



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.: G 02 B 1/12
C 08 J 7/04
G 02 C 7/02



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

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

625 054

⑳ Gesuchsnummer: 16341/76

⑦③ Inhaber:
Balzers Aktiengesellschaft, Balzers (LI)

㉒ Anmeldungsdatum: 27.12.1976

⑦② Erfinder:
Dr. Elmar Ritter, Vaduz (LI)
Dr. Ludwig Kaminski, Vaduz (LI)
Karl Hohenegger, Vaduz (LI)

㉔ Patent erteilt: 31.08.1981

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 31.08.1981

⑦④ Vertreter:
Balzers Hochvakuum AG, Zürich

⑤④ **Verfahren zur Aufbringung eines reflexionsvermindernden Belages auf Unterlagen aus organischem Material.**

⑤⑦ Verfahren zur Aufbringung eines reflexionsvermindernden Belages auf Unterlagen aus organischem Material. Um einen temperaturwechselbeständigen widerstandsfähigen Belag zu erzielen, wird zuerst Chrom in einer Sauerstoffatmosphäre unter einem Druck zwischen $4 - 8 \cdot 10^{-5}$ Torr und mit einer Rate von 0,01 - 0,05 nm pro Sekunde mit einer Dicke von 1 - 10 nm aufgedampft und darauffolgend bei einem Druck von weniger als $5 \cdot 10^{-5}$ Torr SiO_2 mittels einer Elektronenstrahlverdampfungsquelle mit einer Rate von 0,5 - 1,5 nm pro Sekunde und mit einer Dicke von 50 - 150 nm. Schliesslich wird der Belag in einer Sauerstoffatmosphäre bei einem Druck von 0,1 - 0,01 Torr bei einer Glühspannung von weniger als 3000 V eine bis 10 Minuten nachgeglimmt.

Damit konnte z.B. auf dem als «CR 39» (Diaethylenglykol-bis-Allylkarbonat) bekannten Kunststoff ein Belag hergestellt werden, der in Salzwasser (4%) eine Beständigkeit von über 1000 Std. aufwies und einen Klimatest (abwechselnd $20^\circ\text{C}/45\%$ relative Feuchtigkeit bzw. $70^\circ\text{C}/95\%$ rel. F.) schadenfrei überstand. Anwendung der Erfindung vor allem auf Brillengläsern aus Kunststoff.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Aufbringung eines reflexionsvermindernden Belages auf Unterlagen aus organischem Material durch Aufdampfen im Vakuum, dadurch gekennzeichnet, dass

1. Chrom in einer Sauerstoffatmosphäre unter einem Druck zwischen $4 \text{ bis } 8 \times 10^{-5}$ Torr mit einer Rate von 0,01 bis 0,05 nm pro Sekunde und einer Dicke von 1 bis 10 nm aufgedampft wird;

2. darauffolgend SiO_2 mittels einer Elektronenstrahlverdampfungsquelle bei einem Druck von weniger als $5 \cdot 10^{-5}$ Torr, gemessen mit einem an einem Seitenstutzen der Aufdampfkammer angebrachten Ionisationsmanometer, mit einer Rate von 0,5 bis 1,5 nm pro Sekunde und einer Dicke von 50 bis 150 nm aufgedampft wird;

3. darauffolgend der Belag in einer Sauerstoffatmosphäre bei einem Druck von 0,1 bis 0,01 Torr bei einer Glimmspannung von weniger als 3000 Volt 1 bis zu 10 Minuten lang nachgeglimmt wird.

2. Anwendung des Verfahrens nach Patentanspruch 1 auf Brillengläsern aus Kunststoff.

Es besteht das Problem, auf Unterlagen aus Kunststoff, z.B. auf Brillengläsern, reflexionsvermindernde Beläge aufzubringen, die genügend hart und haftfest sind und Witterungs- und chemischen Einflüssen zu widerstehen mögen. Insbesondere war bisher eine hinreichende Beständigkeit gegenüber Salzwasser, wie sie z.B. bei Brillengläsern oft verlangt wird, schwer zu erreichen. Umfangreiche Laborversuche haben gezeigt, dass für Glas übliche, reflexionsvermindernde Beläge, wenn sie auf Kunststoff aufgebracht werden, keine genügende Beständigkeit aufweisen.

Die vorliegende Erfindung hat sich nun zur Aufgabe gestellt, ein Verfahren zu finden, das widerstandsfähige reflexionsvermindernde Beläge auf Unterlagen aus organischem Material durch Aufdampfen im Vakuum herzustellen gestattet.

Dieses erfindungsgemässe Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass

1. Chrom in einer Sauerstoffatmosphäre unter einem Druck zwischen $4 \text{ bis } 8 \times 10^{-5}$ Torr mit einer Rate von 0,01 bis 0,05 nm pro Sekunde und einer Dicke von 1 bis 10 nm aufgedampft wird;

2. darauffolgend SiO_2 mittels einer Elektronenstrahlverdampfungsquelle bei einem Druck von weniger als $5 \cdot 10^{-5}$ Torr, gemessen mit einem an einem Seitenstutzen der Aufdampfkammer angebrachten Ionisationsmanometer, mit einer Rate von 0,5 bis 1,5 nm pro Sekunde und einer Dicke von 50 bis 150 nm aufgedampft wird;

3. darauffolgend der Belag in einer Sauerstoffatmosphäre bei einem Druck von 0,1 bis 0,01 Torr bei einer Glimmspannung von weniger als 3000 Volt 1 bis zu 10 Minuten lang nachgeglimmt wird.

Auf diese Weise erhält man überraschenderweise Beläge, deren Haftfestigkeit auf Kunststoff ausserordentlich hoch ist und die auch nach starker Klimawechselbeanspruchung keine Abblätterscheinungen oder sonstige Zerstörung aufweisen.

Im folgenden soll die Erfindung noch an Hand eines Ausführungsbeispiels näher beschrieben werden.

Unter dem Handelsnamen CR 39 (Polymere von Diäthylenglykol-bis-Allylkarbonat) erhältliche Kunststoffgläser wurden zuerst im Ultraschallbad gereinigt. Nach Auspumpen einer üblichen Vakuumaufdampfanlage auf einen Druck unterhalb 10^{-5} Torr wurde Sauerstoff in die Anlage eingeführt bis darin ein Druck von 6×10^{-5} Torr erreicht war. Darauf wurde Chrom mit der angegebenen Rate verdampft, bis eine Schichtdicke von 3 nm erreicht war. Bei dem angegebenen Sauerstoffpartialdruck und bei Einhaltung einer Aufdampftrate von 0,02–0,03 nm pro Sekunde ergab sich für die angegebene Schichtdicke eine Absorption der durch reaktives Aufdampfen erhaltenen Chromdioxidschicht von 0,5%.

Anschliessend wurde die Anlage von neuem auf unterhalb 10^{-6} Torr evakuiert und sodann mittels einer Elektronenkanone SiO_2 verdampft und auf der Chromdioxidschicht eine SiO_2 -Schicht als zweite Schicht niedergeschlagen. Die Aufdampfung von SiO_2 wurde solange fortgesetzt, bis eine Schichtdicke erreicht war, die ein Minimum der Reflexion ergab, was durch laufende Messung der Reflexion eines Testglases, das gleichzeitig in der Aufdampfanlage mitbedampft wurde, überprüft werden konnte.

Für die auf die beschriebene Weise hergestellten reflexionsvermindernden Beläge ergab sich eine Salzwasserbeständigkeit von 1000 Stunden, d.h., sie konnten 1000 Stunden in 4%-igem Salzwasser liegen, ohne dass sich irgendwelche Zerstörungerscheinungen zeigten. Ferner wurde zur Prüfung der sogenannten Wechselklimabeständigkeit der folgende Test ausgeführt (der den genormten Abnahmebedingungen für besonders anspruchsvolle Anwendungen entspricht):

Die beschichteten Gläser wurden in eine Klimakammer eingebracht, in der eine anfängliche Temperatur von 20 °C und eine relative Feuchtigkeit von 45% herrschte. Dann wurden im Verlaufe von 2 Stunden die genannten Werte auf 70 °C bzw. 95% relative Feuchtigkeit erhöht, und die Gläser nachfolgend 8 Stunden lang unter diesen Bedingungen gehalten. In den folgenden 14 Stunden wurde dann die Temperatur langsam wieder auf 20 ° und die relative Feuchtigkeit auf 45% abgesenkt. Der beschriebene Zyklus wurde dreimal wiederholt. Nach dem insgesamt 72 Std. dauernden Test konnten an den Gläsern keinerlei Abnützungerscheinungen oder anderweitige Beschädigungen des Belages festgestellt werden.

Manchmal ist ein höherer Absorptionsgrad der Schichten erwünscht, z.B. für (unter Bezeichnung «Filtergläser» bekannte) Augenschutzgläser. Dies kann man durch zwei Massnahmen erreichen; es kann die Dicke der Chromoxidschicht vergrössert werden oder es wird die reaktive Aufdampfung der Chromoxidschicht bei einer veränderten Einstellung der Sauerstoffatmosphäre vorgenommen.

Überraschenderweise hat sich jedoch gezeigt, dass die nachfolgende SiO_2 -Schicht auf jeden Fall mittels Elektronenstrahlverdampfungsquelle aufgebracht werden muss, um die gewünschte hohe Schichtqualität zu erreichen. Die Verdampfung aus einer üblichen thermischen Verdampfungsquelle würde zu Schichten führen, die weder optisch noch beständigkeitsmässig den Anforderungen genügen. Schliesslich ist auch der dritte angeführte Schritt, das Nachglimmen in einer Sauerstoffatmosphäre bei einem Druck von 0,1 bis 0,01 Torr erforderlich und kann erfahrungsgemäss nicht durch andere oxidierende Verfahrensschritte ersetzt werden.