

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-242541

(P2013-242541A)

(43) 公開日 平成25年12月5日(2013.12.5)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)		
GO2B	1/11	(2006.01)	GO2B	1/10	A	2H148		
GO2B	5/28	(2006.01)	GO2B	5/28		2K009		
C23C	14/24	(2006.01)	C23C	14/24	J	4K029		

審査請求 未請求 請求項の数 16 O L 外国語出願 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2013-82138 (P2013-82138)
 (22) 出願日 平成25年4月10日 (2013.4.10)
 (31) 優先権主張番号 10 2012 205 869.9
 (32) 優先日 平成24年4月11日 (2012.4.11)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(71) 出願人 513090138
 カール・ツァイス・イエナ・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング
 Carl Zeiss Jena GmbH
 ドイツ連邦共和国、07745 イエナ、カール・ツァイス・プロメナデー 10
 Carl-Zeiss-Promenade 10, 07745 Jena, Germany
 (74) 代理人 100110423
 弁理士 曾我 道治
 (74) 代理人 100111648
 弁理士 梶並 順

最終頁に続く

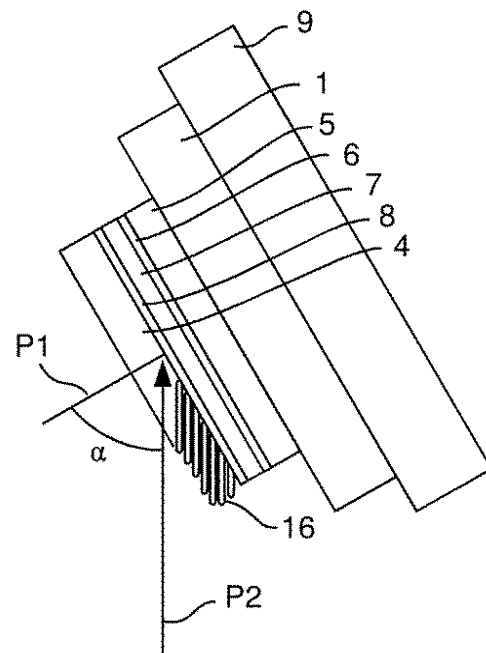
(54) 【発明の名称】 反射低減干渉層システムを作製する方法及び反射低減干渉層システム

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 反射防止性の改善をした反射低減干渉層システムの製作方法の提供。

【解決手段】 基材 1 の表面に、高い屈折率層 6, 8 と低い屈折率層 5, 7 とを交互に有する幾つかの層を適用することにより、積層体を形成し、ナノ多孔性最終層 4 を積層体に、積層体の最上層 8 の法線に対して斜角での最終層 4 の材料の蒸着により、最終層 4 の屈折率が積層体の最上層 8 の屈折率よりも低くなるようにする。

【選択図】 図 2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材の表面に、高い屈折率と低い屈折率とを交互に有する幾つかの層を適用することにより、積層体を形成する工程と、

ナノ多孔性最終層を前記積層体に、前記積層体の最上層の法線に対して斜角での前記最終層の材料の蒸着により、前記最終層の屈折率が前記積層体の最上層の屈折率よりも低くなるように適用する工程と

を含む、反射低減干渉層システムを作製する方法。

【請求項 2】

前記最終層の材料を 60 度以上の斜角で蒸着する請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 3】

前記最終層の材料の蒸着の間、前記積層体を移動させない請求項 1 又は 2 に記載の方法

。

【請求項 4】

前記最終層の材料の蒸着の間、前記積層体を移動させる請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 5】

前記積層体の層及び前記最終層の層がともに、非有機材料から形成される請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

前記最終層が 30 nm ~ 200 nm の範囲の層厚で形成される請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 7】

前記最終層が 1.3 未満の有効屈折率で形成される請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

フッ化物層又は酸化物層を前記最終層の材料として使用する請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

高い屈折率と低い屈折率とを交互に有する幾つかの層による積層体と、

前記積層体の最上層に適用されるナノ多孔性最終層であって、前記最終層の屈折率が前記積層体の最上層の屈折率より低く、前記最終層が前記積層体の最上層の法線に対して斜角での前記最終層の材料の蒸着により形成される最終層と

を備える、反射低減干渉層システム。

30

【請求項 10】

請求項 9 に記載の反射低減干渉層システムが適用されている表面を備える光学素子。

【請求項 11】

基材の表面に、高い屈折率と低い屈折率とを交互に有する幾つかの層を適用することにより、積層体を形成する工程と、

ナノ構造を有する、前記積層体の最終層を、自己マスクングによるドライエッチングを用いて確率的な表面レリーフ構造を形成することにより、前記最終層の屈折率が前記積層体の最上層の屈折率より低くなるように作製する工程と

を含む、反射低減干渉層システムを作製する方法。

40

【請求項 12】

前記最終層が 1.3 未満の有効屈折率で形成される請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記最終層が 30 nm ~ 200 nm の範囲の層厚で形成される請求項 11 又は 12 に記載の方法。

【請求項 14】

非有機材料の前記層を真空コーティングプロセスにより適用する請求項 11 ~ 13 のいずれか一項に記載の方法。

50

【請求項 15】

ガラス基材を基材として使用する請求項 1 ~ 8 又は 11 ~ 14 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 16】

光学素子を基材として使用する請求項 1 ~ 8 又は 11 ~ 15 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、反射低減干渉層システムを作製する方法と、反射低減干渉層システムとに関する。

10

【背景技術】**【0002】**

光学素子の反射防止コーティングのために、反射低減干渉層システムを素子の表面に適用することが知られている。しかしながら、干渉層システムの反射防止性を更に改善することが引き続き必要とされている。特に、反射防止コーティングが広範な波長範囲にわたって望まれる場合、例えば層の数を増やすことで反射防止性の改善を実現するには困難が伴う。それに加えて、層の数を増やすことにより、望ましくないことにコストが高くなる。

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】**【0003】**

これに端を発し、本発明の目的は反射低減干渉層システムを作製する方法を提供することであり、この方法を用いて、改善された反射低減干渉層システムを作製することができる。さらに、改善された反射低減干渉層システムが提供される。

【課題を解決するための手段】**【0004】**

この目的は、反射低減干渉層システムを作製する方法であって、基材の表面に、高い屈折率と低い屈折率とを交互に有する幾つかの層を適用することにより、積層体を形成し、ナノ多孔性最終層を前記積層体に、前記積層体の最上層の法線に対して斜角での前記最終層の材料の蒸着により、前記最終層の屈折率が前記積層体の最上層の屈折率よりも低くなるように適用する、反射低減干渉層システムを作製する方法によって達成される。

30

【0005】

反射防止性は、かかる最終層を設けることで明らかに改善される。

【0006】

上述の屈折率は、本発明による干渉層システムが対象とする波長範囲において存在するものとする。

【0007】

ナノ多孔性最終層は具体的に、ナノ多孔性最終層が、干渉層システムが対象とする入射放射光を消散することができないくらい小さい程度の孔を備えることを意味する。このため、この入射放射光では、ナノ多孔性最終層は、通常孔に空気が存在することから、ナノ多孔性最終層を作製する材料の屈折率よりも低い有効屈折率を有し、その屈折率は常に最終層の材料の屈折率よりも小さい。

40

【0008】

斜角でのかかる蒸着の例は、当業者にとって既知のいわゆる G L A D プロセス（視射角蒸着（Glancing Angle Deposition））である。特に、これに関しては一例として、Y.-P. Zhao et al., "Designing Nanostructures by Glancing Angle Deposition", Proceedings of SPIE Vol. 5219 Nanotubes and Nanowires, pages 59 - 73を参照する。そこで記載された蒸着プロセスは、引用することによりその全体が本明細書の一部をなすものとし、ナノ多孔性最終層の適用に使用することができる。

50

【0009】

本発明による方法において、前記最終層の材料を少なくとも60度及び85度以下の斜角で蒸着することができる。

【0010】

さらに、前記積層体を前記最終層の材料の蒸着の間、移動させてもよいし、させなくてもよい。

【0011】

本発明による方法において、前記積層体の層及び前記最終層の層がともに、非有機材料から形成されることができる。

【0012】

特に、前記最終層が30nm~200nm、好ましくは50nm~150nmの範囲の層厚で形成されることができる。さらに最終層を、(反射低減干渉層システムが対象とする波長範囲に対して)1.3未満の有効屈折率で形成することができる。有効屈折率は1.2未満又は1.1未満とすることもできる。

【0013】

フッ化物層(例えば MgF_2)又は酸化物層(例えば SiO_2)を最終層の材料として使用することができる。

【0014】

蒸着を室温又はより高温、例えば50~300の範囲で行うことができ、例えば MgF_2 では150で良好な結果がもたらされる。

【0015】

基材は具体的に、透明な基材として形成することができる。更に、基材は、例えばレンズ等の光学素子とすることができる。積層体が適用される表面を平板とするか又は湾曲させて形成することも可能である。

【0016】

有益なことに、本発明による方法を、積層体の層を(例えば真空下で)適用するのと全く同一のコーティングユニットにおいて行うことができる。これに関して、コーティングユニットにおけるホルダーを、例えばコーティングユニットを傾けることができるように形成することができる。かかるコーティングユニットでのコーティングは通常真空下で行われるため、ナノ多孔性最終層を形成するのに更なる出し入れ(inward and outward transfer)の必要がない。

【0017】

反射低減干渉層システムを作製するための本発明による方法において、ナノ多孔性最終層の屈折率は特に、積層体の層の最も低い屈折率よりも低くすることができる。

【0018】

上記の目的はさらに、反射低減干渉層システムであって、幾つかの層が高い屈折率と低い屈折率とを交互に有する積層体と、前記積層体の最上層に適用されるナノ多孔性最終層であって、該最終層の屈折率が該積層体の最上層の屈折率より低く、該最終層が該積層体の最上層の法線に対して斜角での該最終層の材料の蒸着により形成される、最終層と、を備える、反射低減干渉層システムによって達成される。

【0019】

優れた反射防止性を反射低減干渉層システムに与えることができる。

【0020】

反射低減干渉層システムにおいて、前記積層体の層及び前記最終層の層がともに、非有機材料から形成されることができる。

【0021】

加えて、前記最終層が50nm~150nmの範囲の層厚で形成されることができる。

【0022】

前記最終層が1.3未満、特に1.2未満、好ましくは1.1未満の有効屈折率を有することができる。

10

20

30

40

50

【0023】

加えて、本発明による反射低減干渉層システムにおいて、ナノ多孔性最終層の屈折率は、積層体の層の最も低い屈折率よりも低くすることができる。

【0024】

さらに、本発明による反射低減干渉層システムが適用されている表面を備える光学素子が提供される。

【0025】

適用される反射低減干渉層システムは上記の展開 (developments) を有し得る。

【0026】

具体的には、反射低減干渉層システムを作製するための本発明による方法を展開させることができ、それにより本発明による反射低減干渉層システム (その展開を含む) を作製することができる。本発明による反射低減干渉層システムは、本発明による作製方法と併せて記載されている特徴も有し得る。

10

【0027】

加えて、反射低減干渉層システムを作製する方法であって、基材の表面に、高い屈折率と低い屈折率とを交互に有する幾つかの層を適用することにより、積層体を形成し、前記積層体の最終層を、自己マスクングによるドライエッチングを用いて確率的な表面レリーフ構造を形成することにより、該最終層の屈折率が該積層体の最上層の屈折率より低くなる (好ましくは積層体の層の最も低い屈折率よりも低くなる) ように作製する、反射低減干渉層システムを作製する方法が提供される。

20

【0028】

この方法において、最終層を、(特に反射低減干渉層システムが対象とする波長範囲に対して) 1.3未満の屈折率で、及び/又は30nm~200nmの範囲の厚さで形成することができる。

【0029】

加えて、非有機材料の層を、真空コーティングプロセスにより適用することができる。

【0030】

加えて、基材は例えばレンズ等の光学素子とすることができ、積層体が適用される表面を平らに又は湾曲させて形成することができる。

【0031】

反射低減干渉層システムを作製するためのこの方法を、ナノ多孔性最終層を斜角での材料の蒸着により形成する反射低減干渉層システムを作製するための先に記載された方法と同じように展開することができる。

30

【0032】

高い屈折率と低い屈折率とを交互に有する幾つかの層による積層体は具体的に、本明細書において高屈折率層が、直接隣接する低屈折率層よりも高い屈折率を有することを意味する。高屈折率層及び低屈折率層はともに同じ材料の層とすることができる。また、異なる低屈折率層を異なる材料から形成し、及び/又は異なる高屈折率層を異なる材料から形成することも可能である。

【0033】

例えば屈折率が1.38のMgF₂、屈折率が1.46のSiO₂、及び屈折率が1.67のAl₂O₃を、低屈折率層の材料として使用することができる。例えば、屈折率が2.3のTiO₂又は屈折率が2.1の物質H1(Merck製のコーティング材料)を高屈折率層の材料として使用することができる。上述の屈折率は可視スペクトル範囲を対象とする。

40

【0034】

上記の特徴、そして後にさらに説明されることになる特徴は、本発明の範囲から逸脱することなく、記載の組み合わせにおいてだけでなく、他の組み合わせにおいても、又は単独でも用いることができることは理解されたい。

【0035】

50

本発明は、本発明に不可欠である特徴も開示する添付の図面を参照して、例として以下に更に詳細に説明される。

【図面の簡単な説明】

【0036】

【図1】本発明による反射低減干渉層システムの概略図である。

【図2】反射低減干渉層システムを作製する方法を説明する概略図である。

【図3】従来の反射低減干渉層システムと比較した図1による本発明による反射低減干渉層システムの反射率を示す図である。

【図4】従来の反射低減干渉層システムと比較した本発明による更なる反射低減干渉層システムの反射率を示す図である。

10

【図5】従来の反射低減干渉層システムと比較した本発明による更なる反射低減干渉層システムの反射率を示す図である。

【図6】従来の反射低減干渉層システムと比較した本発明による更なる反射低減干渉層システムの反射率を示す図である。

【図7】従来の反射低減干渉層システムと比較した本発明による更なる反射低減干渉層システムの反射率を示す図である。

【図8】従来の反射低減干渉層システムと比較した本発明による更なる反射低減干渉層システムの反射率を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0037】

20

図1は、積層体3とその上に形成されるナノ多孔性最終層4とを含む、本発明による反射低減干渉層システム2を備える基材1を示す。基材1は所定の波長範囲（例えば400nm～700nm）の放射光に対して透明である。そのため、基材は例えばプラスチック又はガラスから形成することができる。ここで記載される例では、基材はガラス（例えばBK7）である。基材1は反射防止コーティングが施される光学素子（例えばレンズ等）であるのが好ましい。

【0038】

積層体3は高い屈折率と低い屈折率とを交互に有する4つの層5、6、7、8を含む。層5と層7とがともに Al_2O_3 層（低屈折率）であり、層6と層8とが高屈折率層であるH1層（H1はMerck製のコーティング材料である）である。層5～層8の層厚はそれぞれ、91.1nm、24.1nm、52.4nm及び21.2nmである。

30

【0039】

ナノ多孔性最終層4はこの積層体上に、そのため第4の層8上に形成される。ナノ多孔性最終層は、干渉層システム2が対象とする入射放射光を消散することができないくらい小さい程度の孔を備える。したがって具体的に、孔は最大でも数十nm未満であり得る。このため、この入射放射光では、ナノ多孔性最終層4は、通常孔に空気が存在することから、ナノ多孔性最終層4を作製する材料の屈折率よりも低い有効屈折率を有し、その屈折率は常に最終層4の材料の屈折率よりも小さい。

【0040】

ここではナノ多孔性最終層4は MgF_2 から形成されており、107.3nmの厚さを有する。ここでは、ナノ多孔性最終層4を第4の層8の法線P1に対して斜角での MgF_2 の蒸着により形成した。これは図2において概略的に表されている。積層体3を備える基材1は、蒸着の角度がおよそ60度となるように、ナノ多孔性最終層4の材料の蒸着の方向（矢印P2により示される）に対して傾斜しているキャリア9に固定されている。蒸着の角度は少なくとも55度から75度未満までの範囲とすることができる。

40

【0041】

それにより、蒸着の斜角により第4の層8の法線に対して傾斜している円柱構造16が、図2に概略的に示されるように形成される。

【0042】

図1及び図2の図は本発明をより良好に説明することができるように正確な縮尺ではな

50

い。

【0043】

斜角でのかかる蒸着は例えば、いわゆるGLADプロセス（視射角蒸着）である。

【0044】

ここで記載される例のように、ナノ多孔性最終層4の材料の蒸着の間、積層体3を蒸着の方向P2に対して変えず、かつ積層体3を移動もさせない場合、ナノ多孔性最終層4は記載される柱状ナノ構造を備える。この場合、ナノ多孔性最終層4は柱状薄層と呼ぶこともできる。かかる柱状薄層は図2に概略的に表されている。

【0045】

当然ながら、ナノ多孔性最終層4の材料の蒸着の間、積層体3を回転させ、及び/又は積層体3を並進移動させることも可能であり、その結果柱状ナノ構造は直線状には伸びないが、例えば螺旋構造、ジグザグ形状に伸びる円柱、角形スパイラル等の他の形状を備えることができる。

10

【0046】

図3において、反射率が、3つの異なる入射角（60度 $\alpha o i = 60$ 度の入射角、45度 $\alpha o i = 45$ 度の入射角及び0度 $\alpha o i = 0$ 度の入射角）に関して、非偏光の入射放射光の波長に対する百分率として表される。この図において、反射率はy軸上にプロットされ、波長はnm単位でx軸上にプロットされる。曲線10は、曲線11として表される従来の反射低減干渉層システム2の反射率と比較した、0度の入射角での図1による反射低減干渉層システム2の反射率を示す。従来の干渉層システムは、従来の干渉層システムの最終層がナノ多孔性最終層ではなく、例えば可視波長範囲での屈折率が1.35を超える標準的なMgF₂層として形成されることが異なる以外は、図1による層システムと同じ層順序を有する。曲線10と曲線11との比較から示されるように（参照符号10及び参照符号11は、線図がどの曲線に属するかを明らかにするために何度か設けられている）、本発明による干渉層システム2はより低い、そのため改善された反射率を有する。

20

【0047】

曲線12は45度の入射角に関する図1による反射低減干渉層システム2の反射率を%単位で示し、曲線14は60度の入射角に関する図1による反射低減干渉層システム2の反射率を%単位で示す。曲線13及び曲線15は、曲線11と同じように従来の反射低減干渉層システム2の反射率を示し、曲線13は45度の入射角に関する反射率を示し、曲線15は60度での入射角に関する反射率を示す。

30

【0048】

このため、光の高い入射角であっても本発明による反射低減干渉層システム2を用いることで、優れた反射防止性が達成される。

【0049】

図4において、図3と同じように、非偏光の入射光の波長の関数として、0度、45度及び60度の入射角に関する本発明による干渉層システム2での反射率（曲線10、曲線12及び曲線14）を、対応する従来の干渉層システム（曲線11、曲線13及び曲線15）と比較して示す。本発明による干渉層システム2の構造を以下の表1に示す。これから、積層体3が基材1上に9つの層を伴い形成され、ナノ多孔性カバー層が第10の層としてこの上に形成されていることが分かる。

40

【0050】

【表 1】

層番号	層材料	層厚(nm)
	基材1	
1	TiO ₂	11.2
2	SiO ₂	45.9
3	TiO ₂	28.2
4	SiO ₂	19.1
5	TiO ₂	125.9
6	SiO ₂	14.1
7	TiO ₂	23.3
8	SiO ₂	44.5
9	TiO ₂	11.1
10	MgF ₂	124.4

10

【0051】

曲線 1 1、曲線 1 3 及び曲線 1 5 による反射率は、入射角 0 度、45 度及び 60 度に関する従来の干渉層システムの反射率に対応する。ここで従来の干渉層システムは本発明による干渉層システムと同じように 10 個の層を有するが、最後の層はナノ多孔性最終層ではなく、標準的な MgF₂ 薄層として形成される。

20

【0052】

図 5 において、本発明による干渉層システム 2 の更なる実施形態での反射率が、図 2 と同じように、最終層がナノ多孔性 MgF₂ 層ではなく、従来の MgF₂ 層である従来の干渉層システムと比較して示される。この実施形態による干渉層システムの構造を以下の表に示す：

【0053】

【表 2】

層番号	層材料	層厚(nm)
	基材1	
1	Al ₂ O ₃	79.3
2	H1	20.6
3	MgF ₂	14.7
4	H1	138.1
5	MgF ₂	28.4
6	H1	22.4
7	MgF ₂	116.2

30

【0054】

図 6 において、本発明による干渉層システムでの反射率が図 3 と同じように示される。干渉層システムの構造は図 1 による構造に相当するものであるが、最終層 4 は斜方蒸着により形成されるものではなく、自己マスクングによるドライエッチングによって作製される確率的な表面レリーフ構造を備える。自己マスクングは、本明細書では原子及び / 又は分子が表面に付着する、及び / 又は統計的に分布されたエッチマスクングのような、材料摩耗に対する保護を与える接着を形成するプロセスを意味する。そのマスクング特性は、層の材料のエッチング速度と比較してより低いエッチング速度によるものである。不規則

40

50

な配置のために、局所的に異なる高さの材料摩耗、及びそれにより所望の表面の構造化がもたらされる。かかる自己マスクングは、例えばフッ素含有プラズマでの反応性ドライエッチング中に起こる。

【0055】

ここで記載される例における第1の層から第4の層の層厚はそれぞれ、93.8 nm、15.6 nm、71.5 nm及び5.0 nmである。最終層4は厚さ163.8 nmのSiO₂層であり、記載の表面レリーフ構造が存在する。そのためこの場合でも、最終層は、構造化が本発明による干渉層システム2が対象とする放射光を消散することができない寸法しか有しないことから、最終層を形成する材料の屈折率より低い有効屈折率を有する。

10

【0056】

図7において、本発明による干渉層システム2の更なる実施形態での反射率が、図4と同じように示される。ここでは、図7による干渉層システムは以下の表から分かるように、図2による干渉層システムと非常に類似する層順序を有する。加えて、最終SiO₂層が図6による本発明による干渉層システムの場合と同じように、確率的な表面レリーフ構造を伴って形成される。

【0057】

【表3】

層番号	層材料	層厚(nm)
	基材1	
1	TiO ₂	11.4
2	SiO ₂	45.9
3	TiO ₂	29.4
4	SiO ₂	18.9
5	TiO ₂	139.5
6	SiO ₂	24.0
7	TiO ₂	18.8
8	SiO ₂	71.4
9	SiO ₂	163.8

20

30

【0058】

図8において、反射率が本発明による類似の干渉層システムについて図5と同じように示される。ここでは、図8による干渉層システムが図5による干渉層システムと同じ層順序を有するが、層厚が変更されており、最終SiO₂層は確率的な表面レリーフ構造を伴って形成される。層厚及び層順序を以下の表に示す：

【0059】

【表 4】

層番号	層材料	層厚(nm)
	基材1	
1	Al ₂ O ₃	42.0
2	H1	19.6
3	MgF ₂	18.8
4	H1	145.6
5	MgF ₂	33.3
6	H1	14.8
7	SiO ₂	163.8

10

【0060】

図3～図8全てから分かるように、本発明による干渉層システムの実施形態は、広範の入射角にわたって（特に高い入射角であっても）優れた反射防止性を有する。

【0061】

本発明による反射低減干渉層システム2は、まさに $g < 2$ の範囲において（ g は干渉層システムが設計されるスペクトル範囲の最高波長と最低波長との比である）、反射防止コーティングの明らかな改善を達成することができることから、特に非常に広帯域の反射防止コーティングにとって有利である。特に g 値が3までの場合に、明らかな改善を達成することができる。

20

【0062】

本発明による干渉層システムは、先に記載されたように、基材1の平面に適用することができるだけではない。基材1は、例えば、後に反射低減干渉層システム2が適用される曲面を備えるレンズとすることができる。基材1の材料として、例えばBK7を使用することができる。

【0063】

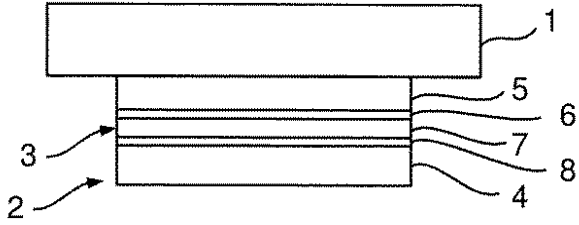
本発明による干渉層システムの層は無機層又は無機混合媒体であるのが好ましい。

30

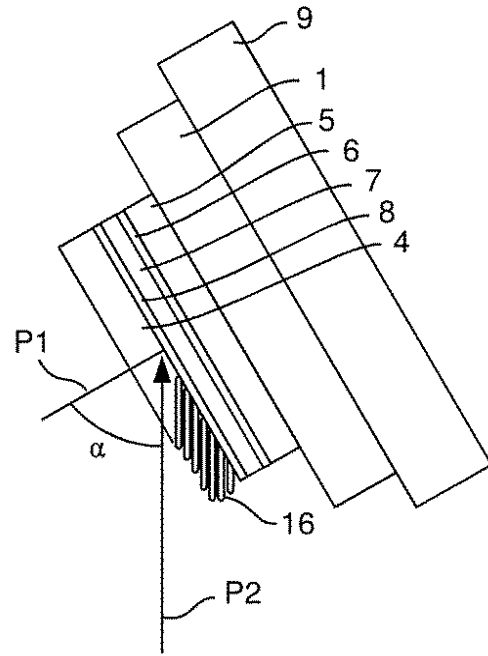
【0064】

本発明によれば低屈折率のナノ多孔性最終層4を設けることで、反射防止効果の大幅な改善をもたらされる。特に、先に記載されたより広範なスペクトル範囲に加えて、改善は角度許容の改善により達成することができる。放射光が垂直に入射しなくても、反射防止効果は従来の反射防止コーティングと比較して改善される。

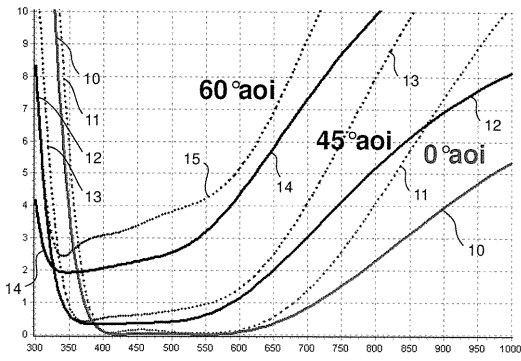
【 図 1 】



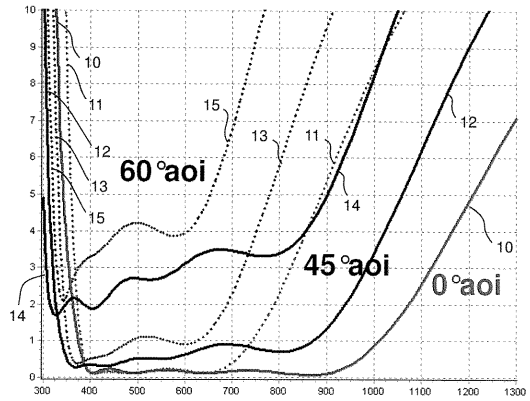
【 図 2 】



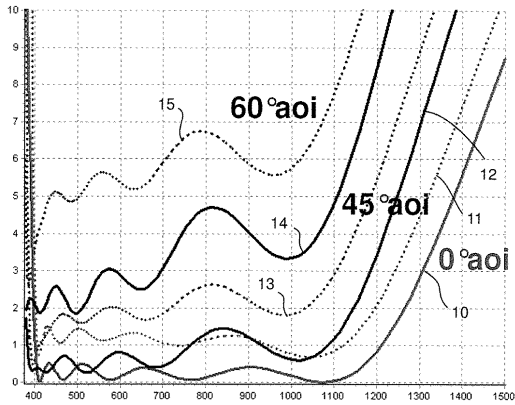
【 図 3 】



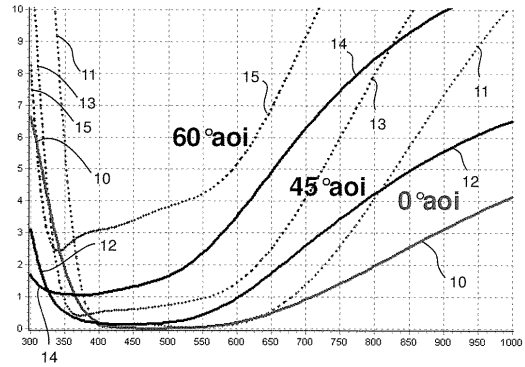
【 図 5 】



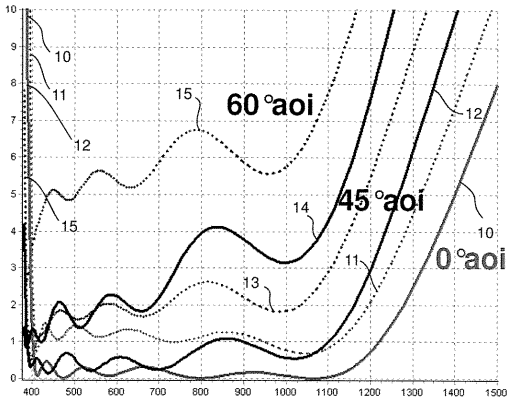
【 図 4 】



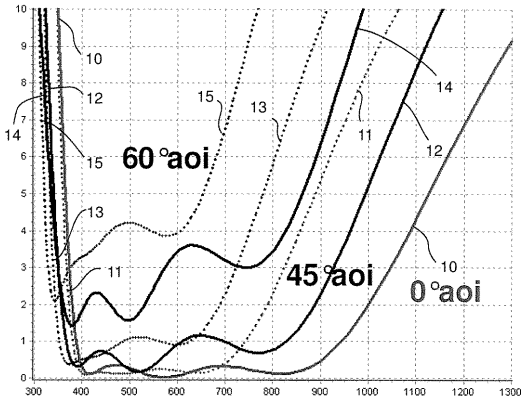
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



フロントページの続き

- (74)代理人 100122437
弁理士 大宅 一宏
- (74)代理人 100161115
弁理士 飯野 智史
- (72)発明者 シュテファネ、ブリュイノーゲ
ドイツ連邦共和国、7 3 4 3 1 アーレン、ショーベンハウアーシュトラッセ 4
- (72)発明者 トーマス、コッホ
ドイツ連邦共和国、7 3 4 6 0 ヒュットリンゲン、ホーエ・シュトラッセ 1
- (72)発明者 アレクサンドレ、ガット
ドイツ連邦共和国、0 7 7 5 1 イェナ - ミュンヘンローダ、カール - シュピッツヴェーク - シュ
トラッセ 7
- (72)発明者 ミヒャエル、ヘルガート
ドイツ連邦共和国、0 7 7 4 3 イェナ、ベーターフェンシュトラッセ 3 4 アー
- Fターム(参考) 2H148 GA24 GA33
2K009 AA01 CC03 CC06 DD03 DD11
4K029 AA04 AA09 AA11 AA24 BA42 BA44 BA46 BA48 BB02 BC07
BD06 CA01 DB05 EA01 GA02 JA02

【外国語明細書】

Title of Invention

Process for producing a reflection-reducing interference layer system as well as reflection-reducing interference layer system

The present invention relates to a process for producing a reflection-reducing interference layer system as well as a reflection-reducing interference layer system.

It is known, for the anti-reflection coating of optical elements, to apply a reflection-reducing interference layer system to the surfaces of the element. However, there is the continuing need to further improve the anti-reflection properties of the interference layer system. In particular if an anti-reflection coating is desired over a broad wavelength range, improvements in the anti-reflection properties are possible with difficulty for example by increasing the number of layers. Besides, an increase in the number of the layers leads, in undesired manner, to higher costs.

Starting from here, the object of the invention is to provide a process for producing a reflection-reducing interference layer system with which an improved reflection-reducing interference layer system can be produced. Furthermore, an improved reflection-reducing interference layer system is to be provided.

The object is achieved by a process for producing a reflection-reducing interference layer system, in which a stack of layers is formed by applying to a surface of a substrate several layers which have alternately a high refractive index and a low refractive index, and in which a nanoporous final layer is applied to the stack of layers by vapour deposition of the material of the final layer at an oblique angle relative to the normal of the top layer of the stack of layers such that the refractive index of the final layer is lower than the refractive index of the top layer of the stack of layers.

The anti-reflection properties are clearly improved by the provision of such a final layer.

The stated refractive indices are to be present in the wavelength range for which the interference layer system according to the invention is designed.

By a nanoporous final layer is meant in particular that the nanoporous final layer has pores the extent of which is so small that it cannot be resolved by the incident radiation for which the interference layer system is designed. Thus, for the incident radiation, the nanoporous final layer has an effective refractive index which is lower than the refractive index of the material for producing the nanoporous final layer, as there is usually air in the pores, the refractive index of which is always lower than that of the material of the final layer.

An example of such a vapour deposition at an oblique angle is the so-called GLAD process (GLancing Angle Deposition), which is known to a person skilled in the art. In particular, reference is made in this regard by way of example to Y.-P. Zhao et al., "Designing Nanostructures by Glancing Angle Deposition", Proceedings of SPIE Vol. 5219 Nanotubes and Nanowires, pages 59 – 73. The vapour deposition processes described there are hereby incorporated in full and can be used for the application of the nanoporous final layer.

In the process according to the invention the material of the final layer can be vapour-deposited at an oblique angle of at least 60° and smaller than 85°.

Furthermore, the stack of layers can either be moved or not be moved during the vapour deposition of the material of the final layer.

In the process according to the invention the layers of the stack of layers and the layer of the final layer can in both cases be formed from non-organic materials.

In particular, the final layer can be formed with a layer thickness in the range of 30 – 200 nm, preferably of 50 – 150 nm. Furthermore, the final layer can be formed with an effective refractive index of less than 1.3 (for the wavelength range for which the reflection-reducing interference layer system is designed). The effective refractive index can also be lower than 1.2 or lower than 1.1.

A fluoride layer (for example MgF_2) or an oxide layer (e.g. SiO_2) can be used as material for the final layer.

The vapour deposition can be carried out at room temperature or at a higher temperature from e.g. the range of 50°C – 300°C, wherein e.g. 150°C leads to good results with MgF_2 .

The substrate can be formed in particular as a transparent substrate. Furthermore, the substrate can be an optical element, such as e.g. a lens. It is also possible for the surface to which the stack of layers is applied to be flat or to be formed curved.

Advantageously, the process according to the invention can be carried out in one and the same coating unit in which the layers of the stack of layers are also applied (e.g. under vacuum). For this, the holder in the coating unit can e.g. be formed such that it can be tilted. As the coating in such coating units is normally carried out under vacuum, an additional inward and outward transfer is thus not necessary for the formation of the nanoporous final layer.

In the process according to the invention for producing a reflection-reducing interference layer system, the refractive index of the nanoporous final layer can in particular be lower than the lowest refractive index of the layers of the stack of layers.

The object is furthermore achieved by a reflection-reducing interference layer system with a stack of layers with several layers which have alternately a high refractive index and a low refractive index, and a nanoporous final layer, applied to the top layer of the stack of layers, the refractive index of which is lower than the refractive index of the top layer of the stack of layers and which is formed by vapour deposition of the material of the final layer at an oblique angle relative to the normal of the top layer of the stack of layers.

Excellent anti-reflection properties can be provided with a reflection-reducing interference layer system.

In the reflection-reducing interference layer system, the layers of the stack of layers and the layer of the final layer can in both cases be formed from non-organic materials.

In addition, the final layer can be formed with a layer thickness in the range of 50 – 150 nm.

The final layer can have an effective refractive index of less than 1.3, in particular less than 1.2 and preferably less than 1.1.

In addition, in the reflection-reducing interference layer system according to the invention the refractive index of the nanoporous final layer can be lower than the lowest refractive index of the layers of the stack of layers.

Furthermore, an optical element with a surface is provided, wherein a reflection-reducing interference layer system according to the invention is applied to the surface.

The applied reflection-reducing interference layer system can have the described developments.

In particular, the process according to the invention for producing a reflection-reducing interference layer system can be developed such that the reflection-reducing interference layer system according to the invention (including its developments) can be produced. The reflection-reducing interference layer system according to the invention can also have features which are described in conjunction with the production process according to the invention.

In addition, a process for producing a reflection-reducing interference layer system is provided in which a stack of layers is formed by applying several layers to a surface of a substrate which have alternately a high refractive index and a low refractive index, and in which a final layer of the stack of layers is produced by forming a stochastic surface relief structure by means of dry etching with self-masking such that the refractive index of the final layer is lower than the refractive index of the top layer of the stack of layers (preferably lower than the lowest refractive index of the layers of the stack of layers).

In this process, the final layer can be formed with a refractive index of less than 1.3 (in particular for the wavelength range for which the reflection-reducing interference layer system is designed) and/or with a thickness in the range of from 30 to 200 nm.

In addition, the layers of non-organic materials can be applied by a vacuum coating process.

In addition, the substrate can be an optical element, such as e.g. a lens, wherein the surface to which the stack of layers is applied can be formed flat or curved.

This process for producing a reflection-reducing interference layer system can be developed in the same way as the already described process for producing a reflection-reducing interference layer system in which the nanoporous final layer is formed by vapour deposition of the material at an oblique angle.

By the stack of layers with several layers which have alternately a high refractive index and a low refractive index is meant here in particular that a high refractive index layer has a higher refractive index than the directly adjacent low refractive index layer. The high refractive index and low refractive index layers can in each case be layers of the same material. However, it is also possible for different low refractive index layers to be formed from different materials and/or for different high refractive index layers to be formed from different materials.

For example MgF_2 with a refractive index of 1.38, SiO_2 with a refractive index of 1.46 and Al_2O_3 with a refractive index of 1.67 can be used as material for a low refractive index layer. For example TiO_2 with a refractive index of 2.3 or substance H1 (coating material from Merck) with a refractive index of 2.1 can be used as material for a high refractive index layer. The stated refractive indices refer to the visible spectral range.

It is understood that the features mentioned above and those yet to be explained below can be used, not only in the stated combinations, but also in other combinations or alone, without departing from the scope of the present invention.

The invention is explained in further detail below by way of example with reference to the attached drawings which also disclose features essential to the invention. There are shown in:

Fig. 1 a schematic representation of a reflection-reducing interference layer system according to the invention;

Fig. 2 a schematic representation to illustrate the process for producing a reflection-reducing interference layer system;

Fig. 3 a representation of the reflectance of the reflection-reducing interference layer system according to the invention according to Fig. 1 compared with a conventional reflection-reducing interference layer system;

Fig. 4 a representation of the reflectance of a further reflection-reducing interference layer system according to the invention compared with a conventional reflection-reducing interference layer system;

Fig. 5 a representation of the reflectance of a further reflection-reducing interference layer system according to the invention compared with a conventional reflection-reducing interference layer system;

Fig. 6 a representation of the reflectance of a further reflection-reducing interference layer system according to the invention compared with a conventional reflection-reducing interference layer system;

Fig. 7 a representation of the reflectance of a further reflection-reducing interference layer system according to the invention compared with a conventional reflection-reducing interference layer system; and

Fig. 8 a representation of the reflectance of a further reflection-reducing interference layer system according to the invention compared with a conventional reflection-reducing interference layer system.

Fig. 1 shows a substrate 1 with a reflection-reducing interference layer system 2 according to the invention which comprises a stack of layers 3 and a nanoporous final layer 4 formed thereon. The substrate 1 is transparent for radiation of a predetermined wavelength range (e.g. 400 – 700 nm). Thus, the substrate can be formed e.g. from plastic or glass. In the example described here, it is glass (e.g. BK7). The substrate 1 is preferably an optical element (such as e.g. a lens) which is to be given an anti-reflection coating.

The stack of layers 3 has four layers 5, 6, 7, 8 which have alternately a high refractive index and a low refractive index. The layers 5 and 7 in each case are an Al_2O_3 layer (low refractive index) and the layers 6 and 8 are an H1 layer (H1 is a coating material from Merck), wherein the H1 layers are the high refractive index layers. The layer thicknesses of the layers 5 to 8 are 91.1 nm, 24.1 nm, 52.4 nm and 21.2 nm.

The nanoporous final layer 4 is formed on this stack of layers, and thus on the fourth layer 8. The nanoporous final layer has pores the extent of which is so small that it cannot be resolved by the incident radiation for which the interference layer system 2 is designed. Thus, the pores can in particular have a maximum extent of less than a few 10s of nm. For the incident radiation, therefore, the nanoporous final layer 4 has an effective refractive index which is lower than the refractive index of the material for producing the nanoporous final layer 4, as there is usually air in the pores, the refractive index of which is always lower than that of the material for the final layer 4.

The nanoporous final layer 4 here is formed from MgF_2 and has a thickness of 107.3 nm, wherein the nanoporous final layer 4 was formed by vapour deposition of MgF_2 at an oblique angle relative to the normal P1 of the fourth layer 8. This is represented schematically in Fig. 2. The substrate 1 with the stack of layers 3 is secured to a carrier 9 which is inclined relative to the direction of vapour deposition (indicated by arrow P2) of the material for the nanoporous final layer 4 such that the angle of vapour deposition α is approx. 60° . The angle of vapour deposition α can be in the range of at least 55° and less than 75° .

Columnar structures 16 which are inclined relative to the normal of the fourth layer 8 because of the oblique angle of vapour deposition are thereby formed, as indicated schematically in Fig. 2. The representation in Figs. 1 and 2 is not to scale, in order to be able to better illustrate the invention.

Such a vapour deposition at an oblique angle is e.g. the so-called GLAD process (GLancing Ange Deposition).

If, as in the example described here, the stack of layers 3 is not changed relative to the direction of vapour deposition P2 during the vapour deposition of the material for the nanoporous final layer 4 and the stack of layers 3 is also not moved, the nanoporous final layer 4 has the described columnar nanostructure. In this case, the nanoporous final layer 4 can also be called a columnar thin layer. Such a columnar thin layer is represented schematically in Fig. 2.

Naturally, it is also possible to rotate the stack of layers 3 during the vapour deposition of the material for the nanoporous final layer 4 and/or to move it translationally, with the result that the columnar nanostructures do not extend in a straight line, but can have other shapes, such as e.g. a helical structure, columns which extend in a zigzag shape, square spirals, etc.

In Fig. 3, the reflectance is represented as a percentage relative to the wavelength of the incident unpolarized radiation for three different angles of incidence (60°aoi = angle of incidence of 60° ; 45°aoi = angle of incidence of 45° and 0°aoi = angle of incidence of 0°), wherein the reflectance is plotted on the y-axis and the wavelength in nm is plotted on the x-axis. The curve 10 shows the reflectance of the reflection-reducing interference layer system 2 according to Fig. 1 in % at an angle of incidence of 0° compared with the reflectance of a conventional reflection-reducing interference layer system, which is represented as curve 11. The conventional interference layer system has the same sequence of layers as the layer system according to Fig. 1, with the difference that the final layer in the conventional interference layer system is formed not as a nanoporous final layer, but as a normal MgF_2 layer which has e.g. a refractive index of more than 1.35 in the visible wavelength range. As shown from a comparison of the curves 10 and 11 (the reference numbers 10 and 11 are drawn in several times in order to make it clear which line belongs to which curve), the interference layer system 2 according to the invention has a lower, and thus an improved, reflectance.

The curve 12 shows the reflectance of the reflection-reducing interference layer system 2 according to Fig. 1 in % for an angle of incidence of 45° and the curve 14 shows the reflectance of the reflection-reducing interference layer system according to Fig. 1 in % for an angle of incidence of 60° . The curves 13 and 15 show, in the same way as the curve 11, the reflectance

of a conventional reflection-reducing interference layer system, wherein the curve 13 shows it for an angle of incidence of 45° and the curve 15 for an angle of incidence of 60° .

Thus, excellent anti-reflection properties are achieved with the reflection-reducing interference layer system 2 according to the invention even at high angles of incidence of the light.

In Fig. 4, in the same way as in Fig. 3, the reflectance is shown as a function of the wavelength of the incident unpolarized light for an interference layer system according to the invention (curves 10, 12 and 14) for angles of incidence of 0° , 45° and 60° compared with a corresponding conventional interference layer system (curves 11, 13 and 15). The structure of the interference layer system according to the invention is given in the following Table 1. It can be seen from this that the stack of layers 3 is formed with nine layers on the substrate 1 and the nanoporous cover layer is formed on this as a tenth layer.

Layer no.	Layer material	Layer thickness (nm)
	Substrate 1	
1	TiO ₂	11.2
2	SiO ₂	45.9
3	TiO ₂	28.2
4	SiO ₂	19.1
5	TiO ₂	125.9
6	SiO ₂	14.1
7	TiO ₂	23.3
8	SiO ₂	44.5
9	TiO ₂	11.1
10	MgF ₂	124.4

The reflectance according to curves 11, 13 and 15 corresponds to that of a conventional interference layer system for the angles of incidence 0° , 45° and 60° , which has ten layers in the same way as the interference layer system according to the invention, wherein however the last layer is formed not as a nanoporous final layer, but as a normal MgF₂ thin layer.

In Fig. 5 the reflectance for a further embodiment of the interference layer system 2 according to the invention is shown, in the same way as in Fig. 2, compared with a conventional interference layer system in which the final layer is not a nanoporous MgF₂ layer, but only a conventional MgF₂ layer. The structure of the interference layer system according to this embodiment is given in the following table:

Layer no.	Layer material	Layer thickness (nm)
	Substrate 1	
1	Al ₂ O ₃	79.3
2	H1	20.6
3	MgF ₂	14.7
4	H1	138.1
5	MgF ₂	28.4
6	H1	22.4
7	MgF ₂	116.2

In Fig. 6 the reflectance for an interference layer system according to the invention is represented in the same way as in Fig. 3. The structure of the interference layer system corresponds to the structure according to Fig. 1, wherein however the final layer 4 is not formed by oblique vapour deposition, but has a stochastic surface relief structure which is produced by dry etching with self-masking. By self-masking is meant here the process in which atoms and/or molecules attach to the surface and/or form bonds which, like a statistically distributed etch masking, provide protection against material abrasion. Its masking property is due to a lower etch rate compared with that of the material of the layer. Because of the irregular arrangement, a material abrasion of locally different height, and thus the desired surface structuring, then results. Such a self-masking occurs e.g. during reactive dry etching in fluorine-containing plasmas.

The layer thicknesses of the first to the fourth layer in the example described here are 93.8 nm, 15.6 nm, 71.5 nm and 5.0 nm. The final layer 4 is an SiO₂ layer with a thickness of 163.8 nm, wherein the described surface relief structure is present. Thus, in this case too, the final layer has an effective refractive index which is lower than the refractive index of the material from which the final layer is formed, as the structuring only has those dimensions which cannot resolve the radiation for which the interference layer system 2 according to the invention is designed.

In Fig. 7 the reflectance for a further embodiment of the interference layer system 2 according to the invention is represented in the same way as in Fig. 4, wherein the interference layer system according to Fig. 7 has a very similar sequence of layers to the interference layer system according to Fig. 2, as can be seen from the following table. In addition, the final SiO₂ layer is formed, in the same way as in the interference layer system according to the invention according to Fig. 6, with a stochastic surface relief structure.

Layer no.	Layer material	Layer thickness (nm)
	Substrate 1	
1	TiO ₂	11.4
2	SiO ₂	45.9
3	TiO ₂	29.4
4	SiO ₂	18.9
5	TiO ₂	139.5
6	SiO ₂	24.0
7	TiO ₂	18.8
8	SiO ₂	71.4
9	SiO ₂	163.8

In Fig. 8 the reflectance is shown in the same way as in Fig. 5 for a similar interference layer system according to the invention, wherein the interference layer system according to Fig. 8 has the same sequence of layers as the interference layer system according to Fig. 5, but the layer thicknesses vary and the final SiO₂ layer is in turn formed with a stochastic surface relief structure. The layer thicknesses and the sequence of layers are given in the following table:

Layer no.	Layer material	Layer thickness (nm)
	Substrate 1	
1	Al ₂ O ₃	42.0
2	H1	19.6
3	MgF ₂	18.8
4	H1	145.6
5	MgF ₂	33.3
6	H1	14.8
7	SiO ₂	163.8

As can be seen from all of the Figures 3 to 8, the embodiments of the interference layer system according to the invention have excellent anti-reflection properties over a large range of angles of incidence (in particular even at high angles of incidence).

The reflection-reducing interference layer system 2 according to the invention is of advantage in particular for a very broadband anti-reflection coating, as precisely in the range of $g \geq 2$ (g is the ratio of the highest wavelength to the lowest wavelength of the spectral range for which the interference layer system is designed) clear improvements in the anti-reflection coating can be achieved. In particular with a g value of up to 3, clear improvements can be achieved.

The interference layer system according to the invention can, as previously described, not only be applied to a flat surface of the substrate 1. The substrate 1 can be e.g. a lens with a curved surface to which the reflection-reducing interference layer system 2 is then applied. As material for the substrate 1 there can be used e.g. BK7.

The layers of the interference layer system according to the invention are preferably inorganic layers or inorganic mixed media.

The provision of the low refractive index nanoporous final layer 4 leads, according to the invention, to a significant improvement of the anti-reflection effect. In particular, improvements in addition to the already described broader spectral range can be achieved by an improved angle acceptance. Even with a non-perpendicular incidence of the radiation, the anti-reflection effect is improved compared with conventional anti-reflection coatings.

1. Process for producing a reflection-reducing interference layer system with the steps of forming a stack of layers by applying to a surface of a substrate several layers which have alternately a high refractive index and a low refractive index, and applying a nanoporous final layer to the stack of layers by vapour deposition of the material of the final layer at an oblique angle relative to the normal of the top layer of the stack of layers such that the refractive index of the final layer is lower than the refractive index of the top layer of the stack of layers.
2. Process according to claim 1, in which the material of the final layer is vapour-deposited at an oblique angle of more than or equal to 60°.
3. Process according to claim 1 or 2, in which the stack of layers is not moved during the vapour deposition of the material of the final layer.
4. Process according to claim 1 or 2, in which the stack of layers is moved during the vapour deposition of the material of the final layer.
5. Process according to one of the above claims, in which the layers of the stack of layers and the layer of the final layer are in both cases formed from non-organic materials.
6. Process according to one of the above claims, in which the final layer is formed with a layer thickness in the range of 30 - 200 nm.
7. Process according to one of the above claims, in which the final layer is formed with an effective refractive index of less than 1.3.

8. Process according to one of the above claims, in which a fluoride layer or an oxide layer is used as material for the final layer.

9. Reflection-reducing interference layer system with a stack of layers with several layers which have alternately a high refractive index and a low refractive index, and a nanoporous final layer, applied to the top layer of the stack of layers, the refractive index of which is lower than the refractive index of the top layer of the stack of layers and which is formed by vapour deposition of the material of the final layer at an oblique angle relative to the normal of the top layer of the stack of layers.

10. Optical element with a surface, wherein a reflection-reducing interference layer system according to claim 9 is applied to the surface.

11. Process for producing a reflection-reducing interference layer system with the steps of forming a stack of layers by applying to a surface of a substrate several layers which have alternately a high refractive index and a low refractive index, and producing a final layer, having a nanostructure, of the stack of layers by forming a stochastic surface relief structure by means of dry etching with self-masking such that the refractive index of the final layer is lower than the refractive index of the top layer of the stack of layers.

12. Process according to claim 11, in which the final layer is formed with an effective refractive index of less than 1.3.

13. Process according to claim 11 or 12, in which the final layer is formed with a layer thickness in the range of 30 - 200 nm.

14. Process according to one of claims 11 to 13, in which the layers of non-organic materials are applied by a vacuum coating process.

15. Process according to one of claims 1 to 8 or 11 to 14, in which a glass substrate is used as substrate.

16. Process according to one of claims 1 to 8 or 11 to 15, in which an optical element is used as substrate.

Abstract

A process for producing a reflection-reducing interference layer system is provided, in which a stack of layers is formed by applying to a surface of a substrate several layers which have alternately a high refractive index and a low refractive index, and a nanoporous final layer is applied to the stack of layers by vapour deposition of the material of the final layer at an oblique angle relative to the normal of the top layer of the stack of layers such that the refractive index of the final layer is lower than the refractive index of the top layer of the stack of layers.

Representative Drawing
Fig. 2

Fig. 1

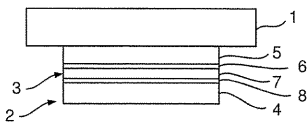


Fig. 2

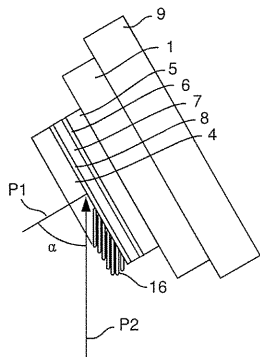


Fig. 3

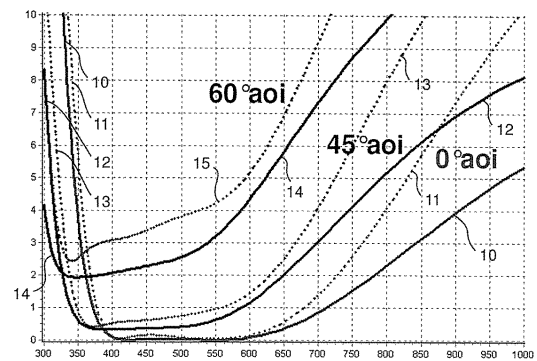


Fig. 4

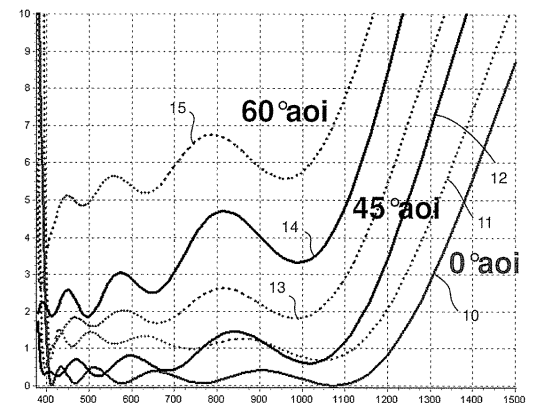


Fig. 5

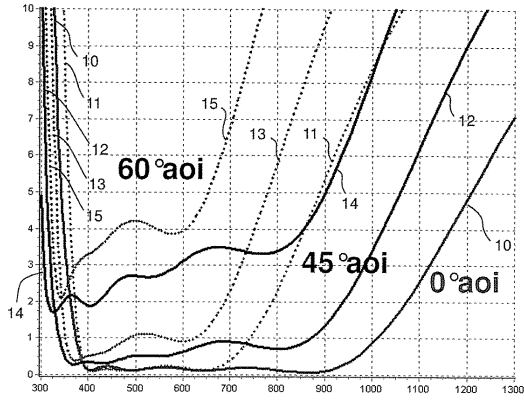


Fig. 7

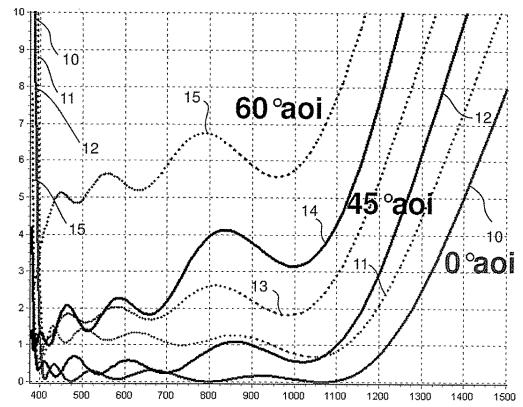


Fig. 6

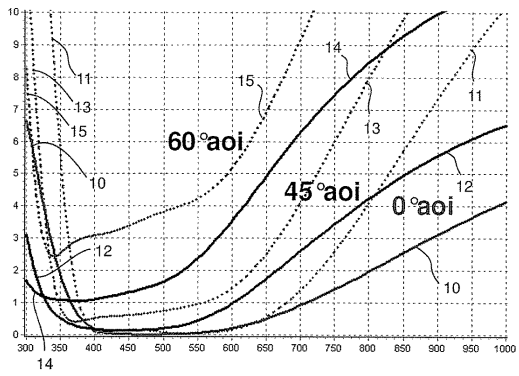


Fig. 8

