

19



Octrooi Centrum  
Nederland

11 2000115

12 C OCTROOI<sup>20</sup>

21 Aanvraag om octrooi: **2000115**

51 Int.Cl.:  
**C23C14/06** (2006.01) **C23C14/02** (2006.01)  
**C23C14/00** (2006.01) **C23C28/00** (2006.01)

22 Ingediend: **27.06.2006**

41 Ingeschreven:  
**02.01.2008 I.E. 2008/03**

47 Dagtekening:  
**02.01.2008**

45 Uitgegeven:  
**03.03.2008 I.E. 2008/03**

73 Octrooihouder(s):  
**Netherlands Institute for Metals Research te Delft.**

72 Uitvinder(s):  
**Braulio Rafael Pujada Bermudez te Rotterdam.**  
**Guido Cornelis Antonius Maria Janssen te Rotterdam.**

74 Gemachtigde:  
**Ir. A. van Westenbrugge c.s. te 2502 LS Den Haag.**

54 **Meerlaags WC-WC gestabiliseerd DLC.**

57 Substraat zoals een stalen voorwerp voorzien van een slijtvaste laag. De slijtvaste laag omvat een meerlaags samenstel van afwisselend wolframcarbide en wolframcarbide gestabiliseerd diamantachtige koolstof. Deze afwisselende lagen worden aangebracht op een substraat door sputteren mogelijk na het aanbrengen van een hechtlaag op het substraat. De omstandigheden voor het sputteren worden geoptimaliseerd om spanning in de gesputterde lagen zo veel mogelijk te beperken. Gebleken is dat deze spanning aanzienlijk beperkt kan worden doordat de dikte van elk van de lagen ligt tussen 5 en 10 nm en meer in het bijzonder ongeveer 2,6 nm is. In het algemeen komt het overeen met een sputtertijd tussen 30 sec en 1 min.

NL C 2000115

De inhoud van dit octrooi komt overeen met de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Octrooi Centrum Nederland is het Bureau voor de Industriële Eigendom, een agentschap van het ministerie van Economische Zaken

## Meerlaags WC-WC gestabiliseerd DLC

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een slijtvast meerlaags samenstel  
omvattende afwisselend wolframcarbide-wolframcarbide gestabiliseerd diamantach-  
5 tige koolstoflagen. Meerlaagse structuren omvattende wolframcarbide, wolfram-  
carbide gestabiliseerde diamantachtige koolstof zijn in de stand der techniek bekend en  
worden op een substraat gesputterd, dat bij voorkeur een stalen substraat omvat. Op  
deze wijze kunnen slijtvaste lagen verkregen worden. Dergelijke slijtvaste en wrijving  
verminderende bekledingen zijn voor allerlei soorten toepassingen van belang en kun-  
10 nen onder de meeste omstandigheden smering ten minste gedeeltelijk vervangen. Wol-  
framcarbide gestabiliseerd diamantachtige koolstof heeft een lage wrijvingscoëffi-  
ciënt, is chemisch inert, heeft hoge slijtvastheid en hoge hardheid in vergelijking met  
algemeen bekende conventionele beschermende bekledingen.

Hechting tussen het substraat en het meerlaagse samenstel is van wezenlijk be-  
15 lang en gebleken is dat in het bijzonder bij de wisselende temperatuur aanzienlijke  
spanningen aanwezig zijn tussen het substraat en het meerlaags samenstel.

Om de hechting te vergroten tussen het meerlaags samenstel en het substraat  
wordt het gebruik van hechtingslagen voorgesteld.

In de stand der techniek wordt aangenomen dat door het verminderen van de  
20 dikte van de lagen van het meerlaags samenstel de totale spanning in de richting van  
drukspanning verschuift, omdat elk scheidingsvlak tussen twee lagen verdere druk-  
spanning zal geven. Bij het verminderen van de behandelingstijd om elk van de lagen  
aan te brengen, zullen vanaf een bepaald punt niet langer afzonderlijke lagen ontstaan  
maar zal een gemengde structuur verkregen worden. Een dergelijke gemengde structuur  
25 voldoet echter niet aan de eisen van dichtheid, hardheid en drukspanning.

Gezien het bovenstaande is het doel van de uitvinding in een wolframcarbide-  
wolframcarbide gestabiliseerd diamantachtige koolstof meerlaagse structuur te voor-  
zien die geoptimaliseerde sterkte-eigenschappen heeft.

Volgens de uitvinding wordt een slijtvast meerlaags samenstel voorgesteld zoals  
30 hierboven beschreven, waarbij de dikte van twee aangrenzende lagen van dat meer-  
laagse samenstel ligt tussen 5 en 10 nm.

Verrassenderwijs is gebleken dat indien de dikte van de laag verhoudingsgewijs  
dichtbij het mengpunt van de lagen gekozen wordt, de spanning in de meerlaagse

structuur aanzienlijk minder compressief zal zijn. Gebaseerd op proeven uitgevoerd in de stand der techniek werd aangenomen dat de druksterkte in een meerlaagse constructie langzaam zou afnemen naar het punt waar mengen van de structuren ontstaat. Echter bleek uit proeven van aanvraagster dat dit niet juist is en dat  
 5 verrassenderwijs een minimum in drukspanning bestaat nabij het punt waar het mengen van de structuren plaatsvindt.

Volgens een voorkeursuitvoering van de uitvinding heeft de dunste van de aangrenzende lagen van de meerlaagse structuur een dikte van ten minste 2,5 nm. Bij voorkeur hebben beide aangrenzende lagen dezelfde dikte.

10 De uitvinding heeft eveneens betrekking op een werkwijze voor het vervaardigen van een dergelijk slijtvast meerlaags samenstel. Bij voorkeur wordt dit door sputteren verwezenlijkt en tijdens het sputteren wordt een wijziging in omstandigheden verwezenlijkt om de meerlaagse structuur voort te brengen. Dit kan bijvoorbeeld verwezenlijkt worden door het toevoegen van acetyleen, dat periodiek aan- en uitgeschakeld  
 15 wordt. Een andere mogelijkheid is het plaatsen van het substraat op een draaiende tafel waarbij het substraat periodiek aan het effect van sputteren onderworpen wordt. Sputteren kan met een of twee targets verwezenlijkt worden. Volgens de uitvinding wordt de verandering in sputteromstandigheden elke 30 sec - 1 min verwezenlijkt. Dit betekent dat elke sputterperiode van een of twee lagen van de meerlaagse constructie 30 sec - 1  
 20 min duurt.

Volgens een verdere voorkeursuitvoering van de uitvinding wordt een op chroom gebaseerde hechting bevorderende laag aangebracht op het (stalen) substraat alvorens het meerlaags samenstel neer te slaan.

De uitvinding zal verder verduidelijkt worden verwijzend naar de grafieken getoond in de figuren, waarbij:  
 25

Fig. 1 de resultaten van proeven toont om meerlaagse structuren te verkrijgen met wisselende acetyleenstroommodulaties in minuten;

Fig. 2 dezelfde grafiek toont waarbij de dikte van de ontstaande lagen is weergegeven; en

30 Fig. 3 een experimentele opstelling voor het sputteren toont.

Uit fig. 1 en 2 kan geconcludeerd worden dat de druksterkte niet geleidelijk daalt vanaf lagen met grotere dikte in een meerlaagse constructie naar -1,6 GPa bij volledig mengen maar een onverwachte piek heeft die een lagere drukspanning tot gevolg heeft.

Nabij deze piek kan steeds duidelijk onderscheid gemaakt worden tussen wolframcarbide en met wolframcarbide gestabiliseerde diamantachtige koolstoflagen. De spanning werd gemeten zoals beschreven in het artikel "Measurement and Interpretation of Stress in Aluminium-Based Metallization as a Function of Thermal History in IEEE Transactions on Electron Devices, Vol. ED-34, nr. 3, maart 1987.

Dergelijke lagen of bekledingen kunnen bijvoorbeeld vervaardigd worden via niet gebalanceerd reactief magnetronsputteren in het ATC 1500 F sputterstelsel (AJA Int.).

In fig. 3 is schematisch een experimentele opstelling getoond gebruikt bij het vervaardigen van de monsters volgens grafiek 1 en 2. Een lagedrukkamer heeft verwijzingscijfer 1 terwijl een wolframcarbide-target 2 en chroomtarget 3 aanwezig zijn. Het substraat moet geplaatst worden op een draaitafel 4, waarbij een gasinlaat voor acetyleen met 5 aangegeven is.

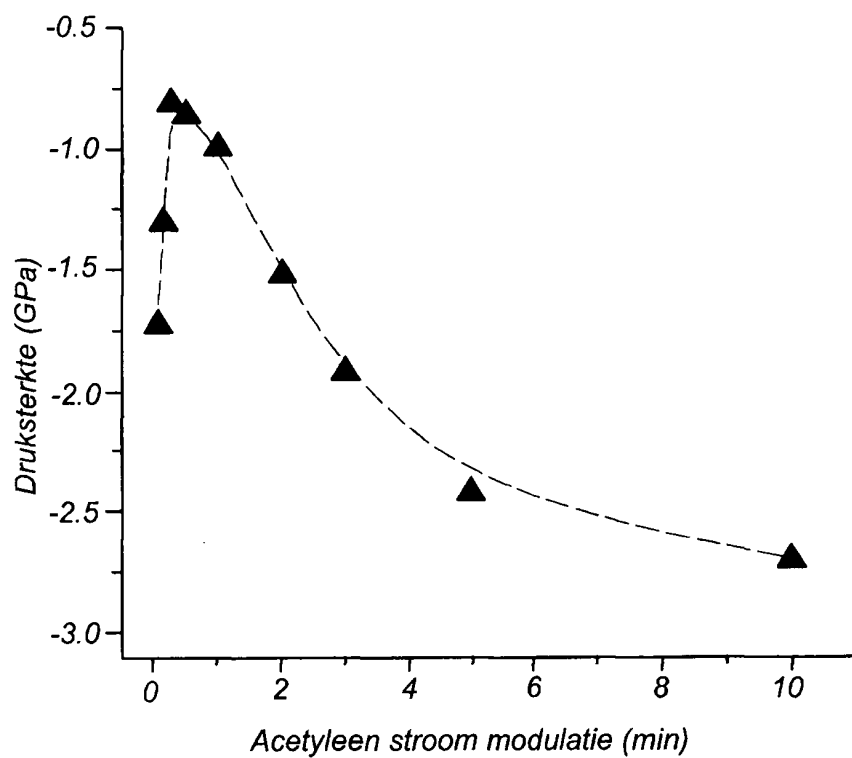
Proeven werden uitgevoerd waarbij als substraat een siliciumwafer gebruikt wordt. Een dergelijke siliciumwafer is zeer gevoelig voor spanningen en kan gemakkelijk gebogen worden. De kromming is een maat voor de daarin ingebrachte spanning. Een 4 inch wafer werd gebruikt tijdens de beproevingen en de totale sputtertijd was 2 uur. De druk in de kamer voor neerslag was 10 maal  $10^{-5}$  Pa en het wafersubstraat werd verwarmd tot een temperatuur van  $160^{\circ}\text{C}$  gedurende 90 min. Tijdens de neerslag werd de temperatuur op ongeveer  $160^{\circ}\text{C}$  gehandhaafd en het HF-vermogen op het wolframcarbide-target is 148 W. De diameter van het target was 5,04 cm. Om hechting te bevorderen werd eerst een chroomlaag neergeslagen op de siliciumwafer met een dikte van ongeveer 300 nm. De argongasflow werd constant op 35 sccm gehouden, terwijl 5 sccm acetyleengasstroming tussen 4 sec en 10 min gemoduleerd werd. Benadrukt moet worden dat de juistheid van de theorie achter het waargenomen verschijnsel met de onderhavige uitvinding als gevolg niet doorslaggevend is met betrekking tot de geldigheid van de bijgevoegde conclusies. Bovendien is het duidelijk dat de omvang van de bescherming van de onderhavige aanvraag zich uitbreidt tot de conclusies en combinatie van de conclusies met andere uit de stand der techniek bekende maatregelen, die voor de hand liggend zijn gezien het bovenstaande voor degene bekwaam in de stand der techniek.

CONCLUSIES

1. Slijtvast meerlaag samenstel omvattende afwisselend wolframcarbide-wolframcarbide gestabiliseerde diamantachtige koolstoflagen, met het kenmerk, dat de  
5 dikte van twee aangrenzende lagen van dat meerlaagse samenstel tussen 5 en 10 nm ligt.
2. Samenstel volgens conclusie 1, waarbij de dunste van die aangrenzende lagen een  
10 dikte van ten minste 2,5 nm heeft.
3. Samenstel volgens een van de voorgaande conclusies, waarbij de aangrenzende  
lagen dezelfde dikte hebben.
4. Slijtvast voorwerp omvattende een stalen substraat waarop een meerlaags samen-  
15 stel volgens een van de voorgaande conclusies aangebracht is.
5. Werkwijze voor het voorzien in slijtvast meerlaagse constructie omvattende  
afwisselend wolframcarbide-wolframcarbide gestabiliseerd diamantachtige  
20 koolstoflagen omvattende sputteren, waarbij de omstandigheden van het sputte-  
ren gewijzigd worden om wolframcarbide resp. wolframcarbide gestabiliseerd  
diamantachtige koolstoflagen te verkrijgen, waarbij de tijd tussen de wisseling  
van omstandigheden tussen 30 sec en 1 min ligt.
6. Werkwijze volgens conclusie 5, waarbij de verandering in omstandigheden van  
25 het sputteren modulatie van acetyleengasstroming omvat.
7. Werkwijze volgens conclusie 6, waarbij slechts een wolframcarbide target ge-  
bruikt wordt.
- 30 8. Werkwijze volgens een van de conclusies 5-7, waarbij de verandering in de  
omstandigheden van het sputteren omvat het reciproceren van een substraat  
waarop de meerlaagse structuur neergeslagen wordt.

9. Werkwijze volgens een van de conclusies 5-8, waarbij die meerlaagse structuur neergeslagen wordt op een substraat en waarbij tussen die meerlaagse structuur en dat substraat een hechtlaag aangebracht is.
- 5 10. Werkwijze volgens conclusie 9, waarbij die hechtlaag chroom omvat.
11. Werkwijze volgens een van de conclusies 5-10, waarbij de tijd voor de eerste behandeling ongeveer hetzelfde is als de tijd voor de tweede behandeling.

*Fig 1*



*Fig 2*

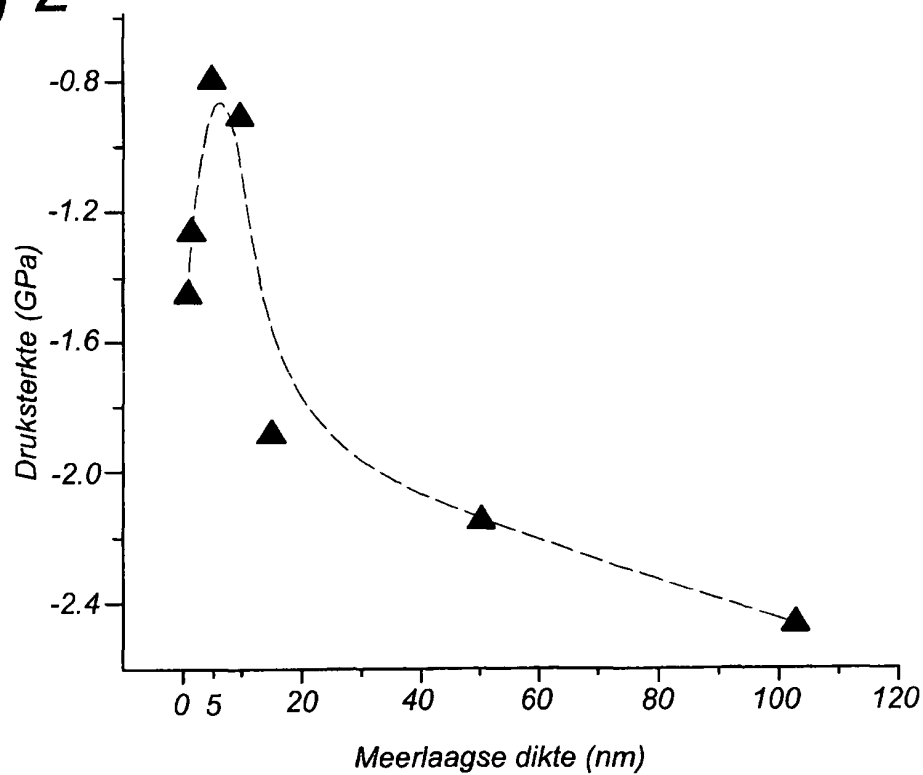
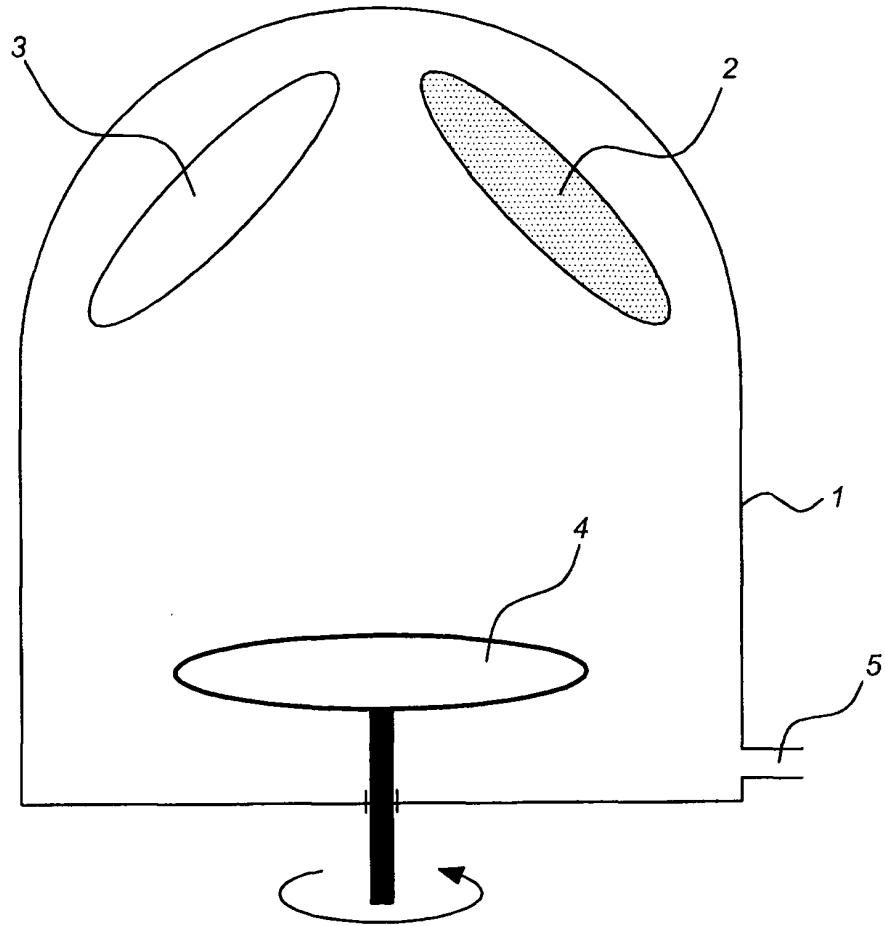


Fig 3



2000115

# SAMENWERKINGSVERDRAG (PCT)

## RAPPORT BETREFFENDE NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE

IDENTIFICATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE	KENMERK VAN DE AANVRAGER OF VAN DE GEMACHTIGDE -----
Nederlands aanvraag nr. 2000115	Indieningsdatum 27 juni 2006
	Ingeroepen voorrangsdatum
Aanvrager (Naam) Netherlands Institute for Metals Research	
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type	Door de Instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr. SN 47305 NL
<b>I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP</b> (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)	
Volgens de internationale classificatie (IPC) Int. Cl 8: C23C14/06 C23C14/02 C23C14/00 C23C28/00	
<b>II. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK</b>	
Onderzochte minimum documentatie	
Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen
Int. Cl 8:	C23C
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen	
III. <input type="checkbox"/> GEEN ONDERZOEK MOGELIJK VOOR BEPAALDE CONCLUSIES (opmerkingen op aanvullingsblad)	
IV. <input type="checkbox"/> GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING (opmerkingen op aanvullingsblad)	

**VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN  
INTERNATIONAAL TYPE**

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 2000115

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP  
INV. C23C14/06 C23C14/02 C23C14/00 C23C28/00

Volgens de Internationale Classificatie van octrooien (IPC) of zowel volgens de nationale classificatie als volgens de IPC.

**B. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK**

Onderzochte minimum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen)  
C23C

Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor dergelijke documenten, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen

Tijdens het internationaal nieuwheidsonderzoek geraadpleegde elektronische gegevensbestanden (naam van de gegevensbestanden en, waar uitvoerbaar, gebruikte trefwoorden)  
EPO-Internal, INSPEC, WPI Data, COMPENDEX

**C. VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN**

Categorie *	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
X	<p>RINCON C ET AL: "Effects of carbon incorporation in tungsten carbide films deposited by r.f. magnetron sputtering: single layers and multilayers" SURFACE &amp; COATINGS TECHNOLOGY ELSEVIER SWITZERLAND, deel 163-164, 30 januari 2003 (2003-01-30), bladzijden 386-391, XP002420459 ISSN: 0257-8972 "2. Experimental", "3.1 Composition and microstructure", "3.2 Mechanical properties" figuur 4; tabel 1</p> <p style="text-align: center;">----- -/--</p>	1-11

Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C.

Leden van dezelfde octroofamilie zijn vermeld in een bijlage

\* Speciale categorieën van aangehaalde documenten

\*A\* document dat de algemene stand van de techniek weergeeft, maar niet beschouwd wordt als zijnde van bijzonder belang

\*E\* eerder document, maar gepubliceerd op de datum van indiening of daarna

\*L\* document dat het beroep op een recht van voorrang aan twijfel onderhevig maakt of dat aangehaald wordt om de publicatiedatum van een andere aanhaling vast te stellen of om een andere reden zoals aangegeven

\*O\* document dat betrekking heeft op een mondelinge uiteenzetting, een gebruik, een tentoonstelling of een ander middel

\*P\* document gepubliceerd voor de datum van indiening maar na de ingeroepen datum van voorrang

\*T\* later document, gepubliceerd na de datum van indiening of datum van voorrang en niet in strijd met de aanvraag, maar aangehaald ter verduidelijking van het principe of de theorie die aan de uitvinding ten grondslag ligt

\*X\* document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet als nieuw worden beschouwd of kan niet worden beschouwd op inventiviteit te berusten

\*Y\* document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet worden beschouwd als inventief wanneer het document beschouwd wordt in combinatie met één of meerdere soortgelijke documenten, en deze combinatie voor een deskundige voor de hand ligt

\*G\* document dat deel uitmaakt van dezelfde octroofamilie

Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid

16 Februari 2007

Verzenddatum van het rapport van het nieuwheidsonderzoek van internationaal type

Naam en adres van de instantie

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

De bevoegde ambtenaar

Mauger, Jeremy

1

C.(Vervolg). VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie *	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
A	<p>PAULEAU Y ET AL: "Structure and mechanical properties of hard W-C coatings deposited by reactive magnetron sputtering" SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY SWITZERLAND, deel 54-55, nr. 1-3, 16 november 1992 (1992-11-16), bladzijden 324-328, XP002420460 ISSN: 0257-8972 "3.Results"</p>	1-11
A	<p>EP 1 123 989 A2 (HAUZER TECHNO COATING EUROP BV [NL]) 16 augustus 2001 (2001-08-16) conclusies</p>	1-11
P,A	<p>PUJADA B R ET AL: "Density, stress, hardness and reduced Young's modulus of W-C:H coatings" SURF. COAT. TECHNOL.; SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY DEC 20 2006, deel 201, nr. 7 SPEC. ISS., 20 december 2006 (2006-12-20), bladzijden 4284-4288, XP002420461 het gehele document</p>	1-11
A	<p>US 5 947 710 A (COOPER CLARK V [US] ET AL) 7 september 1999 (1999-09-07) kolom 3, regel 34 - regel 62</p>	1-11

**VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN**

**INTERNATIONAAL TYPE**

Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek  
**NL 2000115**

In het rapport genoemd octroolgeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
EP 1123989	A2	16-08-2001	DE 10005614 A1 16-08-2001
			JP 2001288559 A 19-10-2001
			US 2001028926 A1 11-10-2001
-----			
US 5947710	A	07-09-1999	BR 9607029 A 04-11-1997
			CN 1172521 A 04-02-1998
			DE 69619503 D1 04-04-2002
			DE 69619503 T2 04-07-2002
			EG 21022 A 30-09-2000
			EP 0808423 A1 26-11-1997
			ES 2171733 T3 16-09-2002
			JP 2904589 B2 14-06-1999
			JP 10505650 T 02-06-1998
			TW 384359 B 11-03-2000
			WO 9721033 A1 12-06-1997
			US 5672054 A 30-09-1997
-----			