

SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT

BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.3: G 04 B

39/00

G 02 B C 23 C

1/10 13/00

Patentgesuch für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

② AUSLEGESCHRIFT A3

(11)

632 892 G

(21) Gesuchsnummer:

6621/80

(71) Patentbewerber: Satis Vacuum AG, Zürich

(22) Anmeldungsdatum:

03.09.1980

(72) Erfinder: Delio Ciparisso, Ascona

(42) Gesuch bekanntgemacht:

15.11.1982

(74) Vertreter:

G. Petschner, Zürich

Auslegeschrift

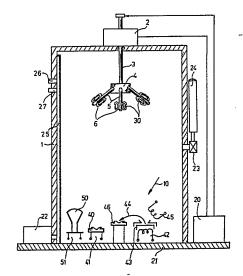
veröffentlicht:

15.11.1982

(56) Recherchenbericht siehe Rückseite

64 Verfahren und Einrichtung zum Aufdampfen von Vergütungsschichten auf durchsichtige Substrate, insbesondere optische Objekte.

57) Für ein Aufdampfen von Vergütungsschichten werden Brillengläser (30) aus Polydiäthylenglycoldiallylcarbonat in Wendeträger (5, 6) eines kalottenförmigen Objekthalters (4) eines Behälters eingesetzt. Nach Einleitung des Vakuumzyklus werden die Brillengläser (30) der Wärmestrahlung einer Infrarotstrahlungsquelle (50, 51) ausgesetzt. Hierbei wird durch einen thermischen Verdampfer (40, 41) eine erste Schicht Siliziummonoxid mit einer Dicke von 1/12 von Lambda-Viertel und dann durch einen Elektronenstrahlverdampfer (42-46) eine zweite Schicht aus Siliziumdioxid mit einer Dicke von 3/4 Lambda aufgedampft.



HO 14 203

Documents considérés comme pertinents Einschlägige Dokumente			
Catégorie Kategorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes. Kennzeichnung des Dokuments, mit Angabe, soweit erforderlich, der massgeblichen Teile	Revendications con- cernées Betrifft Anspruch Nr.	
	FR - A - 2 247 737 (HOYA LENS) * Seite 2, Zeilen 28-35; Seiten 3,4, 6 und 7; Figuren 1 bis 3 *	1-3,5-7,	
	REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS, Band 43, Nr. 1, Januar 1972	1,9	Domaines techniques recherchés
	NEW YORK (US) R.J. MATTAUCH: "A Simple Vacuum System Substrate Heater", Seiten 148 und 149.		Recherchierte Sachgebiete (INT. CL') C 23 C 13/00
	* ganzes Dokument *		B 29 D 11/00 G 02 B 1/10 C 08 J 7/06
	IBM TECHNICAL DISCLOSURE BULLETIN, Band 10, Nr. 5, Oktober 1967 NEW YORK (US) J.E.R. YOUNG: "Vapour Deposition onto Substrate of Uniform Surface Tempera- ture", Seite 678.	1,9	·
	* ganzes Dokument *		Catégorie des documents cités Kategorie der genannten Dokumente X: particulièrement pertinent von besonderer Bedeutung A: arrière-plan technologique technologischer Hintergrund
A	<u>US - A - 3 928 672</u> (T.R. APPLETON)		O: divulgation non-écrite nichtschriftliche Offenbarung P: document intercalaire Zwischenliteratur
A	GB - A - 1 335 065 (OPTICAL COATING LAB)		T: théorie ou principe à la base de l'invention der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: demande faisant interférence
A	<u>GB - A - 1 185 790</u> (BAYER)		kollidierende Anmeldung L: document cité pour d'autres raisons
A	FR - A - 2 378 815 (LA HAUTE LUNETTE DE PARIS)		aus andern Gründen angeführtes Dokument D: document cité dans la demande in der Anmeldung angeführtes Dokument &: membre de la même famille, document
Etendue de la recherche/Umfang der Recherche			correspondant. Mitglied der gleichen Patentfamilie; übereinstimmendes Dokument
Recherchierto Revendicatio	ons ayant fait l'objet de recherches e Patentansprüche: alle ons n'ayant pas fait l'objet de recherches chierte Patentanspruche:		

Date d'achèvement de la recherche/Abschlussdatum der Recherche

Examinateur / Prüfer

14. Mai 1981

15

PATENTANSPRÜCHE

- 1. Verfahren zum Aufdampfen von Vergütungsschichten auf organische Substrate, insbesondere optische Objekte aus Kunststoff, insbesondere Polydiäthylenglycoldiallylcarbonat im Vakuum, wobei sich die schichtbildenden Aufdampfsubstanzen gemeinsam mit den zu bedampfenden Objekten im Innern eines evakuierbaren Behälters befinden, dadurch gekennzeichnet, dass die Objekte mindestens vor und während der Aufdampfphase einer direkten Infrarotstrahlung ausgesetzt werden.
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass auf die Objekte während der Infrarotbestrahlung zwei unterschiedliche Schichten aus oxidierendem Silizium aufgedampft werden.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass auf die Objekte eine erste hochbrechende Schicht aus einem Siliziummonoxid (SiO) und dann eine zweite niedrigbrechende Schicht unterschiedlicher Dicke aus einem Siliziumdioxid (SiO₂) aufgedampft wird.
- 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Schicht bis zu einer Dicke von mindestens angenähert 1/12 von Lambda-Viertel und die zweite Schicht bis zu einer Dicke von mindestens angenähert ¾ Lambda, jeweils bezogen auf die Wellenlänge des sichtbaren Lichts, für welche das menschliche Auge die maximale Empfindlichkeit 25 den werden muss, um allen Erfordernissen, die an solche aufweist, aufgedampft wird.
- 5. Optisches Objekt, insbesondere Brillen- oder Uhrenglas aus einem Substrat aus Kunststoff, insbesondere Polydiäthylenglycoldiallylcarbonat, mit Vergütungsschichten, hergestellt nach dem Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4.
- 6. Optisches Objekt nach Anspruch 5, gekennzeichnet durch zwei Vergütungsschichten unterschiedlicher Dicke und unterschiedlichen Materials aus oxidiertem Silizium.
- 7. Optisches Objekt nach Anspruch 5 oder 6, gekennzeichnet durch eine erste, innere hochbrechende Schicht aus einem Siliziummonoxid (SiO) und eine zweite, äussere niederbrechende Schicht unterschiedlicher Dicke aus einem Siliziumdioxid (SiO₂).
- 8. Optisches Objekt nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die erste, innere Schicht aus Siliziummonoxid (SiO) eine Dicke von wenigstens angenähert 1/12 von Lambda-Viertel hat und die zweite, äussere Schicht aus Siliziumdioxid (SiO₂) eine Dicke von wenigstens angenähert ³/₄ Lambda hat, jeweils bezogen auf die Wellenlänge des sichtbaren Lichts, für welche das menschliche Auge die maximale Emp- 45 von der gleichen Anmelderin schon früher vorgeschlagen, findlichkeit aufweist.
- 9. Vakuumaufdampfanlage zur Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, mit einem drehbaren, kalottenförmigen Objekthalter für ein wendbares Einspannen einer Mehrzahl unter einer Vakuumglocke, wobei sich die Aufdampfsubstanzen in heizbaren und/oder dem Elektronenstrahl einer Elektronenstrahlkanone aussetzbaren Schiffchen auf der Behälter-Bodenplatte befinden, dadurch gekennzeichnet, dass auf der Behälter-Bodenplatte (10) oder nahe derselben mindestens eine Infrarotstrahlungsquelle (50, 51) angeordnet ist, deren Wärmestrahlen direkt auf die Unterseite des Objekthalters (4) bzw. die dort eingespannten Objekte (30) gerichtet sind.

Die vorliegende Erfindung betrifft zunächst ein Verfahren zum Aufdampfen von Vergütungsschichten auf durchsichtige Substrate, insbesondere optische Objekte aus Kunststoff, insbesondere Polydiäthylenglycoldiallylcarbonat im Vakuum, wobei sich die schichtbildenden Aufdampfsubstanzen gemeinsam mit den zu bedampfenden Objekten im Innern eines evakuierbaren Behälters befinden.

Es ist allgemein bekannt, dass das Entspiegeln bzw. das 5 Aufbringen von reflexmindernden Schichten auf durchsichtigen Substraten aus Kunststoff von erheblicher Problematik

Es wurde hierzu festgestellt, dass allein die Wärmeausdehnung von Kunststoffen etwa 200mal grösser ist als alle 10 bekannten Aufdampfsubstanzen. Ferner wurde festgestellt, dass selbst nach sorgfältigstem Reinigen im Vakuum noch dünne Wasserhäute oder sonstige Spuren, welche nur einige Atomlagen dick sind, auf den zu bedampfenden Oberflächen der Substrate zurückbleiben.

Anderseits wurde durch die DE-OS Nr. 2 658 417 festgestellt, dass sich als durchsichtiges Substrat für optische Objekte, insbesondere Brillengläser, das unter der Bezeichnung CR-39 bekannte Polydiäthylenglycoldiallylcarbonat infolge seines optischen Verhaltens und seiner relativen Härte auf-20 drängt.

Hierzu wurde weiter festgestellt, dass man nun hier auch bei der Auswahl geeigneter Aufdampfsubstanzen auf viele Probleme stösst, wobei mindestens eine Doppelschicht aus einem hoch- und einem niedrigbrechenden Material gefun-Vergütungsschichten zu stellen sind, gerecht zu werden. Hierbei ist zu beachten, dass sich die an den Grenzflächen Luft-Aufdampfschicht-Trägersubstrat reflektierenden Wellen durch Interferenz auslöschen. Die Schicht muss erstens 30 der sogenannten Indexbedingung genügen, die den Brechungsindex der Schicht vorschreibt und bewirkt, dass die Amplituden der beiden Wellenzüge gleich gross werden. Zweitens muss die Schicht der Phasenbedingung genügen, welche eine bestimmte Dicke der Schicht verlangt, damit die 35 zur gegenseitigen Auslöschung erforderliche Phasenumkehr auftritt. Eine weitere Forderung ist, dass diese Schichten nach der Aufdampfung auch hart sein und gut halten müssen. Zudem müssen sie widerstandsfähig sein gegen mechanische Abnutzung und gegen atmosphärische Einflüsse. 40 Schliesslich müssen die Schichten noch gegen das Altern widerstandsfähig sein und dürfen mit dem Sauerstoff der Luft nicht reagieren, da sonst eine Fleckenbildung entstehen wür-

Um alle diese Bedingungen erfüllen zu können, wurde die zu vergütenden Substratflächen zunächst durch einen Elektronenstrahl «abzuwedeln», um dann die so gereinigte Fläche mit einer ersten Schicht aus Siliziummonoxid, einer zweiten Schicht aus Hafniumoxid und dann mit einer dritten Schicht aus Siliziumdioxid zu bedampfen.

Durch diese Massnahmen wurden nun bisher nicht erreichte Qualitäten möglich, die allerdings nicht alle an hochbelastete Brillen- oder Uhrengläser zu stellende Bedingungen optimal zu erfüllen vermochten.

Hierzu wurde durch die FR-PS Nr. 2 247 737 weiter bekannt, dass man die Oberfläche des optischen Körpers in einer ersten Stufe mit einer Geschwindigkeit von 50 bis 150 nm/min mit einem Siliziumoxidfilm vakuumbedampft, wobei sich der optische Körper in einer Vakuumkammer mit einem Vakuum von 5×10^{-5} bis 8×10^{-6} Torr befindet und auf einer Temperatur von 20 bis 120 °C gehalten wird, und dass man den gebildeten SiO-Film in einer zweiten Stufe mit einer Geschwindigkeit von 15 bis 40 nm/min mit einem Siliziumdioxidfilm vakuumbedampft, wobei entsprechende Temperaturen wie in der ersten Stufe eingehalten werden und das Vakuum auf 2×10^{-4} bis 7×10^{-5} Torr geändert wird. Aber auch auf diese Weise kann kein akzeptabler Antireflexionsfilm ausgebildet werden.

Es ist daher zunächst Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren der vorgenannten Art zu schaffen, das geeignet ist, durchsichtige Substrate aus Kunststoff, insbesondere aus Polydiäthylenglycoldiallylcarbonat mit Vergütungsschichten zu versehen, die allen gestellten Anforderungen gewachsen sind.

Dies wird bei dem eingangs erwähnten Verfahren erfindungsgemäss dadurch erreicht, dass die Objekte mindestens vor und während der Aufdampfphase einer direkten Infrarotstrahlung ausgesetzt werden.

Wie Langzeitversuche eindeutig ergeben haben, ist es durch diese Massnahmen nunmehr möglich, eine für das Aufdampfen eines geeigneten Bedampfungsmaterials hervorragend vorbereitete Oberfläche zu schaffen, wobei die Infrarotstrahlung eine totale Zerstörung und Auflösung der oberflächigen Wasserhaut bewirkt und eine derartige Oberflächendehnung des zu bedampfenden Substrates gestattet, die bei einem späteren Gebrauch des Substrates nicht mehr erreicht wird, so dass ein späteres Reissen der Beschichtung ausgeschlossen ist.

Dabei wird eine optimale Beschichtung dann erreicht, wenn auf die Objekte während der Infrarotbestrahlung zwei unterschiedliche Schichten aus oxidierendem Silizium aufgedampft werden, wobei es zweckmässig ist, wenn auf die Objekte eine erste hochbrechende Schicht aus einem Siliziummonoxid (SiO) und dann eine zweite niedrigbrechende Schicht unterschiedlicher Dicke aus einem Siliziumdioxid (SiO₂) aufgedampft wird.

Versuche haben bestätigt, dass die Schichtdicken in einem ganz besonderen und genauen Verhältnis zueinander stehen müssen, und zwar so, dass die erste Schicht bis zu einer Dicke von mindestens angenähert ½ von Lambda-Viertel und die zweite Schicht bis zu einer Dicke von mindestens angenähert ¼ Lambda, jeweils bezogen auf die Wellenlänge des sichtbaren Lichts, für welche das menschliche Auge die maximale Empfindlichkeit aufweist, aufgedampft wird.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein optisches Objekt, insbesondere Brillen- oder Uhrenglas, aus einem Substrat aus Kunststoff, insbesondere dem unter der Bezeichnung CR-39 bekannten Polydiäthylenglycoldiallylcarbonat, mit Vergütungsschichten, hergestellt nach dem erfindungsgemässen Verfahren.

Dieses optische Objekt weist zwei Vergütungsschichten unterschiedlicher Dicke und unterschiedlichen Materials aus oxidiertem Silizium auf, wobei diese Anordnung dann eine erste, innere hochbrechende Schicht aus einem Siliziummonoxid (SiO) und eine zweite, äussere niederbrechende Schicht unterschiedlicher Dicke aus einem Siliziumdioxid (SiO₂) aufweisen kann. Hierbei ist es wesentlich, wenn die erste, innere Schicht aus Siliziummonoxid (SiO) eine Dicke von wenigstens angenähert ½12 (ein Zwölftel) von Lambda-Viertel hat und die zweite, äussere Schicht aus Siliziumdioxid (SiO₂) eine Dicke von wenigstens ¾ (Dreiviertel) Lambda hat, jeweils bezogen auf die Wellenlänge des sichtbaren Lichts, für welche das menschliche Auge die maximale Empfindlichkeit aufweist.

Weiter betrifft die vorliegende Erfindung eine Vakuumdampfanlage zur Ausführung des erfindungsgemässen Verfahrens, mit einem drehbaren, kalottenförmigen Objekthalter für ein wendbares Einspannen einer Mehrzahl Objekte unter einer Vakuumglocke, wobei sich die Aufdampfsubstanzen in heizbaren und/oder dem Elektronenstrahl einer Elektronenstrahlkanone aussetzbaren Schiffchen auf der Behälter-Bodenplatte befinden.

Diese Anlage zeichnet sich erfindungsgemäss dadurch aus, dass auf der Behälter-Bodenplatte oder nahe derselben mindestens eine Infrarotstrahlungsquelle angeordnet ist, deren Wärmestrahlen direkt auf die Unterseite des Objekthalters bzw. die dort eingespannten Objekte gerichtet sind.

Eine beispielsweise Ausführungsform des Erfindungsgegenstandes ist nachfolgend anhand der Zeichnung, welche schematisch und stark vereinfacht eine Vakuumaufdampfanlage zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens zeigt, näher erläutert.

Vakuumaufdampfanlagen sind in vielfältigen Ausführungsformen bekannt. Je nachdem, ob und an welcher Stelle eine oder mehrere Verdampfungsquellen 10 in der als Behälter ausgebildeten Vakuumglocke 1 angeordnet sind, werden die zu beschichtenden Gegenstände, wie optische Linsen, Filter, Spiegel u. dgl. und hier insbesondere Kunststoff-Brillengläser 30, die ganz allgemein auf einem drehbaren, kalot-15 tenförmigen Objekthalter 4 mit einer Mehrzahl Wendeträger 5, 6 befestigt sind, in der Regel von unten und/oder auch von oben beschichtet. Weil bei einer Bedampfung von oben die Gefahr besteht, dass aus der Verdampfungsquelle Stoffteilchen herausfallen oder verspritzt werden und die zu beschichtenden Flächen verunreinigen, gibt man der betriebssicheren Bedampfung von unten den Vorzug. Diese Betriebsart macht jedoch zur zweiseitigen Beschichtung ein Umwenden der Gegenstände notwendig, wozu der Objekthalter 4 die genannten Wendeträger 5, 6 umfasst. Bekanntermassen sind unter der Vakuumglocke 1 auch Blendeneinrichtungen zur Regulierung des Bedampfungsfeldes oder zum Abdekken, sei es einer oder mehrerer Verdampfungsquellen, insbesondere während des Umschwenkvorganges am Objekthalter 4 vorgesehen (nicht gezeigt). Zum Betreiben bzw. Bedienen der im evakuierten Behälter zu bewegenden Apparateteile sind Einrichtungen mit Betätigungsbauteilen notwendig, die von aussen in den Vakuumraum hineinreichen, wie etwa der Drehmechanismus 3 mit dem Motor 2 für den Objekthalter 4. Alle diese Mittel sind in der Regel von einem 35 Steuerteil 20 aus ansteuerbar.

Der Innenraum bzw. Vakuumraum des Behälters ist ferner an eine Vakuumpumpe 22 und an eine Sauerstoff-Quelle 23 über ein Ventil 24 angeschlossen.

Ferner weist die Innenwand der Vakuum-Glocke 1 Rohrschlangen 25 auf, die nach aussen in einen Anschluss-Stutzen 26 für kaltes Wasser und einen Anschluss-Stutzen 27 für heisses Wasser ausmünden.

Die auf der Behälter-Bodenplatte 21 angeordnete Verdampfungsquelle 10 umfasst hier nun ein erstes Schiffchen 40 mit den Stromanschlüssen 41 zu seiner elektrischen Erhitzung. Dieses Schiffchen 40 enthält das erstgenannte Aufdampfungsmaterial, nämlich reines Silizium (SiO).

Die Verdampfungsquelle 10 umfasst ferner eine sogenannte Elektronenstrahlkanone mit einem Heizfaden 42, dessen austretende Elektronen in einer Fokussierungseinrichtung 43 strahlenförmig gebündelt werden. Beispielsweise kann der Elektronenstrahl von einer an negativer Hochspannung liegenden Wolframkathode erzeugt werden und mit einem geformten Wehnel-Zylinder vorfokussiert werden. Dieser Elektronenstrahl 44 lässt sich nun durch Umlenkmagnetmittel 45 in ein weiteres Schiffchen 46 umlenken, in dem sich das zweitgenannte Aufdampfmaterial, nämlich Siliziumdioxid (SiO₂) befindet. Selbstverständlich kann auch eine andere beispielsweise induktive Verdampfung durchgeführt werden.

Ferner ist auf der Behälter-Bodenplatte 10 die erfindungswesentliche Infrarotbestrahlungsquelle 50 mit ihren Stromanschlüssen 51 derart montiert, dass ihre Wärmestrahlen direkt auf die Unterseite der zu bedampfenden Objekte 30 treffen.

Hierbei können nicht näher gezeigte Mittel vorgesehen sein, um das Infrarotlicht zusätzlich zu bündeln oder zu verstärken. Ferner können beliebige Infrarotstrahlungsquellen Verwendung finden und auch mehr als eine Quelle vorgesehen sein.

Beispiel:

Für ein Aufdampfen der Vergütungsschichten auf beispielsweise Brillengläser aus dem genannten Polydiäthylenglycoldiallylcarbonat zur Erreichung der vorbeschriebenen Qualität wurden zunächst die Objekte 30 nach einer Vorreinigung, einer mehrstündigen Ausgasung im Vakuum bei 95 °C und einem Vakuum von 10⁻¹ Torr und einer Ultraschall-Nachreinigung in die Wendeträger 5,6 des kalottenförmigen Objekthalters 4 eingesetzt.

Danach wurde der Vakuumzyklus eingeleitet unter gleichzeitiger Vorwärmung durch Einleiten von Warmwasser in den Wärmeaustauscher 25 während ca. 20 bis 25 Minuten.

Anschliessend erfolgte der Beginn der Infrarotbestrahlung der nun mit dem Objekthalter 4 umlaufenden Objekte 30

Diese Infrarotbestrahlung ist bis zur Beendigung des Va- $_{20}$ kuumzyklus aufrechtzuerhalten.

Nach ca. 20 Minuten der Infrarotbestrahlung und bei einem Vakuum von 2×10^{-4} Torr wurden dann die Objekte 30 während ca. 4 Minuten mit reinem Sauerstoff durch Öffnen des Ventils 23 gespült.

Dann wurde die Temperatur im Inneren der Kammer durch Einleitung von Kaltwasser in den Wärmeaustauscher 25 gesenkt und die Objekte 30 nochmals während 4 Minuten mit reinem Sauerstoff (O_2) gespült.

Darauf erfolgte das Aufdampfen der ersten Schicht durch Einschaltung des thermischen Verdampfers 40, 41. Hierbei zeigte sich durch ein langsames Hochregeln eine Getterung durch Bindung von Restgasmolekülen infolge chemischer Reaktion mit den Gasmolekülen, wodurch das Hochvakuum auf 5×10^{-6} Torr verbessert wurde. Ferner wurde festgestellt, dass das aufgedampfte Siliziummonoxid so eine innige Verbindung mit der unter der Wirkung der Infrarotstrahlung erhitzten und optimal getrockneten Objektfläche eingehen konnte, die allen üblichen Tests standzuhalten vermochte.

Hierbei hat sich die Notwendigkeit gezeigt, die mit ½12 von Lambda-Viertel, bezogen auf die Wellenlänge des sichtbaren Lichts, für welche das menschliche Auge die maximale Empfindlichkeit aufweist, aufgedampfte erste Schicht ca. 2 Minuten «ruhen» zu lassen, um eine optimale Oxidation zu erreichen.

Nachfolgend wurde dann die zweite Schicht aus Silizium15 dioxid mit einer Dicke von ¾ Lambda, bezogen auf die Wellenlänge des sichtbaren Lichts, für welche das menschliche
Auge die maximale Empfindlichkeit aufweist, durch Einschaltung des Elektronenstrahlverdampfers 42–46 aufgedampft.

Anschliessend wurde die Infrarotstrahlungsquelle 50, 51 ausgeschaltet und die Anlage nach einer Verweilzeit von einigen Minuten geflutet und die nun vergüteten Objekte 30 entnommen.

Umfassende Messungen und Tests haben gezeigt, dass die auf die vorbeschriebene Weise vergüteten Objekte eine bisher nie erreichte optische und mechanische Qualität besitzen unter Erfüllung aller gestellten Forderungen. Insbesondere zeigt sich ein solches Objekt der reflexmindernden Wirkung einer Einfachschicht auf Brillenkron mindestens ebenbürtig.

Es zeigt sich, dass durch diese Massnahmen der Verwendungsbereich von optischen Kunststoff-Objekten erheblich erweitert werden kann.

