CH 651 069 A5

(19) SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) CH 651 069 A5

(51) Int. Cl.[4]: C 22 C 5/02

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

(12) PATENTSCHRIFT A5

(21) Gesuchsnummer: 4953/82

(22) Anmeldungsdatum: 19.08.1982

(30) Priorität(en): 27.10.1981 DE 3142541

(24) Patent erteilt: 30.08.1985

(45) Patentschrift veröffentlicht: 30.08.1985

(73) Inhaber:
Leybold-Heraeus GmbH, Köln 51 (DE)
Demetron Gesellschaft für Elektronik-Werkstoffe mbH, Hanau (DE)

(72) Erfinder:
Münz, Wolf-Dieter, Dr.-Phys., Freigericht 1 (DE)
Goebel, Jörg, Dipl.-Chem., Alzenau-Michelbach (DE)
Siewert, G. A. Horst, Dr.-Ing., Freigericht 4 (DE)
Dietrich, Horst, Biebergemünd 2 (DE)

(74) Vertreter:
Kemény AG Patentanwaltbüro, Luzern

(54) Mehrstofflegierung für Targets von Katodenzerstäubungsanlagen.

(57) Die Erfindung betrifft eine Mehrstofflegierung für Targets von Katodenzerstäubungsanlagen zum Aufstäuben von Goldschichten mit 35 bis 55 % goldfremden Legierungsanteilen auf Substrate. Zur Lösung der Aufgabe, Goldschichten mit einem durch Cielab-Einheiten definierten Goldton zu erzeugen, Korrosionsbeständigkeit und Abriebfestigkeit zu erhöhen, wird erfindungsgemäss eine Mehrstofflegierung mit 45 bis 65 % Gold, 1 bis 10 % Aluminium, Rest Kupfer, verwendet, wobei alle Angaben Gew.-% sind.

PATENTANSPRÜCHE

1. Mehrstofflegierung für Targets von Kathodenzerstäubungsanlagen zum Aufstäuben von Goldschichten mit goldfremden Legierungsanteilen auf Substrate, gekennzeichnet durch folgende Legierungsanteile (alle Angaben in Gewichtsprozent):

45 - 65%	Au
1 - 10	Al
Rest	Cu.

2. Mehrstofflegierung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch folgende Legierungsanteile:

49 - 51%	Au
1 - 7	Al
Rest	Cu.

3. Mehrstofflegierung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch folgende Legierungsanteile:

57,5 - 59,5%	Au
1 - 7	Al
Rest	Cu.

4. Mehrstofflegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch einen zusätzlichen Anteil von 0,1 bis 7% Ni.

5. Mehrstofflegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch einen zusätzlichen Anteil von 0,1 bis 7% Ga.

6. Mehrstofflegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch einen zusätzlichen Anteil von 0,1 bis 7% In.

7. Mehrstofflegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, gekennzeichnet durch einen zusätzlichen Anteil von 0,1 bis 7% Cd.

8. Mehrstofflegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, gekennzeichnet durch einen zusätzlichen Anteil von 0,1 bis 7% Sn.

9. Mehrstofflegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, gekennzeichnet durch einen zusätzlichen Anteil von 0,1 bis 7% Co.

10. Mehrstofflegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, gekennzeichnet durch einen zusätzlichen Anteil von 0,1 bis 7% Fe.

Die Erfindung bezieht sich auf eine Mehrstofflegierung für Targets von Kathodenzerstäubungsanlagen zum Aufstäuben von Goldschichten mit goldfremden Legierungsanteilen auf Substraten.

Durch die DE-OS 2 825 513 sind äusserlich mit Goldtönen versehene Gegenstände bekannt, die unter anderem durch ein Kathodenzerstäubungsverfahren hergestellt werden können. Für diesen Zweck werden Mehrstofflegierungen beschrieben, deren einzelne Komponenten wahllos nebeneinander gestellt und ausserdem nicht quantifiziert sind. Soweit in den Ausführungsbeispielen spezielle Mehrstofflegierungen genannt sind, wie beispielsweise die Dreistofflegierung Au-Ni-Cu, handelt es sich um ein anderes Beschichtungsverfahren nämlich elektrochemisches Plattieren, von dem Erkenntnisse auf Kathodenzerstäubungsverfahren nicht übertragbar sind. Im übrigen werden auch keinerlei quantitative Angaben gemacht.

Bei der versuchsweisen Durchführung von Kathodenzerstäubungsprozessen mit Legierungskomponenten, die in der DE-OS 2 825 513 offenbart sind, hat sich herausgestellt, dass derartige Legierungen nicht für Goldschichten oder goldhaltige Schichten brauchbar sind, die bestimmten Anforderungen an die Farbe des Goldtones genügen. So wurden beispielsweise Versuche mit einer Dreistofflegierung aus 50% Au, 30% Cu und 20% Ag sowie mit einer Vierstofflegierung aus 50% Au, 35% Cu, 11% Ag und 4% Zn durchgeführt, ohne dass es gelungen wäre, durch das Katodenzerstäubungsverfahren Schichten zu erzeugen, die den gestellten Anforderungen entsprachen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Goldschichten mit einem Goldton zu erzeugen, der, ausgedrückt in dimensionslosen Cielab-Einheiten

$$L^* = 60 - 95$$
$$a^* = 1 - 7$$
$$b^* = 9 - 38$$

besitzt, wobei L* den Helligkeitsgrad (lightness), a* den Rotanteil und b* den Gelbanteil im reflektierten Messlicht definieren. Ferner soll durch die Erfindung gleichzeitig die Aufgabe gelöst werden, die Korrosionsbeständigkeit und Abriebfestigkeit zu erhöhen sowie reproduzierbare Schichtzusammensetzungen über eine Vielzahl von Arbeitszyklen zu erzielen, die mittels eines einzigen Targets nacheinander durchgeführt werden.

Die vorstehend genannten Cielab-Einheiten werden mittels einer Messmethode bestimmt, die sich in den letzten Jahren bei den Herstellern von Oberflächenschichten, insbesondere von Dekorationsschichten durchgesetzt hat. Es handelt sich um eine colorimetrische Messmethode, bei der ein Messlichtstrahl einer genormten Lichtquelle mit ganz bestimmten spektralen Eigenschaften auf das Messobjekt gerichtet und der reflektierte Messlichtanteil im optisch sichtbaren Wellenlängenbereich des Spektrums ausgewertet wird. Durch eine rechnerische Auswertung lässt sich der Grad der Helligkeit ebenso bestimmen, wie beispielsweise die massgeblich den Goldfarbton bestimmenden Farbanteile von Rot und Gelb.

Die Grundlagen der Messmethode sind beispielsweise bei R.M. German, M.M. Guzowsky und D.C. Wright in «Journal of Metals», März 1980, Seiten 20 ff. sowie von denselben Autoren in «Goldbulletin», July 1980, Seiten 113 ff. beschrieben. Mehrere Hersteller von Seriengeräten für Farbmessungen sind in dem «Handbook of Optics» von Walter G. Driscol und W. Vaughan, MacGraw Hill-Book Company, Ausgabe 1978 im Kapitel 9 angegeben. Geräte mit Auswertungen speziell nach Cielab-Einheiten werden von folgenden Firmen vertrieben:

Mac Beth	(Newburgh N.Y./USA)
Hunterlab	(Reston, Virginia/USA)
Instr. Colour Syst.	(Newbury, Berkshire/GB)
Diano Corp.	(USA - Typ Match Scan DTM 1045)

Die Lösung der gestellten Aufgabe erfolgt bei der im Oberbegriff des Anspruchs 1 angegebenen Mehrstofflegierung erfindungsgemäss dadurch, dass die Legierung folgende Anteile enthält:

45 bis 65%	Au
1 bis 10%	Al
Rest	Cu,

wobei alle Prozentangaben Gewichtsprozente sind.

Sofern hierbei Schichten mit einem Goldanteil von 12 Karat erzeugt werden sollen, beläuft sich der Goldanteil aus Toleranzgründen von 49 bis 51% Au. Wenn es darum geht, Goldschichten mit einem Goldanteil von 14 Karat zu erzeugen, liegt der Goldanteil zwischen 57,5 und 59,5%. Bezüglich des Goldanteils ist zu berücksichtigen, dass in einigen Ländern unterschiedliche Vorschriften bestehen, welche Schicht noch als «echtes» Gold bezeichnet werden darf und welche nicht.

Es hat sich überraschend gezeigt, dass innerhalb der angegebenen Bereiche Goldschichten mit Goldtönen erhalten werden, die den Cielab-Einheiten L*, a* und b* entsprechen, wie sie im Zusammenhang mit der Aufgabenstellung angegeben sind. Hinsichtlich des Goldtons hat der Aluminiumanteil eine ganz besondere Bedeutung. Mit abnehmendem Aluminiumgehalt und damit zunehmendem Restanteil des Kupfers ist die Tendenz festgestellt worden, dass der Rotanteil (a*) steigt.

Zwar ist es bereits bekannt, dass bei massiven oder durch galvanische Prozesse aufgebrachten Schmucklegierungen der Rot- sowie der Gelbanteil durch Variation des Silbergehalts in der Legierung beeinflusst werden kann. Diese bekannte Möglichkeit hat sich jedoch im Rahmen der gestellten Aufgabe, die im Zusammenhang mit einem Katodenzerstäubungsprozess zu sehen ist, nicht als brauchbar erwiesen, d.h. die erzielten Goldtöne waren nicht reproduzierbar und homogen erzeugbar. Dabei wurden sogar Legierungen mit sehr geringen und mit verhältnismässig hohen Silberanteilen untersucht, ohne dass brauchbare Ergebnisse erzielt wurden. Auch war die Reproduzierbarkeit der Zusammensetzung der Schicht über eine Vielzahl von Arbeitszyklen nicht gewährleistet, die in Verbindung mit einem einzigen Target durchgeführt wurden.

Es wurde nunmehr überraschend gefunden, dass mit dem erfindungsgemässen Aluminiumanteil nicht nur die gestellte Aufgabe im Zusammenhang mit dem geforderten Goldton gelöst werden konnte, sondern dass zusätzlich auch eine gute Korrosionsbeständigkeit und Abriebfestigkeit erzielt werden konnten. Darüberhinaus konnten mittels des gleichen Targets in aufeinanderfolgenden Arbeitszyklen zahlreiche Chargen beschichtet werden, ohne dass hierunter die Reproduzierbarkeit der Zusammensetzung der Schicht gelitten hätte.

Das gefundene Ergebnis ist auch deswegen von Bedeutung, weil die beim Katodenzerstäuben einer Au-Cu-Ag oder Au-Cu-Ag-Zn-Legierung auf Substraten wie Uhrengehäusen, Uhrenarmbändern und anderen Gebrauchsgegenständen niedergeschlagenen Schichten sich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und der optischen Eigenschaften merklich von der Zusammensetzung des Targets und dessen optischen Eigenschaften unterscheiden. Bei Verwendung der erfindungsgemässen Legierungen wird jedoch Übereinstimmung erzielt.

Die Verhältnisse können noch dadurch verbessert werden, dass man den Dreistofflegierungen nach den Ansprüchen 1 bis 3, weitere Legierungskomponenten nach den Ansprüchen 4 bis 10 zusetzt, wobei es sich versteht, dass mit weiteren Zusätzen der Kupferanteil weiter zurückgedrängt wird. Keineswegs sind die Zahlenangaben so zu verstehen, dass für jede der weiteren Komponenten nun immer entweder die untere oder die obere Grenze der angegebenen Bereiche gewählt wird. Die Wahl geeigneter Werte lässt sich innerhalb der Bereiche durch Versuche feststellen, wobei die Summe aller zusätzlichen Legierungskomponenten ab der vierten Komponente nicht über 14% hinaus gehen sollte.

So wurde beispielsweise gefunden, dass durch einen Nickelanteil von 0,1 bis 7%, vorzugsweise von 2 bis 5%, die thermische Stabilität unter Luft bei Temperaturen oberhalb 50° merklich verbessert wird. Die thermische Stabilität ist insofern von Bedeutung, als die beschichteten Substrate aus der Katodenzerstäubungsanlage in der Regel mit einer Temperatur entnommen werden, die merklich oberhalb der Zimmertemperatur liegt.

Hierbei darf unter keinen Umständen eine Verfärbung um mehr als zwei Einheiten a* und b* stattfinden. Die thermische Stabilität wird durch einen sogenannten «Step-Stress-Test» untersucht, bei dem die Temperatur schrittweise angehoben wird, bis eine Veränderung an der Oberfläche der Schicht beobachtet werden kann, die beispielsweise eine Farbänderung oder eine Änderung der chemischen Zusammensetzung ist. Durch die Legierungskomponenten Gallium und Kadmium wird die Korrosionsbeständigkeit der Legierungen erhöht.

Katodenzerstäubungsanlagen bzw. Katodenanordnungen und die damit ausgeübten Beschichtungsverfahren sind Stand der Technik. Katodenanordnungen, die unter Einsatz der erfindungsgemässen Targetlegierung zu besonders guten Ergebnissen führen, sind in der DE-OS 3 047 113 und der DE-OS 3 107 914 einer der beiden Anmelderinnen beschrieben. Bei den dort angegebenen Targetplatten handelt es sich um diejenigen, für die die erfindungsgemässe Legierung vorgeschlagen wird.

Eine derartige Katodenanordnung wurde bei der Durchführung der nachfolgend näher beschriebenen Versuchsbeispiele verwendet. Die Katodenanordnung befand sich im Innern einer Vakuumkammer, die vor dem Beschichtungsvorgang auf Drücke zwischen 5×10^{-6} und 1×10^{-4} mbar evakuiert wurde. Der Zerstäubungsvorgang wurde in neutraler Atmosphäre unter laufender Zufuhr von Argon als Zerstäubungsgas bei einem Druck zwischen 1×10^{-3} und 2×10^{-2} mbar durchgeführt. Die Zerstäubungsparameter Strom, Spannung und Substrattemperatur wurden in üblicher Weise optimiert bzw. geregelt.

Die haftfeste Beschichtung von Substraten erfordert üblicherweise die Aufbringung einer dünnen Zwischenschicht als Haftvermittler. Die Beschichtung mit der Goldlegierung wurde auf Messing-, Edelstahl- und Nickel-Silber-Substraten unter Verwendung der Haftvermittler Chrom, Titan, NiCr, Molybdän und Wolfram durchgeführt, die sich im wesentlichen als gleich wirksam erwiesen.

Beispiel 1

Von einem Target in Plattenform mit folgender Zusammensetzung wurde auf ebene Edelstahlsubstrate aufgestäubt:

50% Au
5% Al
45% Cu.

Die niedergeschlagene Schicht wies folgende Cielab-Einheiten auf:

L* = 84
a* = 2,0
b* = 18.

Die Schicht besass eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit sowie Abriebfestigkeit. Mit dem gleichen Target konnten insgesamt 40 Arbeitszyklen durchgeführt bzw. die gleiche Anzahl von Chargen beschichtet werden, ohne dass sich die Zusammensetzung der Schicht aus dem Rahmen der üblichen Toleranzen heraus bewegte. Die Schichtzusammensetzung auf dem Substrat konnte unabhängig von der Schichtdicke und unabhängig vom Targetverbrauch als homogen bezeichnet werden (keine Entmischung und keine Farbabweichung).

Beispiel 2

Die Targetplatte besass folgende Legierungszusammensetzung:

50 % Au
2,5% Al
2,5% Ni
45 % Cu.

Die gemessenen Cielab-Einheiten lagen auf:

L* = 83
a* = 5
b* = 13.

Die Korrosionsbeständigkeit, Abriebfestigkeit und die Reproduzierbarkeit der Zusammensetzung der Schicht waren in allen Fällen ausgezeichnet. Die Reproduzierbarkeit blieb bei Verwendung der gleichen Targetplatte auch nach der fünfzehnten Charge voll erhalten. Hinzu kam eine ausgezeichnete thermische Stabilität. Die beschichteten Substrate (Uhrenarmbänder) wurden im «Step-Stress-Test» schrittweise auf eine Temperatur von maximal 150°C gebracht, ohne dass eine Veränderung von mehr als zwei Cielab-Einheiten beobachtet werden konnte.

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel):

Zum Einsatz kam eine Targetplatte folgender Legierungszusammensetzung:

50% Au
15% Al
35% Cu.

Die damit auf Uhrengehäusen niedergeschlagenen Schichten wiesen folgende Cielab-Einheiten auf:

L* = 77
a* = 2
b* = 7.

Hieraus ergab sich, dass durch einen überhöhten Aluminiumanteil eine Schicht mit einem zu geringen Gelbanteil erzeugt wurde.

Beispiel 4

Ein Target folgender Legierungszusammensetzung wurde zerstäubt:

58,5% Au
4 % Al
35 % Cu
2,5% Ga.

Die damit beschichteten Uhrenarmbänder wiesen folgende Cielab-Einheiten auf:

L* = 81
a* = 2
b* = 25.

Die betreffenden Schichten entsprachen infolgedessen voll den geforderten Spezifikationen bezüglich des Goldtons, der Korrosionsbeständigkeit und der Abriebfestigkeit. Auch nach der 20. Charge konnte keine Veränderung hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der Zusammensetzung der Schicht beobachtet werden.

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel):

Es wurde eine Targetplatte folgender Legierungszusammensetzung zerstäubt:

58% Au
4% Al
9% Ni
29% Cu.

Auf den auf diese Weise beschichteten Uhrenarmbändern wurden folgende Cielab-Einheiten gemessen:

L* = 78
a* = 0,5
b* = 4.

Aus den genannten Werten ergibt sich, dass die betreffenden Schichten nicht der geforderten Spezifikation hinsichtlich des Goldtons entsprachen.