Liite 1

FI000121341B

SUOMI – FINLAND (FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(12) **PATENTTIJULKAISU**
PATENTSKRIFT

(10) **FI 121341 B**

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats **15.10.2010**

(51) Kv.lk. - Int.kl.

C23C 16/455 (2006.01)
C23C 16/40 (2006.01)

(21) Patenttihakemus - Patentansökning **20065082**

(22) Saapumispäivä - Ankomstdag **02.02.2006**

(24) Tekemispäivä - Ingivningsdag **02.02.2006**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig **03.08.2007**

(73) Haltija - Innehavare

1 •**Beneq Oy,** Ensimmäinen savu, 01510 Vantaa, SUOMI - FINLAND, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 • Lahti, SUOMI - FINLAND, (FI)
2 • , Helsinki, SUOMI - FINLAND, (FI)

(74) Asiamies - Ombud

Kolster Oy Ab, Iso Roobertinkatu 23, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Hopean suojapinnoitus
Skyddsbeläggning för silver

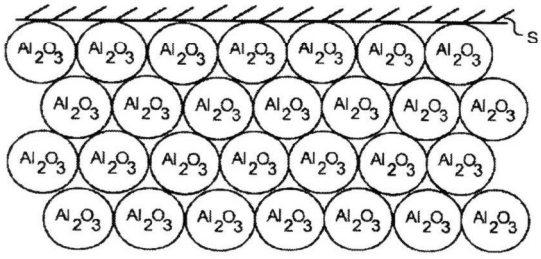
(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

CH 591566 A5, EP 0679729 A1, JP 63-213655 A,
Groner, M.D., et al. Electrical characterization of thin Al203 films grown by atomic layer deposition on silicon and various metal substrates, Thin solid films, vol. 413, nro 1-2, p. 186-197, p. 186, tiivistelmä, p. 187, 2. kpl

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Menetelmässä hopea suojataan tummumiselta käyttäen Atomic Layer Deposition -menetelmää. Atomic Layer Deposition -menetelmässä ohutkalvopinnoitus muodostetaan hopean pinnalle kerrostamalla peräkkäisiä pinnoitusmateriaalin molekyyllikerroksia. Esimerkiksi alumiinioksidia Al_2O_3 tai zirkoniumoksidia voidaan käyttää pinnoitusmateriaalina.

I förfarandet skyddas silver mot mörkning genom användning av en Atomic Layer Deposition-metod. I Atomic Layer Deposition-metoden bildas en tunnmembranbeläggning på silvrets yta genom att man skiktar på varandra följande molekylskikt av beläggningsmaterial. Till exempel aluminiumoxid Al_2O_3 eller zirkoniumoxid kan användas som beläggningsmaterial.



Hopean suojapinnoitus

Keksinnön ala

Esillä oleva keksintö liittyy menetelmään hopeatuotteiden pinnoittamiseksi ja erityisemmin patenttivaatimuksen 1 johdannon mukaiseen menetelmään hopean pinnoittamiseksi.

Keksinnön tausta

Hopea tummuu normaalisti ilmakehässä erityisesti rikin läsnä ollessa. Teollisuusympäristöt ja luonnolliset liuotusprosessit ovat tärkeitä lähteitä hopean tummumiseksi. Kun hopea tummuu muodostuu hopean pinnalle sulfideja, oksideja tai karbonaatteja. Hopean ja hopeatavaroiden tummuminen on ongelma esimerkiksi käyttötavaroille, koruille ja lahjatavarateollisuudelle sekä hopeatuotteiden loppukäyttäjille. Tummuminen heikentää tuotteen ulkonäköä kun muodostuu tumman harmaan värinen tai musta kerros tai pisteitä. Se voidaan poistaa, mutta tämä on yleensä työteliäs prosessi ja prosessi voi vaikuttaa tuotteen ulkonäköön negatiivisesti. Myös teknisissä sovelluksissa hopean tummuminen heikentää optisia ominaisuuksia, kuten hopean ja hopeatuotteiden ja osien heijastuskykyä.

Tunnetussa tekniikassa tunnetaan menetelmiä tummumisen estämiseksi etukäteen. Eräs olemassa oleva menetelmä tummumisen estämiseksi käsittää hopeaseosten käyttämisen, jotka on suunniteltu vastustamaan hapettumista ja käsittävät erityisten lisäaineiden, kuten piin tai germaniumin sekoittamisen hopean kanssa. Eräs toinen olemassa oleva menetelmä tummumisen estämiseksi käsittää puhtaan hopean pinnoittamisen käyttäen rodiumia. Eräs ongelma, joka liittyy edelliseen järjestelyyn, jossa käytetään hopeaseoksia on se, että menetelmä vaatii kaikkien tekijöiden huolellista ohjaamista valmistuksen aikana, kuten erittäin puhtaiden uusien metallien käyttöä ja lämpötilan ohjausta sulatuksessa ja lämpökäsittelyssä. Tämän seurauksena valmistusprosessin ja laitteiston aikaansaaminen prosessin suorittamiseksi on erittäin kallista. Kustannus on myös estävä menetelmässä hopean pinnoittamiseksi rodiumilla. Lisäksi rodium-pinnoitteella on sinivalkoinen sävy ja täten rodiumilla pinnoitettu hopeatuote voi tulla visuaalisesti erilaiseksi kuin puhdas hopea.

Muut olemassa olevat menetelmät hopean tummumisen estämiseksi käsittävät valmiin hopeatuotteen, -tavaran tai -osan pinnoittamisen menetelmällä, joka aikaansaa materiaalikerroksen hopeatuotteelle, -kappaleelle tai

osalle, joka estää tai hidastaa valmiin hopeatuotteen, -kappaleen tai -osan tummumista. Tällaiset tunnetun tekniikan menetelmät käsittävät hopeatuotteen lakkaamisen. Ongelma näissä tunnetuissa pinnoitusmenetelmissä on se, että pinnoituskerros ei ole yhdenmukainen koko tuotteella tai tuotteen osalla, joka on pinnoitettu. Paksuusvaihtelut pinnoitekerroksessa hopeatuotteen päällä aiheuttavat värivaihteluita esimerkiksi interferenssin tai muiden optisten vaihteluiden takia, jotka eivät ole edullisia. Nämä tunnetut menetelmät tuottavat myös suhteellisen paksut kerrokset pinnoitusmateriaaleja hopeatuotteille. Tällä on lisäksi negatiivinen vaikutus hopeatuotteen ulkonäköön. Lakka on myös keltaista ja se irtoaa pois.

Keksinnön lyhyt selitys

Esillä olevan hakemuksen tavoite on aikaansaada menetelmä edellisten epäkohtien helpottamiseksi. Hakemuksen tavoitteet saavutetaan patenttivaatimuksen 1 tunnusmerkkiosan mukaisella menetelmällä. Täten esillä oleva keksintö on tunnettu ohuen kerroksen suojamateriaalia aikaansaamisesta ainakin osalle hopeatuotteen, -tavaran tai -osan pintaa käyttäen ALD-menetelmää (Atomic Layer Deposition, atomikerroskasvatus).

Edulliset suoritusmuodot on selitetty epäitsenäisissä patenttivaatimuksissa.

Termi ohut kerros tarkoittaa tässä yhteydessä kerrosta, jonka paksuus on välillä 1 nm ja 1 µm.

Esillä olevan keksinnön ratkaisu perustuu hopean suojaamiseksi tummumiselta pinnoittamalla se käyttäen ALD-menetelmää (Atomic Layer Deposition). Menetelmässä ohutkalvopinnoite kerrostetaan hopeaesineen pinnalle. Esillä olevassa ratkaisussa hopea pinnoitetaan yhdellä tai useammalla molekyylikerroksella alumiinioksidia Al_2O_3. Trimetyylialumiinia $(CH_3)_3Al$ voidaan käyttää prekursorina ja vettä H_2O hapen lähteenä. Synnytetyn ohutkalvon paksuus on noin 10 nm ja pinnoitus suoritetaan noin 200 °C lämpötilassa.

Esillä olevan ratkaisun etu on se, että on mahdollista tuottaa ohut pinnoite, joka tehokkaasti estää hopean tummumista vaikuttamatta hopeatuotteen ulkonäköön. Myös hopean optiset ominaisuudet pysyvät olennaisesti muuttumattomina. Täten pinnoitus passivoi hopean pinnan. Menetelmällä synnytetty pinnoite on ohut, tiivis, tasainen ja väritön ja se seuraa tarkasti hopeakappaleen muotoja, myös kolmiulotteisia muotoja, ilman vaihteluita pinnoitteessa. Esillä olevan ratkaisun avulla saavutetaan stabiili, yhdenmukainen ja

puoleensavetävä pinnoite. Synnytetty pinnoite on yhteensopiva elintarvikkeiden kanssa. Pinnoitusmateriaalin kulutus on alhainen ja täten pinnoituskustannuksia voidaan alentaa. Pinnoitekerroksen paksuutta voidaan ohjata vaihtelemalla molekyylikerrosten lukumäärää pinnoituksessa. Pinnoitusprosessi ei ole herkkä pienille muutoksille prosessiparametreissa ja täten menetelmän toistettavuus on hyvä. Tämä ohut kerros on riittävä estämään hopean tummuminen, mutta ei vaikuta hopeatuotteen ulkonäköön kuten perinteiset pinnoitusmenetelmät. Pinnoite voi olla niin ohut, että ihmissilmä ei näe sitä. Tällaista yhdenmukaista kerrosta ei ole mahdollista aikaansaada kolmiulotteiselle kappaleelle esimerkiksi CVD-menetelmällä (Chemical Vapour Deposition), koska pinnoitusprosessia ei voida ohjata sellaisella tarkkuudella kuin ALD-menetelmää. CVD ja muut samanlaiset menetelmät vaativat myös, että pinnoitettavaa kappaletta pitää pyörittää pinnoitusmateriaalin saamiseksi kolmiulotteisen kappaleen koko pinnalle.

Piirustusten lyhyt selitys

Seuraavassa keksintö selitetään tarkemmin edullisten suoritusmuotojen avulla viittaamalla oheisiin piirustuksiin, joissa

kuvio 1 on kaavamainen esitys hopean pinnoitusprosessista alumiinioksidilla esillä olevan hakemuksen ratkaisun mukaisesti;

kuvio 2 on kaavamainen esitys esillä olevan hakemuksen ratkaisun mukaisen pinnoitteen rakenteesta.

Keksinnön yksityiskohtainen selitys

Atomic Layer Deposition on ohutkalvotekniikka, joka sallii ohutkalvopinnoitteiden, joilla on nanomittakaavan paksuus, valmistamisen. ALD-tekniikkaa voidaan kutsua myös ALC-tekniikaksi (Atomic Layer Coatings) tai ALE-tekniikaksi (Atomic Layer Epitaxy). ALD perustuu kaasufaasiprosessiin, jossa primaariset yhdisteet tyypillisesti höyrystetään ja pulssitetaan reaktiokammioon erikseen. Ohutkalvo syntyy, kun primaariyhdisteiden välisistä reaktioista saatu materiaali kerrostetaan pinnoitettavalle pinnalle. Materiaali kerrostetaan pinnalle siten, että peräkkäiset molekyylitason kerroksen kerrostetaan yksitellen. Tätä voidaan kutsua materiaalin "kasvatukseksi". ALD-tekniikan avulla saadut ohutkalvomateriaalit sisältävät esimerkiksi metallioksidit ja metallinitridit.

Atomic Layer Deposition -menetelmässä ohutkalvopinnoite muodostetaan hopean pinnalle kerrostamalla yhden tai useamman pinnoitusmateriaalin peräkkäisiä molekyylikerroksia.

Esillä olevan hakemuksen ratkaisun mukaisesti ALD-tekniikka on sovitettu pinnoittamaan kappale, joka käsittää hopeaa. Esillä olevassa ratkaisussa kappale, joka käsittää hopeaa pinnoitetaan pinnoitteella, joka käsittää alumiinioksidia Al_2O_3. Kuitenkin kaikkia värittömiä metallioksideja, kuten zirkoniumoksidia ZrO_2, titaanioksidia TiO_2, kromioksidia Cr_2O_3, indiumoksidia In_2O_3, niobioksidia Nb_2O_5 tai mitä tahansa muuta ALD-tekniikalla saatavaa materiaali voidaan käyttää.

Kuvio 1 kuvaa esillä olevan ratkaisun suoritusmuodon, joka esittää hopeapinnan S pinnoittamisen alumiinioksidilla Al_2O_3. Pinnoite rakennetaan alumiinioksidin molekyylikerroksista. Kuvio 1 esittää tilanteen, jossa trimetyylialumiinia $(CH_3)_3Al$ ja vettä H_2O käytetään primaarisina materiaaleina. Jos hopea pinnoitetaan ZrO_2:lla, esimerkiksi $ZrCl_4$ ja H_2O voidaan käyttää primaarisina materiaaleina.

Vaiheessa 1-1 pinta S altistetaan kaasulle, joka käsittää trimetyylialumiinia, missä tapauksessa kerros trimetyylialumiinin molekyylejä $(CH_3)_3Al$ muodostuu pinnalle S. Vaiheessa 1-2 jäljelle jäänyt kaasu on poistettu ja kerros, joka käsittää trimetyylialumiinin molekyylejä $(CH_3)_3Al$ jää pinnalle S. Vaiheessa 1-3 pinta on edelleen altistettu vedelle H_2O. Trimetyylialumiinin $(CH_3)_3Al$ ja veden välisessä reaktiossa muodostuu alumiinioksidia Al_2O_3. Reaktio etenee vaiheittain ja myös muita yhdisteitä voi muodostua, kuten alumiinihydroksidia AlOH ja metaania CH_4. Reaktion aikana alumiinioksidia Al_2O_3 kerrostetaan pinnalle S. Vaihe 1-4 esittää tilanteen, jossa reagoimaton trimetyylialumiini $(CH_3)_3Al$ ja mahdolliset muut yhdisteet on poistettu ja pinnalle S on kerrostettu kerros alumiinioksidia Al_2O_3.

Esillä olevan ratkaisun ohutkalvo saadaan kasvattamalla materiaalia. Tämä suoritetaan toistamalla kuvion 1 vaiheet 1-1 - 1-4 useita kertoja siten, että peräkkäisiä alumiinioksidin molekyylien kerroksia kerrostetaan pinnalle S. Pinnoitteenn paksuutta voidaan ohjata vaihtelemalla molekyylikerrosten lukumäärää.

Kuvio 2 kuvaa tilanteen, jossa pinnoite hopean pinnalla S käsittää neljä molekyylikerrosta alumiinioksidia Al_2O_3. Todellisuudessa peräkkäisten alumiinioksidin Al_2O_3 kerrosten lukumäärä voi olla muu kuin neljä.

Pinnoitusprosessissa on yleensä toivottavaa pinnoite, joka on mahdollisimman ohut siten, että se on riittävän paksu omaamaan halutut ominaisuudet. Esillä olevan ratkaisun mukaisesti pinnoitteen paksuus on edullisesti alueella 1 nanometri - 1 mikrometri, edullisemmin alueella 5 - 200 nanometriä ja edullisimmin noin 10 nanometriä. Pinnoitteen paksuutta voidaan säätää vaihtelemalla pinnoitusmateriaalin molekyylikerrosten lukumäärää.

Pinnoitusprosessissa käytetty lämpötila riippuu materiaalin ominaisuuksista. Monissa tapauksissa on edullista käyttää suhteellisen korkeaa lämpötilaa. Korkea lämpötila sallii molekyylien höyrystyä heti ja saadaan pinnoite, jolla on riittävän hyvä laatu. Esillä olevan ratkaisunmukaisesti pinnoituslämpötila on edullisesti alueella 80 - 400 °C, edullisemmin alueella 120 - 300 °C ja edullisimmin noin 200 °C.

Esillä olevan ratkaisun erään toisen suoritusmuodon mukaisesti vain osa kappaleen pinnasta pinnoitetaan.

Esillä olevan ratkaisun vielä erään toisen suoritusmuodon mukaisesti menetelmää sovelletaan yhdessä yhden tai useamman muun kuin tässä selitetyn suojausmenetelmän kanssa. Tässä tapauksessa voidaan soveltaa esimerkiksi hopeaseosten, jotka vastustavat tummumista, käyttämistä.

Esillä olevan ratkaisun vielä erään toisen suoritusmuodon mukaisesti menetelmää sovelletaan hopealla päällystettyjen kappaleiden pinnoittamiseen.

Esillä olevan ratkaisun vielä erään toisen suoritusmuodon mukaisesti menetelmää sovelletaan hopeaseosten pinnoittamiseen.

Esillä olevaa ratkaisua voidaan tietyissä tapauksissa soveltaa kappaleiden tai pintojen pinnoittamiseen, jotka käsittävät pronssia, kuparia, ja/tai messinkiä. Toisin sanoen menetelmää voidaan käyttää pinnoittamaan myös muita metalleja siten, että metallin ulkonäköön ei vaikuteta.

Menetelmä mahdollistaa monen muotoisten kappaleiden pinnoittamisen. Täten sitä voidaan soveltaa korujen, koristeiden, ruokailuvälineiden jne. sekä monien teollisuuskomponenttien pinnoittamiseen.

Pitää huomata, että alumiinioksidin käyttö ei ole välttämättä vaadittua esillä olevassa ratkaisussa; mitä tahansa muuta ALD-tekniikalla saatavaa materiaalia, kuten titaanioksidia (TiO_2), tantaalioksidia (Ta_2O_5) ja/tai zirkoniumoksidia (ZrO_2) voidaan myös käyttää. Eri pinnoitusmateriaaleja voidaan käyttää samanaikaisesti. Saadulla pinnoitteella pitää olla halutut ominaisuudet ja sen pitää olla yhteensopiva pinnoitettavan metallin, kuten hopean, kanssa.

$(CH_3)_3Al$:n sijaan myös muita aineita voidaan käyttää prekursoreina, kuten alumiinikloridia $AlCl_3$, ja/tai trietyylialumiinia $(CH_3CH_2)_3Al$. Veden sijaan myös muita yhdisteitä, kuten vetyperoksidia H_2O_2, voidaan käyttää hapen lähteenä. Pinnoitusmateriaalin valinta voi riippua sovelluksesta. Esimerkiksi ruokailuvälineet tai korut voivat vaatia bioyhteensopivan pinnoitekerroksen. Esimerkki bioyhteensopivasta pinnoitusmateriaalista on alumiinioksidi Al_2O_3. Kuviossa 1 kuvatut reaktiot voivat tapahtua eri järjestyksessä ja myös muita reaktiota ja/tai vaiheita voidaan suorittaa.

On myös mahdollista aikaansaada pinnoite, jolla on nanolaminaattirakenne käyttäen ALD:tä kahden tai useamman eri materiaalin kanssa. Sitten suojamateriaali aikaansaadaan hopeatuotteen pinnalle siten, että kerrostetaan yksi tai useampi peräkkäinen molekyylikerros ja sitten toinen suojamateriaali aikaansaadaan hopeatuotteen pinnalle siten, että kerrostetaan yksi tai useampi molekyylikerros. Tätä voidaan jatkaa kunnes ennalta määrätty pinnoituspaksuus saavutetaan. On myös mahdollista käyttää kolmea tai useampaa eri materiaalia mainitulla peräkkäisellä tavalla. Tämä aikaansaa pinnoitteen, joka käsittää kaksi tai useampia kerroksia kahta tai useampaa suojamateriaalia.

Aikaansaatu pinnoite on yleisesti niin ohut, että se on näkymätön ihmissilmälle.

Alan ammattilaiselle on itsestään selvää, että tekniikan kehittyessä keksinnöllinen kokonaisuus voidaan toteuttaa monella tavalla. Keksintö ja sen suoritusmuodot eivät rajoitu yllä selitettyihin esimerkkeihin, vaan ne voivat vaihdella patenttivaatimusten suojapirin sisällä.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä hopeatuotteiden, -tavaroiden tai -osien suojaamiseksi tummumista vastaan, t u n n e t t u ohuen pinnoitteen suojaavaa materiaalia aikaansaamisesta ainakin osalle hopeatuotteen, -tavaran tai -osan pintaa käyttäen ALD-menetelmää (Atomic Layer Deposition).

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u ohuen pinnoitteen, jonka paksuus on alueella 1 nm - 1 µm, edullisemmin alueella 5 nm - 200 nm ja edullisimmin noin 10 nm aikaansaamisesta.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u ohuen pinnoitteen aikaansaamisesta aikaansaamalla ainakin yksi kerros metallioksidia käyttäen ALD-menetelmää (Atomic Layer Deposition).

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että metallioksidit käsittävät alumiinioksidin Al_2O_3 titaanioksidin TiO_2, kromioksidin Cr_2O_3 zirkoniumoksidin ZrO_2, indiumoksidin In_2O_3, niobioksidin Nb_2O_5.

5. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u ohuen pinnoitteen aikaansaamisesta aikaansaamalla eri suojaavien materiaalien peräkkäisiä kerroksia ainakin osalle hopeatuotteen, -tavaran tai -osan pintaa käyttäen ALD-menetelmää (Atomic Layer Deposition).

6. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u värittömän pinnoitteen aikaansaamisesta ainakin osalle hopeatuotteen, -tavaran tai -osan pintaa.

7. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u mainitun pinnoituksen suorittamisesta lämpötilassa, joka on edullisesti alueella 80 - 400 °C, edullisemmin alueella 120 - 300 °C ja edullisimmin noin 200 °C.

8. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u hopeasta tehdyn korun, koristeen, ruokailuvälineen ja/tai teollisen komponentin pinnoittamisesta.

9. ALD-menetelmän (Atomic Layer Deposition) käyttö ohuen suojaavan pinnoitteen, jonka paksuus on välillä 1 nm - 1 µm aikaansaamiseksi ainakin osalle hopeatuotteen, -tavaran tai osan pintaa käyttäen ALD-menetelmää (Atomic Layer Deposition).

Patentkrav

1. Förfarande för att skydda silverprodukter, -varor eller -delar mot missfärgning, k ä n n e t e c k n a t av att man åstadkommer en tunn beläggning av skyddande material på åtminstone en del av silverprodukten, -varan eller -delen genom användning av ett ALD-förfarande (Atomic Layer Deposition).

2. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av att man åstadkommer en tunn beläggning, vars tjocklek är i området 1 nm-1 µm, företrädesvis i området 5 nm-200 nm och helst cirka 10 nm.

3. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t av att man åstadkommer en tunn beläggning genom att åstadkomma åtminstone ett skikt metalloxid genom att använda ALD-förfarandet (Atomic Layer Deposition).

4. Förfarande enligt patentkrav 3, k ä n n e t e c k n a t av att metalloxiderna omfattar aluminiumoxid Al_2O_3, titanoxid TiO_2, kromoxid Cr_2O_3, zirkoniumoxid ZrO_2, indiumoxid In_2O_3, niobioxid Nb_2O_5.

5. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a t av att man åstadkommer en tunn beläggning genom att åstadkomma på varandra följande skikt av olika skyddande material på åtminstone en del av silverprodukten, -varans eller -delens yta genom användning av ALD-förfarandet (Atomic Layer Deposition).

6. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t av att man åstadkommer en färglös beläggning åtminstone på en del av silverroduktens, -varans eller -delens yta.

7. Förfarande enligt något av patentkraven 1-6, k ä n n e t e c k n a t av att man utför nämnda beläggning i en temperatur, som företrädesvis är i området 80-400 °C, hellre i området 120-300 °C och helst cirka 200 °C.

8. Förfarande enligt något av patentkraven 1-8, k ä n n e t e c k n a t av att man belägger ett smycke, en prydnad, ett bestick och/eller en industriell komponent av silver.

9. Användning av ALD-förfarande (Atomic Layer Deposition) för att åstadkomma en tunn skyddande beläggning, vars tjocklek är mellan 1 nm-1µm åtminstone på en del av silverproduktens, -varans eller delens yta genom användning av ALD-förfarandet (Atomic Layer Deposition).

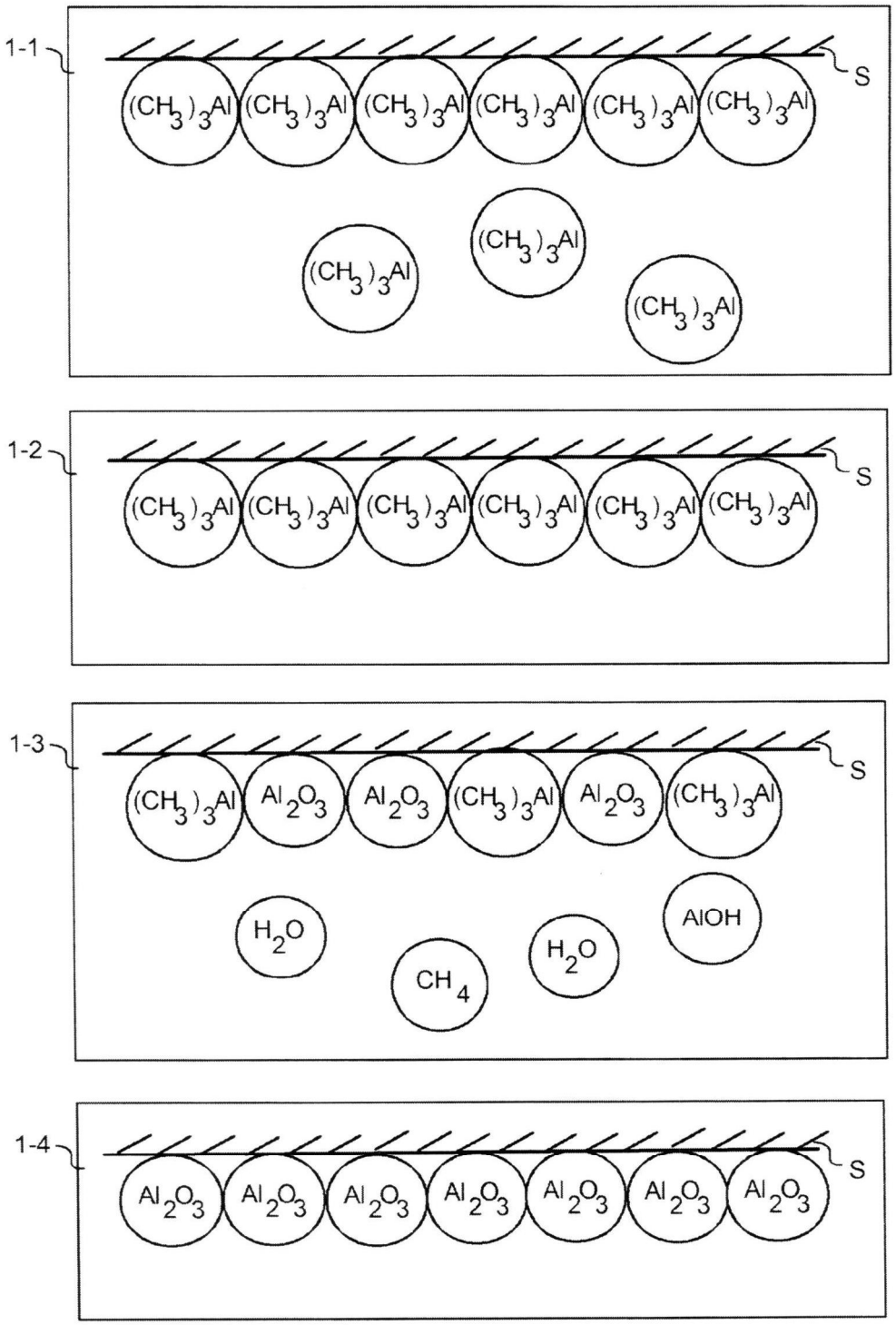

1-1
S
(CH3)3Al
(CH3)3Al
(CH3)3Al
(CH3)3Al
(CH3)3Al
(CH3)3Al
(CH3)3Al
(CH3)3Al
(CH3)3Al
1-2
S
(CH3)3Al
(CH3)3Al
(CH3)3Al
(CH3)3Al
(CH3)3Al
(CH3)3Al
1-3
S
(CH3)3Al
Al2O3
Al2O3
(CH3)3Al
Al2O3
(CH3)3Al
H2O
CH4
H2O
AlOH
1-4
S
Al2O3
Al2O3
Al2O3
Al2O3
Al2O3
Al2O3
Al2O3

Fig. 1

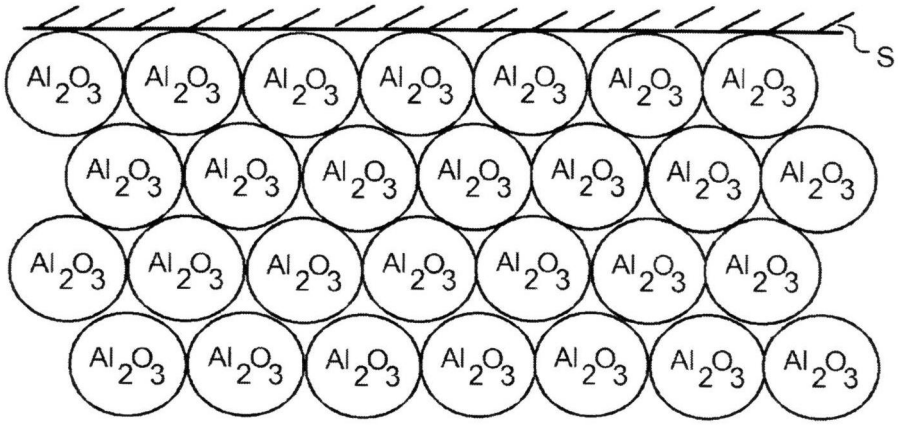


Fig. 2

Liite 2

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä hopeatuotteiden, -tavaroiden tai -osien suojaamiseksi tummumista vastaan, t u n n e t t u ohuen pinnoitteen, jonka paksuus on 5 nm – 200 nm, suojaavaa materiaalia aikaansaamisesta ainakin osalle hopeatuotteen, - tavaran tai -osan pintaa käyttäen ALD-menetelmää (Atomic Layer Deposition).

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u ohuen pinnoitteen aikaansaamisesta aikaansaamalla ainakin yksi kerros metallioksidia käyttäen ALD-menetelmää (Atomic Layer Deposition).

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että metallioksidit käsittävät alumiinioksidin Al_2O_3 titaanioksidin TiO_2, kromioksidin Cr_2O_3 zirkoniumoksidin ZrO_2, indiumoksidin In_2O_3, niobioksidin Nb_2O_5.

4. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u ohuen pinnoiteen aikaansaamisesta aikaansaamalla eri suojaavien materiaalien peräkkäisiä kerroksia ainakin osalle hopeatuotteen, -tavaran tai -osan pintaa käyttäen ALD-menetelmää (Atomic Layer Deposition).

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u värittömän pinnoitteen aikaansaamisesta ainakin osalle hopeatuotteen, -tavaran tai -osan pintaa.

6. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u mainitun pinnoituksen suorittamisesta lämpötilassa, joka on edullisesti alueella 80 - 400 °C, edullisemmin alueella 120 - 300 °C ja edullisimmin noin 200 °C.

7. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u hopeasta tehdyn korun, koristeen, ruokailuvälineen ja/tai teollisen komponentin pinnoittamisesta.

8. ALD-menetelmän (Atomic Layer Deposition) käyttö ohuen suojaavan pinnoitteen, jonka paksuus on välillä 5 nm - 200 nm aikaansaamiseksi ainakin osalle hopeatuotteen, -tavaran tai osan pintaa käyttäen ALD-menetelmää (Atomic Layer Deposition).

9. ALD-menetelmällä (Atomic Layer Deposition) aikaansaadun ohuen pinnoitteen, jonka paksuus on välillä 5 nm - 200 nm, käyttö ainakin osan hopeatuotteesta, hopeatavarasta tai hopeapinnasta suojaamiseksi.

Lüte 3

Patentkrav

1. Förfarande för att skydda silverprodukter, -varor eller -delar mot missfärgning, k ä n n e t e c k n a t av att man åstadkommer en tunn beläggning, vars tjocklek är i området 5 nm-200 nm, av skyddande material på åtminstone en del av silverprodukten, -varan eller -delen genom användning av ett ALD-förfarande (Atomic Layer Deposition).

2. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av att man åstadkommer en tunn beläggning genom att åstadkomma åtminstone ett skikt metalloxid genom att använda ALD-förfarandet (Atomic Layer Deposition).

3. Förfarande enligt patentkrav 2, k ä n n e t e c k n a t av att metalloxiderna omfattar aluminiumoxid Al_2O_3, titanoxid TiO_2, kromoxid Cr_2O_3, zirkoniumoxid ZrO_2, indiumoxid In_2O_3, niobioxid Nb_2O_5.

4. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a t av att man åstadkommer en tunn beläggning genom att åstadkomma på varandra följande skikt av olika skyddande material på åtminstone en del av silverprodukten, -varans eller -delens yta genom användning av ALD-förfarandet (Atomic Layer Deposition).

5. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av att man åstadkommer en färglös beläggning åtminstone på en del av silverroduktens, -varans eller -delens yta.

6. Förfarande enligt något av patentkraven 1-5, k ä n n e t e c k n a t av att man utför nämnda beläggning i en temperatur, som företrädesvis är i området 80-400 °C, hellre i området 120-300 °C och helst cirka 200 °C.

7. Förfarande enligt något av patentkraven 1-6, k ä n n e t e c k n a t av att man belägger ett smycke, en prydnad, ett bestick och/eller en industriell komponent av silver.

8. Användning av ALD-förfarande (Atomic Layer Deposition) för att åstadkomma en tunn skyddande beläggning, vars tjocklek är mellan 5 nm 200 nm åtminstone på en del av silverproduktens, -varans eller delens yta genom användning av ALD-förfarandet (Atomic Layer Deposition).

9. Användning av en tunn skyddande beläggning, vars tjocklek är mellan 5 nm 200 nm, som beläggningen är åstadkommit med ALD-förfarande (Atomic Layer Deposition) för att skydda åtminstone en del av silverprodukter, -varor eller -delar mot missfärgning.

Liite 4

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä hopeatuotteiden, -tavaroiden tai -osien suojaamiseksi tummumista vastaan, t u n n e t t u ohuen pinnoitteen, jonka paksuus on 5 nm – 200 nm, suojaavaa materiaalia aikaansaamisesta ainakin osalle hopeatuotteen, - tavaran tai -osan pintaa käyttäen ALD-menetelmää (Atomic Layer Deposition).

~~2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u ohuen pinnoitteen, jonka paksuus on alueella 1 nm - 1 µm, edullisemmin alueella 5 nm - 200 nm ja edullisimmin noin 10 nm aikaansaamisesta.~~

2~~3~~. Patenttivaatimuksen 1 ~~tai 2~~ mukainen menetelmä, t u n n e t t u ohuen pinnoitteen aikaansaamisesta aikaansaamalla ainakin yksi kerros metallioksidia käyttäen ALD-menetelmää (Atomic Layer Deposition).

3~~4~~. Patenttivaatimuksen 2~~3~~ mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että metallioksidit käsittävät alumiinioksidin Al_2O_3 titaanioksidin TiO_2, kromioksidin Cr_2O_3 zirkoniumoksidin ZrO_2, indiumoksidin In_2O_3, niobioksidin Nb_2O_5.

4~~5~~. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 3~~4~~ mukainen menetelmä, t u n n e t t u ohuen pinnoiteen aikaansaamisesta aikaansaamalla eri suojaavien materiaalien peräkkäisiä kerroksia ainakin osalle hopeatuotteen, -tavaran tai -osan pintaa käyttäen ALD-menetelmää (Atomic Layer Deposition).

5~~6~~. Patenttivaatimuksen 1 ~~tai 2~~ mukainen menetelmä, t u n n e t t u värittömän pinnoitteen aikaansaamisesta ainakin osalle hopeatuotteen, -tavaran tai -osan pintaa.

6~~7~~. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 5~~6~~ mukainen menetelmä, t u n n e t t u mainitun pinnoituksen suorittamisesta lämpötilassa, joka on edullisesti alueella 80 - 400 °C, edullisemmin alueella 120 - 300 °C ja edullisimmin noin 200 °C.

7~~8~~. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 6~~8~~ mukainen menetelmä, t u n n e t t u hopeasta tehdyn korun, koristeen, ruokailuvälineen ja/tai teollisen komponentin pinnoittamisesta.

8~~9~~. ALD-menetelmän (Atomic Layer Deposition) käyttö ohuen suojaavan pinnoitteen, jonka paksuus on välillä 5~~1~~ nm - 200~~1~~ n~~µ~~m aikaansaamiseksi ainakin osalle hopeatuotteen, -tavaran tai osan pintaa käyttäen ALD-menetelmää (Atomic Layer Deposition).

9. ALD-menetelmällä (Atomic Layer Deposition) aikaansaadun ohuen pinnoitteen, jonka paksuus on välillä 5 nm - 200 nm, käyttö ainakin osan hopeatuotteesta, hopeatavarasta tai hopeapinnasta suojaamiseksi.

Liite 5

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä hopeatuotteiden, -tavaroiden tai -osien suojaamiseksi tummumista vastaan, t u n n e t t u ohuen pinnoitteen, jonka paksuus on 5 nm – 200 nm, suojaavaa materiaalia aikaansaamisesta ainakin osalle hopeatuotteen, - tavaran tai -osan pintaa käyttäen ALD-menetelmää (Atomic Layer Deposition).

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u ohuen pinnoitteen aikaansaamisesta aikaansaamalla ainakin yksi kerros metallioksidia käyttäen ALD-menetelmää (Atomic Layer Deposition).

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että metallioksidit käsittävät alumiinioksidin Al_2O_3 titaanioksidin TiO_2, kromioksidin Cr_2O_3 zirkoniumoksidin ZrO_2, indiumoksidin In_2O_3, niobioksidin Nb_2O_5.

4. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u ohuen pinnoiteen aikaansaamisesta aikaansaamalla eri suojaavien materiaalien peräkkäisiä kerroksia ainakin osalle hopeatuotteen, -tavaran tai -osan pintaa käyttäen ALD-menetelmää (Atomic Layer Deposition).

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u värittömän pinnoitteen aikaansaamisesta ainakin osalle hopeatuotteen, -tavaran tai -osan pintaa.

6. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u mainitun pinnoituksen suorittamisesta lämpötilassa, joka on edullisesti alueella 80 - 400 °C, edullisemmin alueella 120 - 300 °C ja edullisimmin noin 200 °C.

7. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u hopeasta tehdyn korun, koristeen, ruokailuvälineen ja/tai teollisen komponentin pinnoittamisesta.

8. ALD-menetelmän (Atomic Layer Deposition) käyttö ohuen suojaavan pinnoitteen, jonka paksuus on välillä 5 nm - 200 nm aikaansaamiseksi ainakin osalle hopeatuotteen, -tavaran tai osan pintaa käyttäen ALD-menetelmää (Atomic Layer Deposition).

Liite 6

Patentkrav

1. Förfarande för att skydda silverprodukter, -varor eller -delar mot missfärgning, k ä n n e t e c k n a t av att man åstadkommer en tunn beläggning, vars tjocklek är i området 5 nm-200 nm, av skyddande material på åtminstone en del av silverprodukten, -varan eller -delen genom användning av ett ALD-förfarande (Atomic Layer Deposition).

2. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av att man åstadkommer en tunn beläggning genom att åstadkomma åtminstone ett skikt metalloxid genom att använda ALD-förfarandet (Atomic Layer Deposition).

3. Förfarande enligt patentkrav 2, k ä n n e t e c k n a t av att metalloxiderna omfattar aluminiumoxid Al_2O_3, titanoxid TiO_2, kromoxid Cr_2O_3, zirkoniumoxid ZrO_2, indiumoxid In_2O_3, niobioxid Nb_2O_5.

4. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a t av att man åstadkommer en tunn beläggning genom att åstadkomma på varandra följande skikt av olika skyddande material på åtminstone en del av silverprodukten, -varans eller -delens yta genom användning av ALD-förfarandet (Atomic Layer Deposition).

5. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av att man åstadkommer en färglös beläggning åtminstone på en del av silverroduktens, -varans eller -delens yta.

6. Förfarande enligt något av patentkraven 1-5, k ä n n e t e c k n a t av att man utför nämnda beläggning i en temperatur, som företrädesvis är i området 80-400 °C, hellre i området 120-300 °C och helst cirka 200 °C.

7. Förfarande enligt något av patentkraven 1-6, k ä n n e t e c k n a t av att man belägger ett smycke, en prydnad, ett bestick och/eller en industriell komponent av silver.

8. Användning av ALD-förfarande (Atomic Layer Deposition) för att åstadkomma en tunn skyddande beläggning, vars tjocklek är mellan 5 nm 200 nm åtminstone på en del av silverproduktens, -varans eller delens yta genom användning av ALD-förfarandet (Atomic Layer Deposition).

Liite 7

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä hopeatuotteiden, -tavaroiden tai -osien suojaamiseksi tummumista vastaan, t u n n e t t u ohuen pinnoitteen, jonka paksuus on 5 nm – 200 nm, suojaavaa materiaalia aikaansaamisesta ainakin osalle hopeatuotteen, - tavaran tai -osan pintaa käyttäen ALD-menetelmää (Atomic Layer Deposition).

~~2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u ohuen pinnoitteen, jonka paksuus on alueella 1 nm - 1 µm, edullisemmin alueella 5 nm - 200 nm ja edullisimmin noin 10 nm aikaansaamisesta.~~

2~~3~~. Patenttivaatimuksen 1 ~~tai 2~~ mukainen menetelmä, t u n n e t t u ohuen pinnoitteen aikaansaamisesta aikaansaamalla ainakin yksi kerros metallioksidia käyttäen ALD-menetelmää (Atomic Layer Deposition).

3~~4~~. Patenttivaatimuksen 2~~3~~ mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että metallioksidit käsittävät alumiinioksidin Al_2O_3 titaanioksidin TiO_2, kromioksidin Cr_2O_3 zirkoniumoksidin ZrO_2, indiumoksidin In_2O_3, niobioksidin Nb_2O_5.

4~~5~~. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 3~~4~~ mukainen menetelmä, t u n n e t t u ohuen pinnoiteen aikaansaamisesta aikaansaamalla eri suojaavien materiaalien peräkkäisiä kerroksia ainakin osalle hopeatuotteen, -tavaran tai -osan pintaa käyttäen ALD-menetelmää (Atomic Layer Deposition).

5~~6~~. Patenttivaatimuksen 1 ~~tai 2~~ mukainen menetelmä, t u n n e t t u värittömän pinnoitteen aikaansaamisesta ainakin osalle hopeatuotteen, -tavaran tai -osan pintaa.

6~~7~~. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 5~~6~~ mukainen menetelmä, t u n n e t t u mainitun pinnoituksen suorittamisesta lämpötilassa, joka on edullisesti alueella 80 - 400 °C, edullisemmin alueella 120 - 300 °C ja edullisimmin noin 200 °C.

7~~8~~. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 6~~8~~ mukainen menetelmä, t u n n e t t u hopeasta tehdyn korun, koristeen, ruokailuvälineen ja/tai teollisen komponentin pinnoittamisesta.

8~~9~~. ALD-menetelmän (Atomic Layer Deposition) käyttö ohuen suojaavan pinnoitteen, jonka paksuus on välillä 5~~1~~ nm - 200~~1~~ n~~µ~~m aikaansaamiseksi ainakin osalle hopeatuotteen, -tavaran tai osan pintaa käyttäen ALD-menetelmää (Atomic Layer Deposition).