



(45)授权公告日 2016.12.14

权利要求书2页 说明书9页 附图12页

A cross-sectional view of a multi-layered structure 1. The structure consists of several layers: a top layer 6 with diagonal hatching; a layer 54 with diagonal hatching; a layer 53 with a cross-hatch pattern; a layer 52 with a cross-hatch pattern; a thin layer 31 with a cross-hatch pattern; a layer 51 with a cross-hatch pattern; and a bottom layer 3 with diagonal hatching. A bracket 5 groups layers 53, 52, 31, and 51. The bottom of the structure is shown with a wavy line indicating a surface or boundary.

1. 经涂层的基板(3), 所述基板(3)
 - 在至少一侧上具有多层式的抗反射涂层(5), 所述抗反射涂层(5)
 - 由具有不同折射率的层来构造, 其中, 具有较高折射率的层和具有较低折射率的层交替, 其中,
 - 所述具有较低折射率的层由具有铝份额的氧化硅来构造, 在所述具有较低折射率的层中

铝的材料量与硅的材料量的比例为 $n(\text{Al})/(n(\text{Si})+n(\text{Al}))>0.05$, 其中, $n(\text{Al})$ 表示铝的材料量并且 $n(\text{Si})$ 表示硅的材料量, 但硅的材料量相对于铝的材料量占优势, 其中,

 - 所述具有较高折射率的层包含硅化物、氧化物或者氮化物, 并且其中
 - 所述抗反射涂层的表面具有如下的平均粗糙度和均方根粗糙度, 所述平均粗糙度和均方根粗糙度关于一平方微米的面积分别为少于1.5纳米。
2. 根据权利要求1所述的经涂层的基板, 其特征在于, 所述具有较高折射率的层由具有铝份额的氮化硅来构造, 在所述具有较高折射率的层中
 - 铝的材料量与硅的材料量的比例为 $n(\text{Al})/(n(\text{Si})+n(\text{Al}))>0.05$, 其中, $n(\text{Al})$ 表示铝的材料量并且 $n(\text{Si})$ 表示硅的材料量。
3. 根据权利要求1所述的经涂层的基板, 其特征在于, 所述抗反射涂层的表面通过具有较低折射率的、由具有铝份额的氧化硅所制成的层来形成。
4. 根据权利要求1所述的经涂层的基板, 其特征在于, 所述抗反射涂层具有在总共200纳米至400纳米的范围内的层厚度。
5. 根据权利要求1所述的经涂层的基板, 其特征在于, 在所述具有较低折射率的层中, 铝的材料量与硅的材料量的比例为 $n(\text{Al})/(n(\text{Si})+n(\text{Al}))>0.08$,
其中, $n(\text{Al})$ 表示铝的材料量并且 $n(\text{Si})$ 表示硅的材料量, 但硅的材料量相对于铝的材料量占优势。
6. 根据权利要求1所述的经涂层的基板, 其特征在于, 所述抗反射涂层具有至少两层具有较高折射率的层和至少两层具有较低折射率的层。
7. 根据权利要求6所述的经涂层的基板, 其特征在于一种具有由四个彼此跟随的层组成的层堆叠的抗反射涂层, 其中, 最下面的层是含氮化硅的较高折射的层, 其中, 另外那个含氮化硅的较高折射的、形成所述层堆叠的最上面的高折射层的层具有在所述层堆叠内部最大的层厚度, 并且其中, 所述层堆叠的最上面的层形成具有较低折射率的、由具有铝份额的氧化硅制成的层, 并且具有在所述层堆叠的层中第二大的层厚度, 并且其中, 第一层和如所述最上面的层那样为具有较低折射率的由具有铝份额的氧化硅制成的层的第二层组合起来具有比所述最上面的层的层厚度更薄的层厚度。
8. 根据权利要求7所述的经涂层的基板, 其中, 在所述基板上沉积有含铝的氧化硅层, 并且在所述含铝的氧化硅层上沉积有具有所述四个彼此跟随的层的所述层堆叠。
9. 根据权利要求1所述的经涂层的基板, 其中, 所述基板是玻璃板或者玻璃陶瓷板或晶体。
10. 根据权利要求9所述的经涂层的基板, 其中, 所述基板是人造石英玻璃基板。
11. 根据权利要求1所述的经涂层的基板, 其中, 所述基板是蓝宝石板。

12. 根据权利要求1所述的经涂层的基板,其特征在于,所述基板的弯曲的表面以所述抗反射涂层来进行涂层。

13. 根据权利要求12所述的经涂层的基板,其中,所述经涂层的基板是包括透镜的钟表玻璃,其中,在所述钟表玻璃上在日期显示器上粘贴或者加工出所述透镜。

14. 根据权利要求1所述的经涂层的基板,其中,所述经涂层的基板是电子显示器和触摸屏的盖件。

15. 根据权利要求1所述的经涂层的基板,其特征在于,所述具有较高折射率的层由具有铝份额的氮化硅来构造,在所述具有较高折射率的层中

-铝的材料量与硅的材料量的比例为 $n(\text{Al})/(n(\text{Si})+n(\text{Al}))>0.08$,其中, $n(\text{Al})$ 表示铝的材料量并且 $n(\text{Si})$ 表示硅的材料量。

16. 根据权利要求1所述的经涂层的基板,其中,所述基板是用于光学目的的晶体。

17. 根据权利要求1所述的经涂层的基板,其中,所述基板是光学玻璃或钟表玻璃。

18. 根据权利要求17所述的经涂层的基板,其中,所述基板是滤光玻璃。

19. 根据权利要求1所述的经涂层的基板,其特征在于,所述基板的弯曲的呈透镜形的表面以所述抗反射涂层来进行涂层。

20. 用于制造经涂层的基板的方法,其中,

-在所述基板的至少一侧上构造多层式的抗反射涂层,将所述抗反射涂层

-通过依次的沉积而由具有不同折射率的层来构造,其中,具有较高折射率的层和具有较低折射率的层交替,其中,

-将所述具有较低折射率的层由具有铝份额的氧化硅来构造,其中,

铝的材料量与硅的材料量的比例为 $n(\text{Al})/(n(\text{Si})+n(\text{Al}))>0.05$,其中, $n(\text{Al})$ 表示铝的材料量并且 $n(\text{Si})$ 表示硅的材料量,但硅的材料量相对于铝的材料量占优势,其中,

-沉积含硅化物、氧化物或者氮化物的层作为具有较高折射率的层并且其中,将所述抗反射涂层通过磁控溅射来沉积,其中,为了激励等离子体,应用脉冲场,其中,脉冲具有每平方厘米靶面积至少100瓦特的功率密度,从而所述抗反射涂层的表面具有如下的平均粗糙度和均方根粗糙度,所述平均粗糙度和均方根粗糙度关于一平方微米的面积分别为少于1.5纳米。

21. 根据权利要求20所述的方法,其特征在于,在所述具有较低折射率的层中,铝的材料量与硅的材料量的比例为

$n(\text{Al})/(n(\text{Si})+n(\text{Al}))>0.08$,

其中, $n(\text{Al})$ 表示铝的材料量并且 $n(\text{Si})$ 表示硅的材料量,但硅的材料量相对于铝的材料量占优势。

22. 根据权利要求20或21所述的方法,其特征在于,在所述脉冲之间的间歇中,维持所述等离子体。

具有抗反射涂层的基板和用于制造该基板的方法

技术领域

[0001] 本发明普遍涉及抗反射涂层或设有抗反射涂层的载体。本发明尤其涉及具有对抗划伤或其他磨损的高抵抗能力的抗反射涂层。

背景技术

[0002] 抗反射涂层目前以多种多样的方式使用于：改善如观察窗玻璃板那样的透明基板的透射率或者另一方面减弱在基板上起干扰作用的反射。但视基板的应用目的而定地，该抗反射涂层可能暴露在高的磨损负荷下。例如速度很高的沙子颗粒和灰尘颗粒在行驶期间碰到车辆观察窗玻璃板的外部涂层上，并且随着时间的流逝，可以使涂层受到损伤。当雨刷器在脏的玻璃板上引导的时候，在这样的玻璃板上也产生特别的负荷。在此，沙子颗粒和灰尘颗粒不仅在玻璃板上经过而且同时通过雨刷器的橡胶唇片压向玻璃板。在涂层中可能以这种方式产生很长的划痕。

[0003] 划痕以及其他的损坏导致变得模糊，并且因此恰好与用于抗反射的涂层起反作用。此外，驾驶员的视线受到妨碍。

[0004] 因此，产生对具有抗划伤和抗磨损的高抵抗能力的抗反射涂层的需求。

[0005] 由US 2005/0074591A1公开了具有耐磨损抗反射涂层的透明基板。该抗反射涂层由具有交替的高折射率和低折射率的四个层组合而成。低折射的层由氧化硅(SiO_2)制成，高折射的层由氮化硅(Si_3N_4)或者氧化锡(SnO_2)制成。

[0006] 在此，该层堆叠的最上面的层由低折射的层来形成。在这里缺点在于，该低折射的氧化硅层相比于高折射的材料、尤其相比于 Si_3N_4 是非常软的。因此，恰恰该最上面的层会一如既往地快速磨损。如果最上面的层被磨掉，那么于是高折射的层形成表面。这导致防反光效应发生逆反。在这里，即该层更像是介电镜面那样起作用。

发明内容

[0007] 因此，本发明基于如下任务，即：进一步改善防反光层的耐磨损强度。此外，本发明的任务是，提供如下的层系统，该层系统将玻璃板、尤其观察窗玻璃板的反射率从典型地为大约4%降低至小于1%，并且同时使基板表面的机械耐受性大大提高。

[0008] 该任务通过独立权利要求的主题来解决。本发明的有利的构造方案和改进方案在各自的从属权利要求中说明。

[0009] 据此，本发明设置有经涂层的基板，该基板

[0010] -在至少一侧上具有多层式的抗反射涂层，该抗反射涂层

[0011] -由具有不同折射率的层构造，其中，具有较高的折射率的层和具有较低折射率的层交替，其中，

[0012] -具有较低折射率的层由具有铝份额的氧化硅构造，在该较低折射率的层中

[0013] -铝的材料量与硅的材料量的比例大于0.05、优选大于0.08，但硅的材料量相对于铝的材料量占优势，并且其中，

[0014] -具有较高折射率的层包含硅化物、氧化物或者氮化物。特别适用于高折射的层的是氮化硅。

[0015] 换句话说,依据本发明的低折射的层具有依据下列关系式的、硅的材料量与铝的材料量的比例:

[0016] $n(\text{Al})/(n(\text{Si})+n(\text{Al}))>0.05$,其中, $n(\text{Al})$ 表示铝的材料量,以及 $n(\text{Si})$ 表示硅的材料量。

[0017] 令人意外地表明:铝或氧化铝的掺混赋予相比于高折射的氮化硅层而言软而低折射的氧化硅层以明显更高的抗划伤和抗磨损的耐受性。

[0018] 用于制造这种经涂层的基板的方法相应地基于如下所述,即:

[0019] -在基板的至少一侧上施加多层式的抗反射涂层,将该抗反射涂层

[0020] -通过依次的沉积而由具有不同折射率的层来构造,其中,具有较高折射率的层和具有较低折射率的层交替,其中,

[0021] -具有较低折射率的层由具有铝份额的氧化硅来构造,在这些层中

[0022] -铝的材料量与硅的材料量的比例大于0.05、优选大于0.08,但是硅的材料量相对于铝的材料量占优势;并且其中,

[0023] -沉积含氧化物、硅化物或者氮化物的层,特别优选含氮化硅的层作为具有较高折射率的层。

[0024] 作为用于抗反射涂层的层的优选沉积方法,应用:溅射,尤其磁控溅射。另外在此情况下,反应式溅射是特别有利的,这是因为在该情况下,利用相同的靶不仅能够制造低折射层的氧化硅,而且可以制造用于高折射层的、优选应用的氮化硅。改换为不同层材料的过程可以简单地通过改变过程参数,尤其是改变过程气体的组成来进行。

[0025] 在优选的实施方式中,抗反射涂层的表面通过具有较低折射率的、由含铝份额的氧化硅所制成的层来形成。这是有利的,以便在涂层与环境的分界面上实现尽可能小的折射率跃变,进而实现特别良好的抗反射效果。恰在此处表明了本发明的特别优点,这是因为通过低折射的最上面层的依据本发明的层组成而避免了该层的快速磨损。

[0026] 铝掺杂应该优选地不比20摩尔%的硅含量更多。换句话说,如下所述是优选的,即:铝的材料量与硅的材料量的比例最高为0.2。与之相应地,于是对于硅的材料量 $n(\text{Si})$ 和铝的材料量 $n(\text{Al})$ 而言,适用的是:

[0027] $n(\text{Al})/(n(\text{Si})+n(\text{Al}))=x$,其中, x 处在0.05至0.2的范围内

[0028] 如果铝含量过大,那么最后由于低折射的层的折射率升高而使防反光效果减低。

[0029] 依据本发明的其他特别优选的实施方式,具有较高折射率的层也构造为含铝的氮化硅层。与之相应地,这些层于是由具有铝份额的氮化硅所制成,在这些层中铝的材料量与硅的材料量的比例大于0.05、优选大于0.08。

[0030] 尤其地,铝含量相对于硅含量可以在高折射的层和低折射的层中是相同的、或基本上相同的。为了制造这类层堆叠,可以将所有的层通过对一个经铝掺杂的硅靶的反应式溅射来沉积。该方法相应地特别简单,因为可以取消靶的更换。

[0031] 相应地于是为了高折射氮化硅层存在如上所说明那样的硅和铝的材料量的相应比例,也就是 $n(\text{Al})/(n(\text{Si})+n(\text{Al}))>0.05$ 、优选在从0.05至0.2的范围内。

[0032] 令人意外地表明,依据本发明的抗反射层业已以相对较薄的层厚度提供了耐久的

划伤保护。因此,在优选实施方式中,抗反射涂层具有处在总计200纳米至400纳米范围内的层厚度。特别优选的层厚度处在从250纳米至300纳米范围内。作为对比,典型的划痕保护层或者硬质材料涂层一般厚于1微米。

[0033] 作为基板考虑如下无机原料:如玻璃以及透明的和不透明的玻璃陶瓷、还有蓝宝石玻璃、人造石英(熔凝石英)或者用于例如光学目的晶体,如氟化钙。特别合适的是呈板形的基板。尤其具有玻璃的复合材料(如其例如用作车辆玻璃制品那样)也是合适的。在此,该复合体也可以在涂以抗反射涂层之后生产。为了制造这样的复合体,例如将两个玻璃板以PVB薄膜彼此连接。优选的作为基板的玻璃是硼硅酸盐玻璃(如高硼硅浮法玻璃)、铝硅酸盐玻璃、锂铝硅酸盐玻璃、钠钙硅酸盐玻璃和玻璃陶瓷。此外,也可以应用光学玻璃和滤光玻璃作为基板。

[0034] 此外,层特性可以非常有利地通过特别的溅射方法而受到有利地影响。该方法下面称为HiPIMS方法(High Power Impulse Magnetron Sputtering(高功率脉冲磁控溅射))或者也称为HPPMS方法(High Power Pulse Magnetron Sputtering(高功率脉冲磁控溅射))。该沉积方法是脉冲式的溅射方法,其中,产生高能量的脉冲,该高能量的脉冲产生了在靶上明显超过对于溅射而言典型的 $10\text{W}/\text{cm}^2$ 的高功率密度。

[0035] 特别地,依据本发明的该改进方案设置为:将多层式的抗反射涂层中的至少一个层、优选多个层、特别优选所有层通过磁控溅射进行沉积,其中,为了激励等离子体而应用脉冲场,其中,这些脉冲具有每平方厘米靶面积至少100瓦特的功率密度。功率密度也完全可以超过每平方厘米1000瓦特。优选的功率范围在 $100\text{W}/\text{cm}^2$ 和 $2000\text{W}/\text{cm}^2$ 之间。对于所述场而言,优选地应用在100Hz至10000Hz范围内的、特别优选在500Hz至2kHz范围内的脉冲频率。此外有利的是,相比于脉冲持续,设置有很长的脉冲间歇。优选的是,在两个脉冲之间的脉冲间歇至少以5倍长于脉冲持续。

[0036] 高的功率密度导致,由靶中发射出来的粒子具有比在常规的溅射情况下更高的能量。这使得不仅产生中性粒子,而且此外更多地也产生带电的粒子(离子)。在此,离子份额比在常规的溅射情况下明显更高。

[0037] 粒子的较高能量引起了在基板表面上较高的活动性,并且由此,在密度和低孔隙率方面有利于层的生长。通过合适的过程参数,尤其脉冲参数,可以修改经溅射的层的表面拓扑。可以调整出不同的表面结构和粗糙度。此外,所述生长可以通过对基板的加热来加以影响。

[0038] 已表明的是,利用这种方法制造的层不仅非常致密,而且首要地还具有极其光滑的表面。这恰表现为抗划伤或者抗磨损的特别提高的机械耐受性,这是因为层表面几乎没有侵蚀点,或者说损伤本身不会基于涂层的不规则性而铺展开来。

[0039] 利用该方法可以产生如下的层或者说层表面,所述层或者说层表面关于1平方微米的面积具有小于1.5纳米、甚至小于1纳米的均方根粗糙度数值(也称为RMS数值)。相同的数值也适用于平均粗糙度 R_a 。按趋势来讲,平均粗糙度甚至还要例如低于均方根粗糙度。

[0040] 依据本发明的改进方案,抗反射涂层或者说抗反射涂层的最上面的层的表面具有如下的平均粗糙度和均方根粗糙度,所述平均粗糙度和均方根粗糙度关于一平方微米的面积分别为小于1.5纳米、优选小于1纳米。

[0041] HiPIMS方法相对于常规的磁控溅射还具有如下缺点,即:沉积速率较低。在此,已

证实由HiPIMS溅射方法与常规的中频溅射方法、DC溅射方法或者HF(高频)溅射方法的组合是有利的。在HiPIMS的情况下,减少的速率可以由此部分地得到补偿,其中,较高能量的HiPIMS粒子的积极方面没有丧失。

[0042] 通过将HiPIMS与常规的溅射方法相叠加,HiPIMS脉冲的能量可被更好地输入,这是因为在这里等离子体在很长的脉冲关断时间中,由于该叠加过程而未完全地熄掉。对于本发明的该改进方案而言重要的为:在脉冲间歇中不怎么继续将材料溅射,而是在脉冲之间的间歇中维持等离子体。该过程完全能以如下方式得到调整,即:在脉冲间歇中没有构造层或者至少没有明显地构造层。

[0043] 在脉冲间歇中维持等离子体的过程可以例如通过将HiPIMS脉冲信号与DC电压或者中频交变电压相叠加来进行。此外,MF溅射的使用减少了在反应式(HiPIMS)溅射过程中的电弧(电闪络)。由此,将沉积的层的缺陷(针孔、局部熔化部、熔滴)的数量减少。该方面改善了依据本发明的抗反射涂层的硬质材料层(也就是尤其优选所使用的氮化硅层)的机械耐受性。

[0044] 为了一方面获得良好的划伤保护效果并且另一方面获得良好的防反光性,有利的是:抗反射涂层具有至少两层具有较高折射率的层和至少两层具有较低折射率的层。如果基板材料明显比较高折射的氮化硅层更软的话,那么在此此外有利的是:以氮化硅层开始。与之相应地,在此,抗反射涂层的最下面的层由具有较高折射率的层来形成。如果应用例如蓝宝石玻璃那样的硬质基板,那么与之相比有利的是:应用低折射的经铝掺杂的氧化硅层来作为最下面的层。

[0045] 依据本发明的抗反射涂层的层系统能够普适性地使用在抗反射的层系统经受机械负荷的地方。所述制造方案可以通过常规的溅射技术实现,也可以为了进一步改善机械强度而利用HiPIMS技术进行。可行的应用是:用于车辆(连同飞机)的领域中的观察窗玻璃板;用于由玻璃或者玻璃陶瓷制成的灶面或者类似的家用设备;用在消费类电子设备领域如电子显示器和触摸屏的盖件那样的领域中;以及用于钟表玻璃,这些钟表玻璃可以具有平面的或者略微弯曲的表面。对于弯曲的钟表玻璃也可以理解为在钟表玻璃上例如在日期显示器上粘贴或者所加工出的透镜,例如具有7mm的直径和0.4mm的拱高,也就是,透镜由在弯曲平面的边缘处假想的平坦面直至该弯曲面的顶点的高度。在这种略微弯曲的钟表玻璃的情况下,同样可以施加具备长寿命的划痕保护的、依据本发明的抗反射涂层。

[0046] 一般地,可以依据本发明的改进方案,即利用依据本发明的涂层来对基板的弯曲的、尤其呈透镜形的表面进行涂层。

附图说明

[0047] 下面,对本发明结合多个实施例并且参考附图加以详细阐释。在附图中,以相同的附图标记标示相同的或者相应的元件。其中:

[0048] 图1示出了具有抗反射涂层的基板的实施例;

[0049] 图2示出了未经涂层的和经涂层的玻璃基板的、作为波长的函数的反射率;

[0050] 图3示出了未经涂层的和经涂层的玻璃基板在经历不同的磨损负荷之后雾度值的百分比增长量的条形图;

[0051] 图4A至图4F示出了在依据本发明沉积的层上的AFM(原子力显微镜)照片;

[0052] 图5A至图5C示出了在溅射靶上用于沉积抗反射涂层的原理性电压变化曲线的实施例；

[0053] 图6和图7示出了在垂直于表面的方向上层成分的份额的变化曲线。

具体实施方式

[0054] 具有经涂层的基板3的产品1的在图1中所示出的示例基于包含总共四层的抗反射涂层5。典型地，基板3是呈片形的或者板形的，其中，抗反射涂层5沉积在基板3的侧面31上。

[0055] 具有较高折射率的层和具有较低折射率的层在抗反射涂层5中交替。在此，层52、54由具有铝份额的氧化硅组成，从而铝与硅的材料量的比例大于0.05、优选大于0.08，但是，硅的材料量相对于铝的材料量占优势。优选地，铝与硅的材料量的比例为大约0.075至0.125、特别优选为大约0.1。因此，这些层52、54低折射地起作用，这是因为它们主要包含氧化硅。

[0056] 与之相对照地，层51、53是具有较高折射率的层并且由氮化硅制成，同样具有铝份额。优选地，铝和硅的材料量的比例在所有层中基本上是相同的。

[0057] 为了获得尽可能高的机械耐受性，作为起始层使用的是较具机械耐受性的成分，也就是使用氮化硅或者经铝掺杂的氮化硅作为薄层，这是因为氮化硅或者经铝掺杂的氮化硅确定了余下交替层系统的生长。接下来跟随的是很薄的经铝掺杂的 SiO_2 层，跟着是厚的经铝掺杂的 Si_3N_4 涂层，该 Si_3N_4 涂层表现出对外的抵抗能力。将接下来的薄的经铝掺杂的 SiO_2 层以如下方式沉积，即：所希望的防反光性是可行的，并且同时在该层可能被移除的情况下，余下的系统看起来也不那么显眼。

[0058] 这种具有四个层的层结构已证明是非常具有耐受性的，并且在这些层中，如硼硅酸盐玻璃那样的玻璃基板的反射率在可见光光谱范围内下降到低于1%。此外，具有四层的层系统还可被成本低廉地制造。

[0059] 基于4个层的、例如以低折射的经铝掺杂的氧化硅层作为粘接层而开始的不同设计方案在硼硅酸盐玻璃上表现出较低的耐受性。

[0060] 依据原理性的、在图1中所示出的结构，在本发明的改进方案中，不限于图1中所示出的、具有由四个彼此跟随的层所组成的层堆叠的示例的特定层厚度，其中，最下面的层是含氮化硅的较高折射的层，其中，另外那个含氮化硅的较高折射的层（该层形成层堆叠的最上面的高折射层）具有在该层堆叠内部最大的层厚度，并且其中，该层堆叠的最上面的层形成具有较低折射率的、由具有铝份额的氧化硅制成的层，并且具有在该层堆叠的这些层中第二大的层厚度，并且其中，第一层和第二层（该第二层如最上面的层那样是具有较低的折射率的、由具有铝份额的氧化硅制成的层）组合起来具有比最上面的层的层厚度更薄的层厚度。

[0061] 最下面的层和其上跟着的层（该层如最上面的层那样是具有较低的折射率的由具有铝份额的氧化硅制成的层）优选是非常薄的，尤其地，这两个层的组合起来的层厚度薄于最上面的第四层的层厚度。

[0062] 在图1中所示出的特别的示例的情况下，最下面的层的层厚度为13纳米，其上跟着的层的层厚度为34纳米，另外那个含氮化硅的较高折射的层（该层形成了层堆叠的从上面数第二的层进而形成了层堆叠的最上面的高折射的层）的层厚度为127纳米，并且最上面的

层的层厚度为84纳米。最下面的和其上跟着的层的组合起来的层厚度据此如上面所描述的那样是47纳米,薄于最上面的层的层厚度。

[0063] 不受限于所示出的示例地,优选的是下列的层厚度范围:对于最下面的层而言为5至40纳米,对于在其上跟着的层而言为10至40纳米,对于其上跟着的、形成了层堆叠的从上面数第二层的进而形成了层堆叠的最上面的高折射层的层而言为100至200纳米、优选大于120纳米,并且对于最上面的层而言为60至120纳米。

[0064] 前面所阐释的、如例如在图1中所示出的层设计方案特别良好地适用于玻璃基板和玻璃陶瓷基板。如果与此相对照地,基板非常硬的话,这例如是对于蓝宝石玻璃而言例如用于作为钟表玻璃的应用的情况,那么对于强度和工作耐受性而言,有利的是:应用附加的薄的层。在此,以薄的氧化硅层与基板发生接触开始,在该氧化硅层上,如前面所阐释的那样沉积具有四个层的层堆叠。

[0065] 依据本发明的改进方案,因此设置有如下基板、尤其硬质材料基板、特别优选蓝宝石基板,在该基板上沉积含铝的氧化硅层,并且在该含铝的氧化硅层上沉积具有上面所提供的厚度关系的层堆叠。即沉积在含铝的氧化硅层上的层堆叠又包括四个彼此跟随的层,在这些层中,最下面的层是含氮化硅的较高折射的层,其中,另外那个含氮化硅的较高折射的层(该层形成层堆叠的最上面的高折射的层)具有在该层堆叠内部最大的层厚度,并且其中,层堆叠的最上面的层形成具有较低折射率的、由具有铝份额的氧化硅制成的层,并且具有在该层堆叠的这些层中第二大层厚度,并且其中,第一层和第二层(该第二层如最上面的层那样是具有较低折射率的、由具有铝份额的氧化硅制成的层)组合起来具有比最上面的层的层厚度更薄的层厚度。在此,不仅层堆叠的这两个最下面的层组合起来的层厚度,而且层堆叠的这两个最下面的层连同与基板发生接触的所沉积的含铝的氧化硅层组合起来的层厚度均优选小于最上面的层的层厚度。

[0066] 基于如图1所示出的具有四个层的抗反射涂层的设计方案而获得的光谱反射曲线在图2中示出。曲线10标示了未经涂层的硼硅酸盐玻璃基板的光谱反射率。曲线11是如下玻璃基板的反射率,该玻璃基板以常规的三层式防反光层来进行涂层。曲线12示出了以磁控溅射沉积在硼硅酸盐玻璃基板上的、依据本发明的四层式抗反射涂层的反射率。曲线13同样地示出了这样的涂层的反射率,这一次是通过高能脉冲或利用HiPIMS方法来沉积的。

[0067] 如根据图2所表明的那样,利用依据本发明的层堆叠,能获得具有中性色彩印象以及反射率降低多于3%的防反光性。反射率在可见光谱范围内很大范围上处在1%之下。

[0068] 依据本发明的抗反射涂层的机械耐受性的效果既根据在标准ANSI/SAE Z26.1-1996所描述的泰伯试验(Tabertest)来分析,又根据落沙试验(Sandrieseltest)和磨耗试验(PEI试验、拜耳试验(Bayertest))来分析。这样做的背景如下,即:存在机械负荷的不同类型并且泰伯试验仅反映泰伯磨轮在表面上的运行过程。通过应用落沙试验,模拟了沙粒在经涂层的玻璃板(例如车辆玻璃板)上的作用,并且通过磨耗试验(Abriebtest)模拟了例如雨刷器上的沙粒的磨损负荷。执行各种试验,以便通过对试验做出共同的评价而获得对于表面的可承受负荷性能的有意义的结论。

[0069] 通过使用凭借其使得原则上非常致密的层和层系统可行的溅射技术,成功地通过层厚度在总共250-300nm范围中的薄的AR(抗反射)层系统改善了表面的机械耐受性。这与一般明显厚于1 μ m的摩擦学的层相对照地即便在相比而言非常薄的层厚度下仍正常工作。

[0070] 试验的结果在图3中作为条形图示出。在也作为图2中所示出的测量的基础的相同基板上执行对雾度值的百分比增长量的测量。在图3中,对于每个试样的条形从左到右示出了根据拜尔试验、落沙试验、利用硬磨轮的泰伯试验以及利用软磨轮的泰伯试验的雾度值的增长量。雾度测量依据标准ASTM D1003-95进行。在此,在穿过试样透射的光线中,将散射光的份额与全部透射的光线的强度做比较。由此,图3中的测量值描述了基于在各磨耗试验后对试样表面划伤以及其他损伤的散射光线份额百分比增长量。

[0071] 在泰伯试验中,金属磨轮在涂层上沿圆形路径滚动。在此,附加地,磨轮的运行方向相对于路径的切线倾斜,从而在滚动时产生磨轮的运行面在待试验表面上的摩擦。在落沙试验中,沙子自确定的(对于所示出的测量而言为两米的)高度掉落到待试验表面上。在根据拜耳试验的磨耗试验中,待检验的基板放入到池内,并且用沙覆盖。该池以震荡的方式运动,从而使得依据ASTM F735堆起高于1cm地存在于池中的沙在其自重作用下在待检验的表面上进行摩擦。

[0072] 如根据图3所识别的那样,常规的抗反射涂层(试样2)在抗磨损强度方面在所有的试验中甚至比未经涂层的硼硅酸盐玻璃(试样1)更糟。利用磁控溅射的依据本发明进行涂层的试样(试样3)在磨耗试验中示出了耐受性得到明显改善。在另外的试验中,无论如何都示出了能识别的改善。仅在利用软磨轮的泰伯试验中,改善不能明显被识别,但是已经在非常低的水平上。

[0073] 在试样4中,其中,该试样4具有相应于试样3的、但以HiPIMS沉积的、依据本发明的抗反射涂层,这里在所有的试验中发现:抗磨损强度得到进一步明显的改善。尤其在泰伯试验中能识别出相对于试样3的以常规的磁控溅射所沉积的层得到改善。在此,该试样甚至以几乎还不能测出的雾度值增长量经历了泰伯试验。总体地,在试样4的所有试验中雾度值的增长量是如此地小,即:完全没有磨损痕迹,或者在所有情况下几乎不能用裸眼来识别出磨损痕迹。

[0074] 特别地,试样4的对于泰伯试验的高耐受性很可能可以归因于抗反射涂层的极其光滑的表面。

[0075] 下面的表格1:为此提供了对于三种平面玻璃试样以原子力显微镜所测得的粗糙度(试样名称:01-A、02-H、03-F),其中,将试样上的涂层分别利用HiPIMS方法,也就是利用通过脉冲场对溅射等离子体进行激励来进行沉积,该脉冲场具有每平方厘米靶面积至少100瓦特的功率密度的脉冲。在该表格中,提供了各两次测量的测量值(测量1、测量2)。

[0076] 表格1:

[0077]

试样	测量 1		测量 2	
	RMS [nm]	Ra [nm]	RMS [nm]	Ra [nm]
01 - A	0.9	0.8	1	0.8
02 - H	0.5	0.4	0.6	0.4
03 - F	0.3	0.2	0.3	0.3

[0078] 测量的绝对误差可以粗略估计在 $\pm 30\%$ 。

[0079] 图4A至图4C示出了所附的AFM照片。在此,试样标记和测量编号在这些附图中相应于前面的表格进行标称。层表面的所照下的部分分别为1微米乘以1微米。

[0080] 根据图4C至图4F可看出,层本身的粗糙度几乎不能用原子力显微镜测量。在图4E和图4F中,显微镜图片因此表现出几乎一致的灰色调。至少两个试样02-H和03-F表明:利用HiPIMS方法的依据本发明的铝掺杂的氧化硅层和氮化硅层能以明显低于1纳米、一般甚至低于0.75纳米的粗糙度值(Rauhigkeitswerden)Ra和RMS毫无问题地制造。

[0081] 下面,根据图5A至图5C,阐明依照HiPIMS溅射的各种实施例的电压变化曲线,就像其可以应用于依据本发明的抗反射涂层的沉积那样。在这些图中,分别示意性地将阴极电压或加在溅射靶上的电压作为时间的函数来标注。

[0082] 图5A示出了典型的电压变化曲线,在该电压变化曲线中,在溅射靶上周期性地对应于持续时间 t_{on} 加有高负电压的多个脉冲11。在这些脉冲之间,也就是在脉冲间歇期间,将电压对应于时间 t_{off} 关断。必要时可以如在图5A中也示出的那样,在该脉冲间歇期间加稍微为正的电压。占空比(Tastverhältnis),也就是持续时间的比例 t_{on}/t_{off} 优选地小于1/5。脉冲的重复频率优选处在500Hz和10kHz之间。

[0083] 在图5B中所示出的示例的情况下,在脉冲间歇期间,也就是在持续时间 t_{off} 期间,维持等离子体。这是有利的,因为在该情况下瞬间在HiPIMS脉冲开始时基于现存的离子,而启动溅射过程。这已证明对于沉积速率而言是有利的。

[0084] 为了维持等离子体,将DC(直流)电压加到靶上,或者如在图5B中所示的那样,将交变电压加到靶上,但其中,所输入功率在这里比脉冲的功率明显得更小。优选的是,在脉冲间歇期间的功率密度与脉冲相比,至少10倍,特别优选至少50倍地更小。

[0085] 图5C示出了另一变形方案。这里,脉冲11被以与脉冲间歇相比非常短的时间间隔分为多个更短的脉冲110。换句话说,脉冲11这里表现为脉冲序列。

[0086] 该变形方案已证实是有利的,以便实现脉冲的陡峭的接通沿(Einschaltflanken),并且在脉冲长度期间避免电流下降。因此避免产生使得层较不光滑的较低能量的粒子。

[0087] 不言而喻的是,图5B和图5C的变形方案可以彼此组合。

[0088] 图6和图7示出了依据本发明的抗反射涂层的层组分的量或者浓度(Konzentration)的变化曲线。该变化曲线利用飞行时间-二次离子-质谱仪(TOF-SIMS)来

获得。在横坐标上所标绘的时间数值反映了溅射过程的持续时长。据此,测量在时间 $t=0$ 时在抗反射涂层的表面上开始。

[0089] 在两个测量中应用了如在图1中所示出的那样的层系统。

[0090] 在两个图中示出了对组分——氧化硅、氮化硅和铝的浓度变化曲线的测量。因为在所示出的变化曲线中对铝离子的信号加以评价,所以这些图中不再反映铝在各层中是作为氧化物还是氮化物存在。对于氮化铝和氧化铝的相应曲线由于概览性而省略,但是同样地如氧化硅和氮化硅的变化曲线那样,这些变化曲线示出了相对各个层的相应的相关性,其中,在氮化硅层中铝基本上作为氮化铝存在,并且在氧化硅层中铝基本上作为氧化硅存在。

[0091] 对于图6中所示的测量值而言,作为试样应用的是以常规的磁控溅射所沉积的抗反射涂层,并且对于图7中所示的测量值而言,作为试样应用的是以HiPIMS所沉积的抗反射涂层。有待较复杂地制造的、以HiPIMS所沉积的抗反射涂层在各个层之间的界面中表现出较为明晰的过渡部。能作为浓度阶梯得到识别的界面在图7中所示的示例中在大约200、520、620和660秒的溅射时长时达到。根据依据图6的TOF-SIMS-测量稍微不太明晰地分界的界面使得相发生略微混合。换句话说,在氮化硅层中包含有很小的氧化硅份额,并且反过来在氧化硅层中包含有很小的氮化硅份额。通过对以HiPIMS所沉积的层的程度提高的压实,获得更高的抗磨损强度。但是与之相对照地是较高的制造花费,这是因为HiPIMS沉积是较为能量密集式的,并且表现出较少的沉积速率。

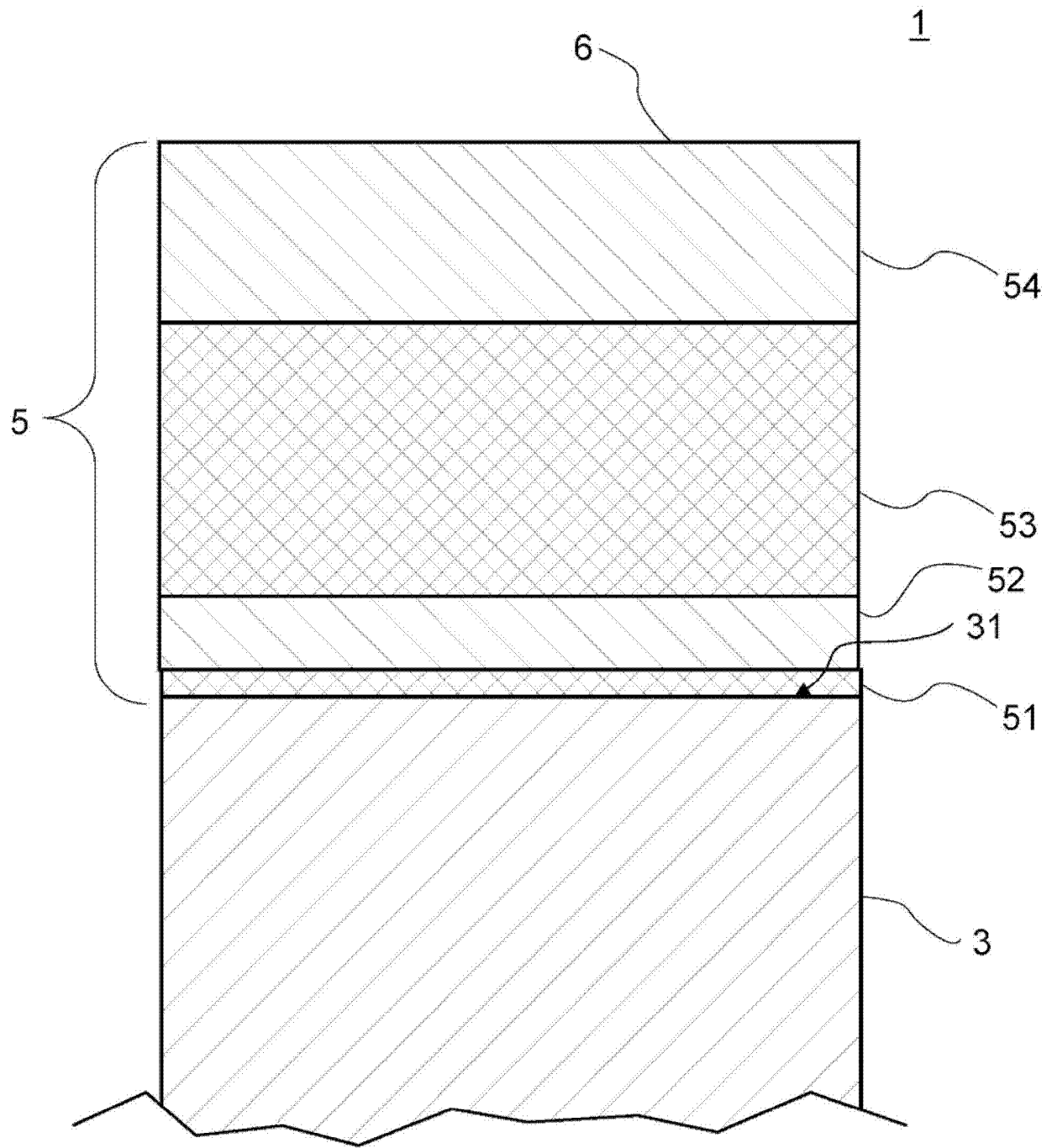


图1

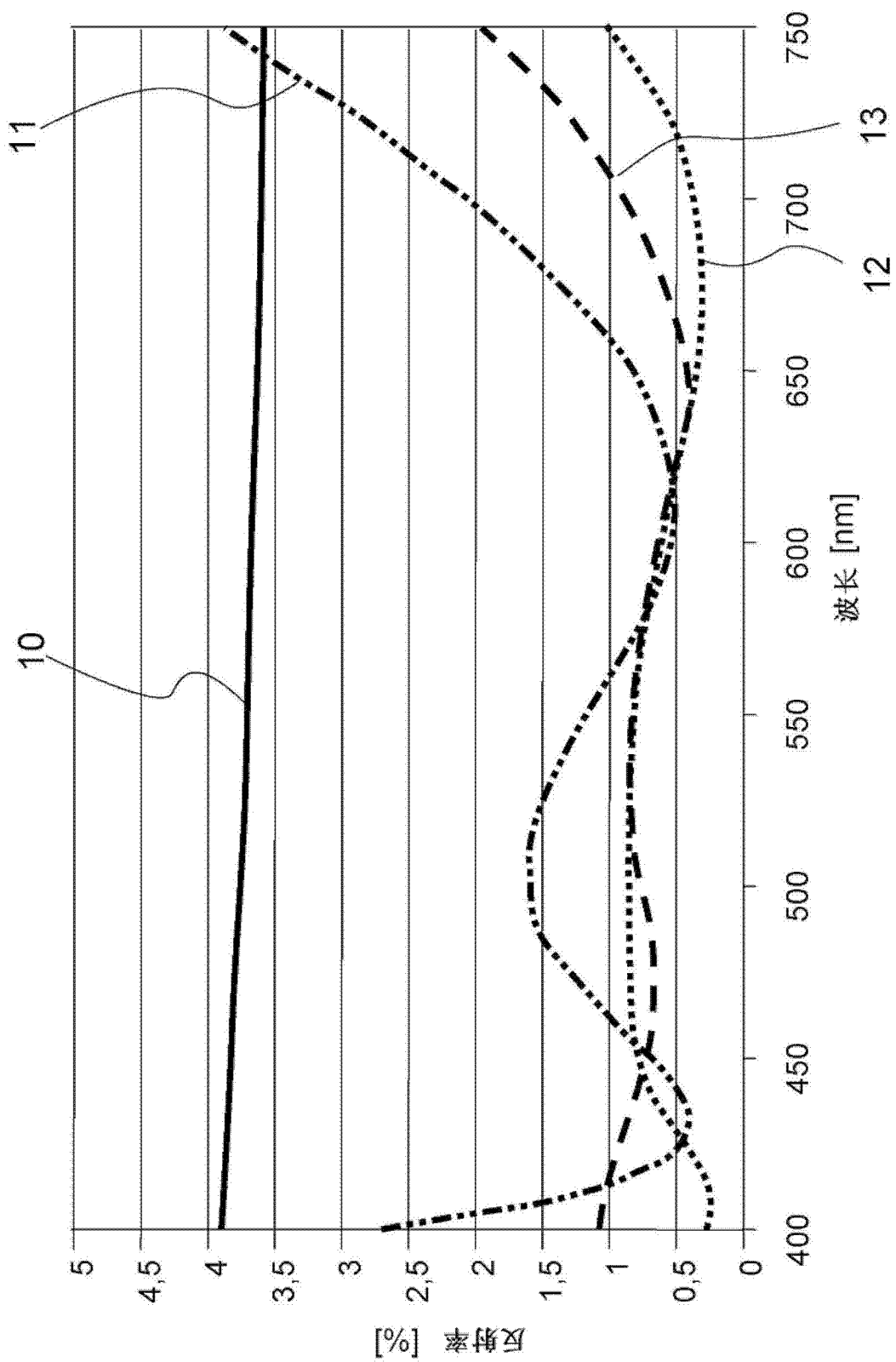


图2

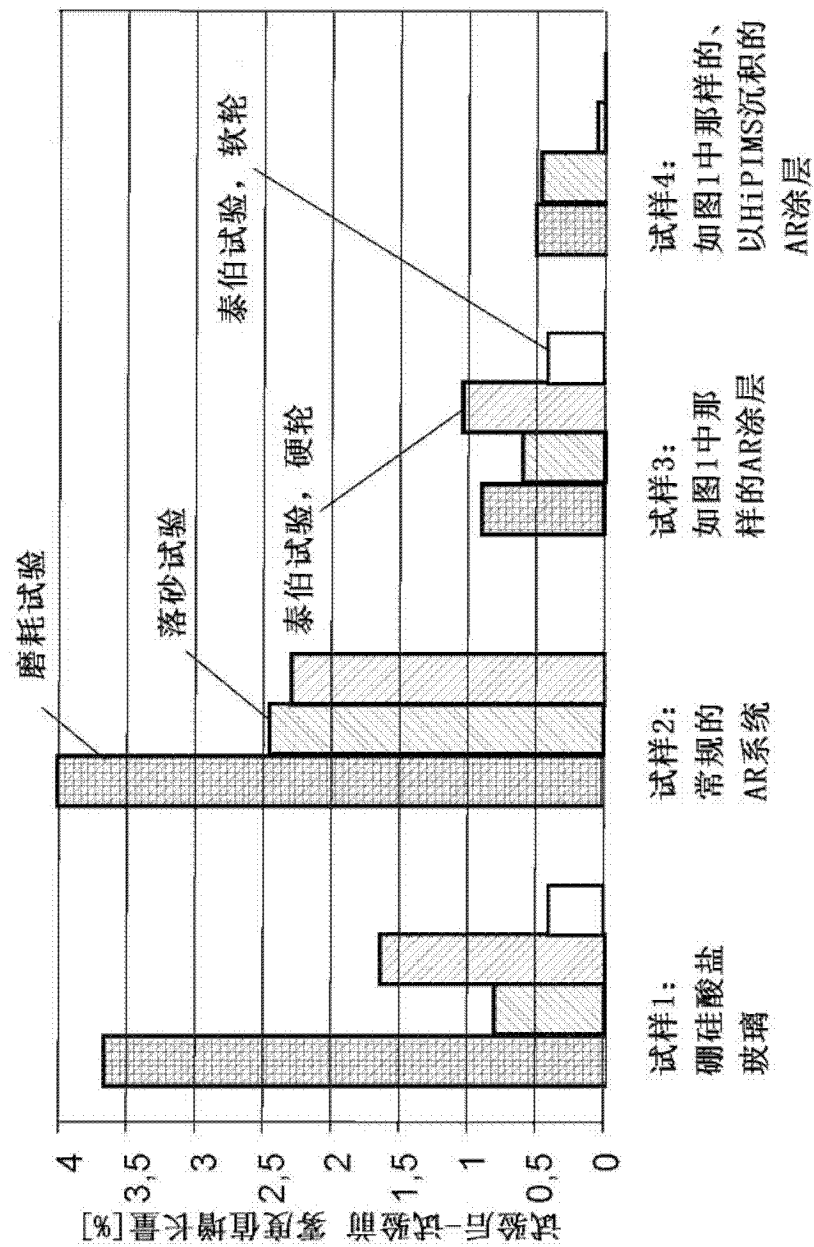


图3

试样: 01 - A, 测量 1

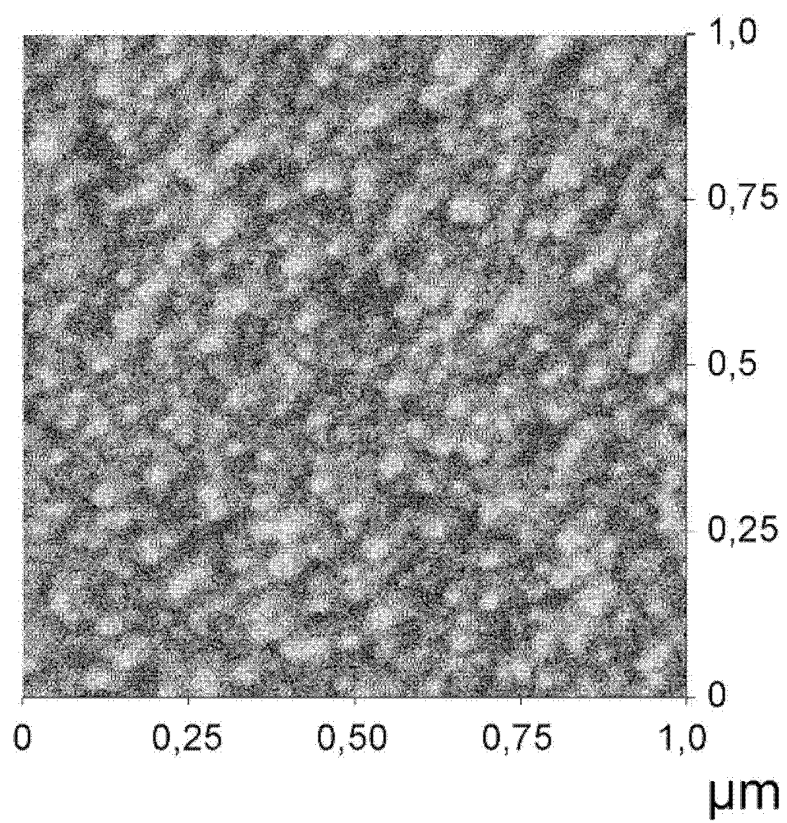


图4A

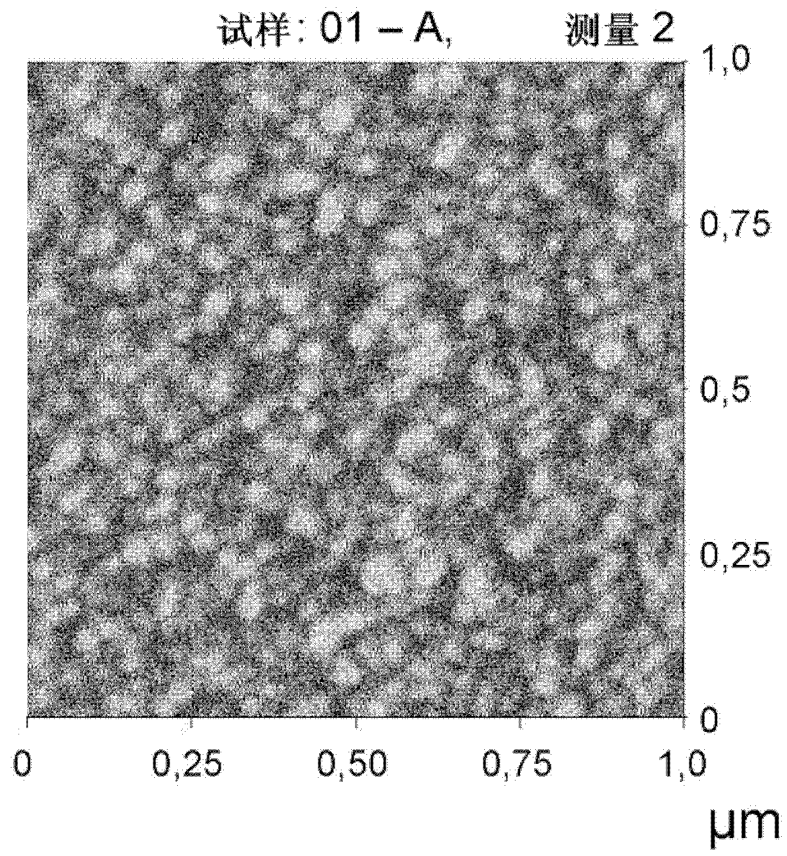


图4B

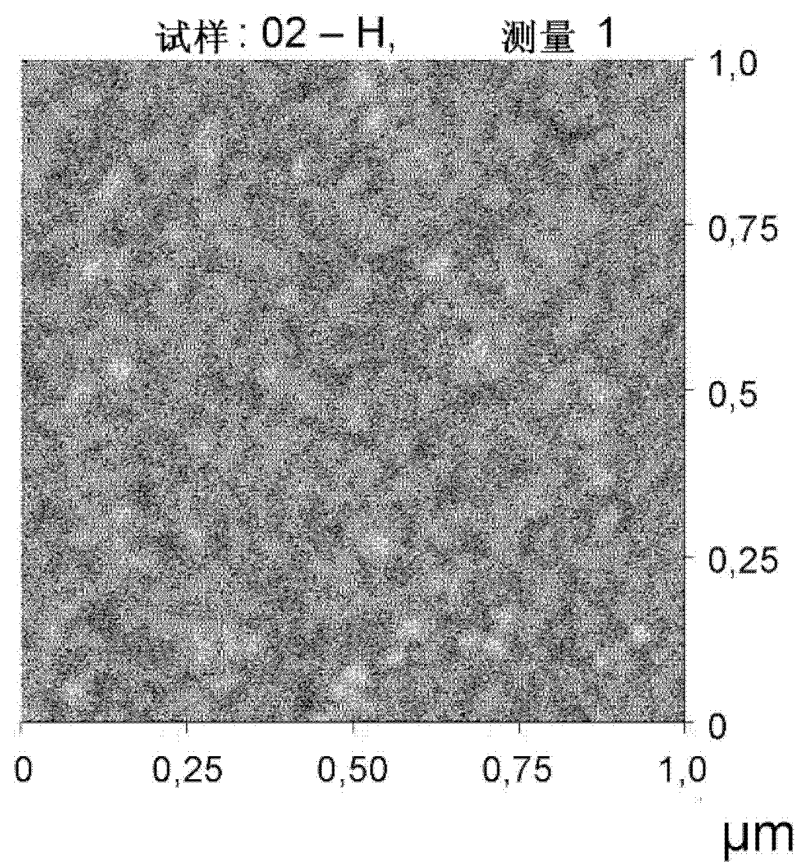


图4C

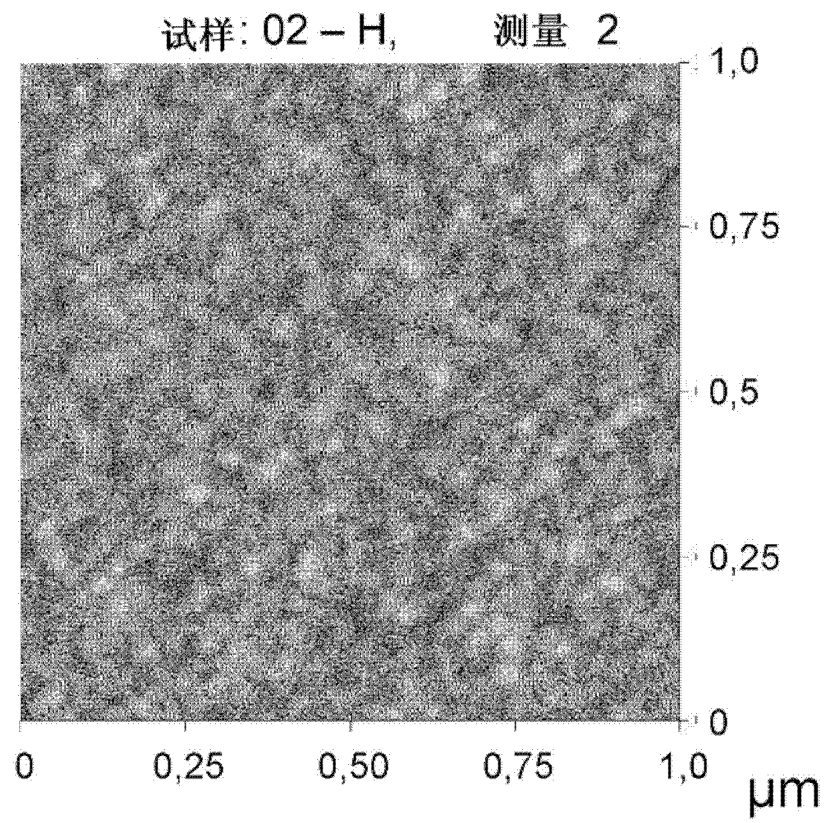


图4D

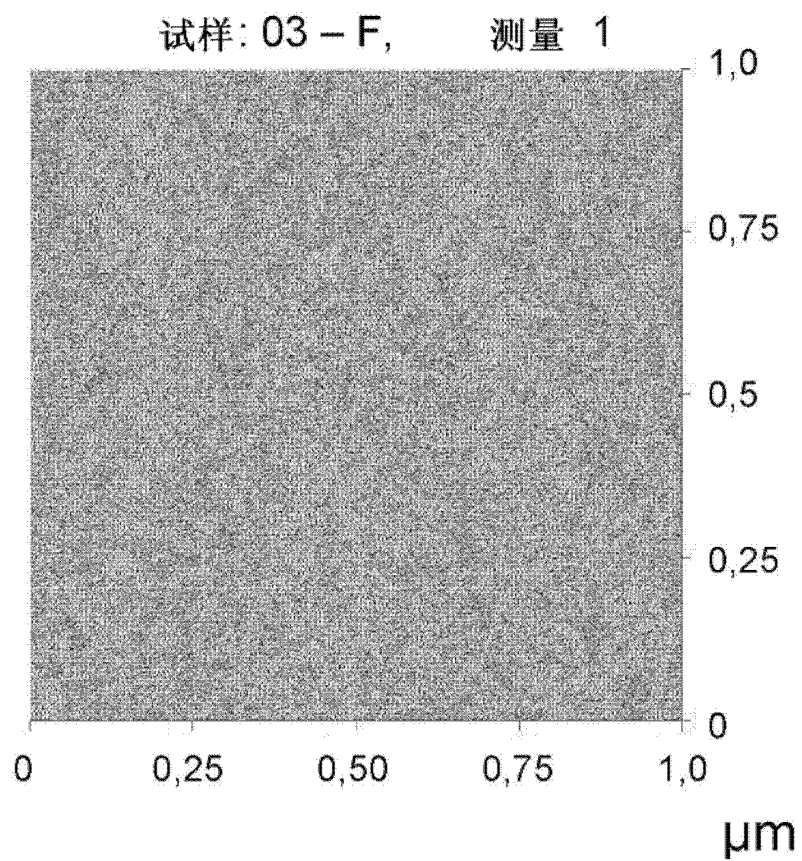


图4E

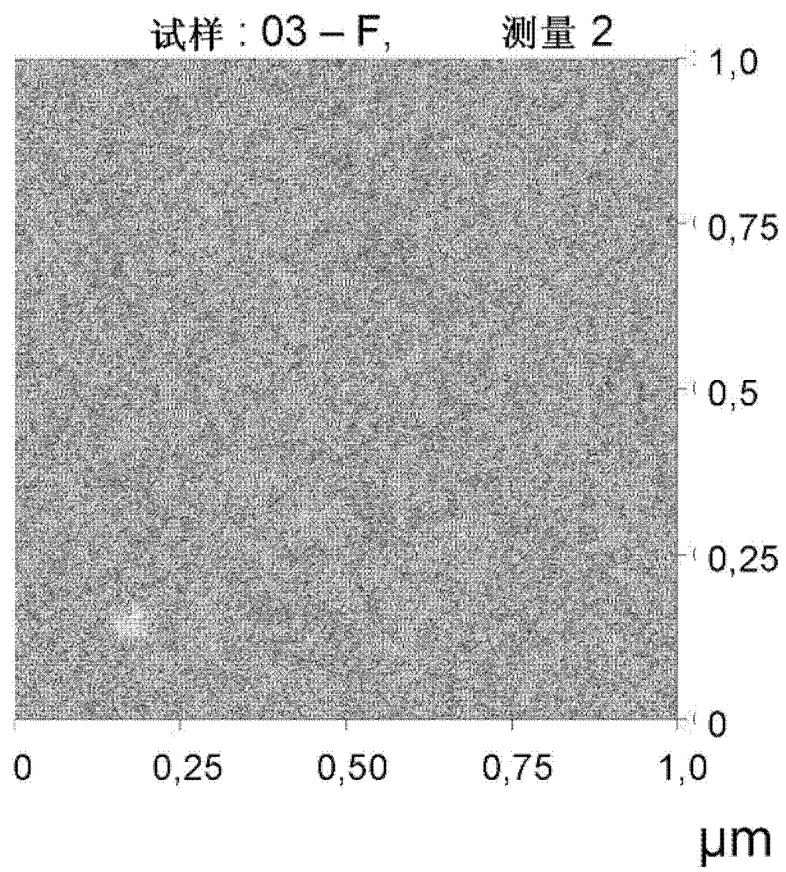


图4F

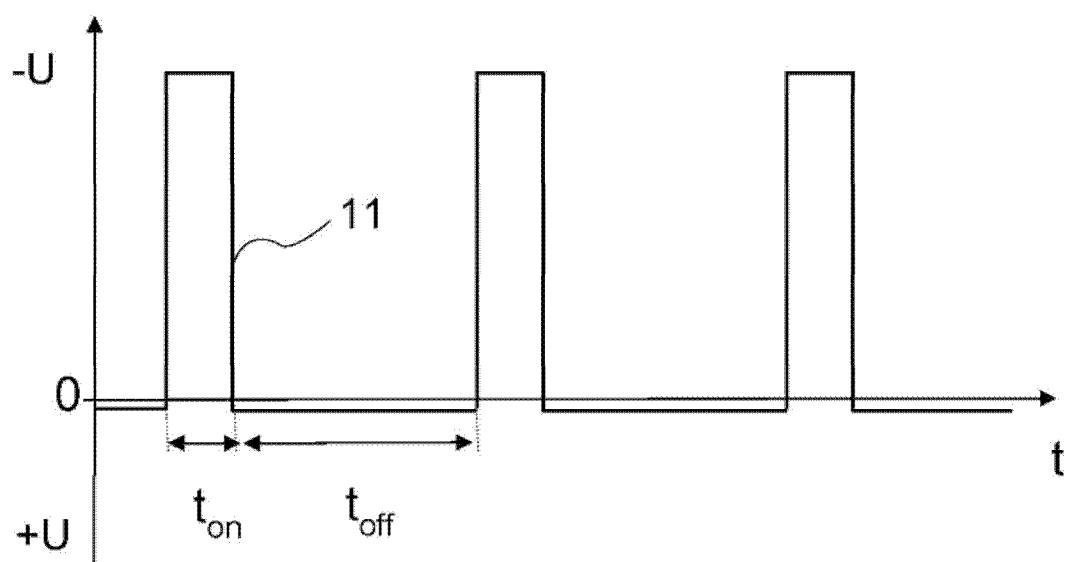


图5A

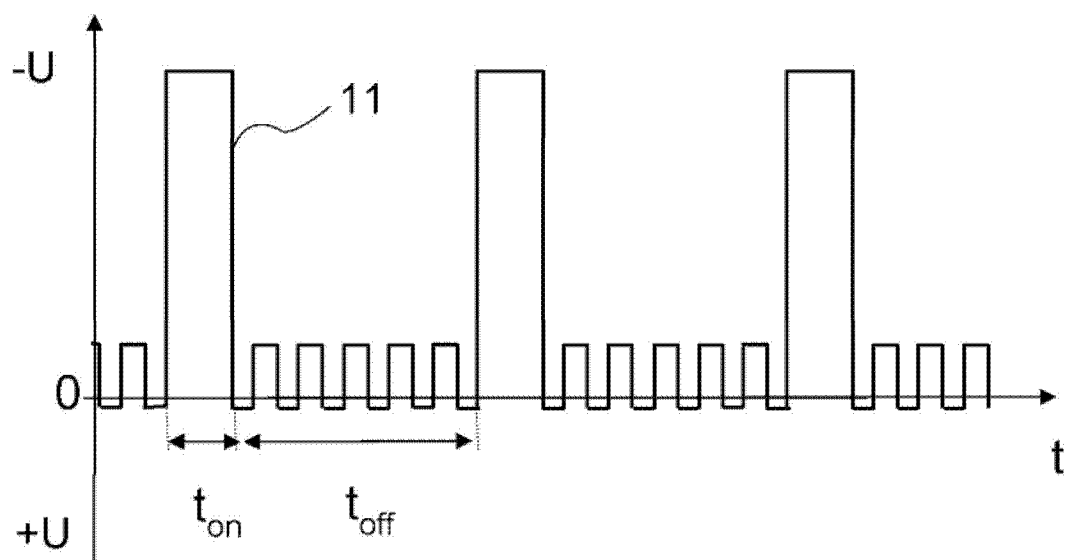


图5B

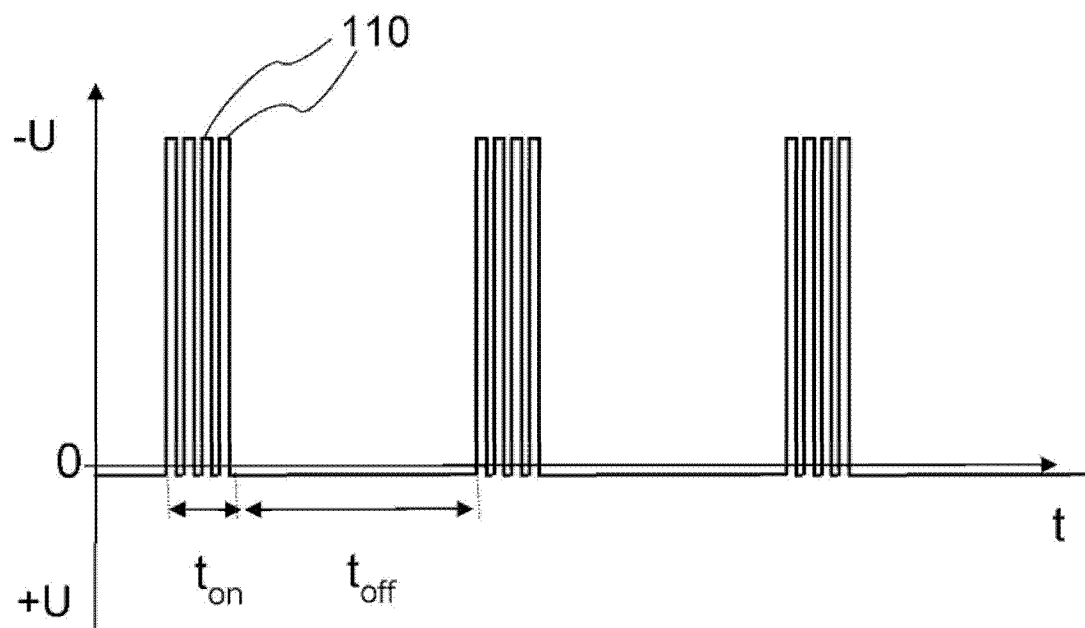


图5C

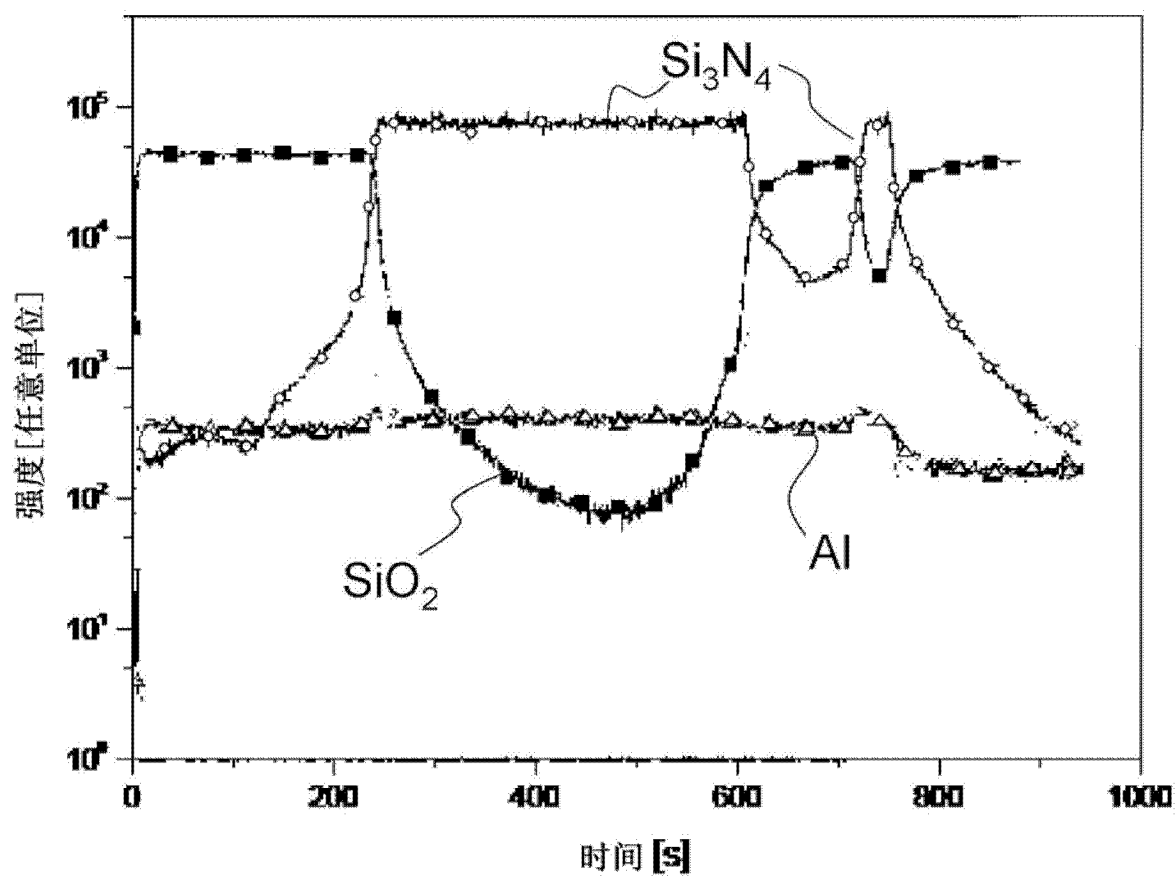


图6

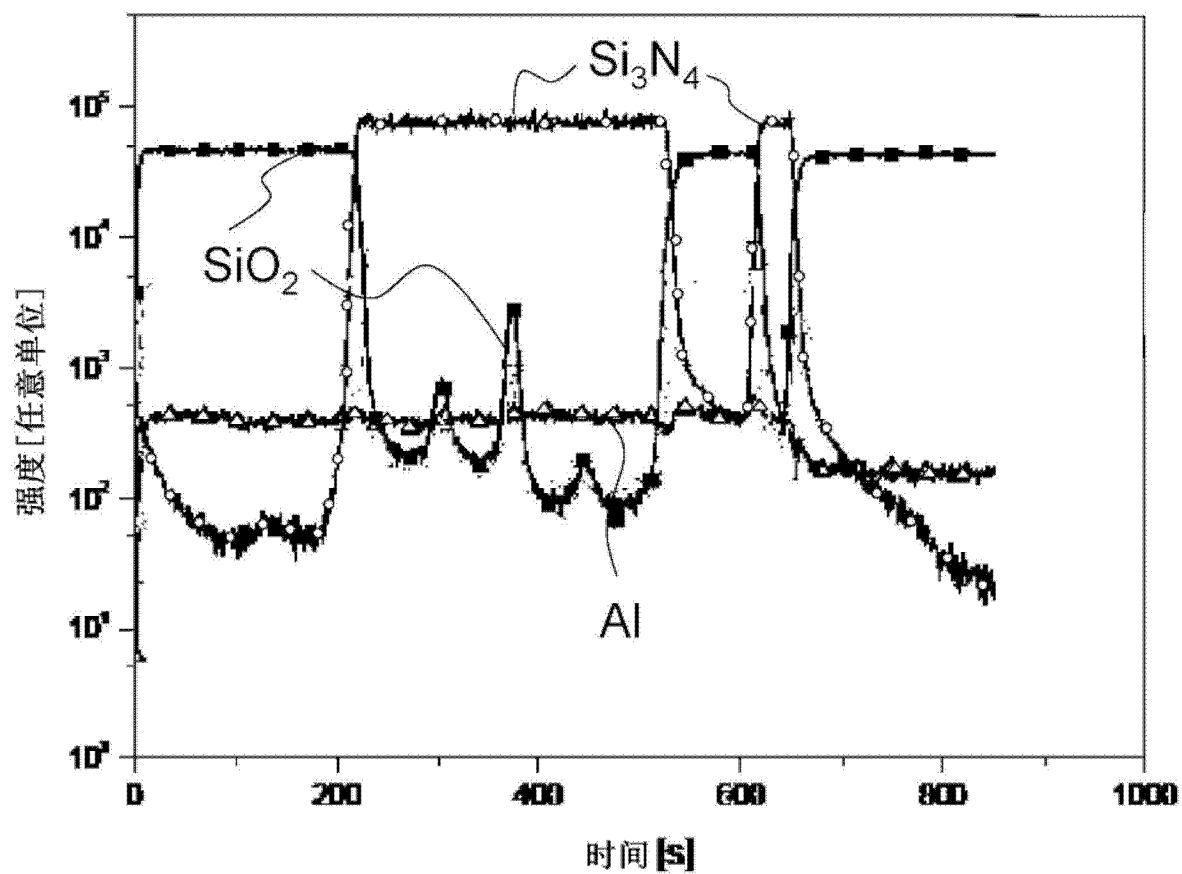


图7