



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 670 318 A5

⑮ Int. Cl. 4: G 02 B 1/10
G 02 C 7/10
C 23 C 14/08

Erfolgspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑯ Gesuchsnummer: 4542/85

⑯ Inhaber:
Satis Vacuum AG, Zürich

⑯ Anmeldungsdatum: 22.10.1985

⑯ Erfinder:
Ciparisso, Delio, Ascona

⑯ Patent erteilt: 31.05.1989

⑯ Vertreter:
G. Petschner, Zürich

⑯ Verfahren zur Herstellung eines Antireflexionsfilms auf Linsen und Brillengläsern.

⑯ Zur Herstellung eines Antireflexionsfilms auf Linsen und Brillengläser aus Polydiäthylenglycoldiallylcarbonat werden im Vakuum eine erste, optisch nicht wirkende Metalloxydschicht als Haftschicht; eine zweite Schicht eines optisch wirksamen, hochbrechenden Metalloxyds; als dritte Schicht ein niedrigbrechendes, als Dielektrika wirksames Material; eine vierte Schicht eines weiteren hochbrechenden Metalloxyds; und als fünfte Schicht ein niedrigbrechendes, als Hartschicht wirksames Material aufgedampft.

Die auf diese Weise mit einer Beschichtung versehenen Linsen und Brillen zeichnen sich durch eine bisher nicht erreichte optische und mechanische Qualität aus, was den Verwendungsbereich solcher Objekte erheblich erweitert.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung eines Antireflexionsfilms aus mehreren, durch Verdampfen von unterschiedlichen Aufdampfsubstanzen im Vakuum aufgetragenen Schichten auf Polydiäthylenglycoldiallycarbonat-Linsen und -Brillengläsern, dadurch gekennzeichnet, dass eine *erste*, optisch nicht wirkende Metalloxydschicht als Haftsicht; eine *zweite* Schicht eines optisch wirksamen, hochbrechenden Metalloxyds; als *dritte* Schicht ein niedrigbrechendes, als Dielektrika wirksames Material; eine *vierte* Schicht eines weiteren hochbrechenden Metalloxyds; und als *fünfte* Schicht ein niedrigbrechendes, als Hartschicht wirksames Material aufgedampft werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in einem Vakuum von wenigstens angenähert $1,33 \times 10^{-3}$ Pa (1×10^{-5} TORR) oder besser eine *erste*, optisch nicht wirkende Metalloxydschicht als Haftsicht aufgedampft wird;

dass in einem durch Sauerstoff-Zufuhr verringerten Vakuum von wenigstens angenähert $2,66 \times 10^{-2}$ Pa (2×10^{-4} TORR) eine *zweite* Schicht eines optisch wirksamen, hochbrechenden Metalloxyds aufgedampft wird;

dass in einem wieder verbesserten Vakuum von mindestens $1,33 \times 10^{-3}$ Pa (1×10^{-5} TORR) oder besser als *dritte* Schicht ein niedrigbrechendes, als Dielektrika wirksames Material aufgedampft wird;

dass in einem durch erneute Sauerstoff-Zufuhr verringerten Vakuum von wenigstens angenähert $2,66 \times 10^{-2}$ Pa (2×10^{-4} TORR) eine *vierte* Schicht eines weiteren hochbrechenden Metalloxyds aufgedampft wird; und

dass in einem wieder verbesserten Vakuum von mindestens $1,33 \times 10^{-3}$ Pa (1×10^{-5} TORR) oder besser als *fünfte* Schicht ein niedrigbrechendes, als Hartschicht wirksames Material aufgedampft wird;

alles bei einer Temperatur im Bereich von ca. 50°C bis 80°C und vorzugsweise gleicher Aufdampfgeschwindigkeit.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die *zweite* Schicht in einer Dicke von Teilen von Lambda-Viertel; die *dritte* Schicht in einer Dicke von Lambda-Viertel; die *vierte* Schicht in einer Dicke von Lambda-Halbe; und die *fünfte* Schicht in einer Dicke von Lambda-Viertel, jeweils bezogen auf die Wellenlänge des sichtbaren Lichts, für welche das menschliche Auge die maximale Empfindlichkeit aufweist, aufgedampft werden.

4. Polydiäthylenglycoldiallycarbonat-Linsen und -Brillengläser mit einem Antireflexionsfilm, hergestellt nach dem Verfahren nach Anspruch 3.

5. Linsen und Brillengläser nach Anspruch 4, gekennzeichnet durch einen Antireflexionsfilm, gebildet durch eine *erste*, optisch nicht wirkende Metalloxydschicht als Haftsicht; eine *zweite* Schicht eines optisch wirksamen, hochbrechenden Metalloxyds; eine *dritte* Schicht eines niedrigbrechenden, als Dielektrika wirksamen Materials; eine *vierte* Schicht eines weiteren hochbrechenden Metalloxyds; und eine *fünfte* Schicht eines niedrigbrechenden, als Hartschicht wirksamen Materials.

Das ist bisher bei weitem nicht gelungen.

Für solche Entspiegelungen wurde die Technik der Mehrfachentspiegelung von Silikatbrillengläsern übernommen, wobei hier allerdings die Bedampfung der CR-39 Substrate mit den verschiedenen Aufdampfsubstanzen im Vakuum bei einer Temperatur von unter 100°C erfolgen muss. Von den bisher bekannten Aufdampfmaterialien ist Quarz (Siliziumdioxid SiO₂) am besten geeignet, um bei diesen relativ niedrigen Temperaturen eine wisch- und kratzfeste Schicht zu bilden, zu der aber mindestens eine weitere Schicht beispielsweise aus Siliziummonoxid (SiO) aufgedampft werden muss, um den gewünschten optischen Eigenschaften nahe zu kommen.

Die US-Patentschrift Nr. 4 485 124 des gleichen Erfinders beschreibt ein solches optisches Substrat, bei dem die erste, innere Schicht aus Siliziummonoxid (SiO) eine Dicke von wenigstens angenähert $1/12$ (ein Zwölftel) von Lambda-Viertel hat und die zweite, äussere Schicht aus Siliziumdioxid (SiO₂) eine Dicke von wenigstens angenähert $3/4$ (Dreiviertel) Lambda hat, jeweils bezogen auf die Wellenlänge des sichtbaren Lichts, für welche das menschliche Auge die maximale Empfindlichkeit aufweist.

Der in bekannter Weise durch spektrale Reflexionsmessung erstellten Reflexionskurve (Reflexion in Prozent zu Wellenlänge in Nanometer) ist aber zu entnehmen, dass CR-39 Substrate mit solchen oder ähnlichen Antireflexionsfilmen noch sehr hohe Restreflexionen von einigen Prozent pro Fläche aufweisen, was den heutigen Qualitätsanforderungen nicht genügt.

Es ist somit Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung eines Antireflexionsfilms auf Linsen und Brillengläser anzugeben, das eine Breitbandentspiegelung mit nahezu vollständiger Reflexionsverminderung gestattet.

Dies wird erfundungsgemäss zunächst dadurch erreicht, dass eine *erste*, optisch nicht wirkende Metalloxydschicht als Haftsicht; eine *zweite* Schicht eines optisch wirksamen, hochbrechenden Metalloxyds; als *dritte* Schicht ein niedrigbrechendes, als Dielektrika wirksames Material; eine *vierte* Schicht eines weiteren hochbrechenden Metalloxyds; und als *fünfte* Schicht ein niedrigbrechendes, als Hartschicht wirksames Material aufgedampft werden.

40 Dieses Verfahren kann dann optimiert werden, indem in einem Vakuum von wenigstens angenähert $1,33 \times 10^{-3}$ Pa (1×10^{-5} TORR) oder besser eine *erste*, optisch nicht wirkende Metalloxydschicht als Haftsicht aufgedampft wird;

45 indem in einem durch Sauerstoff-Zufuhr verringerten Vakuum von wenigstens angenähert $2,66 \times 10^{-2}$ Pa (2×10^{-4} TORR) eine *zweite* Schicht eines optisch wirksamen, hochbrechenden Metalloxyds aufgedampft wird;

50 indem in einem wieder verbesserten Vakuum von mindestens $1,33 \times 10^{-3}$ Pa (1×10^{-5} TORR) oder besser als *dritte* Schicht ein niedrigbrechendes, als Dielektrika wirksames Material aufgedampft wird;

55 indem in einem durch erneute Sauerstoff-Zufuhr verringerten Vakuum von wenigstens angenähert $2,66 \times 10^{-2}$ Pa (2×10^{-4} TORR) eine *vierte* Schicht eines weiteren hochbrechenden Metalloxyds aufgedampft wird; und

60 indem in einem wieder verbesserten Vakuum von mindestens $1,33 \times 10^{-3}$ Pa (1×10^{-5} TORR) oder besser als *fünfte* Schicht ein niedrigbrechendes, als Hartschicht wirksames Material aufgedampft wird;

alles bei einer Temperatur im Bereich von ca. 50°C bis 80°C und vorzugsweise gleicher Aufdampfgeschwindigkeit.

Vorteilhaft werden dabei die *zweite* Schicht in einer Dicke von Teilen von Lambda-Viertel; die *dritte* Schicht in einer Dicke von Lambda-Viertel; die *vierte* Schicht in einer Dicke von Lambda-Halbe; und die *fünfte* Schicht in einer Dicke von Lambda-Viertel, jeweils bezogen auf die Wellenlänge des sicht-

BESCHREIBUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Antireflexionsfilms aus mehreren, durch Verdampfen von unterschiedlichen Aufdampfsubstanzen im Vakuum aufgetragenen Schichten auf Polydiäthylenglycoldiallycarbonat-Linsen und -Brillengläsern.

Seit einiger Zeit wird versucht, organische Gläser, insbesondere sogenannte CR-39 Brillengläser aus Polydiäthylenglycoldiallycarbonat derart zu entspiegeln, dass diese hinsichtlich Intensität und Farbe des Reflexes der Entspiegelung von Brillenkron wenigstens nahe kommen.

baren Lichts, für welche das menschliche Auge die maximale Empfindlichkeit aufweist, aufgedampft.

Ein solches Verfahren ergibt dann Polydiäthylenglycoldiallycarbonat-Linsen und -Brillengläser, die sich erfundungsgemäß auszeichnen durch einen Antireflexionsfilm, gebildet durch eine *erste*, optisch nicht wirkende Metalloxydschicht als Haftsicht; eine *zweite* Schicht eines optisch wirksamen, hochbrechenden Metalloxyds; eine *dritte* Schicht eines niedrigbrechenden, als Dielektrika wirksamen Materials; eine *vierte* Schicht eines weiteren hochbrechenden Metalloxyds; und eine *fünfte* Schicht eines niedrigbrechenden, als Hartschicht wirksamen Materials.

Die spektrale Reflexionsmessung ergibt für solche beschichteten Linsen und Gläser eine Breitbandentspiegelung mit einer Restreflexion von weniger als 0,5%. Eine derart hochgradige Vergütung konnte bisher nicht erreicht werden, wobei die letzte, eine Quarz-Versiegelung darstellende Schicht des erfundungsgemässen Antireflexionsfilms der Oberfläche eine grösstmögliche Härte und damit Verschleissfestigkeit verleiht. Zudem lässt sich leicht nachprüfen, dass dieser Restreflex des erfundungsgemäss beschichteten Kunststoffglasses wenigstens annähernd farbneutral ist. Die Eigenabsorption ist bei einer resp. einem solchen Linse resp. Glas Null.

Das erfundungsgemäss Verfahren kann mit den herkömmlichen Vakuum-Bedampfungsanlagen durchgeführt werden. Eine solche Anlage ist beispielsweise im vorgenannten US-Patent Nr. 4 485 124 des gleichen Erfinders beschrieben, so dass sich hierzu detaillierte Angaben erübrigen.

Die verschiedenen Aufdampfsubstanzen können jedenfalls indirekt mit elektrisch beheizten Tiegeln oder Schiffchen verdampft werden, wobei die in der Regel für jede Substanz vorsehenen Tiegel oder Schiffchen sukzessive oder nach einem gekoppelten Zeitprogramm betrieben werden können. Ebenso ist eine Kathodenerstäubung möglich. Ferner kann die Verdampfung der Aufdampfsubstanzen mittels Elektronenstrahlkanonen erfolgen, wo der aus einer Glühkathode austretende Elektronenstrahl in einem elektrischen Feld beschleunigt und magnetisch auf das Beschichtungsmaterial umgelenkt wird, welches an der getroffenen Stelle schlagartig verdampft (US-Patent 4 485 124).

Für eine Entspiegelungsschicht ist neben der reflexmindernden Wirkung und einem farbneutralen Verhalten eine gute Haftfestigkeit auf dem Substrat wichtig. Dies gilt auch hier, wobei auch hier die bekannten Reinigungs- und Vorbehandlungsverfahren sowie jene der Zwischen- und Nachbehandlung zur Anwendung gelangen.

Ein solches, hier anwendbares Verfahren ist in der genannten US-Patentschrift Nr. 4 485 124 beschrieben, wonach die Objekte u.a. im Innern des Rezipienten mindestens vor und während der Bedampfungsvorgänge einer direkten Infrarotstrahlung ausgesetzt werden.

Beispiel:

Für ein Aufdampfen der erfundungsgemässen Schichten auf beispielsweise Brillengläser aus dem genannten Polydiäthylenglycoldiallycarbonat zur Erreichung der vorbeschriebenen Qua-

lität können zunächst eine Mehrzahl solcher Objekte in bekannter Weise nach einer Vorreinigung, einer mehrstündigen Ausgung im Vakuum bei 95°C und einem Vakuum von 13,3 Pa (10^{-1} TORR) und einer Ultraschall-Nachreinigung in die Objekträger der hierfür vorgesehenen Vakuum-Bedampfungsanlage eingesetzt werden. Danach ist der Vakuumzyklus einzuleiten unter gleichzeitiger Vorwärmung der Vakuumkammer. Anschliessend kann noch eine Infrarotbestrahlung der nun mit den Objekträgern umlaufenden Objekte erfolgen. Diese Infrarotbestrahlung kann bis zur Beendigung des Vakuumzyklus aufrechterhalten werden. Beispielsweise nach ca. 20 Minuten der Infrarotbestrahlung und bei einem Vakuum von $2,66 \times 10^{-2}$ Pa (2×10^{-4} TORR) können dann die Objekte noch während ca. 4 Minuten mit in die Vakuumkammer eingeleiteten reinen Sauerstoff gespült werden.

Nach diesen oder anderen oder weiteren Massnahmen zur Reinigung und Vorbehandlung der zu beschichtenden Objekte erfolgt das Aufdampfen der ersten Schicht in einem Vakuum von wenigstens angenähert $1,33 \times 10^{-3}$ Pa (1×10^{-5} TORR) oder besser bei einer Temperatur von ca. 50°C bis 80°C im Innern der Kammer. Diese Schicht dient als Haftgrund und besteht aus einem optisch nicht wirkenden Metalloxyd, wie Chrom (Cr). Die Schichtdicke ist nur wenige μ .

Danach wird durch Sauerstoff-Zufuhr das Vakuum auf $2,66 \times 10^{-2}$ Pa (2×10^{-4} TORR) verringert und unter gleichbleibender Innentemperatur im Rezipienten eine zweite Schicht eines optisch wirksamen, hochbrechenden Metalloxyds wie Zirkinoxid (Zr_2O_3) aufgedampft. Hierbei ist eine Schichtdicke von Teilen von einem Lambda-Viertel vorgesehen, bezogen auf die Wellenlänge des sichtbaren Lichts, für welche das menschliche Auge die maximale Empfindlichkeit aufweist.

Darauf wird das Vakuum wieder auf $1,33 \times 10^{-3}$ Pa (1×10^{-5} TORR) verbessert und eine dritte Schicht eines niedrigbrechenden Materials, wie Siliziumdioxid (SiO_2), in einer Dicke von $\frac{1}{3}$ Lambda-Viertel aufgedampft. Diese Schicht wirkt dann als Dielektrikum.

Dann wird durch erneute Sauerstoff-Zufuhr das Vakuum wieder auf $2,66 \times 10^{-2}$ Pa (2×10^{-4} TORR) verringert und eine vierte Schicht eines weiteren hochbrechenden Metalloxyds, wie Titanoxyd (Ti_2O_3), mit einer Dicke von Lambda-Halbe aufgedampft.

Nach erneuter Verbesserung des Vakuums auf $1,33 \times 10^{-3}$ Pa (1×10^{-5} TORR) wird ein niedrigbrechendes, als Hartschicht wirksames Material, wie Siliziumdioxid (SiO_2), mit einer Dicke von $\frac{1}{4}$ Lambda-Viertel aufgedampft; das alles weiterhin bei einer Temperatur von 50°C bis 80°C und einer vorzugsweise gleichbleibenden Aufdampfgeschwindigkeit.

Anschliessend ist, soweit verwendet, die Infrarotstrahlungsquelle auszuschalten und die Anlage nach einer Verweilzeit von einigen Minuten zu fluten, um die nun beschichteten Objekte entnehmen zu können.

Umfassende Messungen und Tests haben gezeigt, dass die auf die vorbeschriebene Weise beschichteten Objekte eine bisher nie erreichte optische und mechanische Qualität besitzen unter Erfüllung aller gestellten Forderungen.