

SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) CH

709 524 A2

(51) Int. Cl.: C03C 17/34 (2006.01)
C23C 14/35 (2006.01)

Patentanmeldung für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) **PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 00465/15

(22) Anmeldedatum: 01.04.2015

(43) Anmeldung veröffentlicht: 15.10.2015

(30) Priorität: 03.04.2014
DE 102014104798.2

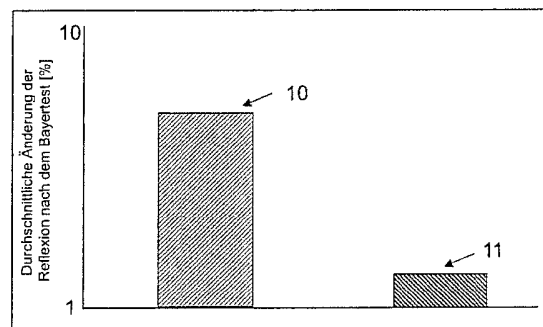
(71) Anmelder:
Schott AG, Hattenbergstrasse 10
55122 Main (DE)

(72) Erfinder:
Christian Henn, 55546 Frei-Laubersheim (DE)
Thorsten Damm, 55268 Nieder-Olm (DE)
Andreas Hahn, 55606 Hochstetten-Dhaun (DE)
Ulf Brauneck, 64823 Gross-Umstadt (DE)

(74) Vertreter:
BOVARD AG, Patent- und Markenanwälte
Optingenstrasse 16
3000 Bern 25 (CH)

(54) **Harte Anti-Reflex-Beschichtungen sowie deren Herstellung und Verwendung.**

(57) Die Erfindung betrifft ein beschichtetes Substrat mit einer kratzresistenten Anti-Reflex-Beschichtung. Die Anti-Reflex-Beschichtung ist als eine interferenzoptische Beschichtung mit zumindest zwei niedrigbrechenden Schichten und zumindest einer hochbrechenden Schicht ausgebildet. Die hochbrechende Schicht ist eine transparente Hartstoffschicht und enthält kristallines Aluminiumnitrid mit einer hexagonalen Kristallstruktur mit einer (001)-Vorzugsrichtung. Die niedrigbrechenden Schichten enthalten SiO₂. Niedrigbrechende und hochbrechende Schichten sind alternierend angeordnet. Des Weiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer entsprechenden Beschichtung sowie deren Verwendung.



Beschreibung

[0001] Interferenzoptische Beschichtungen werden als Anti-Reflex-Beschichtungen eingesetzt. Abhängig von der jeweiligen Verwendung bzw. des Einsatzgebietes sind diese Beschichtungen unterschiedlich starken mechanischen Belastungen ausgesetzt. So müssen entsprechende Beschichtungen, wie sie beispielsweise bei Uhrgläsern, Sichtscheiben von Zivil- und Militärfahrzeugen, Kochflächen oder Displayabdeckungen wie Touch-Covergläsern eingesetzt werden, neben einer Reduktion der Reflexion eine hohe mechanische Beständigkeit, insbesondere eine hohe Kratzfestigkeit, aufweisen.

[0002] Aus dem Stand der Technik sind Zweistoffsysteme als Hartstoffbeschichtungen bekannt. Hierbei handelt es sich meist um Oxide und Nitride der Elemente Chrom, Silizium, Titan oder Zirkon. Die Beschichtungen weisen zwar eine hohe Härte und mechanische Belastbarkeit auf, jedoch sind diese nicht oder nicht ausreichend transparent um in einem interferenzoptischen System mit Anti-Reflex-Wirkung, d.h. entspiegelnder Wirkung eingesetzt werden zu können.

[0003] Die Patentanmeldung DE 10 2011 012 160 beschreibt Schichtsysteme zur Verringerung der Reflexion für Uhren- und Gläser. Zur Erhöhung der mechanischen Belastbarkeit der Beschichtungen wird als hochbrechende Schicht eine Si_3N_4 Schicht verwendet, die zusätzlich mit Aluminium dotiert ist. Die mechanische Belastbarkeit der Beschichtung lässt sich dabei an Hand der Entspiegelungswirkung eines entsprechend beschichteten Substrates vor und nach einem mechanischen Belastungstest ablesen. Die in der DE 10 2011 012 160 beschriebenen beschichteten Substrates weisen dabei nach einem mechanischen Belastungstest eine höhere Reflexion als vor dem Belastungstest auf. Die Reflexion nach dem Belastungstest ist dabei um 50% gegenüber der Reflexion des unbeschichteten Substrates verringert.

[0004] Zudem kann eine Erhöhung der Systemhärte durch Erhöhung der einzelnen Schichtdicken mit einem Verlust der Entspiegelungswirkung einhergehen, da die Entspiegelungswirkung bei einer gleichbleibenden Anzahl an Schichten mit einer erhöhten Schichtdicke abnimmt.

Aufgabe der Erfindung

[0005] Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Beschichtung bzw. ein beschichtetes Substrat bereit zu stellen, welches neben einer guten Entspiegelungswirkung eine hohe mechanische Beständigkeit aufweist. Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht in der Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung einer entsprechenden Schicht.

[0006] Die Aufgabe der Erfindung wird in überraschender Art und Weise bereits durch den Gegenstand der unabhängigen Ansprüche gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen der Erfindung sind Gegenstand der Unteransprüche.

Kurzbeschreibung der Erfindung

[0007] Das erfindungsgemäss beschichtete Substrat weist eine entspiegelnde Beschichtung, im Folgenden auch als Anti-Reflex-Beschichtung bezeichnet, auf. Die Anti-Reflex-Beschichtung ist dabei als eine interferenzoptische Beschichtung mit mehreren dielektrischen Schichten aufgebaut. Das Schichtsystem der Beschichtung weist alternierend niedrigbrechende und hochbrechende Schichten auf und wird von zumindest zwei niedrigbrechenden Schichten und zumindest einer hochbrechenden Schicht gebildet. Die hochbrechende Schicht ist dabei zwischen den beiden niedrigbrechenden Schichten angeordnet. Die oberste dielektrische Schicht ist eine niedrigbrechende Schicht. Unter der obersten Schicht wird dabei diejenige Schicht verstanden, die den grössten Abstand zum Substrat aufweist. Entsprechend ist die unterste Schicht der Beschichtung unmittelbar auf dem Substrat angeordnet.

[0008] Bevorzugt weisen die niedrigbrechenden Schichten einen Brechungsindex im Bereich von 1,3 bis 1,6, insbesondere im Bereich von 1,45 bis 1,5 bei einer Wellenlänge von 550 nm auf. Hierdurch kann eine hohe Entspiegelungswirkung erzielt werden.

[0009] Die niedrigbrechenden Schichten enthalten SiO_2 . Gemäss einer Ausführungsform bestehen die niedrigbrechenden Schichten aus SiO_2 oder dotiertem SiO_2 . Bei dem dotierten SiO_2 handelt es sich insbesondere um ein mit einem oder mehreren Oxiden, Nitriden, Carbiden und/oder Carbonitriden ausgewählt aus der Gruppe der Elemente Aluminium, Bor, Zirkon, Titan, Chrom oder Kohlenstoff dotiertem SiO_2 . Alternativ oder zusätzlich kann die niedrigbrechende Schicht N_2 enthalten. Bevorzugt handelt es sich bei dem dotierten SiO_2 um ein aluminiumdotiertes SiO_2 mit Siliziumgehalt im Bereich von 1 bis 99 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 85 bis 95 Gew.-%.

[0010] Die Beschichtung kann dabei mehrere niedrigbrechende Schichten mit der gleichen Zusammensetzung enthalten. Alternativ können die einzelnen niedrigbrechenden Schichten der Beschichtung auch unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen.

[0011] Die hochbrechende Schicht bzw. die hochbrechenden Schichten der Beschichtung sind als transparente Hartstoffschicht aufgebaut. Die hochbrechende Schicht, im Folgenden auch als Hartstoffschicht bezeichnet, enthält kristallines Aluminiumnitrid mit einer hexagonalen Kristallstruktur mit einer vorwiegenden(001)-Vorzugsrichtung. Erfindungsgemäss ist der Anteil an AlN in der Hartstoffschicht grösser als 50 Gew.-%.

[0012] Die mechanische Beständigkeit der Beschichtung wird dabei durch die hochbrechende Hartstoffschicht gewährleistet.

[0013] Die Erfinder haben dabei überraschender Weise festgestellt, dass eine besonders kratzfeste und gegen Verschleiss- und Polierbelastungen resistente Beschichtung erhalten werden kann, wenn das AIN der Hartstoffschicht kristallin oder zumindest weitgehend kristallin ist und eine hexagonale Kristallstruktur aufweist. Insbesondere weist die AIN-Schicht einen Kristallisationsgrad von zumindest 50% auf.

[0014] Dies ist insofern überraschend, da üblicherweise davon ausgegangen wird, dass amorphe Beschichtungen durch das Fehlen von Kristalliten eine geringere Oberflächenrauigkeit aufweisen als entsprechende kristalline Beschichtungen. Eine geringe Schichtrauheit wird dabei mit einer geringeren Anfälligkeit für das Auftreten von Defekten, beispielsweise verursacht durch die Reibung eines Fremdkörpers auf der Oberfläche der Beschichtung, in Verbindung gebracht. Dennoch weist die erfindungsgemässe Beschichtung nicht nur eine hohe Kratzresistenz, sondern auch eine erhöhte Resistenz gegenüber Umwelteinflüssen sowie Polier- und Verschleissbelastungen auf. So weist die Hartstoffschicht eine hohe chemische Resistenz, beispielsweise gegenüber Reinigungsmitteln und Spülmitteln, auf. Zudem ist die erfindungsgemässe Beschichtung trotz ihrer kristallinen Struktur für Licht mit Wellenlängen im sichtbaren und infraroten Spektralbereich transparent, so dass die Beschichtung optisch unauffällig ist und beispielsweise in optischen Bauteilen wie auch als Beschichtung von Kochfeldern eingesetzt werden kann. So weist die Beschichtung insbesondere eine Transparenz für sichtbares von zumindest 50%, bevorzugt von zumindest 80% bezogen auf die Normlichtart C und für infrarotes Licht eine Transparenz von zumindest 50%, bevorzugt von zumindest 80% auf. Die Beschichtung kann weiterhin auch eine Haftreibung μ gegenüber Metallkörpern $\mu < 0,5$, bevorzugt $\mu < 0,25$ aufweisen.

[0015] Die hochbrechende Schicht weist in einer Ausführungsform einen Brechwert im Bereich von 1,8 bis 2,3, bevorzugt im Bereich von 1,95 bis 2,1 bei einer Wellenlänge von 550 nm auf.

[0016] Um die hochbrechende Schicht gemeinsam mit niedrigbrechenden Schichten in einem interferenzoptischen System einzusetzen, muss die hochbrechende Schicht eine ausreichende Transparenz aufweisen. Die hohe Transparenz der hochbrechenden Schicht kann insbesondere durch die geringe Grösse der einzelnen Kristallite in der Schicht erzielt werden. So werden durch die geringe Grösse beispielsweise Streueffekte vermieden. In einer Ausführungsform der Erfindung beträgt die mittlere Kristallgrösse höchstens 25 nm, bevorzugt höchstens 15 nm und besonders bevorzugt 5 bis 15 nm. Ein weiterer Vorteil der geringen Kristallgrösse besteht in der höheren mechanischen Beständigkeit der die Kristallite enthaltenden Schicht. So weisen grössere Kristallite häufig einen Versatz in ihrer Kristallstruktur auf, was sich nachteilig auf die mechanische Beständigkeit auswirkt.

[0017] Die AIN-Kristallite in der Hartstoffschicht weisen eine hexagonale Kristallstruktur mit einer vorwiegenden Vorzugsrichtung in (001)-Richtung, d.h. parallel zur Substratoberfläche auf. Bei einer Kristallstruktur mit Vorzugsrichtung wird eine der Symmetrierichtungen der Kristallstruktur von den Kristalliten bevorzugt eingenommen. Im Sinne der Erfindung wird unter einer AIN-Kristallstruktur mit einer Vorzugsrichtung in (001)-Richtung insbesondere eine Kristallstruktur verstanden, die bei einer röntgendiffraktometrischen Messung im entsprechenden XRD-Spektrum im Bereich zwischen 34° und 37° eine maximale Reflexion zeigt (Messung unter streifenden Einfall: GIXRD). Die Reflexion in diesem Bereich kann dabei einer AIN-Kristallstruktur mit einer (001)-Vorzugsrichtung zugeordnet werden.

[0018] Es konnte überraschenderweise festgestellt werden, dass erfindungsgemässe Hartstoffschichten mit einer vorwiegenden Vorzugsrichtung in (001)-Richtung sowohl ein höheres E-Modul als auch eine grössere Härte aufweisen als Hartstoffschichten mit einer gleichen oder vergleichbaren Zusammensetzung ohne (001)-Vorzugsrichtung.

[0019] Das hohe E-Modul der Ausführungsform mit einer vorwiegenden (001)-Vorzugsrichtung kann damit erklärt werden, dass das Elastizitätsmodul eines kristallinen Stoffes von dessen Vorzugsrichtung abhängt. Somit ist das E-Modul in der hochbrechenden Hartstoffschicht der Beschichtung parallel zur Substratoberfläche am grössten. In einer Ausführungsform der Erfindung weisen die Hartstoffschichten ein E-Modul bei einer Prüfkraft von 10 mN parallel zur Substratoberfläche im Bereich von 80 bis 250 GPa, bevorzugt im Bereich von 110 bis 200 GPa auf.

[0020] Die Kratzfestigkeit einer Beschichtung hängt neben der Härte auch davon ab, wie gut die Haftung zwischen den einzelnen Schichten bzw. Teilschichten untereinander ist und wie gut die Beschichtung auf dem Substrat haftet. Zeigen die einzelnen Schichten der Beschichtung und/oder das Substrat zudem unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten, so kann dies zum Aufbau von Spannungen in der Beschichtung und zu einem Abplatzen der Beschichtung führen.

[0021] Die Resistenz der hochbrechenden Hartstoffschicht und somit auch der erfindungsgemässen Beschichtung gegenüber Abrieb ist weiterhin auch vom Verhältnis aus Härte und E-Modul der jeweiligen Schicht abhängig. Bevorzugt weisen die hochbrechenden Schichten daher ein Verhältnis von Härte zu E-Modul von zumindest 0,08, bevorzugt 0,1, besonders bevorzugt grösser als 0,1 auf. Dies kann durch die (001)-Vorzugsrichtung erreicht werden. Hinsichtlich ihrer Zusammensetzung vergleichbare Schichten mit abweichender Vorzugsrichtung zeigen hierbei vergleichsweise geringe Werte im Bereich von 0,06 bis 0,08.

[0022] Die oben beschriebenen Eigenschaften können insbesondere erreicht werden, wenn die (001)-Vorzugsrichtung der Kristallstruktur verglichen mit den (100)- und (101)-Richtungen am stärksten ausgeprägt ist. Darüber hinaus ist in einer Weiterbildung der Erfindung zudem der Anteil an (100)-orientierten Kristallstrukturen grösser als der Anteil an (101)-orientierten Kristallstrukturen.

[0023] Zur Bestimmung des Anteils der Kristallstruktur, die eine (001)-Vorzugsrichtung aufweist, kann wie folgt vorgegangen werden:

- Aufnahme eines XRD-Spektrums der entsprechenden Schicht unter streifenden Einfall, d.h. Dünnschichtröntgenbeugung (GIXRD)
- Bestimmung der maximalen Intensität des entsprechenden (001)-Reflexes $I_{(001)}$ im Bereich zwischen 34° und 37°
- Bestimmung der maximalen Intensität des (100)-Reflexes $I_{(100)}$ im Bereich zwischen 32° und 34°
- Bestimmung der maximalen Intensität des (101)-Reflexes $I_{(101)}$ im Bereich zwischen 37° und 39°

[0024] Die Anteile der Kristallstruktur mit (001)-Vorzugsrichtung $x_{(001)}$ und $y_{(001)}$ errechnen sich wie folgt:

$$x_{(001)} = I_{(001)} / (I_{(001)} + I_{(100)})$$

$$\text{und } y_{(001)} = I_{(001)} / (I_{(001)} + I_{(101)})$$

[0025] Als besonders vorteilhaft hat sich ein Anteil $x_{(001)}$ grösser 0,5, bevorzugt grösser 0,6 und besonders bevorzugt grösser 0,75 und/oder ein Anteil $y_{(001)}$ grösser 0,5, bevorzugt grösser 0,6 und besonders bevorzugt grösser 0,75 herausgestellt.

[0026] In einer Ausführungsform der Erfindung beträgt der Anteil an Sauerstoff in der hochbrechenden Schicht maximal 10 at%, bevorzugt maximal 5 at% und besonders bevorzugt maximal 2 at%.

[0027] Durch den niedrigen Sauerstoffgehalt in der Schicht wird die Bildung von Oxynitriden verhindert, welche sich nachteilig auf das Kristallwachstum, insbesondere auf die Ausbildung einer Vorzugsrichtung der Kristallstruktur, auswirken.

[0028] Die oben beschriebenen Eigenschaften der hochbrechenden Hartstoffschicht und somit der Anti-Reflex-Beschichtung können insbesondere dann erzielt werden, wenn die Hartstoffschicht durch ein Sputterverfahren aufgebracht wurde.

[0029] Bei der hochbrechenden Hartstoffschicht kann es sich um eine reine Aluminiumnitridschicht handeln oder die Hartstoffschicht kann neben Aluminiumnitrid weitere Bestandteile, beispielsweise ein oder mehrere weitere Nitride, Carbide und/oder Carbonitride enthalten. Bevorzugt handelt es sich bei den Nitriden, Carbiden oder Carbonitriden um die entsprechenden Verbindungen der Elemente Silizium, Bor, Zirkon, Titan, Nickel, Chrom und/oder Kohlenstoff.

[0030] Durch die Dotierung können Eigenschaften der Hartstoffschicht wie beispielsweise Härte, E-Modul oder die Widerstandsfähigkeit gegen Abrieb, beispielsweise die Polierresistenz, weiter modifiziert werden.

[0031] Um zu gewährleisten, dass sich auch bei diesen Ausführungsformen eine kristalline Aluminiumnitridphase ausbildet, ist ein Aluminiumgehalt der Hartstoffschicht > 50 Gew.-%, bevorzugt > 60 Gew.-% und besonders bevorzugt > 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf die zusätzlichen Elemente Silizium, Bor, Zirkon, Titan, Nickel, Chrom und/oder Kohlenstoff, besonders vorteilhaft.

[0032] Entsprechende Mischschichten werden im Sinne der Erfindung auch als dotierte AlN-Schichten bezeichnet. Die zusätzlich zum AlN enthaltenen Verbindungen werden als Dopant bezeichnet, wobei der Gehalt an Dopant bis zu 50 Gew.-% betragen kann. Hierbei werden unter dotierten Schichten im Sinne der Erfindung auch Schichten, die einen Gehalt von bis zu 50 Gew.-% an Dopant enthalten, verstanden.

[0033] Bei Mischschichten, d.h. dotierten AlN-Schichten sind AlN-Kristallite in einer Matrix des Dopants eingebettet. Der Kristallisationsgrad der Schicht kann somit über den Anteil des Dopants in der Mischschicht eingestellt werden. Zudem wird die Kristallitgrösse durch die Matrix begrenzt. Als besonders vorteilhaft hat sich dabei eine Kristallitgrösse von maximal 20 nm, bevorzugt von maximal 15 nm herausgestellt. Insbesondere liegt die mittlere Grösse der AlN-Kristallite im Bereich von 5 bis 15 nm. Diese Kristallitgrösse gewährleistet eine hohe Transparenz und mechanische Beständigkeit der Hartstoffschicht.

[0034] In einer Ausführungsform der Erfindung enthält die hochbrechende Hartstoffschicht neben Aluminiumnitrid Bornitrid, d.h. die Schicht ist mit Bornitrid dotiert. Durch das enthaltene Bornitrid wird der Reibwert der Schicht reduziert, was insbesondere zu einer höheren Resistenz der Schicht gegenüber Polierprozessen führt. Dies ist sowohl in Hinblick auf die Beständigkeit eines entsprechend beschichteten Substrates bei der Verwendung durch den Endverbraucher wie auch in Hinblick auf mögliche Verfahrensschritte bei der Weiterverarbeitung des beschichteten Substrates vorteilhaft.

[0035] In einer anderen Ausführungsform der Erfindung ist die hochbrechende Hartstoffschicht mit Siliziumnitrid dotiert, d.h. es handelt sich um ein AlN:SiN-Materialsystem, durch welches einzelne Eigenschaften wie z.B. die Haftung, die Härte, die Rauigkeit, der Reibwert und/oder die thermische Beständigkeit beeinflusst werden können. Gemäss einer Weiterbildung dieser Ausführungsform weist die Hartstoffschicht neben Siliziumnitrid zumindest einen weiteren der oben genannten Bestandteile auf.

[0036] Des Weiteren kann der thermische Ausdehnungskoeffizient der Hartstoffschicht durch Art und Menge des eingesetzten Dopants beeinflusst werden oder auf die niedrigbrechenden Schichten und/oder das Substrat adaptiert werden.

[0037] Als Substrate können somit Gläser, insbesondere Saphirgläser, Borosilikatgläser, Aluminosilikatgläser, Kalk-Natrongläser, synthetische Quarzgläser (sog. fused silica Gläser), Lithiumaluminosilikatgläser, optische Gläser oder Glaskeramiken verwendet werden. Auch Kristalle für optische Anwendungen wie z.B. Kaliumfluoridkristalle können als Substrat verwendet werden. In einer Weiterbildung der Erfindung handelt es sich bei dem Substrat um ein gehärtetes Glas, insbesondere um ein chemisch oder thermisch vorgespanntes Glas.

[0038] Als besonders vorteilhaft hat sich die Verwendung der erfindungsgemässen Beschichtung als Kratzschuttschicht auf einem Saphirglas herausgestellt. Entsprechend beschichtete Substrate eignen sich hervorragend für die Verwendung als Deckglas auf Uhren.

[0039] Bevorzugt weisen die Substrate einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_{20-300} im Bereich von $7 \cdot 10^{-6}$ bis $10 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ auf. Dies ist vorteilhaft, da in dieser Ausführungsform Substrat und Beschichtung sehr ähnliche thermische Ausdehnungskoeffizienten aufweisen.

[0040] Es können jedoch auch Substrate mit abweichenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten beschichtet werden, ohne dass das Gebiet der Erfindung verlassen wird. So sieht eine Ausführungsform der Erfindung vor, dass es sich bei dem Substrat um eine Glaskeramik, insbesondere um eine Glaskeramik mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_{20-300} kleiner als $1 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ handelt.

[0041] Die erfindungsgemässen Beschichtungen sind zudem gegenüber Temperaturen von zumindest 300°C , bevorzugt von zumindest 400°C dauerhaft stabil sind. Somit kann ein erfindungsgemäss beschichtetes Substrat beispielsweise als Ofensichtscheibe oder Kochfläche verwendet werden. Auf Grund der hohen Temperaturstabilität kann die Beschichtung auch auf den Heisszonen des Kochfeldes aufgebracht werden.

[0042] Insbesondere bei Kochfeldern wird häufig ein Dekor auf die Glaskeramikoberfläche aufgedruckt. Eine Ausführungsform sieht daher vor, dass das Substrat zumindest teilweise mit einer Dekorschicht versehen wird und die Dekorschicht zwischen dem Substrat und der Beschichtung angeordnet ist. Auf Grund der hohen Transparenz der erfindungsgemässen Beschichtung ist das Dekor durch die Beschichtung gut wahrnehmbar. Zudem wird die Dekorschicht durch die Hartstoffschicht vor mechanischen Belastungen geschützt, so dass an die Dekorschicht geringere Anforderungen in Hinblick auf deren mechanische Belastbarkeit gestellt werden können. Entspiegelnde, kratzresistente Beschichtungen für Kochfelder weisen dabei gegenüber reinen Kratzschutzschichten den Vorteil auf, dass die beschichteten Kochflächen optisch weniger auffällig sind und damit auch Politurbelastungen unauffälliger sind.

[0043] Abhängig vom Verwendungszweck und eingesetztem Substrat kann es sich bei der Beschichtung um ein Schichtsystem mit drei oder mehr dielektrische Schichten handeln. Unter einer dielektrische Schicht wird im Sinne der Erfindung insbesondere eine niedrig- oder hochbrechende Schicht verstanden, die einer entspiegelnden Wirkung der Beschichtung beiträgt. Um eine entspiegelnde Wirkung zu gewährleisten, handelt es sich bei der obersten, dielektrischen um eine niedrigbrechende Schicht.

[0044] Die erfindungsgemässe Beschichtung zeigt eine gute Anti-Reflex-Wirkung bei einer gleichzeitigen hohen mechanischen Beständigkeit und Verschleissfestigkeit. Die hohe mechanische Beständigkeit lässt sich beispielsweise daran erkennen, dass sich die Restreflexion bei einer Wellenlänge von 750 nm nach einer mechanischen Belastung gemäss des sogenannten Bayertestes auf höchstens 35% bezogen auf die Reflexion des unbeschichteten Substrats, bevorzugt um höchstens 25% verändert. Interferenzoptische Beschichtungen, wie sie aus dem Stand der Technik bekannt sind, zeigen dagegen eine Veränderung von ca. 50% bezogen auf das unbeschichtete Substrat.

[0045] Beim Bayertest wird dabei ein beschichtetes Substrat einem Durchmesser von 30 mm mit 90 g Sand beladen und dieser in $13\,500$ Oszillationen über das Substrat für einen Zeitraum von ca. 1 Stunde lang geführt.

[0046] Die Restflexion des beschichteten Substrates bei einer Wellenlänge von 750 nm nach dem Bayertest ist in einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung kleiner als 5% , bevorzugt kleiner als 3% und besonders bevorzugt kleiner als $2,5\%$.

[0047] Ein weiteres Mass für die hohe mechanische Beständigkeit eines erfindungsgemäss beschichteten Substrates ist die Trübung der Beschichtung nach dem Bayertest, welche gemäss ASTM D 1003, D1044 bestimmt wird. Vorzugsweise weist das beschichtete Substrat nach dem Bayertest eine Trübung auf, die maximal 5% oder sogar nur um maximal 3% höher ist als die Trübung des beschichteten Substrates vor dem Bayertest.

[0048] Gemäss einer Ausführungsform weist die Beschichtung drei dielektrische Schichten auf. Hierbei umfasst die Beschichtung eine erste und eine zweite niedrigbrechende Schicht und eine hochbrechende Hartstoffschicht. Die erste niedrigbrechende Schicht ist zwischen dem Substrat und der hochbrechenden Hartstoffschicht und die zweite niedrigbrechende Schicht über der hochbrechenden Hartstoffschicht angeordnet. Die Schichtdicke der ersten niedrigbrechenden Schicht liegt bevorzugt im Bereich 5 bis 50 nm , insbesondere im Bereich von 10 bis 30 nm , die Schichtdicke der zweiten niedrigbrechenden Schicht im Bereich von 40 bis 120 nm , bevorzugt im Bereich von 60 bis 100 nm . Die Schichtdicke der zweiten, d.h. oberen niedrigbrechenden Schicht ist dabei grösser als die Schichtdicke der ersten niedrigbrechenden Schicht, da die zweite niedrigbrechende Schicht stärkeren mechanischen Belastungen ausgesetzt ist als die erste niedrigbrechende Schicht. Die Schichtdicke der hochbrechenden Hartstoffschicht liegt bevorzugt im Bereich von 80 bis 1200 nm , insbesondere im Bereich von 100 bis 1000 nm , bevorzugt im Bereich von 100 bis 700 nm . Gemäss einer Ausführungsform der Erfindung weist die Hartstoffschicht eine Dicke $< 500 \text{ nm}$, bevorzugt $< 400 \text{ nm}$ und besonders bevorzugt $< 200 \text{ nm}$ auf. Hartstoffschichten mit entsprechenden Schichtdicken gewährleisten dabei eine hohe mechanische Belastbarkeit der Beschichtung bei einer gleichzeitigen hohen entspiegelnden Wirkung.

[0049] Eine Weiterbildung der Erfindung sieht vor, dass die Beschichtung zumindest 5 dielektrische Schichten aufweist. Hierbei umfasst die Beschichtung eine erste, eine zweite und eine dritte niedrigbrechende Schicht sowie eine erste und eine zweite hochbrechende Hartstoffschicht. Niedrigbrechende und hochbrechende Schichten sind alternierend angeordnet, wobei die unterste und die oberste Schicht niedrigbrechende Schichten sind.

[0050] Die erste niedrigbrechende Schicht ist somit zwischen dem Substrat und der ersten hochbrechenden Hartstoffschicht, die zweite niedrigbrechende Schicht zwischen der ersten und der zweiten hochbrechenden Hartstoffschicht und die dritte niedrigbrechende Hartstoffschicht über der zweiten hochbrechenden Hartstoffschicht angeordnet. Bevorzugt weist die erste niedrigbrechende Schicht eine Schichtdicke im Bereich von 10 bis 60 nm, die zweite niedrigbrechende Schicht eine Schichtdicke im Bereich von 10 bis 40 nm, die dritte niedrigbrechende Schicht eine Schichtdicke im Bereich von 60 bis 120 nm, die erste hochbrechende Hartstoffschicht eine Schichtdicke im Bereich von 10 bis 40 nm und/oder die zweite hochbrechende Hartstoffschicht eine Schichtdicke im Bereich von 100 bis 1000 nm auf.

[0051] Gemäss einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung beträgt die Schichtdicke der gesamten Beschichtung höchstens 600 nm oder sogar weniger als 600 nm. Die geringe Schichtdicke ermöglicht eine hohe Transparenz der Beschichtung, zudem sind die Beschichtungen farbneutral, d.h. die Beschichtung erscheint farblos. Dickere Beschichtungen können dagegen einen Farbstich aufweisen. Somit ist insbesondere mit der oben beschriebenen Ausführungsform ein farbloses Design der Beschichtung möglich. Ein weiterer Vorteil einer dünnen Beschichtung besteht darin, dass auch bei dünnen Substraten kein oder nur wenig Warp, d.h. keine oder nur geringe Verwerfungen auftreten. Der Warp ist hierbei umso ausgeprägter, je kleiner das Verhältnis der Schichtdicken von Substrat und Beschichtung ist. So weisen beispielsweise dünne Substrate mit einer relativ dicken Beschichtung einen stärkeren Warp auf, als entsprechende Substrate mit einer dünnen Beschichtung.

[0052] Die erfindungsgemässe Beschichtung bzw. das erfindungsgemäss beschichtete Substrat weist auch bei einer geringen Gesamtschichtdicke eine gute mechanische Belastbarkeit und Kratzresistenz auf. Dies ist insbesondere auf die Hartschicht zurückzuführen.

[0053] Das erfindungsgemässe beschichtete Substrat kann insbesondere als optisches Bauteil, Kochfläche, Sichtscheiben im Fahrzeugbereich, Uhrengläsern, Ofensichtscheibe, Glas- oder Glaskeramikbauteile in Haushaltsgeräten oder als Display beispielsweise für Tablet-PCs oder Mobiltelefone, insbesondere als Touchdisplay verwendet werden.

[0054] Des Weiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäss beschichteten Substrates.

[0055] Das Verfahren umfasst zumindest folgende Schritte:

- a) Bereitstellen eines Substrates
- b) Beschichtung des Substrates mit einer niedrigbrechenden SiO_2 -haltigen Schicht,
- c) Bereitstellen des in Schritt b) beschichteten Substrates in einer Sputtervorrichtung mit einem aluminiumhaltigen Target
- d) Abgabe von gesputterten Partikeln mit einer Leistungsdichte im Bereich von 8 bis 1000 W/cm^2 , bevorzugt $10\text{--}100 \text{ W/cm}^2$ pro Targetfläche und
- e) Aufbringen einer weiteren, niedrigbrechenden SiO_2 -haltigen Schicht auf das in Schritt d) erhaltene beschichtete Substrat.

[0056] In Schritt a) kann als Substrat beispielsweise ein Glas, insbesondere, ein Saphirglas, ein Borosilikatglas, ein Aluminosilikatglas, ein Kalk-Natronglas, ein synthetisches Quarzglas, ein Lithiumaluminosilikatglas, ein optisches Glas, eine Glaskeramik und/oder ein Kristall für optische Zwecke bereit gestellt werden.

[0057] Die niedrigbrechende Schicht kann mittels Sputterverfahren, Sol-Gel-Verfahren oder CVD Technologieaufgebracht werden.

[0058] Die Abscheidung der hochbrechenden Hartschicht auf das in Schritt b) erhaltene Substrat mit einer niedrigbrechenden Schicht erfolgt dabei in Schritt d) erst ab vergleichsweise niedrigen Enddrücken. So liegt der Enddruck in der Beschichtungsanlage, d.h. der Druck, ab dem ein Beschichtungsvorgang gestartet werden kann, bei höchstens $2 \cdot 10^{-5}$ mbar, bevorzugt sogar bei Drücken im Bereich von $1 \cdot 10^{-6}$ bis $5 \cdot 10^{-6}$ mbar. Durch die geringen Enddrücke wird die Fremdgasmenge minimiert, d.h. der Beschichtungsprozess wird in einer sehr reinen Atmosphäre durchgeführt. Dies gewährleistet eine hohe Reinheit der aufgetragenen Schichten. So wird durch prozessbedingten geringen Restgasgehalt die Bildung von Oxynitriden durch den Einbau von Sauerstoff vermieden. Dies ist insbesondere in Hinblick auf das Kristallwachstum der AlN-Kristallite von Bedeutung, da dieses durch Oxynitride gestört wird. Bevorzugt kann somit eine hochbrechende Schicht mit einem Sauerstoffgehalt von maximal 10 at-%, besonders bevorzugt von maximal 5 at-% oder sogar weniger als 2 at-% erhalten werden. Dagegen wird bei konventionellen Sputterverfahren zumeist bereits ab einem Enddruck im Bereich von zumindest $5 \cdot 10^{-5}$ mbar beschichtet, entsprechend ist hier der Sauerstoffanteil in der abgeschiedenen Beschichtung höher.

[0059] Beim Sputterprozess wird nach Erreichen des erfindungsgemässen Enddrucks bei einer Ausführungsform der Hartstoffbeschichtung ein stickstoffhaltiges Prozessgas eingeleitet. Der Anteil des Stickstoffs am Gesamtfluss beträgt zumindest 30 Vol.-%, bevorzugt 40 Vol.-%, besonders bevorzugt 50 Vol.-%. Über den Anteil des Stickstoffs am Gesamtfluss während des Sputterprozesses kann die chemische Resistenz der abgeschiedenen Schicht, beispielsweise gegenüber

Spülmitteln oder Reinigungsmitteln beeinflusst werden. So steigt die Resistenz der Schicht gegenüber Chemikalien mit steigendem Stickstoffanteil.

[0060] Die Abscheidung der hochbrechenden Schicht in Schritt d) erfolgt mit hohen Sputterleistungen. Die Sputterleistungen im erfindungsgemässen Verfahren betragen hierbei zumindest $8\text{--}1000\text{ W/cm}^2$, bevorzugt zumindest $10\text{--}100\text{ W/cm}^2$. In einer Ausführungsform der Erfindung wird ein High Power Impulse Magnetron Sputtering-Verfahren (HiPIMS) angewendet. Alternativ oder zusätzlich kann zwischen dem Target und dem Substrat eine negative Spannung oder eine Wechselspannung aufrechterhalten werden.

[0061] Die Abscheidung der hochbrechenden Hartschicht in Schritt d) kann alternativ oder zusätzlich mit Unterstützung von Ionenbeschuss, bevorzugt mit Ionenbeschuss aus einer Ionenstrahlquelle und/oder durch Anlegen einer Spannung am Substrat erfolgen.

[0062] Der Sputterprozess kann mit einer kontinuierlichen Abscheidung erfolgen. Alternativ kann die Hartstoffschicht aus Interfaces bestehen, welche aufgrund der Prozessierung beim Herausfahren aus dem Beschichtungsbereich entstehen.

[0063] Eine Nachbehandlung durch einen weiteren Prozessschritt kann die Kristallausprägung der AlN Beschichtung weiter verbessern. Darüber hinaus lassen sich einzelne Eigenschaften durch eine Nachbehandlung positiv beeinflussen, wie z.B. der Reibwert. Als Nachbehandlungsmethoden kommen Laserbehandlung oder verschiedene thermische Behandlungsmethoden z.B. Bestrahlung mit Licht in Frage. Auch eine Implantation durch Ionen oder Elektronen ist denkbar.

[0064] Gemäss einer Ausführungsform werden die durch das Sputtern erzeugten Partikel bevorzugt bei einer Depositionstemperatur grösser als $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, bevorzugt grösser $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ und besonders bevorzugt grösser $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgeschieden. In Kombination mit den niedrigen Prozessdrücken sowie der hohen Sputterleistungen kann somit das Wachstum der AlN-Kristallite, insbesondere die Kristallitgrösse und die Vorzugsrichtung der Kristallstruktur, in besonders vorteilhafter Weise beeinflusst werden. Es ist jedoch auch eine Abscheidung bei niedrigeren Temperaturen, beispielsweise bei Raumtemperatur möglich. Die gemäss dieser Ausführungsform hergestellten Hartstoffschichten zeigen ebenfalls gute mechanische Eigenschaften wie eine hohe Kratzresistenz.

[0065] In einer Ausführungsform der Erfindung enthält das Target neben Aluminium zumindest eines der Elemente Silizium, Bor, Zirkon, Titan, Nickel, Chrom oder Kohlenstoff. Diese zusätzlichen Elemente neben Aluminium werden im Sinne der Erfindung auch als Dopant bezeichnet. Bevorzugt ist der Anteil an Aluminium im Target grösser als 50 Gew.-%, besonders bevorzugt grösser 60 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt grösser als 70 Gew.-%.

[0066] In einer Weiterbildung der Erfindung wird die Prozessabfolge mit den Verfahrensschritten c) bis d) mehrfach durchgeführt. So können beispielsweise Beschichtungen mit fünf oder mehr dielektrischen Schichten erhalten werden.

[0067] Gemäss einer Ausführungsform der Erfindung wird die Anti-Reflex Beschichtung auf einem Substrat mit aufgerauter oder geätzter Oberfläche abgeschieden.

[0068] In einer Variante des Herstellungsverfahrens wird in Schritt a) ein Substrat bereitgestellt, welches bereits eine hochbrechende Hartschicht aufweist.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0069] Nachfolgend wird die Erfindung an Hand der Fig. 1 bis 11 sowie an Hand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

[0070] Es zeigen:

- | | |
|----------------|---|
| Fig. 1 und 2 | die schematische Darstellung zweier Ausführungsformen erfindungsgemäss beschichteter Substrate, |
| Fig. 3 | die Änderung der Reflexion durch einen Bayertest eines Ausführungsbeispiels sowie eines Vergleichsbeispiels, |
| Fig. 4 | den Reflexionsverlauf eines ersten Ausführungsbeispiels sowie eines Vergleichsbeispiels vor und nach einer Belastung gemäss Bayertest, |
| Fig. 5 | den Reflexionsverlauf eines zweiten Ausführungsbeispiels sowie eines Vergleichsbeispiels vor und nach einer Belastung gemäss Bayertest, |
| Fig. 6 | ein EDX-Spektrum einer hochbrechenden Hartstoffschicht, |
| Fig. 7a und 7b | TEM-Aufnahmen zweier AlN-SiN-Mischschichten mit unterschiedlichem AlN-Gehalten, |
| Fig. 8 | das XRD-Spektrum eines Ausführungsbeispiels einer hochbrechenden Hartstoffschicht, |
| Fig. 9 | die XRD-Spektren zweier AlN-Hartstoffschichten mit unterschiedlichen Vorzugsrichtungen, |

- Fig. 10a bis 10c fotografische Aufnahmen verschiedener beschichteter Substrate mit hochbrechenden Hartstoffschichten mit unterschiedlichen Vorzugsrichtungen nach einem mechanischen Belastungstest mit Sand und
- Fig. 11a und 11b fotografische Aufnahmen verschiedener beschichteter Substrate mit hochbrechenden Hartstoffschichten mit unterschiedlichen Vorzugsrichtungen der Kristallstruktur nach einem mechanischen Belastungstest mit Siliziumcarbid.

[0071] In Fig. 1 ist schematisch ein Ausführungsbeispiel eines erfindungsgemäss beschichteten Substrats 1 gezeigt. Das Substrat 2 ist hierbei mit einer dreilagigen interferenzoptischen Beschichtung 3a beschichtet. Die Beschichtung 3a weist dabei die Schichten 4, 5 und 6 auf. Bei den Schichten 4 und 6 handelt es sich um niedrigbrechende Schichten, Schicht 5 ist eine hochbrechende Schicht. Die erste niedrigbrechende Schicht 4 ist unmittelbar auf dem Substrat 2 abgeschieden und zeigt eine Schichtdicke im Bereich von 10 bis 30 nm. Über der ersten niedrigbrechenden Schicht 4 ist die erste hochbrechende Schicht 5 angeordnet, deren Schichtdicke 100 bis 1000 nm beträgt. Die erste hochbrechende Schicht 5 ist dabei zwischen der ersten niedrigbrechenden Schicht 4 und der zweiten niedrigbrechenden Schicht 6 angeordnet. Die zweite niedrigbrechende Schicht 6 bildet in dem in Fig. 1 dargestellten Ausführungsbeispiel die oberste Schicht der Beschichtung 3a und weist eine Schichtdicke im Bereich von 60 bis 100 nm auf. Die Schichtdicke der zweiten niedrigbrechenden Schicht 6 ist dabei grösser als die Schichtdicke der ersten niedrigbrechenden Schicht 4, da die zweite niedrigbrechende Schicht 6 als oberste Schicht der Beschichtung 3a grösseren mechanischen Belastungen ausgesetzt ist. Die Schichtdicke der ersten hochbrechenden Schicht 5 ist nicht nur an optischen Erfordernisse zur Erzeugung eines Schichtsystems mit entspiegelnder Wirkung angepasst, sondern gewährleistet darüber hinaus einen wesentlichen Beitrag zur mechanischen Belastbarkeit der gesamten Beschichtung 3a und somit des beschichteten Substrats 1.

[0072] Fig. 2 zeigt die schematische Darstellung eines zweiten Ausführungsbeispiels 9. In diesem Ausführungsbeispiel ist das Substrat 2 mit einer fünflagigen Beschichtung 3b versehen. Zusätzlich zu der ersten und der zweiten niedrigbrechenden Schicht (4, 6) und der ersten hochbrechenden Schicht 5 weist die Beschichtung 3b eine zweite hochbrechende Schicht 7 und eine dritte niedrigbrechende Schicht 8 auf. Hierbei ist die zweite hochbrechende Schicht 7 zwischen der zweiten und der dritten niedrigbrechenden Schicht (6, 8) angeordnet. Die dritte niedrigbrechende Schicht 8 bildet im Ausführungsbeispiel 9 die oberste Schicht der Beschichtung und weist eine Schichtdicke im Bereich von 60 bis 120 nm auf. Die Schichtdicke der ersten niedrigbrechenden Schicht 4 liegt im Bereich von 10 bis 60 nm und die Schichtdicke der zweiten niedrigbrechenden Schicht 6 im Bereich von 10 bis 40 nm. Da die mechanische Festigkeit der Beschichtung 3b vorwiegend durch die zweite hochbrechende Schicht 8 gewährleistet wird, weist die erste hochbrechende Schicht 5 in diesem Ausführungsbeispiel eine geringere Schichtdicke von 10 bis 40 nm auf, während die Schichtdicke der zweiten hochbrechenden Schicht im Bereich von 100 bis 1000 nm liegt.

[0073] Fig. 3 zeigt die durchschnittliche Änderung der Reflexion eines erfindungsgemäss beschichteten Substrats 11 und eines Vergleichsbeispiels 10 nach einem Bayertest. Hierzu wurden jeweils Proben mit einer Grösse von 30mm im Durchmesser mit 90 g Sand beladen und 13 500 Oszillationen durchgeführt. Anschliessend wurde die Reflexion der so behandelten Proben mittels Spektrometer bestimmt und mit der Reflexion einer unbehandelten Probe verglichen. Bei der Vergleichsprobe 10 handelt es sich dabei um ein beschichtetes Substrat, wie es in der DE 10 2011 012 160 beschrieben wird. An Hand von Fig. 3 wird deutlich, dass sich die Reflexion der Vergleichsprobe 10 durch die mechanische Belastung wesentlich stärker verändert, als dies bei dem erfindungsgemäss beschichteten Substrat 11 der Fall ist. Die Anti-Reflex-Beschichtung der Probe 11 ist gegenüber mechanischen Belastungen wie Kratzern, wie sie mit dem Bayertest simuliert werden, um ein Vielfaches resistenter als aus dem Stand der Technik bekannte Anti-Reflex-Beschichtungen.

[0074] Fig. 4 zeigt den Reflexionsverlauf abhängig von der Wellenlänge eines Ausführungsbeispiels sowie eines Vergleichsbeispiels vor und nach einem Bayertest. Bei dem Vergleichsbeispiel 12 handelt es sich um ein beschichtetes Substrat, wie es in der DE 10 2011 012 160 beschrieben wird. Die fünflagige Beschichtung des Ausführungsbeispiels 13 weist niedrigbrechende SiO_2 -Schichten auf. Die hochbrechenden Schichten sind mit Silizium dotierte Aluminiumnitridbeschichtungen ($\text{AlN}:\text{SiN}$). Die Kurven 12a und 13a zeigen den Reflexionsverlauf des Vergleichsbeispiels und des Ausführungsbeispiels vor dem Bayertest. Die Reflexionsverläufe nach dem Bayertest, wie er bereits oben beschrieben wurde, werden in den Kurven 12b (Vergleichsbeispiel) und 13b (Ausführungsbeispiel) gezeigt. Während Vergleichsprobe und Ausführungsbeispiel vor dem Bayertest vergleichbare Reflexionsverläufe zeigen, weist das Vergleichsbeispiel nach dem Bayertest über den gesamten gemessenen Wellenlängenbereich eine deutlich höhere Reflexion auf als das Ausführungsbeispiel.

[0075] In Fig. 5 ist die Reflexion in Abhängigkeit von der Wellenlänge vor und nach einem Bayertest eines Vergleichsbeispiels (14a, 14b) und eines weiteren Ausführungsbeispiels (15a, 15b) gezeigt. Die Beschichtung dieses Ausführungsbeispiels weist niedrigbrechende Schichten der Zusammensetzung SiAlO_x auf. Wie an Hand der Kurven 14a und 15a deutlich wird, weist das Ausführungsbeispiel vor dem Bayertest (Kurve 15a) eine höhere Restreflexion auf als Vergleichsbeispiel (Kurve 14a). Durch den Bayertest steigt jedoch die Reflexion beim Vergleichsbeispiel (Kurve 14b) wesentlich stärker an als beim Ausführungsbeispiel (Kurve 15b). Zudem ist beim Vergleichsbeispiel zu beobachten, dass die Reflexionsänderung mit steigender Wellenlänge stärker zunimmt. So weist die Vergleichsprobe ab Wellenlängen von ca. 600 nm nach dem Bayertest eine höhere Reflexion auf als das entsprechend behandelte Ausführungsbeispiel. Zudem ist beim Ausführungsbeispiel die Änderung der Reflexion nicht oder nur in geringem Masse abhängig von der Wellenlänge, so dass sich durch

den Bayertest über den gesamten gemessenen Wellenlängenbereich eine weitgehend konstante Reflexionsänderung beobachten lässt. Dies ist insbesondere vorteilhaft, das so der Farbeindruck der Beschichtung weitgehend erhalten bleibt.

[0076] Fig. 6 zeigt das Spektrum einer EDX-Analyse (energy dispersive X-ray spectroscopy bzw. energiedispersive Röntgenanalyse) einer Hartstoffschicht, wie sie als hochbrechende Schicht in der erfindungsgemässen Beschichtung vorliegt. Es handelt sich in diesem Ausführungsbeispiel bei der Hartstoffschicht um eine mit Silizium legierte AlN-Schicht.

[0077] In Fig. 7a ist eine transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Aufnahme einer erfindungsgemässen hochbrechenden Hartstoffschicht abgebildet. Bei dem in Fig. 7a gezeigten TEM-Bild handelt es sich um eine Aufnahme einer AlN-Schicht, die mit SiN dotiert wurde, d.h. eine AlN:SiN Schicht wobei der Gehalt an AlN 75 Gew.-% und der Gehalt an SiN 25 Gew.-% beträgt. An Hand der Fig. 7a ist dabei ersichtlich, dass das AlN der Hartstoffschicht kristallin in einer SiN-Matrix vorliegt. Im Gegensatz dazu ist eine AlN:SiN Schicht, bei der AlN und SiN zu gleichen Teilen vorliegen, amorph. Eine TEM-Aufnahme einer entsprechenden Schicht wird in Fig. 7b gezeigt. Der hohe Gehalt an SiN verhindert hierbei die Bildung von AlN-Kristalliten.

[0078] Fig. 8 zeigt das XRD-Spektrum (X-ray diffraction, Röntgenbeugung) eines Ausführungsbeispiels eines Substrates mit einer hochbrechenden Hartstoffschicht. Hierzu wurde ein SiO₂-Substrat mit einer AlN/SiN-Hartstoffschicht beschichtet und ein XRD-Spektrum des beschichteten Substrates aufgenommen. Das Spektrum 16 zeigt dabei drei Reflexe, die den drei Orientierungen (100), (001) und (101) der hexagonalen Kristallstruktur des AlN zugeordnet werden können. Hierbei wird deutlich, dass die Hartstoffschicht vorwiegend eine (001)-Vorzugsrichtung aufweist. Der entsprechende Reflex bei 36° ist dabei wesentlich stärker ausgeprägt als die Reflexe der (100)-Orientierung (33,5°) und der (101)-Orientierung (38°).

[0079] Der Anteil der Kristallstruktur mit (001)-Vorzugsrichtung kann dabei aus dem Spektrum 16 wie folgt bestimmt werden:

$I_{(001)}$ [counts]	$I_{(100)}$ [counts]	$I_{(101)}$ [counts]
21 000	10 000	6000

$$x_{(001)} = I_{(001)} / (I_{(001)} + I_{(100)}) \text{ und}$$

$$y_{(001)} = I_{(001)} / (I_{(001)} + I_{(101)})$$

[0080] Der Anteil $x_{(001)}$ beträgt in dieser hochbrechenden Schicht 0,67 und der Anteil $y_{(001)}$ 0,77.

[0081] Bei der Messkurve 17 handelt es sich um das XRD-Spektrum des unbeschichteten Substrates.

[0082] Die Hartstoffschicht wurde dabei mit einer Sputterleistung im Bereich >15 W/cm² bei einem geringen Target – Substratabstand im Bereich von 10 bis 12 cm abgeschieden. Die Prozesstemperatur betrug 250 °C.

[0083] Fig. 9 zeigt XRD-Spektrum von Hartstoffschichten, die zwar eine vergleichbare Zusammensetzung wie das in Fig. 8 gezeigte Ausführungsbeispiel, jedoch andere Vorzugsrichtungen der Kristallstruktur aufweisen. So ist das Spektrum 18 einem Vergleichsbeispiel mit einer (100)-Vorzugsrichtung und das Spektrum 19 einem Vergleichsbeispiel mit einer (101)-Vorzugsrichtung zuzuordnen.

[0084] Die Hartstoffschicht mit der (100)-Vorzugsrichtung (Kurve 19) wurde dabei mit einem vergleichsweise hohen Target – Substratabstand (>15cm) und einer geringeren Sputterleistung von 13 W/cm² (Kurve 19) abgeschieden. Die Prozesstemperatur betrug ca. 100 °C. Unter ähnlichen Prozessbedingungen, jedoch mit einer noch geringeren Sputterleistung von bzw. 9,5 W/cm² wurde die Hartstoffschicht mit einer (101)-Vorzugsrichtung (Kurve 18) erhalten.

[0085] Anhand der Fig. 10a bis 10 c ist dabei der Einfluss der Vorzugsrichtung der Kristallstruktur auf die mechanische Beständigkeit der jeweiligen Hartstoffschichten zu erkennen. In den Fig. 10a bis 10c handelt es sich um fotografische Aufnahmen von Substraten mit hochbrechenden Hartstoffschichten mit unterschiedlichen Vorzugsrichtungen nach einem Belastungstest mit Sand. Hierbei wurde jeweils Sand auf die beschichteten Substrate gegeben und dieser unter Verwendung von Beschwerdekörpern 100-fach in einem Behälter oszilliert. Fig. 10a zeigt dabei die Aufnahme nach dem Belastungstest einer Probe mit einer Beschichtung mit (101)-Vorzugsrichtung, Fig. 10b eine entsprechende Aufnahme einer Probe mit (100)-Vorzugsrichtung und Fig. 10c die Aufnahme einer Probe mit einer (001)-Vorzugsrichtung. Wie aus den Fig. 10a bis 10c deutlich wird, weisen die Proben mit (101)- und (100)-Vorzugsrichtung nach dem Belastungstest eine wesentlich höhere Anzahl an Kratzern auf als die Probe mit einer (001)-Vorzugsrichtung. Bei der in Fig. 10c gezeigten Probe handelt es sich dabei um das Ausführungsbeispiel, dessen XRD-Spektrum in Fig. 8 abgebildet wird.

[0086] Die Fig. 11a und 11b zeigen Substrate mit einer hochbrechenden Hartstoffschicht nach einem mechanischen Belastungstest mit SiO₂. Dieser Belastungstest simuliert insbesondere die Resistenz gegenüber sehr harten Materialien und die Reinigbarkeit gegenüber jeglichen Reinigern und Hilfsmitteln. Der Testablauf ist vergleichbar zum Sandtest. Die Beschichtung der in Fig. 11a gezeigten Probe weist dabei keine Ausrichtung der Kristallite in (001)-Richtung auf, während die Beschichtung der in Fig. 10b gezeigten Probe eine vorwiegende (001)-Ausrichtung aufweist. Bei dem Vergleich der Fig. 11a und 11b wird deutlich, dass die Probe mit vorwiegender (001)-Ausrichtung wesentlich weniger Kratzer aufweist als die Probe ohne vorwiegende (001)-Ausrichtung der Kristallite.

Patentansprüche

1. 1. Beschichtetes Substrat mit einer Anti-Reflex-Beschichtung, wobei die Anti-Reflex-Beschichtung als eine interferenzoptische Beschichtung mit zumindest zwei niedrigbrechenden Schichten und zumindest einer hochbrechenden Schicht ausgebildet ist, wobei die hochbrechende Schicht eine transparente Hartstoffschicht ist und die Hartstoffschicht kristallines Aluminiumnitrid mit einer hexagonalen Kristallstruktur mit einer vorwiegenden (001)-Vorzugsrichtung und die niedrigbrechenden Schichten SiO_2 enthält und wobei die hochbrechende Schicht zwischen den niedrigbrechenden Schichten angeordnet ist.
2. Beschichtetes Substrat gemäss Anspruch 1, wobei die niedrigbrechenden Schichten SiO_2 und/oder dotiertes SiO_2 , bevorzugt mit Al als Dopant enthalten und/oder zumindest eine niedrigbrechende Schicht mit einem oder mehreren Oxide, Nitriden, Carbiden und/oder Carbonitriden ausgewählt aus der Gruppe der Elemente Silizium, Bor, Zirkon, Titan, Nickel, Chrom oder Kohlenstoff dotiert ist und/oder N_2 enthält.
3. Beschichtetes Substrat gemäss einem der vorherigen Ansprüche, wobei die niedrigbrechenden Schichten einen Brechwert bei einer Wellenlänge von 550 nm im Bereich von 1,3 bis 1,6, bevorzugt 1,45 bis 1,5 und die hochbrechenden Schichten einen Brechwert bei einer Wellenlänge von 550 nm im Bereich von 1,8 bis 2,3, bevorzugt 1,95 bis 2,1 aufweisen.
4. 4. Beschichtetes Substrat gemäss einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Anteile der Kristallstruktur in der hochbrechenden Schicht mit (001)-Vorzugsrichtung $X_{(001)}$ und $y_{(001)}$ mit

$$X_{(001)} = I_{(001)} / (I_{(001)} + I_{(100)})$$
und $y_{(001)}$ mit

$$y_{(001)} = I_{(001)} / (I_{(001)} + I_{(101)})$$
bestimmt mit Hilfe einer XRD-Messung grösser 0,5, bevorzugt grösser 0,6 und besonders bevorzugt grösser 0,75 sind.
5. Beschichtetes Substrat einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das E-Modul der hochbrechenden Schicht bei einer Prüfkraft von 10 mN 80 bis 250 GPa, bevorzugt 110 bis 200 GPa und/oder Verhältnis von Härte zu E-Modul zumindest 0,08, bevorzugt zumindest 0,1, und besonders bevorzugt $> 0,1$ ist.
6. Beschichtetes Substrat gemäss einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Gesamtschichtdicke der Hartstoffschicht höchstens 600 nm, bevorzugt weniger als 600 nm beträgt.
7. Beschichtetes Substrat gemäss einem der vorherigen Ansprüche, wobei der Anteil an Sauerstoff in der Hartstoffschicht maximal 10 at%, bevorzugt weniger als 5 at% und besonders bevorzugt weniger als 2 at% beträgt.
8. Beschichtetes Substrat gemäss einem der vorherigen Ansprüche, wobei das Substrat ein Glas, bevorzugt ein chemisch oder thermisch vorgespanntes Glas und/oder ein Saphirglas, ein Borosilikatglas, ein Aluminosilikatglas, ein Kalk-Natronglas, ein synthetisches Quarzglas, ein Lithiumaluminosilikatglas, ein optisches Glas, ein Kristall für optische Zwecke oder eine Glaskeramik ist.
9. Beschichtetes Substrat gemäss einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Restreflexion des beschichteten Substrat bei einer Wellenlänge von 750 nm nach einer Belastung gemäss Bayertest mit einer Beladung von 90 g Sand und 13 500 Oszillationen kleiner 5%, bevorzugt kleiner 3% und besonders bevorzugt kleiner 2,5% ist und/oder die Trübung der Beschichtung nach einer Belastung im Bayertest mit einer Beladung von 90 g Sand und 13 500 Oszillationen um maximal 5%, bevorzugt maximal 3% höher ist als vor der Belastung.
10. Beschichtetes Substrat gemäss einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Beschichtung drei dielektrische Schichten in Form einer ersten und einer zweiten niedrigbrechenden Schicht und einer hochbrechenden Hartstoffschicht umfasst, wobei die erste niedrigbrechende Schicht zwischen dem Substrat und der hochbrechenden Hartstoffschicht und die zweite niedrigbrechende Schicht über der hochbrechenden Hartstoffschicht angeordnet ist, wobei die Schichtdicke der ersten niedrigbrechenden Schicht im Bereich 5 bis 50 nm, bevorzugt im Bereich von 10 bis 30 nm, die Schichtdicke der zweiten niedrigbrechenden Schicht im Bereich von 40 bis 120 nm, bevorzugt im Bereich von 60 bis 100 nm und/oder die Schichtdicke der hochbrechenden Hartstoffschicht im Bereich von 80 bis 1200 nm, bevorzugt im Bereich von 100 bis 1000 nm und besonders bevorzugt im Bereich von 100 bis 700 nm liegt.
11. Beschichtetes Substrat gemäss einem der vorherigen Ansprüche 1 bis 10, wobei die Beschichtung zumindest fünf dielektrische Schichten aufweist, wobei die Beschichtung bevorzugt eine erste, eine zweite und eine dritte niedrigbrechende Schicht und eine erste und eine zweite hochbrechende Hartstoffschicht aufweist, wobei die erste niedrigbrechende Schicht zwischen dem Substrat und der ersten hochbrechenden Hartstoffschicht, die zweite niedrigbrechende Schicht zwischen der ersten und der zweiten hochbrechenden Hartstoffschicht und die dritte niedrigbrechende Hartstoffschicht über der zweiten hochbrechenden Hartstoffschicht angeordnet ist und wobei die erste niedrigbrechende Schicht eine Schichtdicke im Bereich von 10 bis 60 nm, die zweite niedrigbrechende Schicht eine Schichtdicke im Bereich von 10 bis 40 nm, die dritte niedrigbrechende Schicht eine Schichtdicke im Bereich von 60 bis 120 nm, die erste hochbrechende Hartstoffschicht eine Schichtdicke im Bereich von 10 bis 40 nm und/oder die zweite Hartstoffschicht eine Schichtdicke im Bereich von 100 bis 1000 nm aufweist.

12. Verfahren zur Herstellung eines beschichteten Substrates mit einer Anti-Reflex-Beschichtung, wobei die Anti-Reflex-Beschichtung als eine interferenzoptische Beschichtung mit zumindest zwei niedrigbrechenden Schichten und zumindest einer hochbrechenden Schicht ausgebildet ist mit zumindest folgenden Schritten:
 - a) Bereitstellen eines Substrates
 - b) Beschichtung des Substrates mit einer niedrigbrechenden, SiO_2 -haltigen Schicht,
 - c) Bereitstellen des in Schritt b) beschichteten Substrates in einer Sputtervorrichtung mit einem aluminiumhaltigen Target
 - d) Abgabe von gesputterten Partikeln mit einer Leistungsdichte im Bereich von 8 bis 1000 W/cm^2 , bevorzugt $10\text{--}100 \text{ W/cm}^2$ pro Targetfläche ab einem Enddruck von höchstens $2 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ und
 - e) Aufbringen einer weiteren, niedrigbrechenden SiO_2 -haltigen Schicht auf das in Schritt d) erhaltene beschichtete Substrat.
13. Verfahren gemäss Anspruch 12, wobei in Schritt a) ein Substrat mit einer hochbrechenden Hartschicht bereitgestellt wird und/oder die Abfolge der Prozessschritte c) bis e) mehrfach durchgeführt wird.
14. Verwendung eines beschichteten Substrates gemäss einem der Ansprüche 1 bis 11 als Uhrenglas, optisches Bauteil, Kochfläche, Displays oder Sichtscheiben im Fahrzeugbereich, Ofensichtscheibe, Glas- oder Glaskeramikauteile in Haushaltsgeräten oder als Display beispielsweise für Tablet-PCs oder Mobiltelefone, insbesondere als Touchdisplay.

Fig. 1:

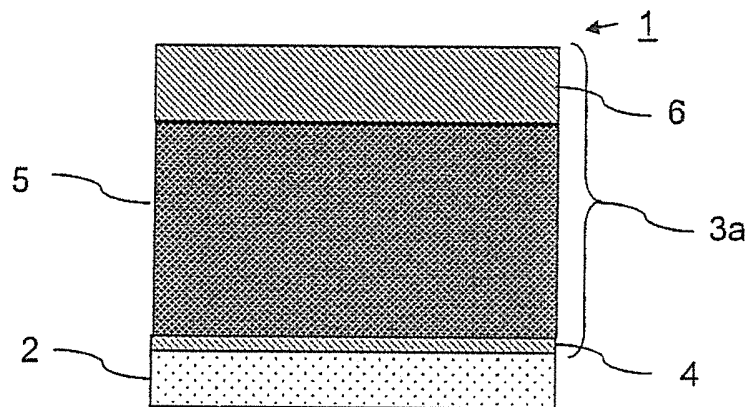


Fig. 2:

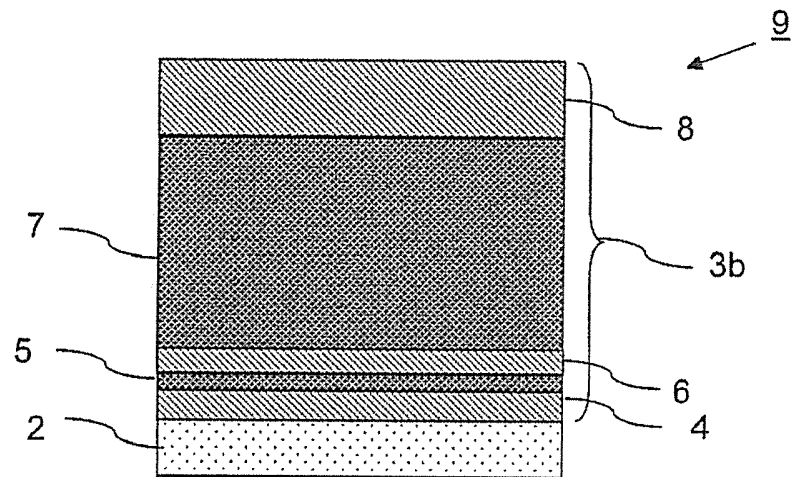


Fig. 3:

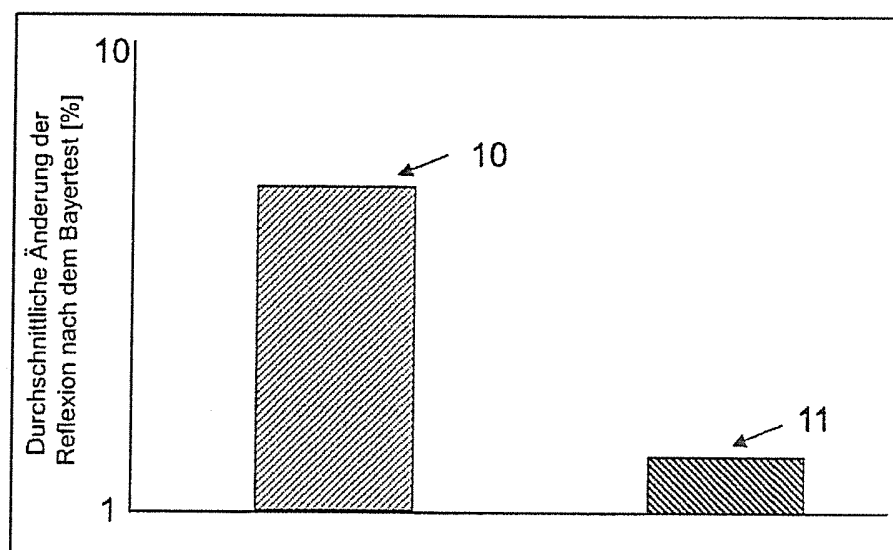


Fig. 4:

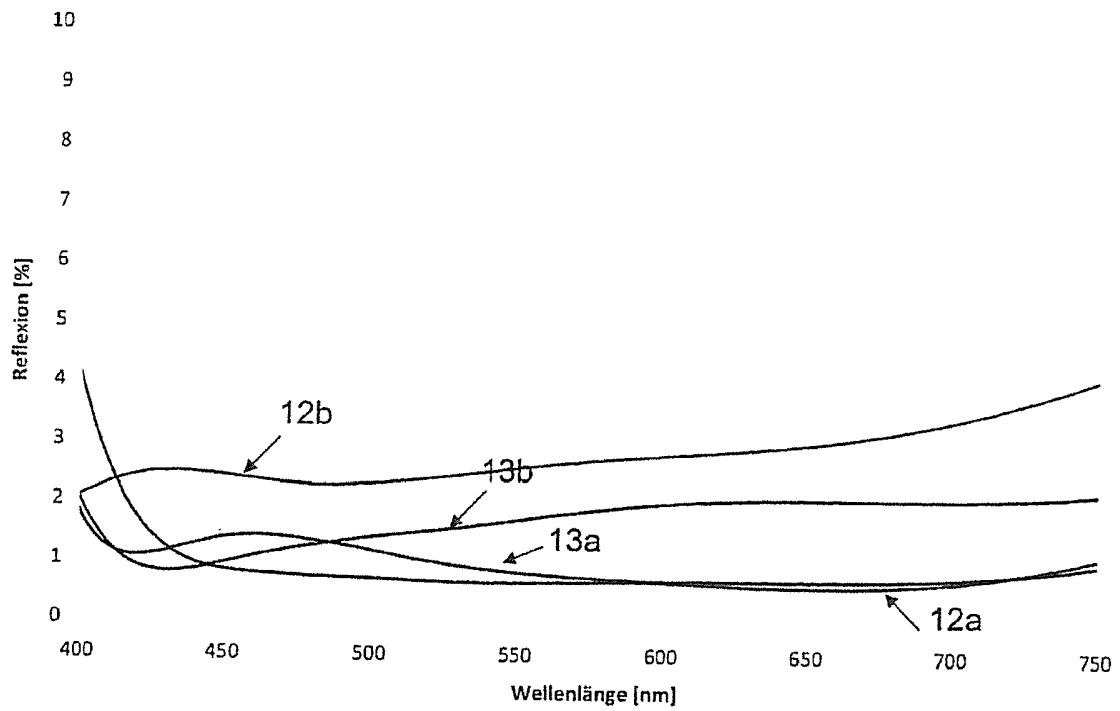


Fig. 5:

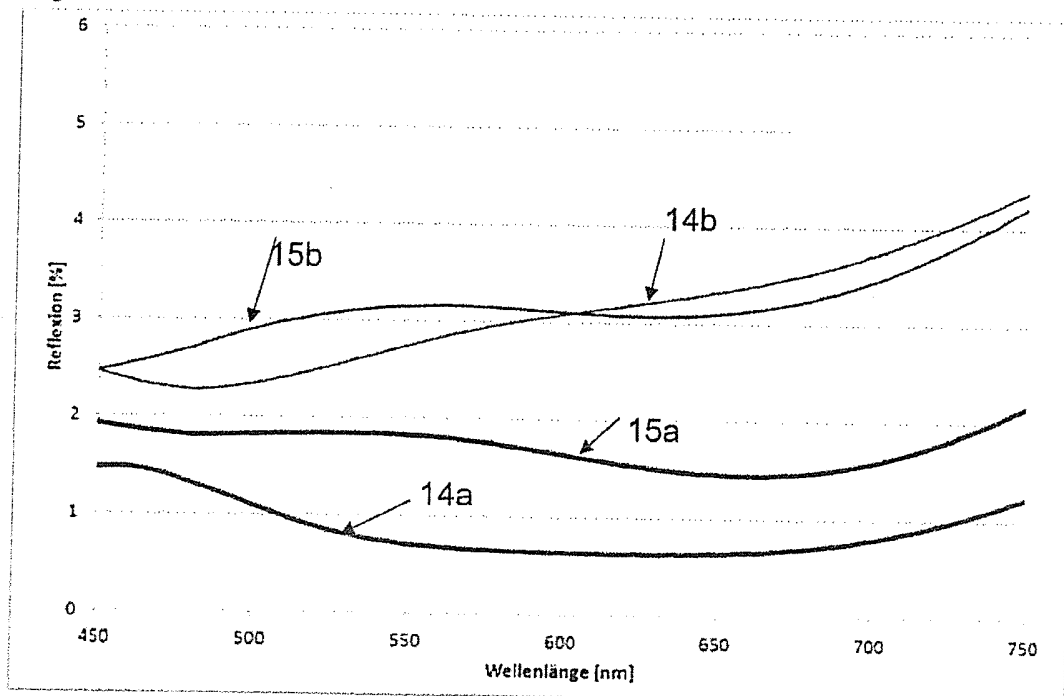


Fig. 6:

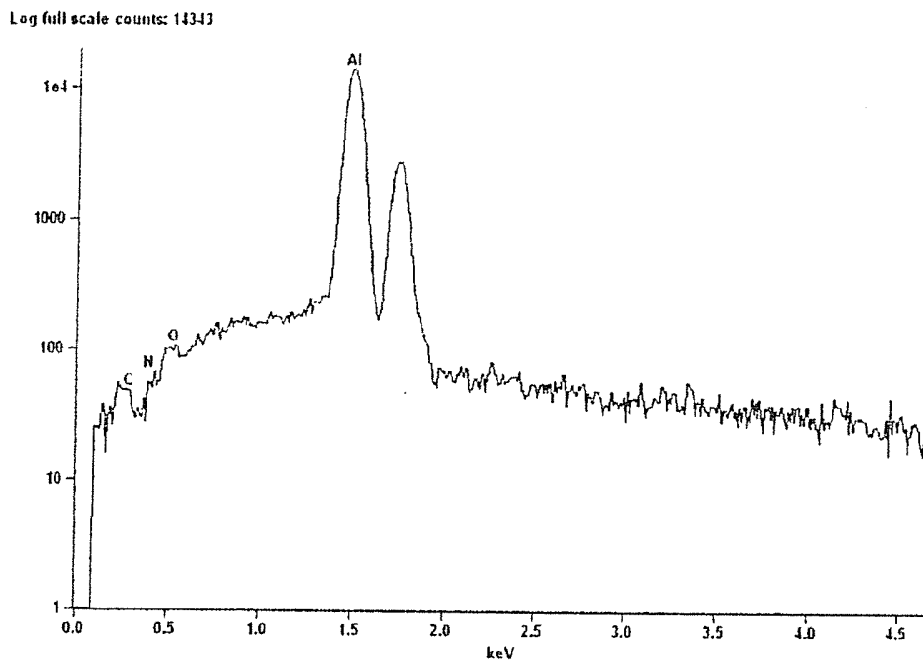
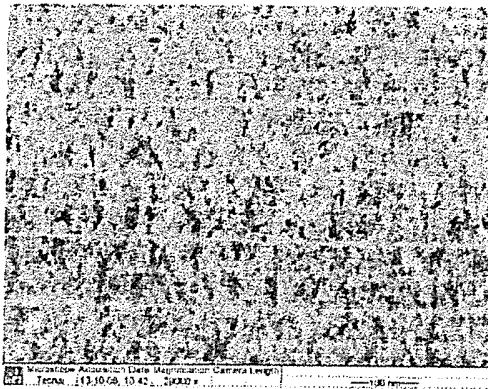


Fig. 7:

a)



b)

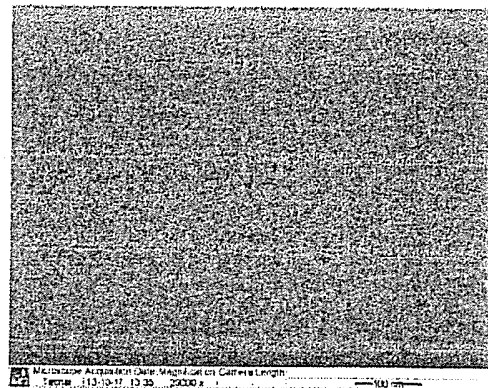


Fig. 8:

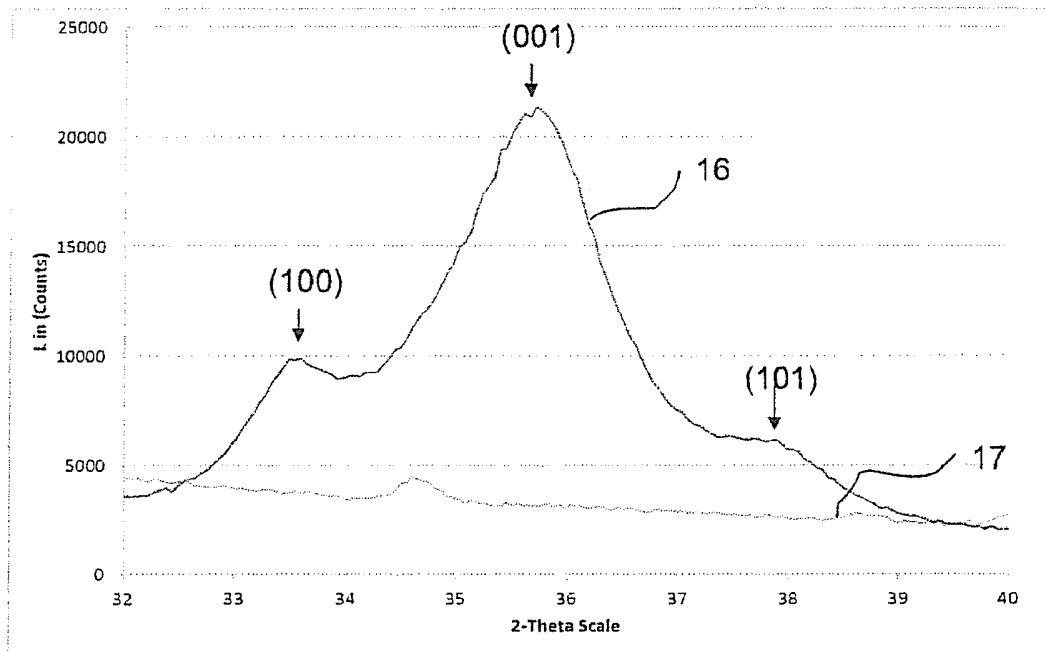


Fig. 9:

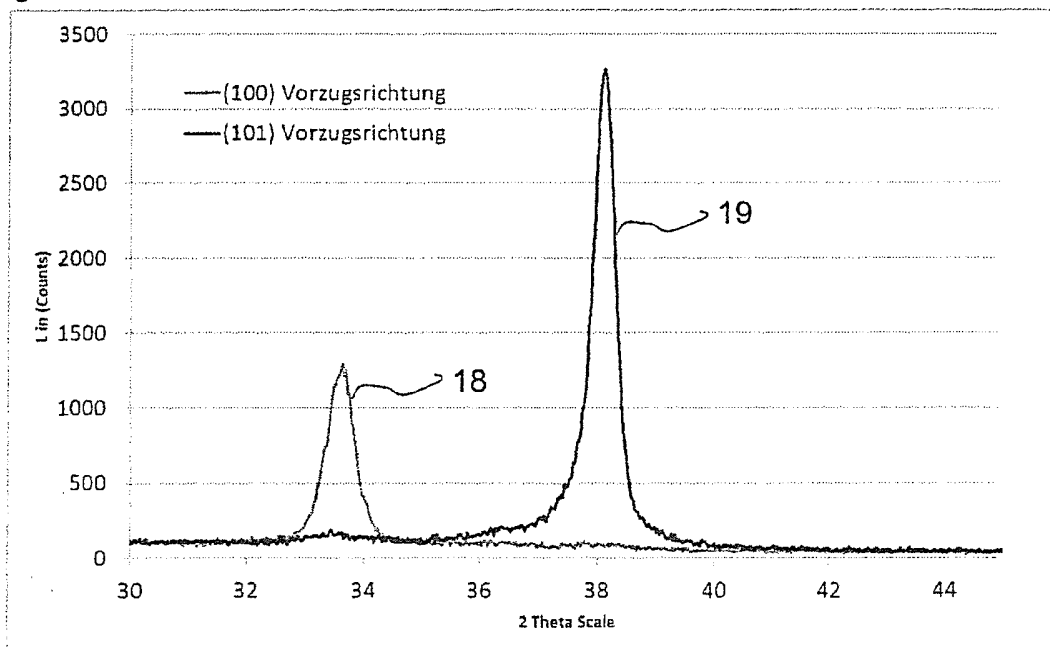


Fig. 10:

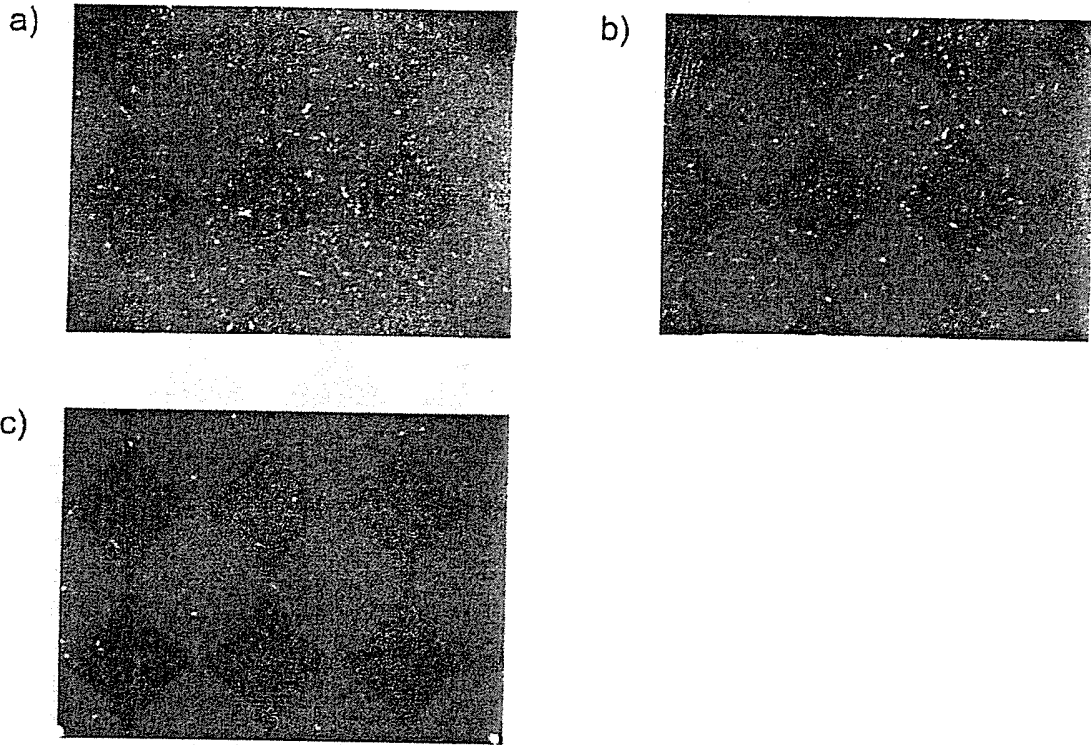


Fig. 11:

