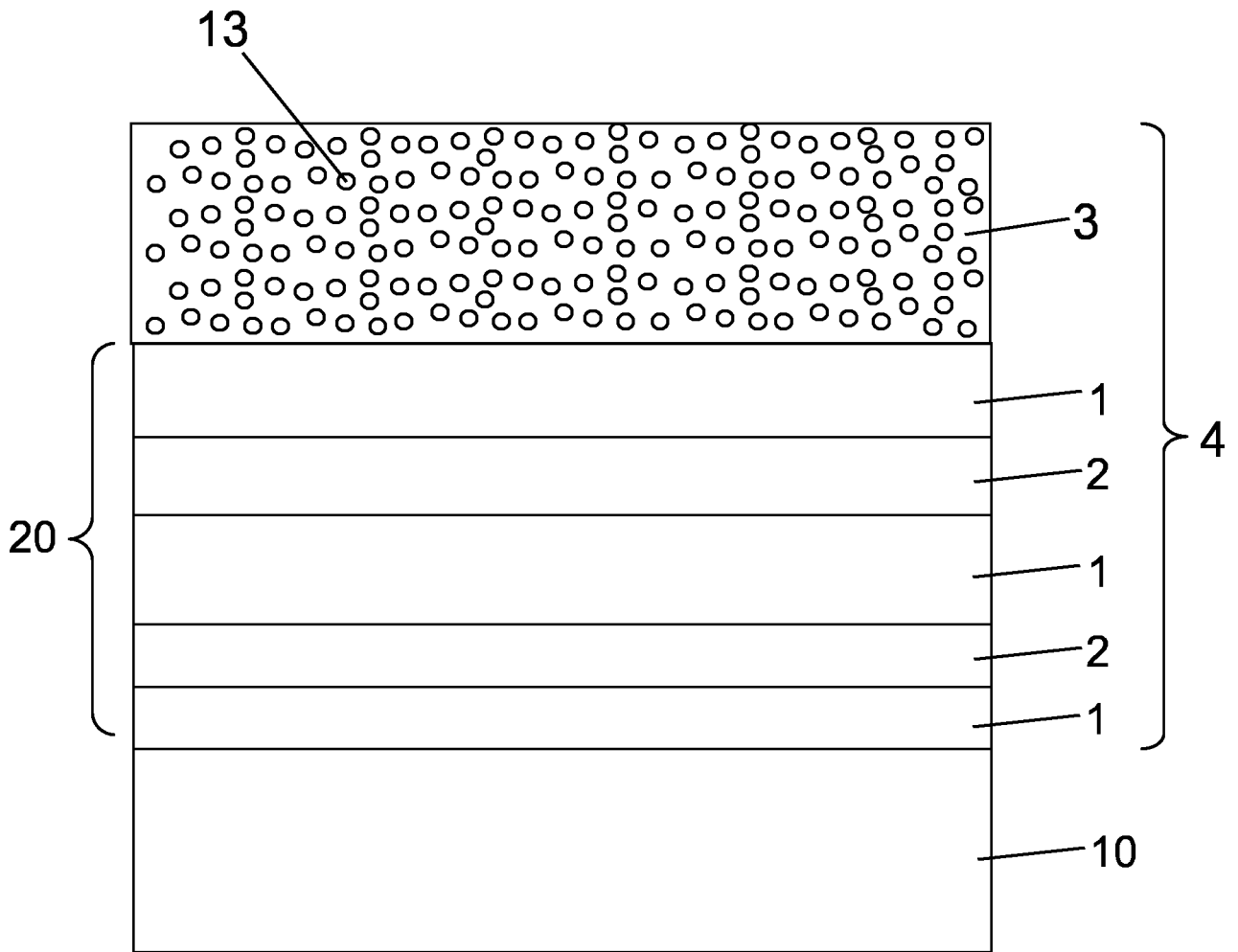


Fig. 1C

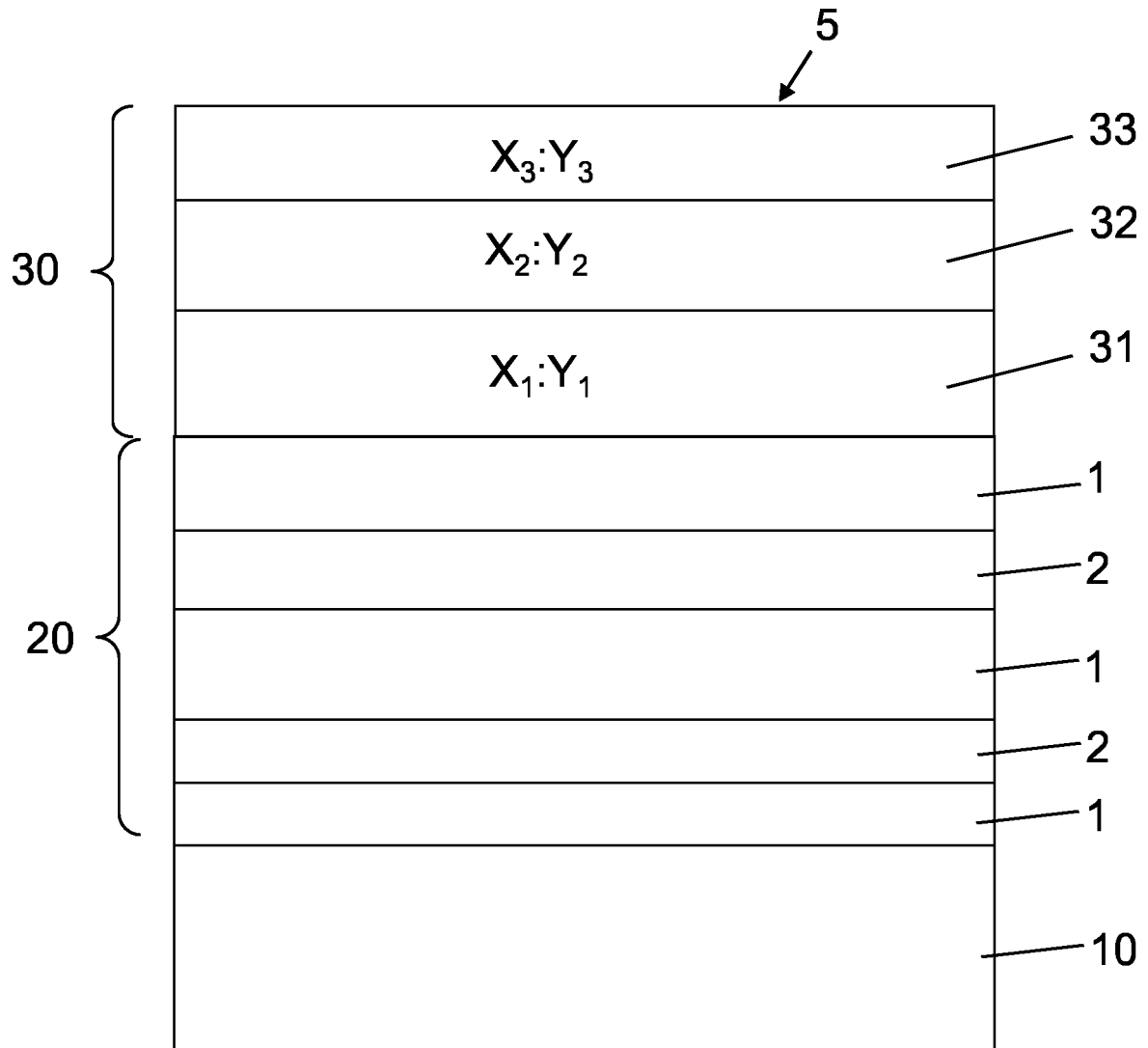


Fig. 2A

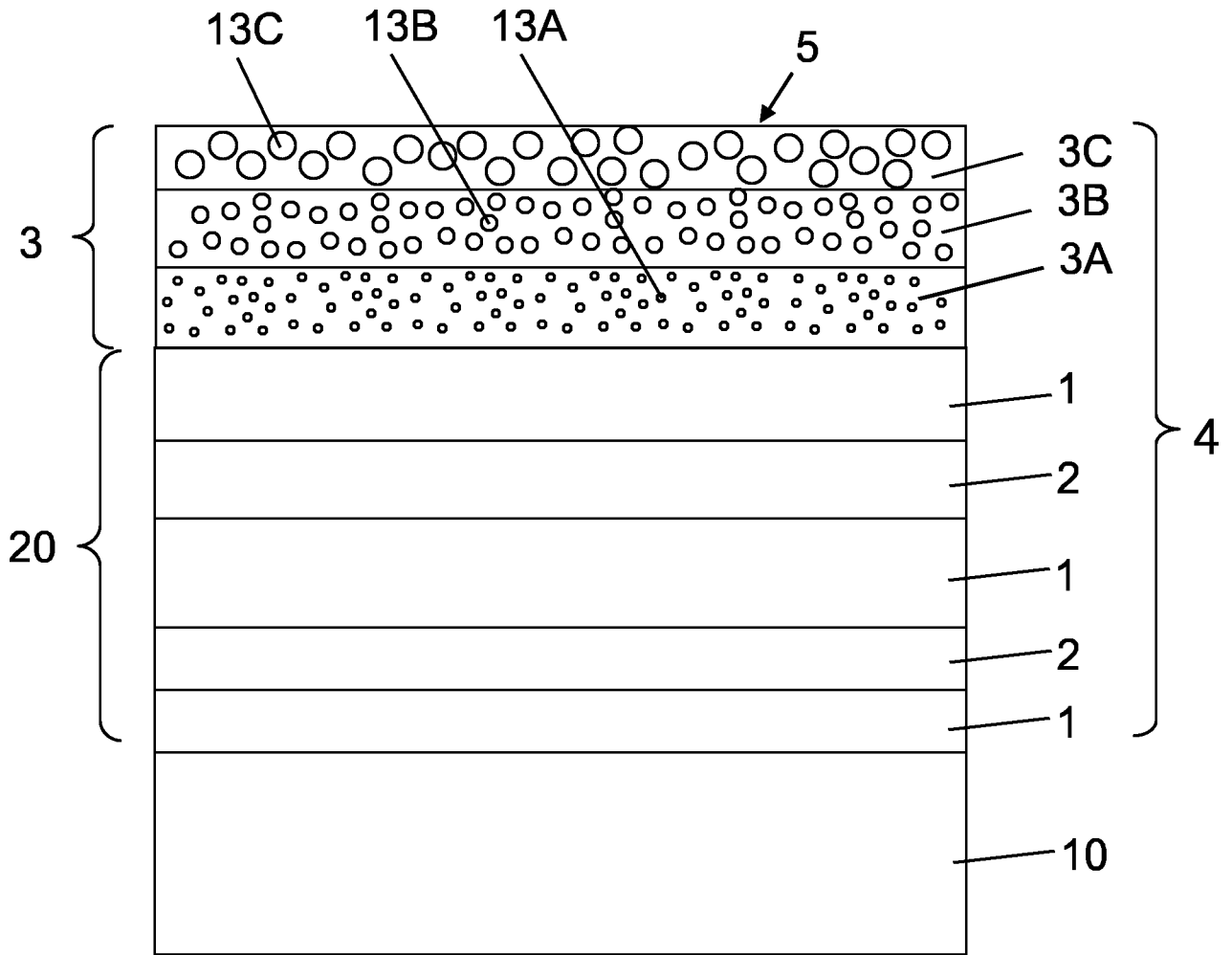


Fig. 2B

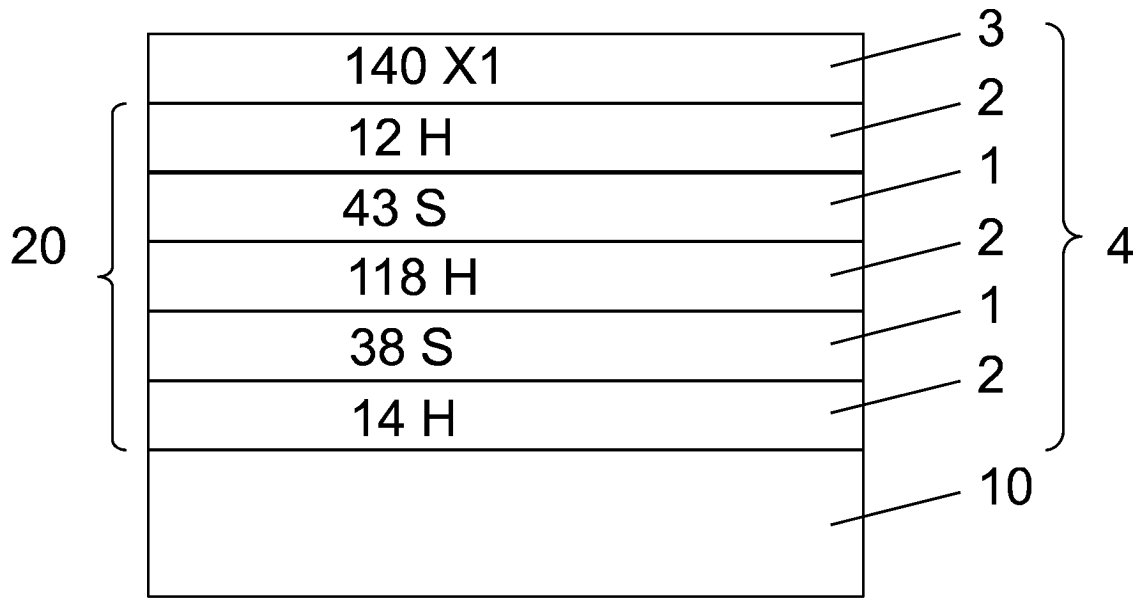


Fig. 3

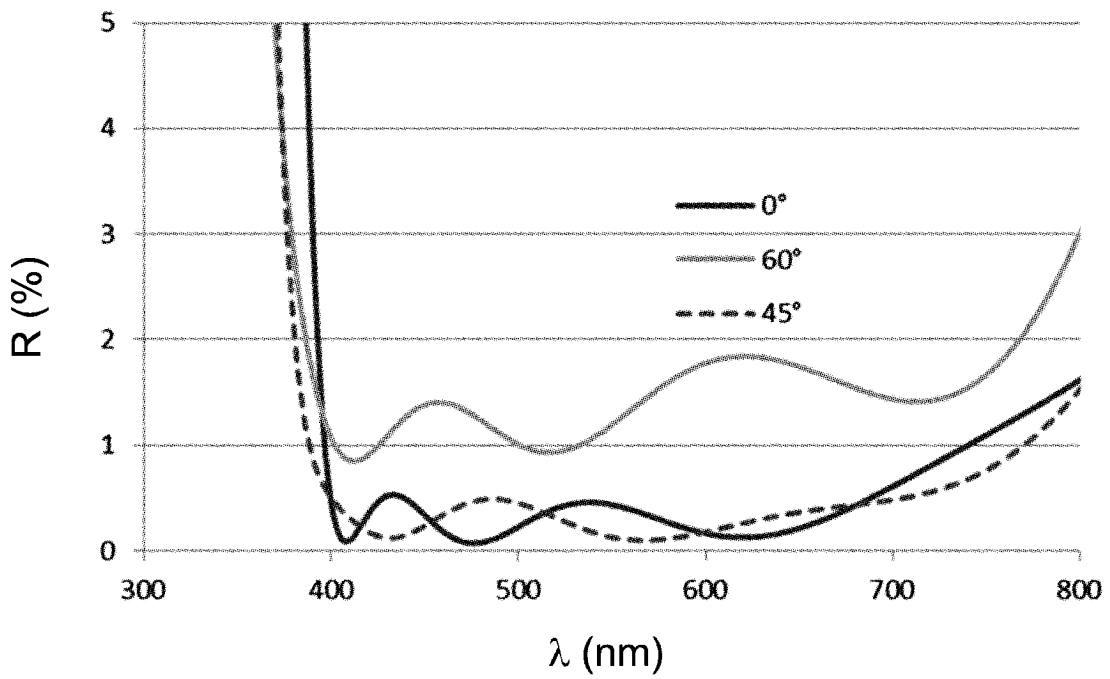


Fig. 4

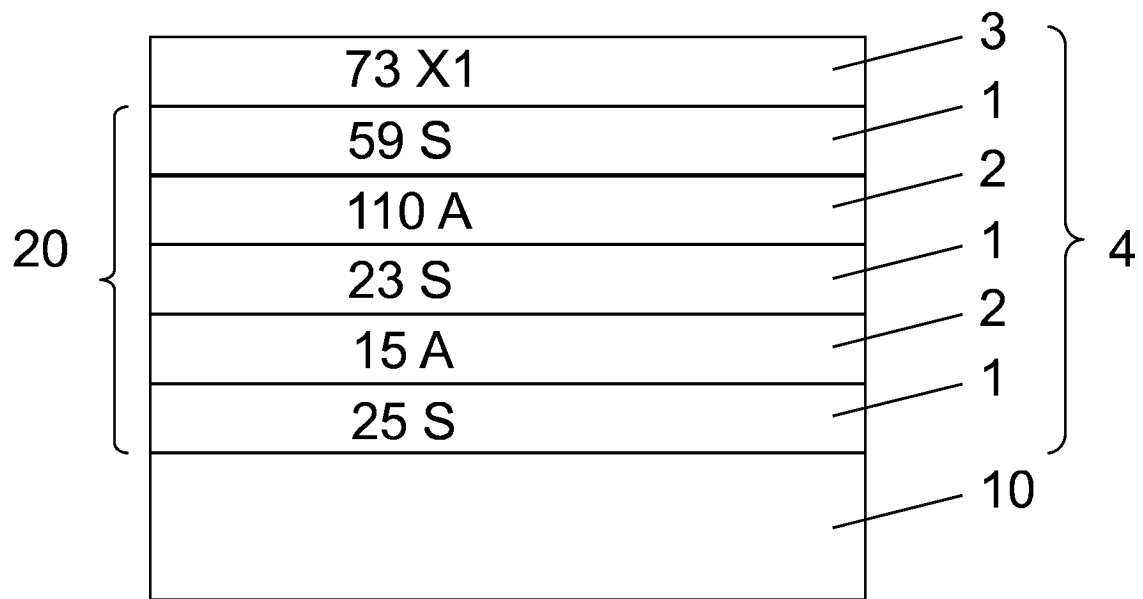


Fig. 5

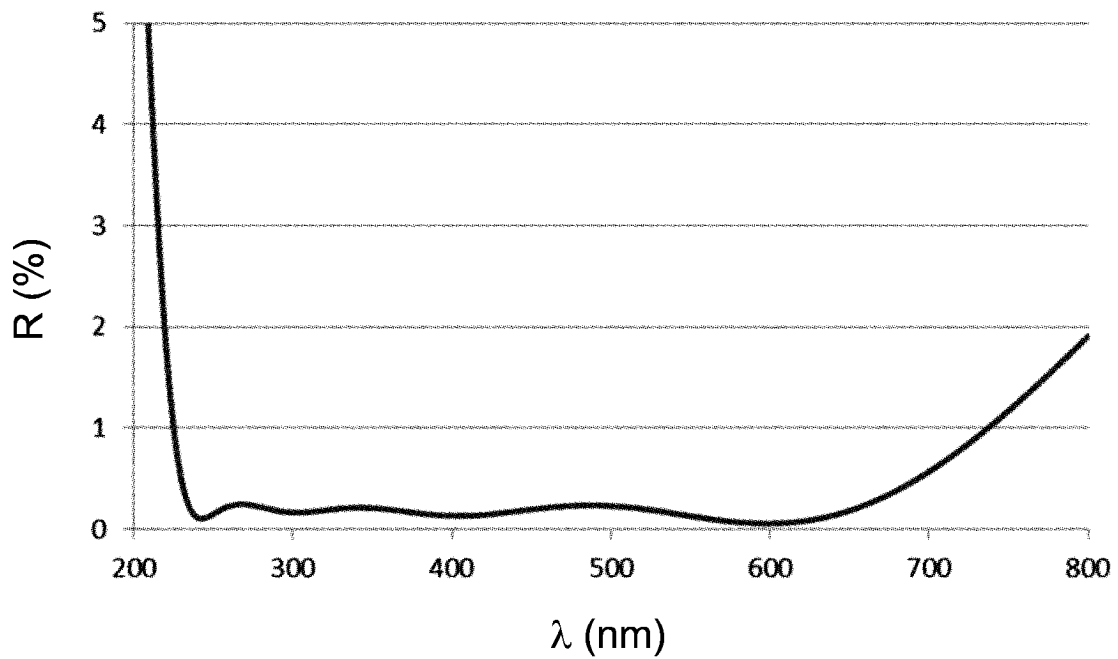


Fig. 6

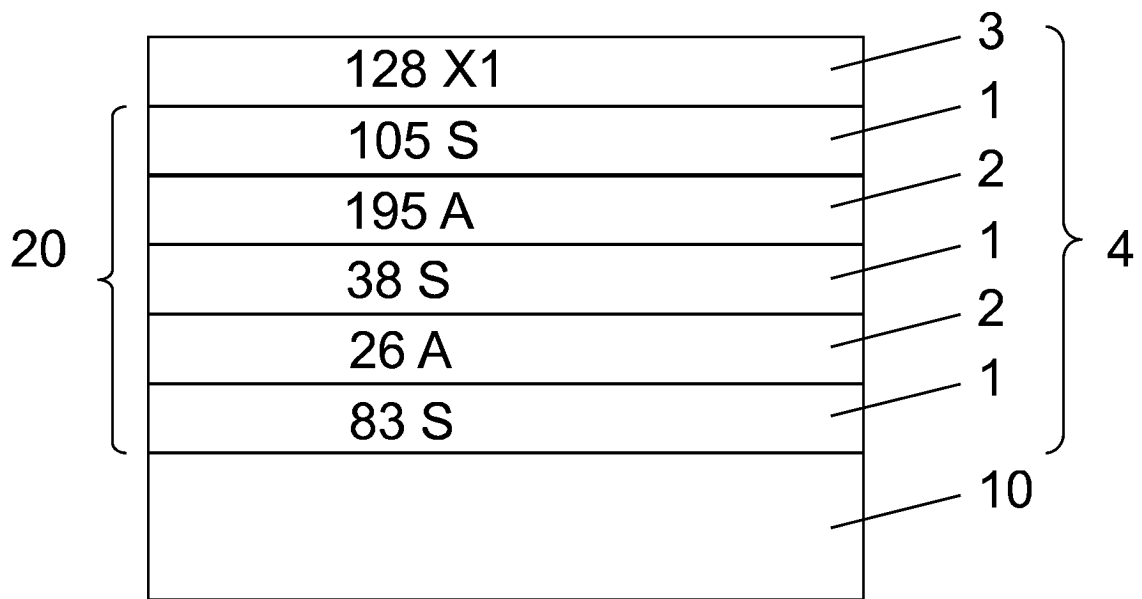


Fig. 7

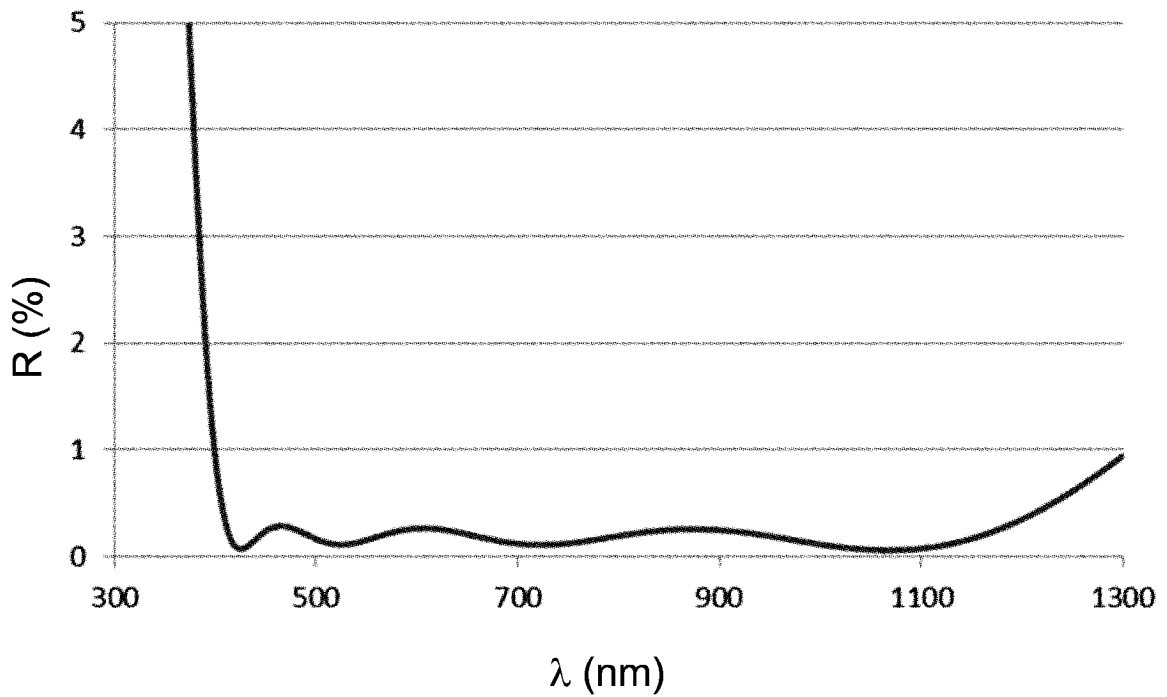


Fig. 8

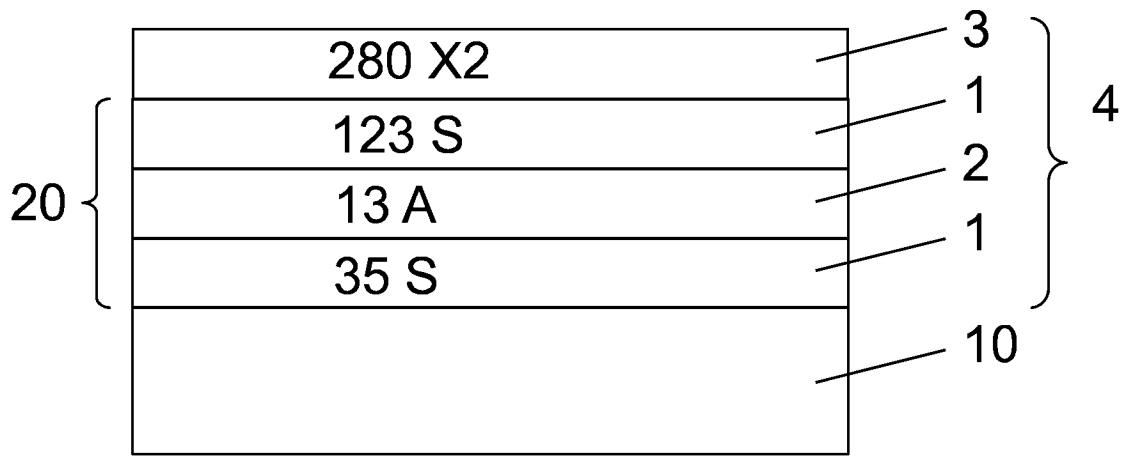


Fig. 9

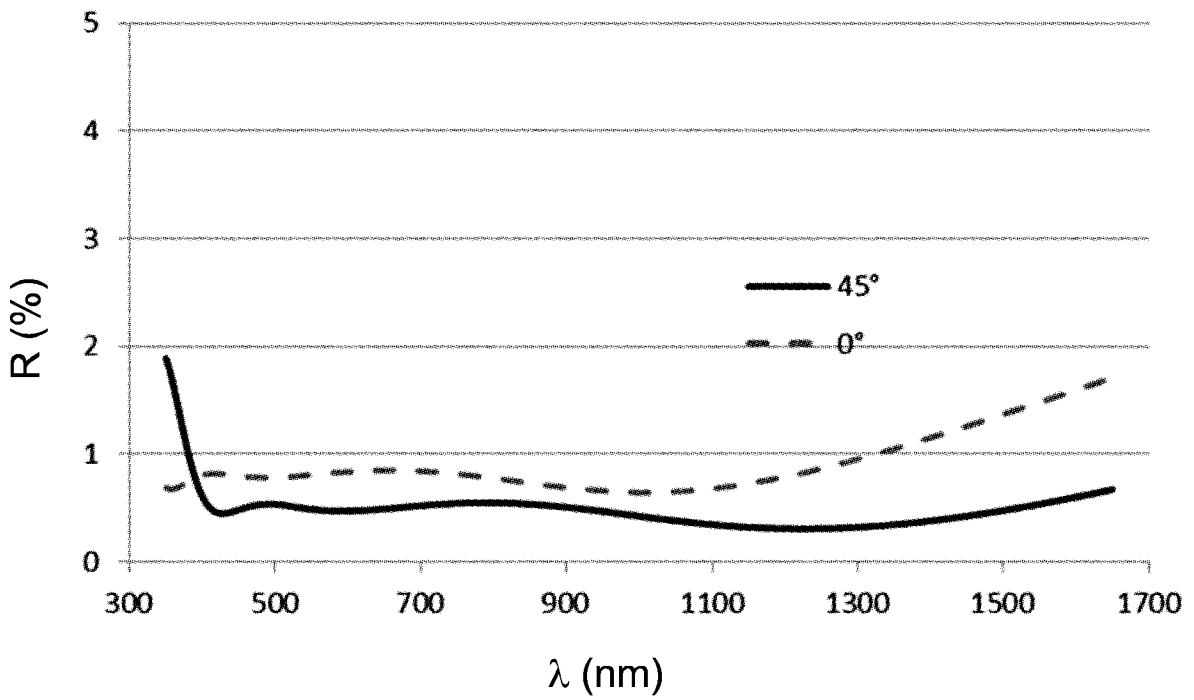


Fig. 10

