



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: G 04 B 37/00
C 23 C 13/04

Patentgesuch für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **AUSLEGESCHRIFT** A3

⑪

624 817 G

⑳① Gesuchsnummer: 7971/79

⑦① Patentbewerber:
Balzers Aktiengesellschaft, Balzers (LI)

⑳② Anmeldungsdatum: 04.09.1979

⑦② Erfinder:
Dr. Hans K. Pulker, Triesen (LI)
Helmut Daxinger, Wangs

④② Gesuch
bekanntgemacht: 31.08.1981

⑦④ Vertreter:
Balzers Hochvakuum AG, Zürich

④④ Auslegeschrift
veröffentlicht: 31.08.1981

⑤⑥ Recherchenbericht siehe Rückseite

⑤④ **Verfahren zur Herstellung goldfarbener Ueberzüge.**

⑤⑦ Um genau vorgeschriebene Goldfarbtöne auf Oberflächen durch Aufdampfen von Metallen der 4. Gruppe des periodischen Systems in einer N₂ enthaltenden Restgasatmosphäre unter gleichzeitiger Aktivierung des Restgases durch eine elektrische Gasentladung, d.h. durch die dabei gebildeten nitridhaltigen Schichten zu imitieren, wird eine Niedervoltbogenentladung zur Aktivierung angewendet und dem Restgas zusätzlich eine kohlenstoffhaltige gasförmige Verbindung zugemischt.

Ausserdem werden die zu beschichtenden Substrate auf eine negative Vorspannung gelegt. Anwendung insbesondere für Schmuck und dekorative Gebrauchsartikel.



RAPPORT DE RECHERCHE RECHERCHENBERICHT

Demande de brevet No.:
Patentgesuch Nr.:

CH 7 971/79

I. B. Nr.:

HO 13 833

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.
	<p><u>GB - A - 2 010 919</u> (BALZER)</p> <p>* Patentanspruch 1 *</p>	1
	<p><u>FR - A - 2 393 079</u> (BALZER)</p> <p>* Seite 5, Zeilen 8-40; Seite 6, Zeilen 1-40; Seite 7, Zeilen 1-4 *</p>	1
	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Vol 2, No. 76 (16. Juni 1978) & JP - A - 53 32 888 (SUWA SEIKOSHA) (28. März 1978)</p> <p>* Zusammenfassung *</p>	1,3,9
	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Vol 3, No. 3 (16. Januar 1979) & JP - A - 53 127 382 (SUMITOMO DENKI) (7. November 1978)</p> <p>* Zusammenfassung *</p>	1,3
A	<u>FR - A - 2 220 818</u> (KABUSHIKI KAISHA)	
A	<u>CH - A - 2 962/74</u> (J. SINGER)	
A	<p>THIN SOLID FILMS, Vol. 22, 1974 Elsevier Sequoia S.A.</p> <p>LAUSANNE (CH) W.R. STOWELL; "Ion-Plated Titanium Carbide Coatings" Seiten 111-120</p> <p>* Seite 114 "Experiment and Results" *</p> <p>-----</p>	

Domaines techniques recherchés
Recherchierte Sachgebiete
(INT. CL.2)

C 23 C 13/04
G 04 B 37/00

Catégorie des documents cités
Kategorie der genannten Dokumente:

X: particulièrement pertinent
von besonderer Bedeutung
A: arrière-plan technologique
technologischer Hintergrund
O: divulgation non-écrite
nichtschriftliche Offenbarung
P: document intercalaire
Zwischenliteratur
T: théorie ou principe à la base de
l'invention
der Erfindung zugrunde liegende
Theorien oder Grundsätze
E: demande faisant interférence
kollidierende Anmeldung
L: document cité pour d'autres raisons
aus andern Gründen angeführtes
Dokument
&: membre de la même famille, document
correspondant
Mitglied der gleichen Patentfamilie;
übereinstimmendes Dokument

Etendue de la recherche/Umfang der Recherche

Revendications ayant fait l'objet de recherches
Recherchierte Patentansprüche: **alle**

Revendications n'ayant pas fait l'objet de recherches
Nicht recherchierte Patentansprüche:
Raison:
Grund:

Date d'achèvement de la recherche/Abschlussdatum der Recherche

Examineur I.I.B./I.I.B. Prüfer

12.3.1980

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung goldfarbener Überzüge auf Substraten durch Verdampfen bei Unterdruck von Titan in einer Stickstoff enthaltenden Restgasatmosphäre mittels einer Niedervoltbogenentladung zwischen einer Glühkathode und einer Anode unter gleichzeitiger Aktivierung des Restgases durch die Niedervoltbogenentladung, wobei die zu beschichtenden Substrate gegenüber dem Gehäuse auf eine negative Vorspannung gelegt werden, dadurch gekennzeichnet, dass das Restgas eine kohlenstoffhaltige Verbindung aus der Gruppe CO, Methan, Äthan, Äthylen, Benzol und Acetylen enthält.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als kohlenstoffhaltige Verbindung Äthylen verwendet wird.

3. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als kohlenstoffhaltige Verbindung Acetylen verwendet wird.

4. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als kohlenstoffhaltige Verbindung Benzol verwendet wird.

5. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als kohlenstoffhaltige Verbindung eine Sauerstoff und Kohlenstoff enthaltende Verbindung verwendet wird, bei der das Atomzahlverhältnis von Sauerstoff zu Kohlenstoff zwischen 1,5 und 2,5 liegt.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung goldfarbener Überzüge auf Substraten. Es ist bekannt, derartige Überzüge durch reaktive ionenunterstützte Aufdampfung im Vakuum herzustellen, wobei sich insbesondere die sogenannte Niedervoltbogenentladung für die Verdampfung bewährt hat, wenn es darauf ankommt, eine zu starke Erwärmung der Substrate zu vermeiden. Wegen der starken Aktivierung der Reaktionspartner im Niedervoltbogen erhält man nämlich eine hinreichende Reaktion dann auch auf gekühlten Substraten, was bei anderen reaktiven Aufbringungsverfahren nicht ohne weiteres der Fall ist. Eine Schwierigkeit, die aber immer noch auftritt, betrifft die Farbe der Überzüge. Die vorliegende Erfindung hat sich zur Aufgabe gestellt, ein Verfahren zur Herstellung goldfarbener Überzüge auf Substraten anzugeben, so dass diese mit grosser Genauigkeit in stets gleichbleibenden Farbtönen reproduziert werden können. Letzteres ist besonders wichtig für die Massenherstellung von goldfarbenen Teilen, wenn die betreffenden Teile unter Einhaltung enger Toleranzen austauschbar sein sollen. Insbesondere besteht die Aufgabe, Überzüge in den in der Uhrenindustrie genormten Goldfarbtönen herzustellen, wobei eine geringere Ausschussquote und damit höhere Wirtschaftlichkeit erreicht werden soll als mit den bisher üblichen Herstellungsverfahren. Gleichzeitig soll das neue Verfahren auch eine besonders schonende Behandlung der Substrate bei der Beschichtung gewährleisten, damit auch solche Substrate verwendet werden können, die wegen ihrer Temperaturempfindlichkeit mit den üblichen Verfahren, z. B. mittels des Chemical-Vapour-Deposition-Prozesses (CVD), nicht beschichtet werden können. (Hierzu gehören insbesondere Hartverchromungen, die ihre Härte bei Temperaturen über 400 °C verlieren. Temperaturempfindliche Substrate sind weiterhin Legierungen wie z. B. Messing und auch manche Kunststoffe).

Die Herstellung von goldfarbenen Schichten aus blossen Titanitrid und unter Verwendung eines reaktiven Aufdampfverfahrens unter gleichzeitiger Aktivierung des Restgases durch eine elektrische Gasentladung ist schon in einer früheren Anmeldung derselben Anmelderin vorgeschlagen worden, und

die mit diesem älteren Verfahren erzielbaren Schichten stellen bereits einen wesentlichen Fortschritt in bezug auf die Annäherung an die vorgeschriebenen Farbtöne dar. Die genaue Einstellung derselben erfolgte dabei durch möglichst gute Anpassung des Stickstoffpartialdruckes an den jeweiligen Bedarfsfall. Trotzdem konnte oft keine nach heutigen Massstäben befriedigende Annäherung an die Standardfarbtöne erreicht werden. Mit den Verfahren nach der vorliegenden Erfindung soll nun eine wesentliche Erleichterung der Farbeinstellung und damit eine weitergehende Annäherung an die Standardfarbtöne erzielt werden.

Das erfindungsgemässe Verfahren ist ein Verfahren zur Herstellung goldfarbener Überzüge auf Substraten durch Verdampfen bei Unterdruck von Titan in einer Stickstoff enthaltenden Restgasatmosphäre mittels einer Niedervoltbogenentladung zwischen einer Glühkathode und einer Anode unter gleichzeitiger Aktivierung des Restgases durch die Niedervoltbogenentladung, wobei die zu beschichtenden Substrate gegenüber dem Gehäuse auf eine negative Vorspannung gelegt werden, und dadurch gekennzeichnet, dass das Restgas eine kohlenstoffhaltige Verbindung aus der Gruppe CO, Methan, Äthan, Äthylen, Benzol und Acetylen enthält.

Durch die Zumischung einer kohlenstoffhaltigen Verbindung der genannten Gruppe zum Restgas werden möglicherweise in den Schichten neue Verbindungen erhalten, die entsprechende, für die Farbkorrektur nützliche Reflexionsbanden ergeben. Auch in bezug auf die Schichthärte und die Abriebfestigkeit befriedigen die neuen Schichten trotz des Einbaues von Kohlenstoff. Es bleiben die im oben erwähnten bekannten Verfahren erzielten mechanischen Qualitätsmerkmale erhalten oder werden sogar noch übertroffen. Zwar findet bei den neuen Schichten eine geringe Verringerung der Reflexion im langwelligen Bereich statt, überraschenderweise aber wird gleichzeitig der Farbton den echten standardisierten Goldlegierungen besser angepasst.

Nachfolgend soll die Erfindung anhand einiger Ausführungsbeispiele näher erläutert werden. Die anliegende Zeichnung betrifft eine für die Durchführung der Erfindung geeignete Bedampfungsanlage. In dieser stellt 17 eine Vakuumkammer mit einem Evakuierungsanschluss 18 dar, welche durch eine Öffnung 6 mit einer Glühkathodenkammer 13 verbunden ist. In letzterer ist die Glühkathode 3 untergebracht, die durch das Stromversorgungsgerät 1 gespeist wird. Am Boden 10 der Aufdampfkammer befindet sich der mittels der Kühlmittelkanäle 21 und der Kühlmittelzu- und -ableitungen 11 kühlabare Tiegel 20 für das zu verdampfende Material 19. In der Aufdampfkammer ist ferner eine zylindermantelförmige Haltevorrichtung 8 zu Aufnahme der zu bedampfenden Substrate angeordnet. Die Glühkathodenkammer 13 weist eine Gaszuleitung 2 und einen Kühlmittelkanal 14 auf, wobei letzterer besonders zur Kühlung der Trennwand zwischen der Glühkathodenkammer und der Aufdampfkammer dient. Zur Erzeugung eines zur Achse 7 der Entladung ungefähr parallelen Magnetfeldes im Aufdampfraum sind am Bodenteil 10 und am Deckelteil 16 der Aufdampfkammer aussen Magnetspulen 5 angebracht. Die zu beschichtenden Substrate, z. B. Uhrenschalen, werden an der der Dampfquelle zugewandten Seite der Haltevorrichtung 8 befestigt.

Zur Herstellung von goldfarbenen Schichten wurde in den Tiegel 20 Titanmetall in Stückform eingebracht, alsdann die Anlage auf 10^{-5} Millibar evakuiert und danach über die Leitung 2, die Glühkathodenkammer 13 und die Öffnung 6 ein Stickstoff, Acetylen und Argon enthaltendes Gasgemisch in die Aufdampfkammer 17 eingeführt und daraus laufend über den Saugstutzen 18 in solchem Masse abgepumpt, dass ein Druck von 5×10^{-2} Millibar und in der Aufdampfkammer ein Totaldruck von etwa 10^{-3} Millibar aufrechterhalten wurde. (Man kann aber auch zwecks Schonung der Glühkathode 4 in

die Glühkathodenkammer 14 bloss Argon und in die Aufdampfkammer die Stickstoff und Kohlenstoff enthaltenden Gase über eine separate Zuleitung getrennt einführen, so dass in letzterer während des Aufdampfens die erforderliche reaktive Restgasatmosphäre in einem Gemisch mit Argon vorherrscht, deren Druck durch das laufende Abpumpen auf einen optimalen Wert eingestellt werden kann). Die auf Erdpotential liegende Glühkathode wurde mit 1,5 kW beheizt und darauf eine Spannung von +70 Volt an die Anode und von -50 Volt als Vorspannung (Bias-Spannung) an die Substrate gelegt. Durch kurzzeitiges Anlegen der Anodenspannung an die Trennwand 15 zwischen der Glühkathodenkammer 13 und der Aufdampfkammer 17 konnte sodann der Niedervoltbogen gezündet werden (die vorstehenden und alle folgenden Spannungsangaben beziehen sich stets auf Spannungsdifferenzen gegenüber der auf Erdpotential befindlichen Kammerwand).

- | | | |
|---------------|--------|---|
| 1. jaune-pâle | 1N-14* | mit $p_{N_2} = 2 \times 10^{-4}$ mbar/ $p_{C_2H_2} = 3 \times 10^{-5}$ mb |
| 2. jaune-pâle | 2N-18* | mit $p_{N_2} = 2 \times 10^{-4}$ mbar/ $p_{C_2H_2} = 5 \times 10^{-5}$ mb |
| 3. jaune | 3N* | mit $p_{N_2} = 3 \times 10^{-4}$ mbar/ $p_{C_2H_2} = 1,2 \times 10^{-4}$ mb |
| 4. rose | 4N* | mit $p_{N_2} = 4 \times 10^{-4}$ mbar/ $p_{C_2H_2} = 3 \times 10^{-4}$ mb |
| 5. rouge | 5N* | mit $p_{N_2} = 4 \times 10^{-4}$ mbar/ $p_{C_2H_2} = 4 \times 10^{-4}$ mb |

* Farbton-Bezeichnung gemäss Normalisation Industrielle de l'Horlogerie Suisse: NIHS-03-50.

Wie aus den Beispielen zu ersehen ist, kann durch die passende Einstellung des N_2 - und C_2H_2 -Partialdruckes der Farbton variiert werden. Als geeignete kohlenstoffhaltige Verbindungen werden ausser dem in den vorstehenden Beispielen erwähnten Acetylen auch Methan und Äthylen für die Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens empfohlen. Bezüglich der dabei anzuwendenden Partialdrücke ist im Auge zu behalten, dass das Methan-Molekül nur ein Kohlenstoffatom enthält, die anderen genannten Verbindungen dagegen zwei. In Atomzahlverhältnissen ausgedrückt soll die Restgasatmosphäre Stickstoff und Kohlenstoff in einem Verhältnis enthalten, das zwischen 1:1 bis 7:1 liegt, wie dies für die oben angeführten Beispiele zutrifft, z. B. ist in obigen 3. Ausführungsbeispiel (betr. Farbton 3N) das Atomzahlverhältnis von N zu C gleich $p_{N_2} : p_{C_2H_2} = 3 \times 10^{-4}$ mb. $1,2 \times 10^{-4}$ mb = 2,5 (denn die Partialdrücke von Gasen sind der Anzahl der Moleküle in einem gegebenen Volumen proportional). Die vorstehenden Angaben sind nicht als absolut einzuhaltende Werte zu verstehen, sondern als diejenigen Werte, welche mit der für die Ausführungsbeispiele benutzten Aufdampfanlage optimale Ergebnisse erbrachten; je nach Aufdampfanlage können die günstigsten Werte Schwankungen bis zu $\pm 25\%$ unterliegen. Um eine Oberfläche mit dem gewünschten Farbton zu erhalten, genügt es meistens, nur die obersten Teilschichten des Überzuges genau mit der entsprechenden Farbe, d. h. mit den angegebenen Partialdrücken, herzustellen, wogegen die tieferen, der Substratoberfläche näherliegenden Teilschichten auch unter davon abweichenden Bedingungen aufgebracht werden können. Es kann z. B. zweckmässig sein, zunächst eine höhere Potentialdifferenz zwischen Anode und Substraten anzuwenden, um eine höhere Energie der auf die Substratoberfläche auftreffenden Teilchen und damit eine bessere Verankerung und Haftfestigkeit zu erzielen, allmählich aber dann während der Aufbringung weiterer Teilschichten des Überzuges die genannte Potentialdifferenz mindestens bis auf die sogenannte Sputterschwelle des Substrates und/oder Rezipientenwand zu

Es ergab sich ein über die Glühkathode fliessender Strom von 100 A. Der über die Anode fliessende Strom betrug 120 A. Die Differenz zwischen den beiden Strömen von 20 A gibt den Strom an, der über die Substrate fliesst. Durch den auf den Tiegel 19 als Anode fliessende Strom wurde das darin befindliche Titan geschmolzen und verdampft mit einer Rate von etwa 0,4 g pro Minute. Unter der Einwirkung des durch die Niedervoltbogenentladung zwischen der Glühkathode und der Anode stark ionisierten Restgases erhielt man auf den am Träger 8 befestigten Substraten eine harte, äusserst haftfeste Schicht von goldgelber Färbung. In verschiedenen Ausführungsbeispielen, wobei jeweils eine solche Titanverdampfungsrate eingestellt wurde, dass auf einem Testglas pro Minute ein Niederschlag von 0,33 μ m Dicke erhalten wurde und wobei die Substratspannung stets minus 50 Volt betrug, wurden die folgenden Farbtöne erhalten:

verringern; unter Sputterschwelle versteht man diejenige Potentialdifferenz, oberhalb deren eine Zerstäubung des Substrates bzw. des Werkstoffes, aus dem die Rezipientenwand besteht, möglich ist. Es sei erwähnt, dass eine höhere Potentialdifferenz farbvertiefend wirkt.

Bei der Herstellung der Überzüge gemäss Erfindung konnte die Temperatur des Substrates stets unterhalb 400 °C gehalten werden, meistens sogar wesentlich tiefer. Es wurden hochglänzende Überzüge erhalten, wenn die Substratoberflächen, auf die sie aufgebracht wurden, vorher poliert worden waren; eine Nachbehandlung war nicht erforderlich. Die Härte betrug bei allen Überzügen mehr als 2000 kp mm⁻², gemessen nach dem Vickers-Verfahren.

Da durch die reaktive Bedampfung die chemisch reagierenden Restgaskomponenten verbraucht wurden, ist es zur Konstanthaltung der betreffenden Partialdrücke notwendig, das verbrauchte Gas laufend nachzuliefern. Auch in die Glühkathodenkammer muss laufend so viel Gas eingeführt werden, dass die von der mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle abhängige Kathodenfallstrecke grössenordnungsmässig gleich dem Abstand zwischen der Glühkathode 3 und der Trennwand 15 wird. Es empfehlen sich Bogenspannungen kleiner als 200 Volt, jedoch mit Strömen von mindestens 30 A. Weiter empfiehlt es sich, die Trennwand mit der Öffnung zwischen der Glühkathodenkammer und dem Aufdampfraum elektrisch zu isolieren und bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens auf Schwebepotential zu halten. Der Verdampfungstiegel kann entweder auf positivem oder Erdpotential gehalten werden, wobei dann die Kathode auf Erd- bzw. negatives Potential gelegt wird. Auch eine Betriebsweise, bei der sowohl die Kathode als auch das zu verdampfende Material auf positivem Potential gegenüber Masse gehalten werden, ist möglich. Die zu bedampfenden Substrate befinden sich stets auf einem gegenüber der Anode negativem Potential und sie können ausserdem zeitweise (insbesondere intermittierend) als Kathode einer selbständigen Gasentladung geschaltet werden.

