

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation⁴ : C23C 14/14 // G04B 37/00 A44C 27/00</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 86/ 00650</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. Januar 1986 (30.01.86)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP85/00318</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 3. Juli 1985 (03.07.85)</p> <p>(31) Prioritätsaktenzeichen: P 34 25 468.4</p> <p>(32) Prioritätsdatum: 11. Juli 1984 (11.07.84)</p> <p>(33) Prioritätsland: DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BATTELLE-INSTITUT e.V. [DE/DE]; Am Römerhof 35, Postfach 90 01 60, D-6000 Frankfurt/Main 90 (DE).</p> <p>(72) Erfinder;und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : STEININGER, Helmut [DE/DE]; Schumannstrasse 12, D-6392 Neu-Anspach (DE). ETZKORN, Heinz-Werner [DE/DE]; Schumannstrasse 16, D-6392 Neu-Anspach (DE).</p>	<p>(74) Anwalt: RUPPRECHT, Klaus; Am Römerhof 35, Postfach 90 01 60, D-6000 Frankfurt/Main 90 (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK, FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
<p>(54) Title: METHOD FOR THE PREPARATION OF GOLD-COLOURED TITANIUM NITRIDE LAYERS</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON GOLDFARBENEN TITANNITRID-SCHICHTEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>To prepare gold-coloured titanium nitride layers by means of plasma coating processes, there is added to the process gas comprised of argon and nitrogen an easily volatile gold compound. To this effect, organophosphine or organoarsine derivatives of gold halides are preferably used.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Zur Herstellung von goldfarbenen Titanitrid-Schichten durch plasmagestützte Beschichtungsmethoden wird dem aus Argon und Stickstoff bestehenden Prozessgas eine leichtflüchtige Goldverbindung zugesetzt. Vorzugsweise werden zu diesem Zweck Organophosphin- oder Organoarsin-Derivate von Goldhalogeniden verwendet.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	ML	Mali
AU	Australien	GA	Gabun	MR	Mauritanien
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BE	Belgien	HU	Ungarn	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	IT	Italien	NO	Norwegen
BR	Brasilien	JP	Japan	RO	Rumänien
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
DE	Deutschland, Bundesrepublik	LU	Luxemburg	TD	Tschad
DK	Dänemark	MC	Monaco	TG	Togo
FI	Finnland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika

Beschreibung Verfahren zur Herstellung
von goldfarbenen Titannitrid-Schichten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von goldfarbenen Titannitrid-Schichten durch Einlagerung von Gold mittels plasmagestützter Beschichtungsmethoden, insbesondere mittels Magnetronspütern, unter Verwendung eines Prozeßgases aus einem Edelgas und Stickstoff.

Mit physikalischen Beschichtungsverfahren wie Magnetronspütern (Hochratespütern), Ion-Plattierung usw. können goldfarbene Titannitrid-Schichten auf beliebigen Substraten hergestellt werden, die vom Farbeindruck reinen Goldschichten ähnlich sind. Aufgrund ihrer geringen Brillanz, eines etwas zu kleinen Gelbwertes und geringen Rotanteilen lassen sich reine Titannitrid-Schichten jedoch optisch von reinen Goldschichten unterscheiden. Diesem Mangel stehen andererseits die hervorragenden physikalischen und chemischen Eigenschaften der Titannitrid-Schichten, wie große Härte und ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit gegenüber. Insbesondere die sich aus der hohen Härte ergebende Kratzfestigkeit von Titannitrid-Schichten sind den reinen Goldschichten deutlich überlegen, was ihren hohen Gebrauchswert bei dekorativen Anwendungen ausmacht.

Es ist bekannt, Gold in Titannitrid-Schichten einzubringen. Dabei wird z.B. von einem Gold enthaltenden Titan-Target bzw. einem Target aus einer Titan/Gold-Legierung ausgegangen. Die durch diese Methode erhaltenen Titannitrid-Schichten haben einen durch die ganze Schicht homogenen Goldanteil. Dies führt einerseits zu einer wesentlichen Verteuerung und andererseits zu einer erheblichen Minderung der Schichthärte und damit der Kratzfestigkeit.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die optischen Unterscheidungsmerkmale zwischen Titannitrid- und Gold-

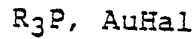
Schichten zu reduzieren. Dabei sollte die große Härte und ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit von Titanitrid nicht beeinträchtigt werden.

5 Diese Aufgabe ist erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß während der Abscheidung des Titanitrids dem Prozeßgas eine leichtflüchtige Goldverbindung beigemischt wird. Bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Ver-
fahrens sind in den Unteransprüchen 2 bis 5 beschrieben.

10 Erfindungsgemäß erfolgt die Abscheidung der Titanitrid-Schicht durch Magnetronspütern. Gold wird während der Titanitrid-Abscheidung in die aufwachsende Schicht eingelagert. Zu diesem Zweck wird zusätzlich zu den bekann-
15 ten Prozeßgasen Edelgas, vorzugsweise Argon, und Stickstoff, Gold enthaltende, leichtflüchtige Verbindungen in die Beschichtungsanlage eingelassen. Die Durchflußmenge des Argons beträgt 10 bis 30, vorzugsweise 13 bis 14
20 cm^3/Min , die des Stickstoffs 2 bis 10, vorzugsweise 2 bis 3 cm^3/Min . Im zwischen Target und Substrat brennenden Plasma werden die Moleküle der Goldverbindung ionisiert, angeregt und gecrackt. Dabei freigesetztes Gold oder
25 Gold enthaltende Molekülfragmente schlagen sich auf dem Substrat nieder, die aus beliebigen Materialien wie Kunststoff, reine Metalle oder Legierungen bestehen
kann. Dort werden sie direkt oder nach weiterer Umwandlung durch ioneninduzierte Vorgänge in die stetig aufwachsende
30 Schicht eingebaut. Der Goldgehalt und damit letztlich auch der Farbeindruck der Titanitrid-Schicht wird über die Durchflußmenge der goldenthaltenden leichtflüchtigen
Komponente bestimmt. Die Durchflußmenge an Goldverbindung beträgt vorzugsweise 2 bis 10 cm^3/Min . Bei konstanter
Durchflußmenge entstehen Titanitrid-Schichten, die Gold
35 homogen über die gesamte Schichtdicke verteilt enthalten. Durch definierte zeitliche Änderungen der Durchfluß-
menge der Gold enthaltenden Verbindung können Titanitrid-Schichten mit beliebigem Gold-Konzentrationsgra-
dienten eingestellt werden. Im besonderen ist es mit dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich, Schmuck mit Gold im
Sinne der DIN 58 682 gegebenen Definition zu plattieren.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind insbesondere Organophosphin- oder Organoarsin-Derivate von Goldhalogeniden geeignet. Besonders bevorzugt sind Organophosphin-Derivate der Formel

5



in der R eine Alkylgruppe mit 1 bis 6, vorzugsweise 2 bis 4 C-Atomen und Hal Chlor oder Jod bedeuten, insbesondere Chlortriethylphosphin-Gold $(C_2H_5)_3P, AuCl$, Jodtriethylphosphin-Gold $(C_2H_5)_3P, AuJ$, Chlortripropylphosphin-Gold $(C_3H_7)_3P, AuCl$, Chlortributylphosphin-Gold $(C_4H_9)_3P, AuCl$ und Jodtributylphosphin-Gold $(C_4H_9)_3P, AuJ$. Solche Verbindungen besitzen Schmelzpunkte bis zu ca. $90^\circ C$ oder sie sind bereits bei Raumtemperatur flüssig.

10
15

Die Erfindung wird anhand des nachfolgenden Beispiels näher erläutert:

20

Beispiel

Ein Werkstück aus Edelstahl wird in anorganischen und/oder organischen Lösungsmitteln, vorzugsweise im Ultraschallbad, vorgereinigt und in einer üblichen Beschichtungsapparatur durch Sputterätzen einer Endreinigung unterzogen. Dem Reinigungsprozeß schließt sich die Beschichtung durch an sich bekanntes reaktives Magnetron-sputtern an. In die Vakuumapparatur wird Argon und Stickstoff eingelassen. Die Durchflußmenge für Argon beträgt 13,5 cm^3/Min , für Stickstoff 2,5 cm^3/Min . Zu den beiden Gasen wird etwa ab der Mitte der gesamten Beschichtungszeit Chlortriethylphosphin-Gold eingeleitet. Die Durchflußmenge der Goldverbindung steigt dann kontinuierlich auf ca. 5 cm^3/Min . Es wird eine harte, goldhaltige Titanitrid-Schicht erhalten, deren optischer Eindruck demjenigen reiner Goldschichten entspricht.

25
30
35

5

10

15

=====
Verfahren zur Herstellung von goldfarbenen
Titannitrid-Schichten
=====

20

1. Verfahren zur Herstellung von goldfarbenen Titan-
nitrid-Schichten durch Einlagerung von Gold mittels
plasmagestützter Beschichtungsmethoden, insbesondere
mittels Magnetronsputtern, unter Verwendung eines Pro-
zeßgases aus einem Edelgas und Stickstoff, dadurch ge-
25 kennzeichnet, daß während der Abscheidung des Titan-
nitrids dem Prozeßgas eine leichtflüchtige Goldverbin-
dung beigemischt wird.
- 30 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
die Durchflußmenge der flüchtigen Goldverbindung
während der Abscheidung des Titannitrids
kontinuierlich gesteigert wird.
- 35 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
die Beimischung der flüchtigen Goldverbindung zum Pro-
zeßgas kurz vor der Beendigung des Abscheidvorgangs
erfolgt.

40

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Durchflußmenge der flüchtigen Goldverbindung 2 bis 10 cm³/Min beträgt.

5

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Durchflußmenge des Edelgases, vorzugsweise Argons, 10 bis 30 cm³/Min, vorzugsweise 13 bis 14 cm³/Min und des Stickstoffs 2 bis 10 cm³/Min, vorzugsweise 2 bis 3 cm³/Min, beträgt.

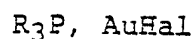
10

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Goldverbindung Organophosphin- oder Organoarsin-Derivate von Goldhalogeniden verwendet werden.

15

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Organophosphin-Derivate von Goldhalogeniden Verbindungen der Formel

20



verwendet werden, in der R eine Alkylgruppe mit 1 bis 6, vorzugsweise 2 bis 4 C-Atomen und Hal Chlor oder Jod bedeuten.

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 85/00318

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. ⁴ C 23 C 14/14// G 04 B 37/00; A 44 C 27/00		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int. Cl.4	C 23 C 14/00; G 04 B 37/00; A 44 C 27/00	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category ⁹	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	EP, A, 0038294 (ASU COMPOSANTS) 21 October 1981, see claims 1,11,19,28	
A	GB, A, 2117009 (CITIZEN WATCH) 05 October 1983	
A	Metaloberfläche, volume 27, No 7, July 1983 (DE) W.D. Muenz: " Herstellung harter dekorativer goldfarbener Titannitridschichten mittels Hochleistungskatodenzerstäubung", pages 279-285	
A	GB, A, 1096925 (IBM) 29 December 1967, see page 2, example 1	
A	US, A, 3767026 (GENERAL ELECTRIC) 02 October 1973, see column 7, example 3	
A	EP, A, 0087151 (SIEMENS) 31 August 1983, see page 5, line 2	
A	IBM Technical Disclosure Bulletin, volume 21, No 9, February 1979, New York (US) C.B. Zarowin: " Roomtemperature, plasma chemical transportdeposition of metal (gold) films", page 3832	
A	C.F. Powell: " Vapor deposition", published in 1966, J. Wiley, New York (US), see pages 298-299	
<p>⁹ Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
18 October 1985 (18.10.85)		22 November 1985 (22.11.85)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
European Patent Office		

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/EP 85/00318 (SA 10032)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 18/11/85

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0038294	21/10/81	GB-A, B 2077300	16/12/81
		JP-A- 56156762	03/12/81
		US-A- 4403014	06/09/83
		CH-A, B 643421	15/06/84
		AT-B- E10953	15/01/85
		CA-A- 1181614	29/01/85
GB-A- 2117009	05/10/83	JP-A- 58153776	12/09/83
		US-A- 4415421	15/11/83
GB-A- 1096925		NL-A- 6507670	31/12/65
		FR-A- 1438826	
US-A- 3767026	23/10/73	None	
EP-A- 0087151	31/08/83	DE-A- 3206421	01/09/83
		JP-A- 58157963	20/09/83

For more details about this annex :
see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 85/00318

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int. Cl. 4. -C 23 C 14/14//G 04 B 37/00; A 44 C 27/00		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int. Cl. 4	C 23 C 14/00; G 04 B 37/00; A 44 C 27/00	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. 13
A	EP, A, 0038294 (ASU COMPOSANTS) 21. Oktober 1981, siehe Ansprüche 1, 11, 19, 28 ---	
A	GB, A, 2117009 (CITIZEN WATCH) 5. Oktober 1983 ---	
A	Metalloberfläche, Band 37, Nr. 7, Juli 1983 (DE) W.D. Muenz: "Herstellung harter dekorativer goldfarbener Titannitridschichten mittels Hochleistungskatodenzerstäubung", Seiten 279-285 ---	
A	GB, A, 1096925 (IBM) 29. Dezember 1967, siehe Seite 2, Beispiel 1 ---	
A	US, A, 3767026 (GENERAL ELECTRIC) 2. Oktober 1973, siehe Spalte 7, Beispiel 3 ---	
A	EP, A, 0087151 (SIEMENS) 31. August 1983, siehe Seite 5, Zeile 2 ---	./.
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
18. Oktober 1985	22 NOV. 1985	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
Europäisches Patentamt	G. L. M. Krüdenberg	

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	IBM Technical Disclosure Bulletin, Band 21, Nr. 9, Februar 1979, New York (US) C.B. Zarowin: "Roomtemperature, plasma chemical transportdeposition of metal (gold) films", Seite 3832	
A	C.F. Powell: "Vapor deposition", herausgegeben 1966, J. Wiley, New York (US), siehe Seiten 298-299	

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE

INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR. PCT/EP 85/00318 (SA 10032)

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 18/11/85

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A- 0038294	21/10/81	GB-A, B 2077300	16/12/81
		JP-A- 56156762	03/12/81
		US-A- 4403014	06/09/83
		CH-A, B 643421	15/06/84
		AT-B- E10953	15/01/85
		CA-A- 1181614	29/01/85
GB-A- 2117009	05/10/83	JP-A- 58153776	12/09/83
		US-A- 4415421	15/11/83
GB-A- 1096925		NL-A- 6507670	31/12/65
		FR-A- 1438826	
US-A- 3767026	23/10/73	Keine	
EP-A- 0087151	31/08/83	DE-A- 3206421	01/09/83
		JP-A- 58157963	20/09/83

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang :
siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82