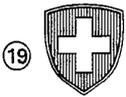




CH 680324 B5



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 680324 B5

⑤ Int. Cl.⁵: C 23 C 14/10
G 04 B 37/22
C 23 C 14/22

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

⑫ **PATENTSCHRIFT** B5

Die technischen Unterlagen stimmen überein mit der beigehefteten Auslegeschrift Nr. 680 324 G

⑳ Gesuchsnummer: 3376/87

㉒ Anmeldungsdatum: 02.09.1987

③① Priorität(en): 02.09.1986 JP 61-206527

④② Gesuch bekanntgemacht: 14.08.1992

④④ Auslegeschrift veröffentlicht: 14.08.1992

②④ Patent erteilt: 15.07.1993

④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 15.07.1993

⑦③ Inhaber:
Seikosha Co., Ltd, Tokyo-to (JP)

⑦② Erfinder:
Shimizu, Toshio, Sumida-ku/Tokyo (JP)
Hirose, Kouji, Sumida-ku/Tokyo (JP)

⑦④ Vertreter:
Bovard AG, Bern 25

⑤④ **Beschichtungen mit Farbeffekten durch Interferenz von Licht.**

⑤⑦ Die lichtdurchlässige Beschichtung enthält entweder SiC und SiO₂ oder Si₃N₄ und SiO₂ in Mischung und ist 20 bis 200 nm bzw. 40 bis 400 nm dick. Die Beschichtung bewirkt auf einer reflektierenden Oberfläche eine Farbwirkung durch Lichtinterferenz. Die bewirkte Farbe kann durch variieren der Schichtdicke oder des Materials verändert werden.

Die Beschichtung eignet sich insbesondere für die Beschichtung glänzender Metallteile oder von Teilen aus Kunststoff- oder Keramikmaterial, welche mit einer metallisch-glänzenden Schicht überzogen sind. Es können jedoch auch transparente Materialien beschichtet werden, wobei ein transparenter Farbton entsteht, der zum entsprechenden Interferenzfarbton passen kann.



CH 680324 B5



CH 680 324 A3



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 680324 G A3

⑤ Int. Cl.⁵: C 23 C 14/10
G 04 B 37/22
C 23 C 14/22

Patentgesuch für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **AUSLEGESCHRIFT** A3

⑳ Gesuchsnummer: 3376/87

㉒ Anmeldungsdatum: 02.09.1987

㉓ Priorität(en): 02.09.1986 JP 61-206527

㉔ Gesuch bekanntgemacht: 14.08.1992

㉖ Auslegeschrift veröffentlicht: 14.08.1992

㉑ Patentbewerber: Seikosha Co., Ltd, Tokyo-to (JP)

㉒ Erfinder: Shimizu, Toshio, Sumida-ku/Tokyo (JP)
Hirose, Kouji, Sumida-ku/Tokyo (JP)

㉔ Vertreter: Bovard AG, Bern 25

㉖ Recherchenbericht siehe Rückseite

⑤④ **Beschichtungen mit Farbeffekten durch Interferenz von Licht.**

⑤⑦ Die lichtdurchlässige Beschichtung enthält entweder SiC und SiO₂ oder Si₃N₄ und SiO₂ in Mischung und ist 20 bis 200 nm bzw. 40 bis 400 nm dick. Die Beschichtung bewirkt auf einer reflektierenden Oberfläche eine Farbwirkung durch Lichtinterferenz. Die bewirkte Farbe kann durch variieren der Schichtdicke oder des Materials verändert werden.

Die Beschichtung eignet sich insbesondere für die Beschichtung glänzender Metallteile oder von Teilen aus Kunststoff- oder Keramikmaterial, welche mit einer metallisch-glänzenden Schicht überzogen sind. Es können jedoch auch transparente Materialien beschichtet werden, wobei ein transparenter Farbton entsteht, der zum entsprechenden Interferenzfarbton passen kann.



CH 680324 A3



Bundesamt für geistiges Eigentum
Office fédéral de la propriété intellectuelle
Ufficio federale della proprietà intellettuale

RECHERCHENBERICHT

Patentgesuch Nr

CH 3376/87
HO 15604

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		
Kategorie	Kenzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch
X	US-A-3 338 730 (A.E. SLADE et al.) * Beispiele 1-4 *	1,5-9
A	APPLIED OPTICS, Band 23, Nr. 16, August 1984, Seiten 2744-2746, New York, US; D.K.W. LAM: "Low temperature plasma chemical vapor deposition of silicon oxynitride thin-film waveguides" * Seite 2745, Spalte 1, Zeilen 1-23 *	4
		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
		C 23 C G 02 B
Abschlußdatum der Recherche		EPA Prüfer
28-02-1991		
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Beschichtungen aus Mischungen von SiC oder S₃N₄ mit SiO₂, welche transparent sind und auf reflektierende Oberflächen aufgetragen sind, wobei ein Farbeffekt durch die Interferenz des Lichtes entsteht und die Farbe mittels der Schichtdicke variiert werden kann. Die Beschichtung eignet sich beispielsweise für Aussenteile, Brillengestelle, Uhren, elektrische Produkte, stationäre Gegenstände, persönliche Ornamente oder Zubehöerteile.

Es ist aus der US-A 3 338 730 bekannt, reflektierende Oberflächen durch Aufdampfen von Siliciummonoxid und anschliessender Auftragung einer semireflektierenden Schicht aus Aluminium, Silber, Gold oder Kupfer aus der Dampfphase zu beschichten, um dekorative, insbesondere mehrfarbige Oberflächenbeschichtungen zu erhalten. Die erhaltene Farbwirkung beruht auf einem von der Schichtdicke des SiO abhängigen Interferenzeffektes, der durch die Art und die Menge des zusätzlich aufgedampften Metalls beeinflusst werden kann.

Gemäss diesem Dokument des Standes der Technik sind zur Erreichung des gewünschten Effektes zwei Beschichtungsschritte erforderlich.

Im Gegensatz dazu, ist es Ziel der vorliegenden Erfindung, Beschichtungen bereitzustellen, die durch einen einzigen Auftragungsschritt in gut reproduzierbarer Weise hergestellt werden können und die durch Interferenz klare brillante und transparente Farben bilden. Weiter besteht die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, Beschichtungen zur Verfügung zu stellen, deren Dicke in einem weiten Bereich gut kontrollierbar ist. So können aus ein und demselben Material durch Variieren der Schichtdicke definierte Farbtöne, wie Rot, Orange, Gelb, Grün, Blau, Purpurbau und Purpur erzeugt werden, wie sie bisher nur mit farbigen Überzügen erhältlich waren.

Eine weitere Aufgabe besteht darin, gefärbte Artikel zur Verfügung zu stellen, welche eine gute Abrieb- und Korrosionsfestigkeit aufweisen.

Diese Aufgaben wurden durch die in Patentansprüchen 1 und 2 definierten Beschichtungen gelöst. Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind demzufolge die in den Patentansprüchen 1 und 2 definierte Beschichtung. Weitere Gegenstände sind das in Patentanspruch 3 definierte Verfahren zur Herstellung einer solchen Beschichtung und der in Patentanspruch 5 definierte beschichtete Gegenstand.

Das Merkmal der vorliegenden Erfindung liegt darin, dass ein Farbton mittels der interferierenden Natur des Lichtes erzeugt wird. In Fig. 1 besitzt eine reflektierende Oberfläche 2 eine vorbestimmte Reflexion und stellt eine Grundierung für den Gegenstand 1 dar. Der Gegenstand 1 ist beispielsweise aus Kunststoff, Metall oder Keramik hergestellt. Beim Metall besteht die Vorbereitung der Oberfläche in einem spiegelartigen Schliff, und beim Kunststoff oder dem Keramikmaterial wird durch eine Grundierbehandlung, wie beispielsweise Plattieren, eine Oberfläche mit hoher Reflexionsfähigkeit erzeugt. Eine lichtdurchlässige Beschichtung 3, wel-

che entweder SiC und SiO₂ oder S₃N₄ und SiO₂ in gemischter Form enthält, ist auf der reflektierenden Oberfläche 2 in einer Dicke von 20–300 nm bzw. 40–400 nm aufgetragen, wobei die Beschichtung 3 im angegebenen Bereich eine solche Dicke besitzt, dass sie fähig ist, den gewünschten Farbton mittels Interferenz des Lichtes zu erzeugen.

Fig. 1 zeigt einfallende Lichtstrahlen I₁, I₂, welche in eine lichtdurchlässige Beschichtung 3 einer Dicke t eindringen, welche als Strahl I reflektiert werden; α ist der Einfallswinkel, μ ist das Brechungsvermögen und β der Reflexionswinkel; die Interferenz zwischen dem gebrochenen Licht I₁ · M₁, I₂ an der Oberfläche AB und des reflektierten Lichtes I₂ · M₂, M₃, M₁, I von der Rückseite CD kann als $PM_3 + M_1M_3 = PO = M_1O \cos\beta = 2t \cos\beta$ dargestellt werden, was in die optische Weglänge umgewandelt werden kann, indem mit dem Brechungsvermögen multipliziert wird, wobei $2 \text{ utx } \cos\beta$ erhalten wird. Bei der Interferenz entsteht Dunkelheit, wenn der Unterschied der optischen Wege das Produkt einer ungeraden Zahl mit der halben Wellenlänge darstellt, während dagegen eine starke Phase erhalten wird, wenn die Differenz der optischen Wege ein Produkt einer geraden Zahl mit der halben Wellenlänge darstellt. Unter Voraussetzung einer Phasenverschiebung einer halben Wellenlänge nach der Reflexion an der Oberfläche C und unter der Annahme, dass n eine positive ganze Zahl ist und die Wellenlänge darstellt, kann die Bedingung für brillante Farben durch folgende Gleichung dargestellt werden:

$2n \lambda / 2 = \mu t \cos\beta + \lambda / 2$, d.h. $\mu t \cos\beta = \lambda / 4 (2n - 1)$, während die Bedingung für Dunkelheit durch die folgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$(2n + 1) \lambda / 2 = 2 \mu t \cos\beta + \lambda / 2, \text{ d.h. } \mu t \cos\beta = \lambda / 4 (2n).$$

Wenn die Dicke t der Beschichtung 3 und das Brechungsvermögen μ bekannt sind, kann die farbaussendende Wellenlänge mittels der Interferenz von sichtbaren Strahlen bestimmt werden. Im weiteren ist es ebenfalls möglich, die Dicke t der Beschichtung 3 gemäss der Wellenlänge einer gewünschten Farbe zu bestimmen. Wenn der Einfallswinkel ändert, wird der Ton in empfindlicher Weise in Abhängigkeit des Schichtwinkels geändert. Da der Parallelismus der mit einer lichtdurchlässigen Schicht überzogenen Oberflächen die spektralen Reflektierungseigenschaften, die der Schicht eigen sind, die Reinheit des Schichtmaterials, der Unterschied im Absorptionsgrad, Doppelbrechung, in welcher das Licht in zwei Strahlen mit abweisender optischer Oszillation in Abhängigkeit der Kristallstruktur der Substanz, das Refraktionsphänomen usw., miteinander in Wechselwirkung treten, ist eine einfache Erklärung einzig nach dem Prinzip der Interferenz unmöglich; eine voraussagbare Lichtinterferenz wird jedoch vorwiegend durch Interferenzwirkung erhalten.

Auf Basis des obenbeschriebenen Prinzips kann mittels der erfindungsgemässen Beschichtung eine gewünschte Interferenzfarbe erhalten werden, indem selektiv interferierende Lichtstrahlen

mit der gewünschten farb-emittierenden Wellenlänge innerhalb des einfallenden Lichtes (natürliches Licht oder weisses Licht) vorhanden sind.

Weiter besteht das Verfahren zur Auswahl der Interferenzfarbe darin, dass die Interferenz-Wellenlänge durch Kontrolle der Dicke der lichtdurchlässigen Schicht, wie oben beschrieben, bestimmt wird, dass eine dünne lichtdurchlässige Schicht mit einer Mehrfach-Schicht zusammengesetzt wird, wobei die einzelnen Schichten aus unterschiedlichen Substanzen bestehen, wobei diese Substanzen, ihre Anordnung und die Dicke der Schichten kontrolliert werden.

In der erfindungsgemässen Beschichtung kann die Interferenzfarbe kontrolliert werden, indem die richtige Filmdicke und das richtige Material für die lichtdurchlässige Beschichtung ausgewählt wird, wobei ein klarer transparenter Farbton, wie beispielsweise Rot, Orange, Gelb, Grün, Blau, Purpurbau aufgrund der Interferenz erhalten wird, wobei Gehäuse oder Zubehöerteile eine qualitativ hochstehende Erscheinungsform erhalten.

Die erfindungsgemässe lichtdurchlässige Schicht ist von hoher Härte und ausgezeichneter Abriebfestigkeit und besitzt aufgrund der hohen chemischen Stabilität eine ausgezeichnete Korrosionsfestigkeit. Insbesondere, wenn der zu beschichtende Gegenstand aus Kunststoff hergestellt wird, welcher weich und empfindlich auf Verletzungen ist, kann diesem durch die erfindungsgemässe Beschichtung eine ausgezeichnete Abriebfestigkeit verliehen werden, wobei die erfindungsgemässe Beschichtung ebenfalls die Funktion einer Schutzschicht übernimmt.

Nachstehend wird die vorliegende Erfindung aufgrund der folgenden Beispiele erläutert.

Beispiel 1

Wenn der beschichtete Gegenstand aus Harz oder Keramik besteht, wird zuerst eine Grundierschicht aufgetragen, womit der Gegenstand mit einer reflektierenden Oberfläche versehen wird. Anschliessend wird eine lichtdurchlässige Beschichtung, die 5-80 Gew.-% SiO₂ enthält, als Gemisch aufgetragen. Die Mischschicht bestand aus einem transparenten Film von braunroter Farbe und nur Licht von spezifischem Wellenlängenbereich verursachte Interferenz unter Ausnützung der interferierenden Eigenschaft des Lichts. In dieser Hinsicht werden noch speziellere Erklärungen folgen.

Beispiel 1-1

Es wurde ein flacher, plattenförmiger Teil aus Polycarbonat-Harz (PC) in einer Sprühvorrichtung in Position gebracht, und der Druck wurde auf ein Vakuum $(1,0-2,0) \times 10^{-3}$ Pa reduziert, dann wurde Argongas bis zu einem Druck von $6,0 \times 10^{-1}$ Pa eingeleitet, wonach metallisches Chrom (für die Grundierbehandlung) und ein Mischmaterial, das SiC als Hauptkomponente und 20 Gew.-% SiO₂ enthielt, als Targets verwendet werden. Im Verfahrensschritt wurde zuerst die Grundierbehandlung durchgeführt, indem Chrommetall mit einem Hochfrequenz-

ausstoss von 8 Watt/cm² während 2 Min. besprüht wurden und anschliessend SiC-SiO₂-Mischmaterial mit einem Hochfrequenzausstoss von 8 Watt/cm² während 8 Min. besprüht wurde. Das Resultat bestand in einer Chrombeschichtung als Grundierbehandlung von 50 nm und einer lichtdurchlässigen Beschichtung aus SiC-SiO₂ mit einer Dicke von 140 nm auf dem flachen, plattenförmigen Gegenstand aus PC. Es wurde eine rote Interferenzfarbe auf dem ganzen Gebiet der beschichteten Oberfläche erhalten.

Beispiel 1-2

In gleicher Weise wie oben wurde Cr (Grundierbehandlung) mit einer konstanten Dicke von 50 nm beschichtet, während die Beschichtung mit dem lichtdurchlässigen Material aus SiC-SiO₂ durch Variierung der Sprühzeit geändert wurde. Damit wurden Interferenzfarben über dem ganzen Gebiet der beschichteten Oberfläche erhalten, d.h. eine blaue Interferenzfarbe bei 60 nm, eine gelbe Interferenzfarbe bei 120 nm, eine purpurblaue Interferenzfarbe bei 170 nm bzw. eine grüne Interferenzfarbe bei 390 nm SiC-SiO₂. Bei einer Vergrösserung der Dicke der lichtdurchlässigen Beschichtung wurde eine rote Interferenzfarbe bei 230 nm erhalten, jedoch wurde keine Interferenz mehr festgestellt, wenn die Dicke der Beschichtung weiter vergrössert wurde.

Wie oben beschrieben, wurde die Schichtdicke und die Selektivität auf das Wellenlängengebiet mit dem Anteil SiC-SiO₂ im Material, welches SiC als Hauptkomponente enthielt, variiert, wobei die Tendenz ersichtlich war, dass die Änderung des Wellenlängengebietes, d.h. die Änderung der Interferenzfarbe mit der Schichtdicke gemässigt wurde, zusammen mit der Zunahme SiO₂-Gehaltes, wobei die Helligkeit des interferierenden Lichtes vermindert wurde.

In Anbetracht der Beziehungen der Brillanz betrug die obere Grenze des SiO₂-Gehaltes 80 Gew.-% und die maximale Dicke, welche eine Interferenzfarbe (Blau) zeigte, betrug 30 nm.

Beispiel 1-3

Bestand die lichtdurchlässige Schicht nur aus SiC, wurde die Änderung der Wellenlängenregion bezüglich der Schichtdicke scharf, was unvorteilhaft war, da es schwierig war, eine identische Interferenzphase über der ganzen beschichteten Oberfläche bezüglich der Verteilung der Schichtdicke zu erhalten, was ebenfalls ein Reproduzierbarkeitsproblem darstellte. Es war demzufolge vorteilhaft, dass SiO₂ in einem Gehalt von mindestens 5% vorhanden war. In diesem Fall wurde eine klare blaue Interferenzphase mit einer Schichtdicke von 20 nm erhalten, und die Interferenzfarbe änderte in gleicher Weise wie oben beschrieben mit der Zunahme der Schichtdicke. Klare Interferenzfarben wurden insbesondere durch Mischbeschichtungen erhalten, nämlich Rot auf der Seite der längeren Wellenlängen und Blau auf der Seite der kürzeren Wellenlängen.

Obschon die lichtdurchlässige Beschichtung im oben beschriebenen Beispiel mittels Sprühen erfolgte, ist es ebenfalls möglich, Vakuumaufdampfung oder Ionenplattierung anstelle des Sprühens zu verwenden.

Falls das Elektronenstrahlverfahren (EC) verwendet wird, ist die Verdampfungsquelle sowohl bei der Vakuumbeschichtung als auch bei der Ionenplattierung einer flachen Metallplatte mit einer spiegelartigen Oberfläche ein Gemisch von SiC-Si₂, das in einem zweckmässigen Verhältnis in einem Schmelztiegel vorgelegt wird, wobei die Vakuumaufdampfung oder Ionenplattierung, die unter zweckmässigen Verdampfungsbedingungen vorgenommen wird, eine Schicht auf der flachen metallischen Platte ergibt.

Beim Harzmaterial wurden je zwei Elektronenkanonen und Schmelztiegel in einer Vorrichtung in Position gebracht, und das metallische Material, wie Cr, wurde in einen Schmelztiegel gegeben, während SiC-SiO₂-Material, welches in einem zweckmässigen Verhältnis gemischt war, in den anderen Schmelztiegel gegeben wurde. Das metallische Material wurde zuerst durch eine Elektronenkanone verdampft, um eine erste Behandlungsschicht auf die flache Harzplatte aufzutragen, wonach das SiC-SiO₂-Material unter Bildung einer lichtdurchlässigen Beschichtung verdampft wurde.

In diesem Beispiel konnten klare Farbtöne, wie Rot, Orange Gelb, Grün, Blau, Purpurblau oder Purpur erhalten werden, und die Farbe änderte sich ebenfalls in Abhängigkeit des Sichtwinkels, d.h., es wurde eine Interferenzphase erhalten, welche eine aussergewöhnlich hoch-dekorative Natur besass.

Im weiteren wurde die Selektivität der Wellenlängenregion des reflektierten Lichtes bezüglich der Schichtdicke durch Zugabe von SiO₂ zum SiC gemässigt, wobei ermöglicht wurde, dass eine Farbe von hoher Reproduzierbarkeit erhalten wurde. Da die Transparenz der lichtdurchlässigen Schicht durch die Zugabe von SiO₂ erhöht wurde, wurde der Interferenzfarbton klarer und besass eine höher transparente Erscheinung.

Zusätzlich konnte durch die Zugabe von SiO₂ zum SiC das Problem der Binfestigkeit und der Schlagfestigkeit verbessert werden, d.h., ein Nachteil des SiC konnte verbessert werden und es konnte eine dekorative Schicht erhalten werden, welche eine Vickers-Härte von 155 bis 2400 Mikro Hv aufwies; obschon diese Schicht eine etwas kleinere Härte aufwies, als eine solche, welche nur SiC allein enthielt, war sie aufgrund ihrer besonderen Carbid- und Oxidzusammensetzung in der Abriebfestigkeit und ebenso in der Korosionsbeständigkeit von ausgezeichneter Qualität.

Beispiel 2

Nachdem durch Schleifen, Beschichten oder dergleichen auf einem metallischen Gegenstand oder nach der Auftragung einer Grundierschicht durch Plattieren oder dergleichen auf einem Harz- oder Keramikgegenstand eine reflektierende, spiegelartige Oberfläche erhalten wurden, wurde eine licht-

durchlässige Schicht, welche Si₃N₄ als Hauptbestandteil und SiO₂ im Bereich von 5–80 Gew.-% enthielt, aufgetragen. Während die Mischschicht als solche eine transparente braune Schicht war, konnte die transparente Schicht eine Lichtinterferenz verursachen, wobei ein spezifischer Ton erzeugt wurde.

Entsprechende Erklärungen sind in der Beschreibung des Sprühverfahrens vorhanden.

Beispiel 2-1

Nachdem ein flacher plattenförmiger Gegenstand aus PC-Harz in einer Sprüheinrichtung in Position gebracht und der Druck auf ein Vakuum von $(1,0-2,0) \times 10^{-3}$ Pa reduziert worden war, wurde Argongas eingeleitet bis zu einem Druck von $6,0 \times 10^{-1}$ Pa und metallisches Chrom (für Grundierung) und ein Mischmaterial, welches Si₃N₄ als Hauptkomponente und SiO₂ in einem Anteil von 20% enthielt, wurde als Target verwendet.

Die Grundierung wurde zuerst durch Sprühen von Cr-Metall mit einem Hochfrequenzaustoss von 8 Watt/cm² während 2 Min. durchgeführt, und anschliessend wurde das Si₃N₄-SiO₂-Mischmaterial mit einem Hochfrequenzaustoss von 8 Watt/cm² während 8 Min. aufgetragen. Das Resultat zeigte, dass es möglich war, Cr als Grundierschicht mit einer Dicke von 50 nm und die lichtdurchlässige Schicht auf Si₃N₄-SiO₂ mit einer Dicke von 70 nm auf dem flachen, plattenförmigen Gegenstand aus PC aufzutragen, wobei über der gesamten beschichteten Oberfläche eine blaue Interferenzfarbe erhalten wurde.

Beispiel 2-2

In gleicher Weise wie oben wurde eine Grundierschicht aus Cr mit einer konstanten Dicke von 50 nm, aufgetragen, anschliessend wurde hingegen eine lichtdurchlässige Schicht aus Si₃N₄-SiO₂ unter Änderung der Sprühzeit aufgetragen. Es wurden dann über dem gesamten beschichteten Bereich Interferenzfarben erhalten, nämlich eine gelbe Interferenzfarbe bei 140 nm eine rote Interferenzfarbe bei 180 nm, eine blau-purpurne Interferenzfarbe bei 200 nm und eine grüne Interferenzfarbe bei 230 nm Dicke der Si₃N₄-SiO₂-Schicht. Bei Erhöhung der Dicke der lichtdurchlässigen Beschichtung wurde bei 280 nm eine orange Interferenzschicht erhalten, keine Interferenzfarbe wurde jedoch bei höheren Dicken beobachtet.

Wie oben beschrieben, konnten verschiedene Interferenzfarben, je nach der Schichtdicke von Si₃N₄-SiO₂ erhalten werden. In diesem Fall wurden die Schichtdicke und die Selektivität des Wellenlängengebietes mit dem SiO₂ im Material, welches Si₃N₄ als Hauptbestandteil enthielt, variiert, wobei die Tendenz ersichtlich war, dass die Änderung des Wellenlängenbereiches, d.h. die Änderung der Interferenzfarbe bezüglich der Schichtdicke, mit der Zunahme des SiO₂-Gehaltes verringert wurde und dass die Brillanz des Interferenzlichtes verkleinert wurde. In Anbetracht der Beziehung der Brillanz, betrogen die obere Grenzen des SiO₂-Gehaltes

80% und die maximale Schichtdicke, die eine Interferenzfarbe aufweist, nämlich Blau, 400 nm.

Beispiel 2-3

Wenn die lichtdurchlässige Schicht nur aus Si_3N_4 bestand, wurde das Wellenlängengebiet bezüglich der Schichtdicke scharf, was unvorteilhaft war, da die Herstellung identischer Interferenzfarben über das gesamte beschichtete Gebiet bezüglich der Dickenverteilung der Schicht schwierig war und somit die Reproduzierbarkeit ein Problem darstellte. Vorzugsweise betrug der SiO_2 -Gehalt mehr als 5%. In diesem Fall wurde eine klare blaue Interferenzfarbe bei einer Schichtdicke von mehr als 40 nm erhalten, und die Interferenzfarbe änderte in gleicher Weise, wie oben beschrieben, mit der Zunahme der Schichtdicke.

Es wurden klare Interferenzfarben erhalten, mit Schichten aus Si_3N_4 - SiO_2 mit gelben und blauen Interferenzfarben im mittleren Wellenlängenbereich.

Obschon in den obigen Beispielen die Erklärungen aufgrund des Sprühverfahrens gemacht wurden, ist es ebenfalls möglich, die Methoden der Vakuumaufdampfung oder der Ionenplattierung mit ähnlichen Effekten anzuwenden.

Bei der Verwendung des Elektronenstrahlverfahrens im Zusammenhang mit der Verdampfungsquelle wurde sowohl bei der Vakuumablagerung wie auch bei der Ionenplattierung eine Metallplatte mit spiegelartiger Oberfläche in einer Anlage in Position gebracht, und ein zweckmässiges Si_3N_4 - SiO_2 -Material wurde in einem Schmelztiegel gegeben und die Dampfbeschichtung bzw. die Ionenplattierung wurde unter zweckmässigen Verdampfungsbedingungen unter Bildung von Schichten auf der flachen Metallplatte durchgeführt.

Im Fall des Harzmaterials, wo je zwei Elektronenkanonen und Schmelztiegel im Gerät vorhanden waren, wurden metallisches Material, wie Cr, als Grundierbeschichtung in einen der Schmelztiegel gegeben, während im anderen Schmelztiegel Si_3N_4 - SiO_2 -Material vorgelegt wurde, wobei das metallische Material zuerst mittels einer Elektronenkanone verdampft wurde, um eine Grundierbeschichtung auf dem flachen Harzgegenstand aufzutragen, und anschliessend wurde das Si_3N_4 - SiO_2 -Material zur Bildung einer lichtdurchlässigen Schicht verdampft.

Beispiel 3

In diesem Beispiel konnten mehrfache Interferenzfarben simultan erhalten werden, indem die Konfiguration der lichtdurchlässigen Beschichtung, welche die Interferenzfarbe produziert, kontrolliert wurde.

Die Oberflächenkonfiguration des Uhrengehäuserahmens 10, der in Fig. 2 dargestellt ist, wurde in solcher Weise gezeichnet, dass eine Stufe vorhanden ist, welche zu einer kleinen Differenz der parallelen Distanzen von den Pfeilen aus gesehen führt, und es wurde eine Mischung aus SiC - SiO_2 von der Pfeilrichtung mit einer Sprührate von 17 nm/Min. während 12 Min. zur Bildung einer lichtdurchlässigen Beschichtung aufgetragen.

Dadurch wurde eine Differenz in der Schichtdicke zwischen dem Teil 10A, welcher näher vom Sprühtor entfernt liegt, und dem Teil 10B, welcher etwas weiter entfernt davon liegt, erhalten, als Resultat wurden klare Interferenzfarben erhalten, d.h. beim Teil 10A Grün und beim Teil 10B Rosa bis Rot-Purpur.

Es ist natürlich möglich, drei, vier oder mehr Farben zu erzeugen, indem der kleine Verteilungsunterschied der Schichtdicke an verschiedenen Stellen ausgenutzt wird, indem die Konfiguration komplizierter gemacht wird.

In diesem Fall ist es gemäss Beispiel 3 möglich, mehrere Farbtöne in einer Stufe zu erzeugen, und es können mehrere geometrische Töne erzeugt werden, indem ein dreidimensionales Design auf die Oberflächen- oder Querschnittskonfiguration angewendet wird.

Beispiel 4

Unter Anwendung des Sprühverfahrens unter den gleichen Bedingungen, wie in Beispiel 3, während etwa 10 Min. auf einem gebogenen Teil eines Uhrengehäuserahmens 20, gemäss Fig. 3, werden Interferenzfarben erzeugt, d.h. eine blau-violette Farbe im zentralen Bereich 20A und eine gelbe Farbe in den Teilen 20B und 20C an beiden Seiten, wobei klare Farbtöne erhalten wurden, worin die blaue Farbe zwischen der gelben Farbe in coaxialer Weise eingeschlossen ist. Bei diesem Uhrengehäuse war der Farbton kontinuierlich variiert.

Beispiel 5

In diesem Beispiel wird eine lichtdurchlässige Schicht auf einer Uhrenschale 30 gebildet, welche Uhrenschale einen äusseren Teil 31 und eine transparente Abdeckung 32, wie ein Frontglas, wie in den Fig. 4A und 4B dargestellt, aufweist.

Zuerst wurde eine Beschichtung auf den aus ABS-Harz bestehenden Gegenstand 31A als äussere Abdeckung 31 aufgetragen. Spezifisch, wie in Fig. 4C dargestellt, wurde eine stromlose Ni-Plattierung 31B mit einer Dicke von 0,05 μm aufgetragen, wonach sukzessive Beschichtungen durchgeführt wurden, d.h. eine elektrolytische Cu-Beschichtung 31C von 10 μm eine elektrolytische Ni-Beschichtung 31D von 10 μm und eine elektrolytische Cr-Beschichtung 31E von 0,25 μm . Nach der Beendigung der Beschichtung wurde eine transparente Abdeckung 32 aus Acrylharz mit dem äusseren Gehäuse 31 verbunden. Danach wurde das Uhrengehäuse in einer Sprühvorrückung in Position gebracht, und nach der Reduktion des Druckes auf ein Vakuum von $(1,0-2,0) \times 10^{-3}$ Pa wurde Argongas bis zu einem Druck von $6,0 \times 10^{-1}$ Pa eingeleitet, wobei als Mischmaterial für Si_3N_4 - SiO_2 ein Nitrid und Oxid des Gruppen-IVb-Elementes Si als Target verwendet wurde. Der SiO_2 -Gehalt wurde auf 20% festgesetzt. Das Sprühen mit dem Mischmaterial-Target wurde mit einem Hochfrequenzausstoss von 8 Watt/cm² während 7 Min. durchgeführt. Als Resultat wurde eine transparente Schicht 31 erhalten, die aus Si_3N_4 - SiO_2 zusammengesetzt war und mit

einer Schichtdicke von 0,14 μm auf der äusserlichen Oberfläche des äusseren Gehäuses 31 aufgetragen wurde. Auf der Grundierung des aus ABS-Harz hergestellten Gehäuseaussenteiles 31 wurde eine klare gelbe Interferenzfarbe von transparentem Aussehen erhalten. Andererseits wurde, wie dies in Fig. 4D dargestellt ist, die $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2$ -Schicht 32A unter Bildung einer semitransparenten schwachbraunen Farbe auf die transparente Abdeckung 32 mit einer Dicke von 0,14 μm aufgetragen. Auf diese Weise konnten eine klare Interferenzfarbe von transparentem Aussehen und eine semitransparente blassbraune Farbe, welche ausgezeichnet zueinander passen, erzeugt werden, und ein entsprechend beschichtetes Aussengehäuse zeigt ein Aussehen von hoher Qualität und konnte durch eine einzige Sprühbehandlung erhalten werden.

Wenn demzufolge, unter Verwendung der Uhrenschale 30, eine semitransparente schwachbraune Farbe für das transparente Gehäuse 32 über einem Zifferblatt erhalten werden kann, wobei es eine Rauchfarbe erhält, die sehr gut zur gelben Interferenzfarbe des Aussengehäuses 31 passt, wird eine Aussenschale 31 für eine Uhr erhalten, die nach hoher Qualität aussieht.

Beispiel 5-2

Wenn das Sprühverfahren in gleicher Weise wie oben angewendet wird für ein Target aus $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2$ -Mischmaterial mit einem Hochfrequenzanstoss von 8 Watt/cm² während 3,5 Min. konnte die lichtdurchlässige Schicht aus $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2$ mit einer Dicke von 0,07 μm beschichtet werden. Das Aussengehäuse 31 zeigte eine klare blaue Interferenzfarbe mit transparentem Aussehen, während die Abdeckung 32 eine semitransparente Farbe, welche der Schicht eigen war, aufwies. Auf diese Weise war es möglich, die Interferenzfarbe des äusseren Gehäuses 31 sogar für ein identisches Material durch Variierung der Schichtdicke zu ändern.

Beispiel 5-3

Wenn das Sprühverfahren in gleicher Weise wie oben zur Auftragung von SiC-SiO₂-Material, welches aus einem Carbid und einem Oxid Si, einem Element der Gruppe IVb, zusammengesetzt war, verwendet wurde und mit einem Hochfrequenzanstoss von 8 Watt/cm² während 8 Min. beschichtet wurde, konnte eine lichtdurchlässige Beschichtung aus SiC-SiO₂ erhalten, mit einer Dicke von 0,14 μm erhalten werden, durch welche das Aussengehäuse 31 eine klare rote Interferenzfarbe von transparentem Aussehen erhielt, während das Aussengehäuse 32 eine semitransparente schwachrötlich-braune Farbe aufwies, welche der Schicht eigen war.

In den Beispielen 5-1 bis 5-3 wurde die Interferenzfarbe und die semitransparente Farbe, welche der Schicht des bestimmten Materials eigen war, zusammen erhalten, beispielsweise für ein Uhrengewölbe. Bezüglich der Interferenzfarbe konnten klare Farbtöne von transparentem Aussehen, wie Rot, Orange, Gelb, Grün, Blau, Purpurblau und Purpur

erhalten werden, indem das Material und die Schichtdicke der lichtdurchlässigen Beschichtung verändert wurde. Die Interferenzfarbe passte sehr gut zur transparenten Farbe, wobei eine äussere Erscheinungsform erhalten werden konnte, welche den Eindruck von hoher Qualität vermittelte. Weiter waren die lichtdurchlässigen Schichten 31F und 32A im allgemeinen hart, ausgezeichnet in der Abriebfestigkeit und ebenso von ausgezeichneter Korrosionsbeständigkeit, aufgrund der chemischen Stabilität. Insbesondere bei der Beschichtung von Kunststoff wurde eine ausgezeichnete Abriebfestigkeit erhalten, da die lichtdurchlässige Schicht als Schutzschicht fungierte.

In einem Gehäuse worin der Teil 31A des Aussengehäuses 31 aus metallischem Material hergestellt ist, kann die lichtdurchlässige Beschichtung ohne Auftragung einer Grundierschicht auf das metallische Material aufgetragen werden.

Es ist offensichtlich, dass die vorliegende Erfindung nicht nur auf Teile eingeschränkt ist und ebenfalls auf Ornamente oder persönliche Verzierungen, wie Accessoires, angewendet werden kann.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

In den Zeichnungen ist die vorliegende Erfindung mittels Beispielen erläutert. Es zeigt:

Fig. 1 eine erklärende Ansicht des Prinzips der vorliegenden Erfindung,

Fig. 2 einen Schnitt eines Teils einer Uhrenschale, auf welche die vorliegende Erfindung angewendet werden kann,

Fig. 3 einen Schnitt durch eine andere Ausführungsform einer Uhrenschale, auf welche die vorliegende Erfindung angewendet werden kann,

Fig. 4A ist eine Oberansicht einer Ausführungsform eines äusseren Gehäuses einer Uhr, auf welche die vorliegende Erfindung angewendet werden kann,

Fig. 4B ist ein Schnitt entlang der Linien IV-IV gemäss Fig. 4A und

Fig. 4C bzw. 4D zeigen entsprechende, vergrösserte Schnitte für Teile der Uhrenschale.

1. Gegenstand mit reflektierender Oberfläche

2. Reflektierende Oberfläche

3. lichtdurchlässige Beschichtung

31. Gegenstand mit einer reflektierenden Oberfläche

32. transparenter Gegenstand

Patentansprüche

1. Lichtdurchlässige Beschichtung aufgetragen auf einen Gegenstand mit einer reflektierenden Oberfläche unter Bildung einer Farbe mittels Lichtinterferenz, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung SiC und SiO₂ in gemischtem Zustand und in einer Dicke von 20 bis 300 nm enthält und der SiO₂-Gehalt 5-80 Gew.-% beträgt, wobei die Beschichtung im angegebenen Bereich eine der gewünschten Farbe entsprechende Dicke aufweist.

2. Lichtdurchlässige Beschichtung aufgetragen auf einen Gegenstand mit einer reflektierenden

Oberfläche unter Bildung einer Farbe mittels Lichtinterferenz, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung Si_3N_4 und SiO_2 in gemischtem Zustand und in einer Dicke von 40 bis 400 nm enthält und der SiO_2 -Gehalt 5–80 Gew.-% beträgt, wobei die Beschichtung im angegebenen Bereich eine der gewünschten Farbe entsprechende Dicke aufweist.

5

3. Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine Mischung von SiC und SiO_2 durch Aufdampfen, Sprühen oder Ionenplattierung auf einen reflektierenden Gegenstand in einer Dicke von 20 bis 300 nm aufgetragen wird, dass die gewünschte Farbe durch Lichtinterferenz erhalten wird.

10

4. Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine Mischung von Si_3N_4 und SiO_2 durch Aufdampfen, Sprühen oder Ionenplattierung auf einen reflektierenden Gegenstand in einer Dicke von 40 bis 400 nm aufgetragen wird, dass die gewünschte Farbe durch Lichtinterferenz erhalten wird.

15

20

5. Ein durch eine Beschichtung gemäss einem der Ansprüche 1–3 beschichteter Gegenstand, welcher eine durch Lichtinterferenz erzeugte Farbe aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass er eine reflektierende Oberfläche aufweist, welche aus einer Vielzahl von Flächen besteht, welche bezüglich der vordersten Fläche in der Distanz oder im Winkel verschieden sind.

25

6. Gegenstand gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass er aus einem nicht-metallischen Material, wie einem synthetischen Harz oder Keramik besteht und die reflektierende Oberfläche aus einer Grundierschicht, wie beispielsweise einer plattierten Schicht besteht.

30

35

7. Gegenstand gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Material ein Metall ist und die reflektierende Oberfläche durch Oberflächenbehandlung, wie Schleifen oder Plattierung gebildet wird.

40

8. Gegenstand gemäss einem der Ansprüche 5–7, dadurch gekennzeichnet, dass die reflektierende Oberfläche eine gebogene Oberfläche ist.

9. Gegenstand gemäss einem der Ansprüche 5–8, dadurch gekennzeichnet, dass er unter der Beschichtung gemäss Anspruch 1 oder 2 eine reflektierende Oberfläche besitzt, deren Reflexion vorbestimmt ist und die Beschichtung im angegebenen Bereich eine solche Dicke aufweist, dass sie durch Interferenz den gewünschten Farbton ergibt.

50

55

60

65

8

FIG. 1

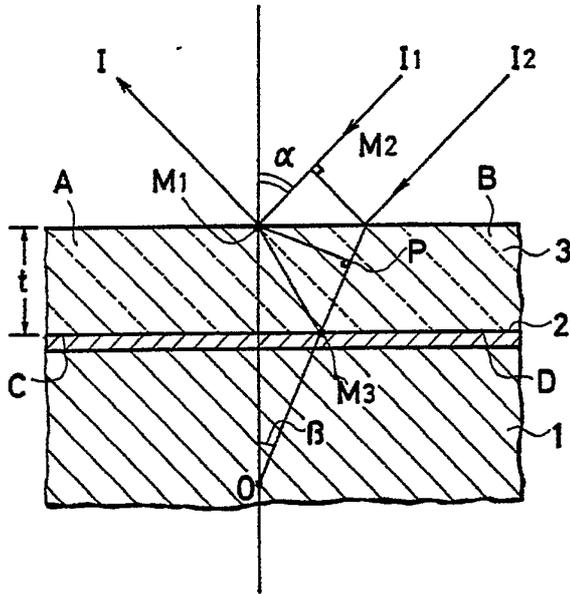


FIG. 2

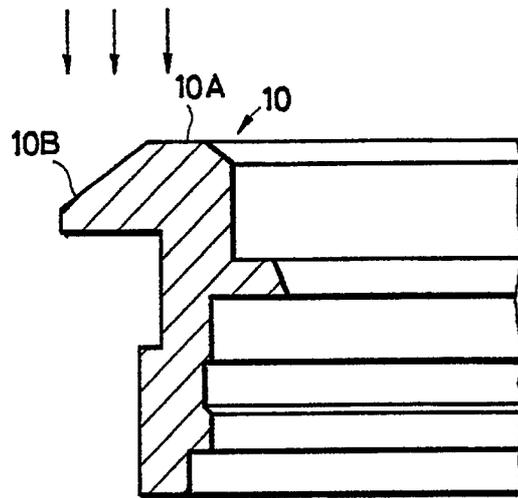


FIG. 3

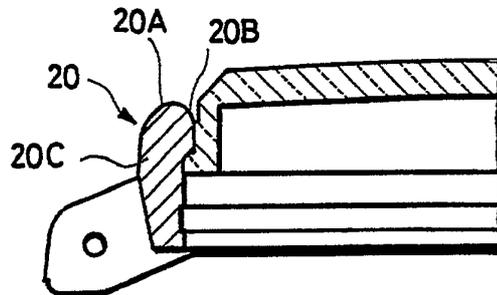


FIG.4 A

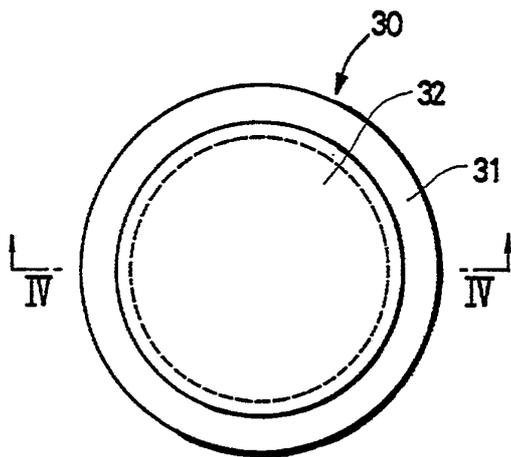


FIG.4 B

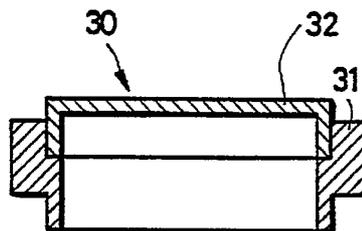


FIG.4 C

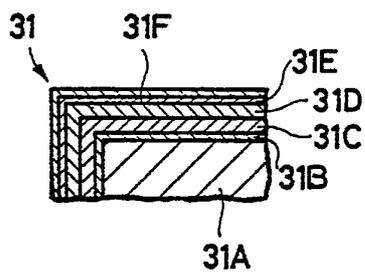


FIG.4 D

