

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 987 966 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

06.02.2002 Patentblatt 2002/06

(21) Anmeldenummer: **98952636.3**

(22) Anmeldetag: **23.09.1998**

(51) Int Cl.⁷: **A44C 17/00, A44C 27/00**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP98/06074

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 99/16328 (08.04.1999 Gazette 1999/14)

(54) **SCHMUCKSTEIN**

DECORATIVE STONE

PIERRE PRECIEUSE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL PT

(30) Priorität: **30.09.1997 DE 29717496 U**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.03.2000 Patentblatt 2000/13

(73) Patentinhaber: **WINTER CVD-TECHNIK GMBH
22609 Hamburg (DE)**

(72) Erfinder:
• **WINTER, Ernst, Michael
D-22609 Hamburg (DE)**
• **SCHÄFER, Lothar
D-38527 Abbesbüttel (DE)**
• **MATTHEE, Thorsten
D-38527 Meine (DE)**

(74) Vertreter: **Liebelt, Rolf, Dipl.-Ing.
Patentanwalt, Ballindamm 15
20095 Hamburg (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
**WO-A-93/17593 WO-A-96/06961
DE-A- 2 444 705 US-A- 4 599 251
US-A- 5 087 528**

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 585 (C-669), 22. Dezember 1989 & JP 01 244706 A (MITSUBISHI METAL CORP), 29. September 1989**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 211 (C-0836), 29. Mai 1991 & JP 03 063002 A (SACHIKO KOSAKA; OTHERS: 02), 19. März 1991**

EP 0 987 966 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft künstliche Schmucksteine.

[0002] Schmucksteine, insbesondere Edelsteine, werden, bevor sie im Metallkörper eines Schmuckstückes gefaßt werden, geschliffen oder angeschliffen, um das einfallende Licht spektral zu zerlegen und zu reflektieren, wodurch die Brillanz und das Feuer eines Schmucksteines bewirkt wird. Dies setzt jedoch eine Mindestgröße und Reinheit des Schmucksteines voraus. So eignen sich etwa zwei Drittel der geschürften Diamanten nicht zur Herstellung von Schmucksteinen durch Schleifen, weil sie entweder zu geringe Körperllichkeit bzw. Tiefe haben oder sich wegen ihrer Farbe oder ihrer Einschlüsse nur industriell (für technische Zwecke) verwerten lassen.

[0003] Die Brillanz bzw. den Glanz erhält der Diamant vor allem dadurch, daß ein großer Teil des in den Schmuckstein einfallenden Lichtes nahezu in die Richtung zurückgestreut wird, aus der es gekommen ist. Dies wird dadurch erreicht, daß das Licht, welches durch die oberen Facetten in den Diamantkristall eingefallen ist, im unteren Brillantbereich reflektiert wird und durch die oberen Facetten wieder austreten kann. Das Licht wird dabei in mindestens zwei Reflexionsschritten um insgesamt etwa $(180^\circ \pm x^\circ)$ gespiegelt. Die Anordnung der Facettenwinkel zueinander muß dabei den optischen Eigenschaften der Grenzfläche Diamant/Luft Rechnung tragen, so daß der Winkel der Totalreflexion nie überschritten wird.

[0004] Es ist beim Strahlengang im Diamanten wichtig, daß in den Rückfacetten, also im unteren Teil des Diamanten, die Winkel des Lichtstrahlengangs immer größer als die des Totalreflexionswinkels sind. D. h. das Licht wird nach oben zurückreflektiert, andererseits muß das Licht auf die oberen Facetten und die Tafel in einem solchen Winkel auftreffen, daß das Licht austreten kann. Die Diamantbrillanten sind nicht derart geschliffen, daß das Licht exakt in die Richtung zurückgeworfen wird, aus der es gekommen ist (wie es beim Katzenauge der Fall wäre). Vielmehr liegt zwischen einfallendem und austretendem Strahl ein Öffnungswinkel, der zu den ins Auge fallenden Reflexen führt. Der Austrittswinkel ist aufgrund der Dispersion für verschiedene Wellenlängen unterschiedlich.

[0005] Wesentlich für das Feuer des Brillanten ist die Dispersion des Lichtes im Diamanten, die dazu führt, daß das Licht wie in einem Prisma zerlegt und dann als Spektralfarben vom Auge wahrgenommen wird.

[0006] Ein weiterer Effekt, der beim Betrachten eines Brillanten auftritt, sind die vielen Reflexe, die aus den Facetten ins Auge fallen, wenn der Brillant gedreht wird. Dies sind die wesentlichen Aufgaben, die die Facetten zu erfüllen haben.

[0007] Künstliche nach dem CVD-Verfahren hergestellte Diamantschichten sind entweder zu teuer oder zu dünn, um daraus geschliffene Schmucksteine, z. B.

Brillanten, herzustellen, die den beeindruckenden Glanz aufweisen, der ihren Wert begründet. Wichtig für den Glanz ist die Einhaltung einer genauen geometrischen Form, um einen möglichst großen Anteil des einfallenden Lichtes in die Einfallsrichtung zu reflektieren.

[0008] Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung von künstlichen Schmucksteinen aus durch Gasphasenabscheidung erhaltenen großflächigen Edelsteinschichten, die trotz der ungünstigen Abmessungen, d. h. der begrenzten Stärke dieser Schichten ein attraktives Aussehen erhalten.

[0009] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß mit einem Schmuckstein gelöst, der aus einem vorzugsweise tafelförmigen Träger oder Substrat besteht, dessen eine Oberfläche mindestens eine pyramidenförmige Vertiefung aufweist und eine durch Gasphasenabscheidung vorzugsweise nach dem CVD- oder PVD-Verfahren erhaltene Edelsteinschicht trägt.

[0010] Damit die Edelstein- insbesondere Diamantschicht eines erfindungsgemäßen Schmucksteines Brillanz hat, muß deren auf dem Träger, z. B. einem Siliziumwafer, aufliegende Unterseite entsprechend ausgebildet sein, so daß es wie beim einkristallinen natürlichen Brillanten zu einer Reflexion eines Großteils des einfallenden Lichtes kommt. Dies kann durch eine entsprechende Vorbehandlung der Oberfläche des zu beschichtenden Siliziumwafers erreicht werden. Nach dieser Vorbehandlung weist der Siliziumwafer die notwendige Form als Negativform auf, so daß die Rückseite oder Unterseite der sich bildenden Diamantschicht die entsprechend positive Form erhält. Als Träger oder Unterlage für derartige künstlich hergestellte Diamantschichten eignen sich neben Siliziumwafers auch solche Werkstoffe, wie Edelmetalle, Wolfram, Molybdän oder Hartmetall, die sich gut mit Diamant beschichten lassen und in deren Oberfläche eine entsprechende Struktur eingearbeitet werden kann.

[0011] Die Einarbeitung der Struktur in den zu beschichtenden Träger kann in Abhängigkeit von dessen Werkstoff entweder mechanisch, z. B. durch Einschleifen eines bestimmten Profils, elektrolytisch oder aber, insbesondere bei einem Siliziumwafer, chemisch bzw. plasmatechnisch durch Ätzen erreicht werden. Hier können isotrope wie auch anisotrope Verfahren zum Einsatz kommen. Als anisotropes Ätzmittel bietet sich z. B. KOH an. Diese Base führt zur Ausbildung von pyramidalen Ätzgruben im einkristallinen Wafer. Bei Verwendung einer Ätzmaske kann auch mittels eines isotropen Ätzmittels eine pyramidale Struktur in eine Unterlage geätzt werden. Eine geeignete Zusammensetzung der Ätzlösung kann die erforderlichen Winkel der Pyramide erzeugen. Sollte, wie oben erwähnt, eine schrittweise Spiegelung um etwa $180^\circ \pm x^\circ$ erfolgen, müssen die Winkel der Pyramide entsprechend angepaßt werden.

[0012] In den Randbereichen des Trägers der Edelsteinschicht können andere Pyramidenwinkel als im mittleren Bereich eingestellt werden. Es ist aber auch

möglich, die reflektierenden Flächen (Facetten) an der Unterseite der Schicht mit unterschiedlichen Winkeln auszurichten, um auf diesem Weg die Brillanz und das Feuer unabhängig voneinander einzustellen. Dabei können die Winkel der Facetten so gewählt werden, daß das Licht in der Edelsteinschicht mehrfach hin und her reflektiert wird, wodurch eine starke Aufspaltung der spektralen Farben erreicht wird.

[0013] Am einfachsten ist es, durch einen einzigen Ätzangriff auf der gesamten Oberfläche des Trägers gleiche Winkel einzubringen, die z. B. etwa einen Pyramidenöffnungswinkel von 109° aufweisen. Dieser Winkel lässt sich durch Ätzprozeduren leicht erreichen. Vor der Ätzprozedur kann die Oberfläche des Trägers einer Laserschädigung unterworfen werden, um die gewünschte Geometrie leicht zu erreichen.

[0014] Es können auch andere Orientierungen als (100) oder (111) Wafer zum Einsatz kommen. Maßgebend ist, das gezielt eingestellte Zusammenspiel von Kristallorientierung der Edelsteinschicht und Richtung des Ätzangriffs, um einen optimalen optischen Effekt zu erreichen. In einer polykristallinen, z. B. nach dem CVD-Verfahren hergestellten künstlichen Diamantschicht sind im Gegensatz zu einem Diamanteinkristall noch Korngrenzen vorhanden, die durch einen abweichen den Brechungsindex als zusätzlich brechende Bereiche zu berücksichtigen sind. Das hat zur Folge, daß die Korngrenzen vorteilhaftweise in ihrer Struktur z. B. säulenartig ausgerichtet sein müssen, um einen positiven Effekt auf Brillanz und Feuer zu haben. In jedem Fall muß der Einfluß der Korngrenzen beim optischen Effekt berücksichtigt werden.

[0015] Bei einer einfachen Pyramidenform kann das Licht auch dadurch zurückgestreut werden, daß die Rückseite bzw. Unterseite des Gasphasen-Edelsteines, insbesondere CVD-Diamanten zusätzlich z. B. durch Gold oder Titan verspiegelt wird. Dann erfolgt die Reflexion einfach durch Spiegelung an der Gold- oder Titanoberfläche.

[0016] Um der Brillanz und dem Feuer von Einkristallbrillanten möglichst nahe zu kommen, ist eine achteckige Form der Oberfläche der künstlichen Diamantschicht vorteilhaft, die nachträglich in diese eingeschliffen wird. Dabei sind die Winkel in der Unterseite an die geänderten Austrittsverhältnisse anzupassen.

[0017] Diese mit einer durch Gasphasenabscheidung erhaltenen Edelsteinschicht versehenen Träger können als Schmucksteine in herkömmlicher Weise, z. B. im Metallkörper eines Schmuckstückes gefaßt werden.

[0018] Die die niedergeschlagene Edelsteinschicht tragende Fläche des Trägers oder Substrates muß nicht eben sein; sie kann z. B. konkav sein, um künstliche Schmucksteine in Gestalt eines Cabochon oder Bouton zu erhalten.

[0019] Mit der Erfindung lassen sich künstliche Schmucksteine, insbesondere Diamanten nicht mit nur besonderen optischen Eigenschaften wie Brillanz und Feuer, sondern auch mit Oberflächendimensionen, z. B.

durch Mehrfachdimensionierung, gewinnen, wie sie mit den in der Natur vorkommenden Steinen nicht annähernd erreichbar sind und auch mit anderen Syntheseverfahren, insbesondere der Hochdruck-Hochtemperatur-Technik aus ökonomisch-technischen Gründen nicht zu erhalten sind. Den erfindungsgemäßen Edelsteinen kann bei der Herstellung durch die Zusammensetzung der Gasphase eine eigene Körperfarbe (z. B. Blau durch Bor oder Gelb durch Stickstoff) verliehen

5 werden, was deren Einsatz bei jedem nur denkbaren Schmuckstück oder jeder denkbaren Verzierung mit Edelsteinen ermöglicht.

[0020] Ein Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Schmucksteines wird noch an Hand der Zeichnungen beschrieben. Es zeigen:

Fig. 1: Eine schematische Seitenansicht der Edelsteinschicht eines Schmucksteines.

20 Fig. 2: Eine schematische Ansicht des Bereiches Y der Fig. 1 im vergrößerten Maßstab.

Fig. 3: Eine schematische Draufsicht auf die Edelsteinschicht nach Fig. 1.

25 Fig. 4: Eine schematische Ansicht der Edelsteinschicht nach Fig. 1 von unten.

Fig. 5: Eine schematische Ansicht des Bereiches X der Fig. 4 im vergrößerten Maßstab.

[0021] In den Zeichnungen ist aus Gründen der Vereinfachung und Klarheit nur die Edelsteinschicht 1 ohne deren Träger dargestellt, dessen an die Edelsteinschicht 1 angrenzende Seite spiegelbildlich geformt ist.

[0022] Die Edelsteinschicht 1 weist auf der Unterseite eine Vielzahl von pyramidenförmigen Erhebungen 2 mit einem Winkel "A" auf und ist an ihrer Oberseite mit einem Achtkantfacetenschliff versehen.

40 [0023] Die auf dem nicht dargestellten Träger fest haf tende und geschliffene Edelsteinschicht 1 bildet den erfindungsgemäßen Schmuckstein, der in einem Schmuckstück, z. B. einem Ring, gefaßt werden kann.

[0024] Der Träger, auf den die Edelsteinschicht aufgebracht wird, muß nicht die Abmessungen des späteren Schmucksteines haben. Von einem großflächigen Träger mit Edelsteinschicht können Teile abgetrennt und zu einem Schmuckstein ver- bzw. bearbeitet werden.

50

Patentansprüche

1. Schmuckstein, **gekennzeichnet durch** einen vorzugsweise tafelförmigen Träger, dessen eine Oberfläche mindestens eine pyramidenförmige Vertiefung aufweist und eine **durch** Gasphasenabscheidung erhaltene Edelsteinschicht (1) trägt.

2. Schmuckstein nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Träger ein Siliziumwafer ist.
3. Schmuckstein nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Träger ein (100) oder (111) Wafer ist.
4. Schmuckstein nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Träger aus Edelmetall besteht.
5. Schmuckstein nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Träger aus Hartmetall besteht.
6. Schmuckstein nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Träger aus einem Refraktärmetall wie Wolfram oder Molybdän besteht.
7. Schmuckstein nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** die pyramidenförmigen Vertiefungen mechanisch, z. B. durch Schleifen oder Prägen, erhalten wurden.
8. Schmuckstein nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** die pyramidenförmigen Vertiefungen durch Ätzen erhalten wurden.
9. Schmuckstein nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Pyramidenwinkel der Vertiefungen eines Trägers verschieden sind.
10. Schmuckstein nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Pyramidenwinkel der Vertiefungen etwa 109° beträgt.
11. Schmuckstein, nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Korngrenzen der Edelsteinschicht (1) säulenartig ausgerichtet sind.
12. Schmuckstein nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die pyramidenförmigen Vertiefungen verspiegelt sind.
13. Schmuckstein nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Oberfläche der Edelsteinschicht (1) geschliffen ist.
14. Schmuckstein nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Edelsteinschicht (1) durch Dotierung eine Körperfarbe aufweist.
15. Schmuckstein nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die die Edelsteinschicht (1) tragende Fläche des Trägers gekrümmkt ist.

Claims

1. Decorative stone, **characterised by** a preferably platelike carrier, one surface of which has at least one pyramidshaped indentation and bears a precious stone layer (1) obtained by gas phase deposition.
2. Decorative stone according to claim 1, **characterised in that** the carrier is a silicon wafer.
3. Decorative stone according to claim 2, **characterised in that** the carrier is a (100) or (111) wafer.
15. 4. Decorative stone according to claim 1, **characterised in that** the carrier consists of precious metal.
5. Decorative stone according to claim 1, **characterised in that** the carrier consists of hard metal.
20. 6. Decorative stone according to claim 1, **characterised in that** the carrier consists of a refractory metal such as tungsten or molybdenum.
25. 7. Decorative stone according to any one of claims 1 to 6, **characterised in that** the pyramid-shaped indentations have been obtained mechanically, for example by grinding or stamping.
30. 8. Decorative stone according to any one of claims 1 to 6, **characterised in that** the pyramid-shaped indentations have been obtained by etching.
35. 9. Decorative stone according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the pyramid angles of the indentations of a carrier are different.
40. 10. Decorative stone according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the pyramid angle of the indentations is approximately 109°.
45. 11. Decorative stone according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the particle borders of the precious stone layer (1) are oriented in a column-like manner.
50. 12. Decorative stone according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the pyramid-shaped indentations are metal-coated.
55. 13. Decorative stone according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the surface of the precious stone layer (1) is ground.
14. Decorative stone according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the precious stone layer (1) has a body colour as a result of doping.

15. Decorative stone according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the face of the carrier bearing the precious stone layer (1) is curved.

Revendications

1. Pierre de bijouterie, **caractérisée par** un support ayant de préférence une forme tabulaire dont une surface comporte au moins une cavité pyramidale et supporte une couche (1) de pierre précieuse réalisée par déposition en phase gazeuse.

2. Pierre de bijouterie selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** le support est une plaquette de silicium.

3. Pierre de bijouterie selon la revendication 2, **caractérisée en ce que** le support est une plaquette (100) ou une plaquette (111).

4. Pierre de bijouterie selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** le support est constitué d'un métal précieux.

5. Pierre de bijouterie selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** le support est constitué de métal dur.

6. Pierre de bijouterie selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** le support est constitué d'un métal réfractaire, comme le tungstène ou le molybdène.

7. Pierre de bijouterie selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce que** les creux pyramidaux ont été réalisés mécaniquement, par exemple par meulage ou par estampage.

8. Pierre de bijouterie selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce que** les creux pyramidaux ont été réalisés par gravure.

9. Pierre de bijouterie selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** les angles des creux pyramidaux d'un support sont différents.

10. Pierre de bijouterie selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** l'angle des creux pyramidaux est de 109°.

11. Pierre de bijouterie selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** les joints de grains de la couche (1) de pierre précieuse sont orientés en colonnes.

12. Pierre de bijouterie selon l'une des revendications

5 précédentes, **caractérisée en ce que** les creux pyramidaux sont métallisés.

13. Pierre de bijouterie selon l'une des revendications 5 précédentes, **caractérisée en ce que** la surface de la couche (1) de pierre précieuse est polie.

14. Pierre de bijouterie selon l'une des revendications 10 précédentes, **caractérisée en ce que** la couche (1) de pierre précieuse présente une couleur propre par dopage.

15. Pierre de bijouterie selon l'une des revendications 15 précédentes, **caractérisée en ce que** la face du support supportant la couche (1) de pierre précieuse est cintrée.

20

25

30

35

40

45

50

55

FIG.1

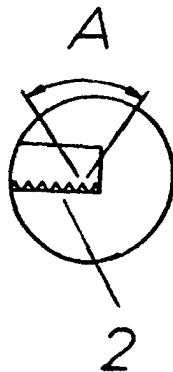
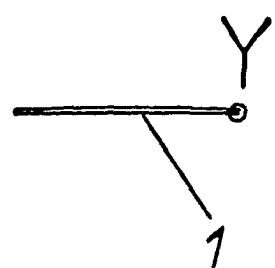


FIG.2

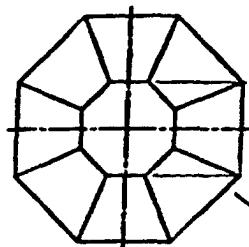


FIG.3

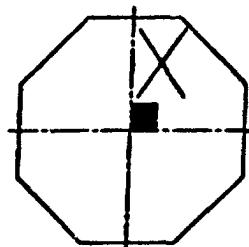


FIG.4

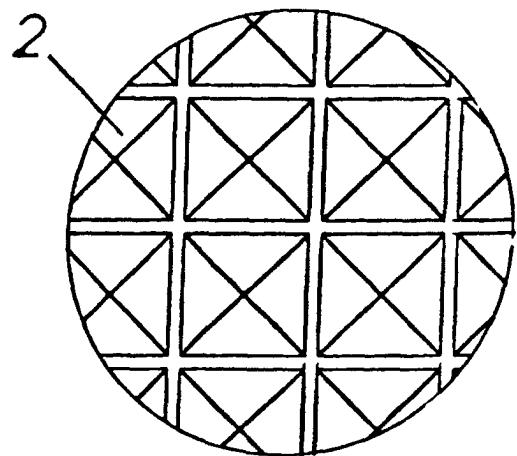


FIG.5