

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑳ Anmeldenummer: 83112926.7

⑤① Int. Cl.³: **H 01 J 23/02**

㉔ Anmeldetag: 21.12.83

③① Priorität: 21.12.82 DE 3247268

⑦① Anmelder: **Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V., Bunsenstrasse 10, D-3400 Göttingen (DE)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 25.07.84
Patentblatt 84/30

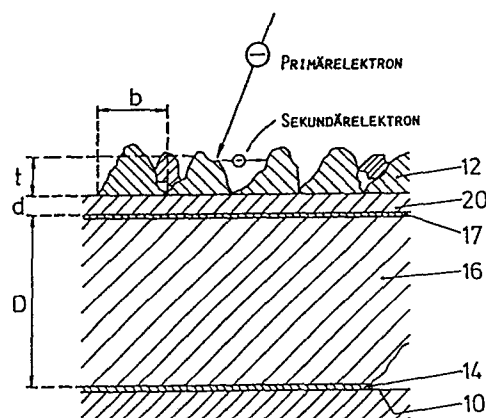
⑦② Erfinder: **Derfler, Heinrich, Dr., Thaddäus-Eck-Strasse 40a, D-8000 München 60 (DE)**
Erfinder: **Perchermeier, Jürgen, Breslauer Strasse 21, D-8046 Garching (DE)**
Erfinder: **Spitzer, Hermann, Lehrer-Stieglitz-Strasse 1, D-8046 Garching (DE)**

⑥④ Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE**

⑦④ Vertreter: **von Bezold, Dieter, Dr. et al, Patentanwälte Dr. D. von Bezold, Dipl.-Ing. P. Schütz, Dipl.-Ing. W. Heusler Maria-Theresia-Strasse 22 Postfach 86 02 60, D-8000 München 86 (DE)**

⑤④ **Zur Verhinderung von Störungen durch Sekundärelektronenemission dienende Beschichtung und Verfahren zum Herstellen einer solchen Beschichtung.**

⑤⑦ Es wird zur Verhinderung von Störungen durch Sekundärelektronenemission dienende Beschichtung für eine Fläche (10) eines Basiskörpers, der zumindest in einem gewissen, an seine beschichtete Fläche angrenzenden Bereich aus einem elektrisch leitfähigen Material besteht und bei Benutzung hochfrequenten elektrischen Feldern ausgesetzt ist, beschrieben, welche eine elektrisch leitfähige Schicht («Rauh-schicht» 12) mit rauher Oberfläche, deren Dicke (t) kleiner als ihre Skineffekt-Eindringtiefe ist und eine sich unter der Rauh-schicht befindende Schicht («Zwischenschicht» 16) hoher Leitfähigkeit, deren Dicke (D) wesentlich größer als ihre Skin-effekt-Eindringtiefe bei den Betriebsfrequenzen der elektri-schen Felder ist, enthält.



DR. DIETER V. BEZOLD
DIPL. ING. PETER SCHÜTZ
DIPL. ING. WOLFGANG HEUSLER
PATENTANWÄLTE
MARIA-THERESIA-STRASSE 22
POSTFACH 86 02 60
D-8000 MUENCHEN 86

0113907

ZUGELASSEN BEIM
EUROPÄISCHEN PATENTAMT
EUROPEAN PATENT ATTORNEYS
MANDATAIRES EN BREVETS EUROPÉENS

TELEFON (089) 470 60 06
TELEX 522 638
TELEGRAMM SOMBEZ
FAX GR II + III (089) 271 60 63

21. Dezember 1983
11383/EP Dr.v.B/Schä/4

Max-Planck-Gesellschaft
zur Förderung der Wissenschaften e.V.,
Bunsenstrasse 10, D-3400 Göttingen
Bundesrepublik Deutschland

Zur Verhinderung von Störungen durch
Sekundärelektronenemission dienende Beschichtung
und Verfahren zum Herstellen einer
solchen Beschichtung

- 1 Die vorliegende Erfindung betrifft eine zur Verhinderung von
Störungen durch Sekundärelektronenemission dienende Beschich-
tung, welche eine elektrisch leitfähige Schicht mit rauher
Oberfläche enthält, für eine Fläche eines Basiskörpers, der
5 zumindest in einem gewissen, an die beschichtete Fläche angrenzen-
den Bereich aus einem elektrisch leitfähigen Material besteht und
bei Benutzung hochfrequenten elektrischen Feldern ausgesetzt ist.

- 10 Es ist bekannt, daß die Emission von Sekundärelektronen in
elektrischen Einrichtungen für hohe Betriebsfrequenzen, wie Hohl-
leitern, Resonatoren und Antennen für Mikrowellenfrequenzen, selbst
unter Hochvakuumbedingungen zu Störungen führen kann. Wenn nämlich

1 der Sekundäremissionsfaktor größer als 1 ist, kann ein lawinenar-
tiges Anwachsen der Anzahl der Elektronen, eine sogenannte Multi-
paktor-Entladung, eintreten, was unter Umständen zu einer uner-
wünschten Totalreflexion der zu übertragenden Mikrowellenleistung
5 führt. Ähnliche Probleme treten z.B. auch bei anderen leitenden
Flächen, die bei Benutzung hochfrequenten elektrischen Feldern
ausgesetzt sind und an eine unter vermindertem Druck stehende
Atmosphäre angrenzen, Entladungsgefäßen von Fusionsreaktoren und
dergl. auf.

10 Es ist bekannt, Störungen durch Sekundärelektronenemission bei
Mikrowellenhohlleitern dadurch zu unterdrücken, daß man auf die
Oberfläche des Mikrowellenleiters eine raue Schicht aufbringt, die
eine Selbstabsorption der emittierten Sekundärelektronen bewirkt.
15 Diese Technik scheitert jedoch bei größeren Hochfrequenzleistungen
an der durch den Skineffekt bedingten Überhitzung der aufgebrachten
rauen Schichten und bei Anwesenheit hoher statischer Magnetfelder
an der dadurch bewirkten Behinderung der Selbstabsorption.

20 Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die oben
erwähnte bekannte Beschichtung dahingehend weiterzuentwickeln, daß
sie auch bei höheren Hochfrequenzleistungen und in Anwesenheit
höherer statischer Magnetfelder eine zufriedenstellende Unter-
drückung von Störungen durch Sekundärelektronenemission gewähr-
25 leistet.

Diese Aufgabe wird gelöst durch eine zur Verhinderung von Störungen
durch Sekundäremission dienende Beschichtung, welche eine elek-
trisch leitfähige Schicht mit rauher Oberfläche enthält, für eine
30 Fläche eines Basiskörpers, der zumindest in einem gewissen, an die
beschichtete Fläche angrenzenden Bereich aus einem elektrisch

1 leitfähigen Material besteht, und die Benutzung hochfrequenten
elektrischen Feldern ausgesetzt ist und welche erfindungsgemäß
dadurch gekennzeichnet ist, daß die Dicke der die rauhe Oberfläche
bildenden Schicht ("Rauhschicht") kleiner als ihre Skineffekt-Ein-
5 dringtiefe ist und daß sich unter der Rauhschicht eine Schicht
("Zwischenschicht") hoher Leitfähigkeit befindet, deren Dicke
wesentlich größer als ihre Skineffekt-Eindringtiefe bei den Be-
triebsfrequenzen der elektrischen Felder ist.

10 Weiterbildungen und vorteilhafte Ausgestaltungen der erfindungsge-
mäßen Beschichtung sowie vorteilhafte Verfahren zur Herstellung
dieser Beschichtung sind Gegenstand von Unteransprüchen.

15 Die vorliegende Beschichtung kann mit einer Oberfläche ausreichen-
der Rauhgkeit hergestellt werden, ohne daß die Gefahr einer
Überhitzung durch ohmsche Verluste in der rauhen Oberfläche
besteht. Bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Beschichtung
sind auch bei Anwesenheit starker Magnetfelder anwendbar.

20 Die vorliegende Beschichtung zeichnet sich auch durch hohe ther-
mische Leitfähigkeit aus, so daß bei entsprechender thermischer
Leitfähigkeit und/oder Kühlung des Trägerkörpers auch sehr hohe
thermische Belastungen möglich werden.

25 Im folgenden wird ein bevorzugtes Ausführungsbeispiel der Erfindung
unter Bezugnahme auf die Zeichnung näher erläutert, welche eine
schematische, stark vergrößerte Schnittansicht einer Beschichtung
gemäß einer Ausführungsform der Erfindung in Anwendung auf einen
Hochfrequenz- insbesondere Mikrowellenleiter zeigt.

30 In der Zeichnung ist nur ein Teil einer Fläche 10 eines mit einer
erfindungsgemäßen Beschichtung versehenen Träger- oder Basiskörpers

1 eines Hochfrequenzleiters dargestellt. Bei dem Hochfrequenzleiter
kann es sich um einen Hohlleiter, einen Resonator, eine Antenne,
eine Elektrode einer Hochvakuumelektronenröhre oder dergleichen
handeln, die für einen Betrieb bei hohen Frequenzen, insbesondere
5 Mikrowellenfrequenzen (3×10^8 Hz und darüber) bestimmt sind.

Der Basiskörper kann ganz aus einem elektrisch leitfähigen Mate-
rial, wie Eisen oder unmagnetischem Stahl bestehen. Alternativ kann
der Trägerkörper auch nur in einem an die beschichtete Fläche 10
10 angrenzenden Dickenbereich aus elektrisch leitfähigem Material, im
übrigen jedoch aus einem im wesentlichen isolierenden Material,
wie Keramik oder Kunststoff, bestehen.

Die freie Oberfläche der vorliegenden elektrisch leitfähigen
15 Beschichtung wird in bekannter Weise durch eine Schicht 12 mit
rauhem Oberfläche ("Rauhschicht") gebildet, die aus einem Material
ausreichender elektrischer Leitfähigkeit besteht und auf deren
spezielle Parameter weiter unten noch eingegangen wird. Ein
wesentliches Merkmal der vorliegenden Beschichtung besteht nun
20 darin, daß zwischen der Rauhschicht 12 und der vorzugsweise mit
einer Haftschrift 14 versehenen Oberfläche 10 des Basiskörpers eine
Zwischenschicht 16 hoher elektrischer Leitfähigkeit angeordnet ist,
deren Dicke D wesentlich größer, insbesondere mindestens das
Doppelte, vorzugsweise mindestens das Dreifache der Skineffekt-Ein-
25 dringtiefe bei den Betriebsfrequenzen ist. Die Skineffekt-
Eindringtiefe ist bekanntlich gleich der Quadratwurzel aus Zwei
geteilt durch das Produkt aus der Kreisfrequenz, der elektrischen
Leitfähigkeit und der magnetischen Permeabilität des betreffenden
Materials.

30 Die Zwischenschicht 16 soll eine hohe elektrische Leitfähigkeit
haben, d.h. einen spezifischen Widerstand von vorzugsweise weniger
als $0,02 \times 10^{-6}$ Ohm m. Geeignete Metalle sind z.B. Kupfer, Silber

35

1 oder Gold, wobei Kupfer derzeit bevorzugt wird. Die Zwischenschicht
("Leitfähigkeitsschicht") 16 soll den Hauptteil der durch das
Hochfrequenzfeld induzierten Wirbelströme aufnehmen und hat daher
eine Dicke, die wesentlich größer als die Skineffekt-Eindringtiefe
5 des betreffenden Werkstoffes ist.

Außer der Rauhschicht 12 und der Leitfähigkeitsschicht 16 sind
vorzugsweise noch weitere Schichten vorgesehen. Insbesondere ist
zwischen der Basiskörper- Oberfläche 10 und der Leitfähigkeits-
10 schicht 16, wie erwähnt, zweckmäßigerweise eine dünne Haftschrift
14 vorgesehen, die z.B. aus Nickel bestehen kann. Ferner ist
vorzugsweise zwischen der Leitfähigkeitsschicht 16 und der Rauhme-
tallschicht 12 eine dünne Schutzschicht 20 vorgesehen, die die
Aufgabe hat, die Leitfähigkeitsschicht während des Aufbringens der
15 Rauhschicht 12 vor Oxydation zu schützen. Die Schutzschicht muß
porenfrei sein und eine überall gleichmäßige Dicke d aufweisen, die
so bemessen sein soll, daß die Skineffekt-Eindringtiefe s für das
Material der Schutzschicht überall wesentlich größer als d ist.
Insbesondere soll gelten

$$20 \quad s \text{ [}\mu\text{m]} = 1,6 \cdot \sqrt{\rho \text{ [}\mu\text{Ohm-cm]} / \mu \cdot f \text{ [GHz]}} \gg d$$

wobei ρ der spezifische Widerstand und μ die magnetische Permeabili-
tät der Schutzschicht und f die Nenn-Betriebsfrequenz bedeuten. Bei
25 dieser Bemessung der Dicke d der Schutzschicht können die hochfre-
quenzinduzierten Wirbelströme praktisch unbehindert in die darunter
liegende Leitfähigkeitsschicht 16 eindringen. Als Material mit
diesen Eigenschaften ist beispielsweise eine Nickel-
Phosphor-Legierung mit einem Phosphorgehalt von mehr als 8,5
30 Gewichts-Prozent geeignet, da ein Phosphorgehalt dieser Größe den
spezifischen Widerstand des Nickels um ein Vielfaches erhöht und
den Ferromagnetismus des Nickels beseitigt. Die Leitfähigkeit der
unmagnetischen Schutzschicht 20 ist vorzugsweise kleiner als 10^5
A/V cm, ihre Dicke kann beispielsweise etwa 1 μm betragen.

35

1 Als Material für die Schutzschicht 20 eignen sich ganz allgemein
Legierungen der Übergangsmetalle Mn, Fe, Ni, Co, welche Elemente
der Gruppe VB des Periodensystems, wie P, As, Sb, Bi oder der
Gruppe IVB wie Si, Ge, Sn, Pb bzw. Aluminium oder Carbide von B,
5 Si, Ti, W und Ta enthalten. Der Einbau kann beispielsweise auf
elektrochemischem Wege durch Zusätze der genannten Elemente in
geeigneten Elektrolyten erfolgen.

Schließlich wird, insbesondere, wenn die Leitfähigkeitsschicht 16
10 aus einem anderen Material als Gold besteht, vorzugsweise eine sehr
dünne, z.B. 0,2 μm dicke Zwischenschicht 17, z.B. aus Gold,
zwischen den Schichten 16 und 20 vorgesehen, um die Haftung
zwischen den betreffenden Schichten zu verbessern und die untere
Schicht 16 gegen Oxidation zu schützen, bis die nächste Schicht 20
15 aufgebracht wird. Die Goldschicht 17 soll sofort nach Bildung der
Schichten 16 auf diese aufgebracht werden.

Die Rauhschicht 12 kann z.B. aus einem der Edelmetalle Ag, Au, Rh,
Pd, Ir, Pt oder einer Legierung hiervon bestehen. Bevorzugt wird
20 Gold. Es können jedoch auch Metalle der Gruppen IVA, VA, VIA und
Mn, Fe, Co, Ni, deren Legierungen oder halbleitende Verbindungen
mit B, C, Si, N sowie Siliziumkarbid, Borkarbid bzw. Bornitrid und
Borsilizid verwendet werden.

25 Das Verhältnis von Rauhtiefe t zu Raubbreite b der Rauhschicht ist
vorzugsweise 1:2 und größer, wobei die Raubbreite selbst kleiner
als der Gyroradius der Sekundärelektronen sein soll.

Die Dicke t der Rauhschicht und die Dicke d der Schutzschicht 20
30 betragen vorteilhafterweise höchstens $1/5$ der kombinierten Skinef-

1 fekt-Eindringtiefe dieser Schichten bei der Betriebsfrequenz.

Die vorliegende Beschichtung läßt sich wie folgt herstellen: Zuerst wird zweckmäßigerweise die Oberfläche 10 des Basiskörpers für das
 5 Aufbringen der Haftschrift 18 vorbehandelt, wie es in der Galvano-
 technik üblich ist, insbesondere entfettet und gebeizt. Besteht der
 Basiskörper aus einem Nichtleiter, so wird auf ihn zuerst in
 bekannter Weise eine elektrisch leitende Schicht ausreichender
 Dicke aufgebracht. Anschließend wird die dünne Haftschrift 14 aus
 10 z.B. Nickel aufgebracht, um ein einwandfreies Haften der Leitfähig-
 keitsschicht 16 auf dem die Fläche 10 bildenden Material zu
 gewährleisten. Auf die Haftschrift 14 wird vorzugsweise sofort die
 Leitfähigkeitsschicht 16 aufgebracht, z.B. durch Galvanisieren. Auf
 diese wird sofort die dünne Goldschicht 17 aufgebracht.

15 Die als nächstes aufzubringende, porenfreie dünne Schutzschicht
 gleichmäßiger Dicke kann durch elektrochemische Reduktionsverfahren
 auf die Leitfähigkeitsschicht 16 bzw. die Goldschicht 17 aufge-
 bracht werden. Bei Verwendung der oben erwähnten bevorzugten
 20 Nickel-Phosphorlegierung mit einem Phosphorgehalt von mehr als 8,5
 Gewichtsprozent kann die in der folgenden Tabelle angegebene
 wässrige Elektrolytlösung verwendet werden

Tabelle 1

25

Nickelchlorid ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	27 - 35 g/l
Ammonium-Fluorid	25 - 27 g/l
Natrium-Acetat	5 - 12 g/l
Zitronensäure	18 - 23 g/l
30 Natrium-Hypophosphit	6 - 9 g/l
pH-Wert	3,5 - 4,6

Die elektrochemische Abscheidung der Nickel-Phosphor-Legierung

35

1 erfolgt vorzugsweise stromlos bei einer Temperatur im Bereich von
etwa 80 bis 95°C.

5 Anstelle von Nickel oder zusätzlich zu diesem können auch andere
Metalle wie Cr, Mn, Fe und Co verwendet werden. Anstelle des
Phosphorsalzes oder gegebenenfalls zusätzlich zu diesem können
Verbindungen der Elemente der Gruppe VB (As, Sb, Bi), der Gruppe
IVB (C, Si, Ge, Sn, Pb) oder der Gruppe IIIB (B, Al, Ga, In, Te)
10 oder der Metalle V, Cr, Ti, Mo verwendet werden, um den Ferromagne-
tismus z.B. der Nickelmatrix durch reduktiven Einbau der genannten
Elemente zu unterdrücken.

Auf die die Leitfähigkeitsschicht 16 schützende Schutzschicht 20
wird nun als letztes die Rauhschicht 12 aufgebracht. Um dabei die
15 geforderte Rauheit zu erzwingen, muß die Niederschlagsgeschwin-
digkeit des aufzubringenden Materials die Geschwindigkeit der
zweidimensionalen Diffusion des betreffenden Materials längs der
Oberfläche wesentlich übersteigen, um ein geordnetes (epitaxiales)
Wachstum großer Kristalle zu verhindern. Dies läßt sich u.a.
20 dadurch erreichen, daß man Gold elektrochemisch im Tauchverfahren,
d.h. ohne Elektroden, in den starken Feldern statistisch verteilter
Lokalelemente abscheidet. Letztere werden durch die elektroche-
mische Potentialdifferenz zwischen dem die Oberfläche 10 bildenden
Metall und bereits abgeschiedenen Kristallkeimen, ähnlich wie bei
25 Korrosionsprozessen gebildet. Zum Abscheiden genügt es beispiels-
weise, den in der beschriebenen Weise vorbeschichteten Leiter in
einen Elektrolyten von ca. 0,1 bis 0,3 Gew.% Gold-Chlorwasser-
stoffsäure $H[AuCl_4] \cdot 4H_2O$, pH-Wert etwa 2,5 bis 4,5, für etwa 10
bis 100 Minuten bei einer Temperatur von etwa 20°C bis 60°C zu
30 tauchen.

1 Anstelle der Gold-Chlorwasserstoffsäure kann man auch Säuren
anderer Edelmetalle verwenden z.B. Ag, Rh, Pd, Ir, Pt, und diese
Metalle, insbesondere im Falle von Platin, bei stark überhöhter
Stromdichte als raue Schicht abscheiden.

5 Platin kann z.B. aus einem wässrigen Elektrolysebad, das 2,5 bis
3,5 Gew.% Platinchlorid und 0,2 bis 0,4 g/l Bleiacetat enthält, bei
einer Stromdichte von ca. 0,1 bis 0,3 A cm² und einer Temperatur
von etwa 20°C während ca. 10 bis 25 Sekunden abgeschieden werden.
10 Weitere Möglichkeiten für die Herstellung der Rauhschicht bestehen
darin, das betreffende Metall in einer Edelgasatmosphäre bei einem
Druck von 0,05 bis 1,0 mbar aufzudampfen; ferner kann man das
Material der Rauhschicht in einer stark übernormalen Glimmentladung
durch Kathodenzerstäubung herstellen oder durch einen be-
15 beschleunigten Van-Arkel-Prozeß aus der Gasphase chemisch aufwachsen
lassen.

Für die Rauhschicht 12 kann man auch (ähnlich wie bei der
Schutzschicht 20) Metalle der Gruppen IVA bis VIA (insbesondere W
20 und Mo), ferner Mn, Fe, Co und Ni verwenden, die z.B. elektroly-
tisch mit stark überhöhter Stromdichte abgeschieden werden können,
um die gewünschte Rauheit zu erzielen. Die Rauhschicht 12 kann
weiterhin aus hochschmelzenden Halbleitern, wie Verbindungen der
Metalle der Gruppen IVA bis VIA mit B, C, Si, N sowie Siliziumkar-
25 bid, Borkarbid, Bornitrid und Borsilicid bestehen, die z.B. durch
heterogene Katalyse aus einer Atmosphäre gebildet werden können,
welche mindestens eine dampfförmige Verbindung, insbesondere Halo-
genverbindung, mindestens eines der Metalle der Gruppen IVA bis VIA
des Periodensystems, und mindestens eine Verbindung, insbesondere
30 Wasserstoffverbindung, mindestens eines der Elemente Bor, Kohlen-
stoff, Silicium und Stickstoff, bei deren Reaktion das gewünschte
Rauhschichtmaterial entsteht, enthält, wobei die zur Reduktion der
Sekundärelektronen-Emission erforderliche Rauheit der gebildeten
Rauhschicht 12 durch Beschleunigung der Depositionsrate mit Druck
35 und Temperatur und/oder durch eine Glimmentladung mit der beschich-
teten Oberfläche als Kathode und/oder durch Behinderung der Diffu-
sion entlang der Oberfläche und entsprechende Störung des epi-
taxialen Kristallwachstums durch Chemisorption von Fremdgasen wie

1 CO₂, SO₂, H₂S, N₂ oder Dämpfen von Edelmetallen und Metallen der Eisengruppe reguliert wird.

5 Beispielsweise kann man sich bei der Herstellung einer geeigneten Rauhschicht aus halbleitendem Titankarbid durch heterogene Katalyse eines abgewandelten chemischen Dampfabscheideverfahrens ("Chemical Vapor Deposition) bedienen, bei welchem die mit der Rauhschicht zu versehende Struktur auf eine Temperatur von beispielsweise 800 bis 1000°C erhitzt und dabei einer im wesentlichen unter Atmosphären-
10 druck stehenden Atmosphäre ausgesetzt wird, die im wesentlichen aus einer stöchiometrischen Mischung von gas- oder dampfförmigem Kohlenwasserstoffen, z.B. Methan (CH₄), und Titan-tetrachlorid (TiCl₄) sowie einem Zusatz eines der oben erwähnten Fremdgase mit einem Partialdruck von einigen Millibar besteht.

15 Bei einer Abwandlung des oben genannten Verfahrens, die keine so hohen Temperaturen erfordert, wird die zu beschichtende Struktur in ein Vakuumgefäß eingebracht. Das Vakuumgefäß wird evakuiert und dann mit einer stöchiometrischen Mischung aus
20 Kohlenwasserstoff, z.B. Methan und Titan-tetrachlorid unter einem Druck von einigen Millibar bis 10⁻² mbar gefüllt. Gewünschtenfalls kann noch eines der obengenannten Fremdgase unter einem Partialdruck von 10⁻³ bis 10⁻⁵ mbar zugesetzt werden. Die zu beschichtende Struktur wird dann auf eine Temperatur von etwa 200°C erhitzt
25 und zwischen einer im Vakuumgefäß angeordneten Anode und der als Kathode geschalteten, zu beschichtenden Struktur wird in bekannter Weise eine Glimmentladung erzeugt, die in Verbindung mit der erhöhten Temperatur der Struktur die chemische Reaktion zwischen dem Methan und dem Titan-tetrachlorid an der zu beschichtenden Oberfläche einleitet, wobei das gewünschte Titankarbid in
30 Form einer rauen Schicht auf der Oberfläche aufwächst.

Ein Weiteres Verfahren zur Herstellung der Rauhschicht aus refraktären Halbleiterverbindungen der Metalle der Nebengruppen IVA bis VIA mit B, C, Si, N, insbesondere Titankarbid, Tantalcarbid, Wolframcarbid sowie Siliziumcarbid, Borcarbid, Bornitrid und Bor-silicid besteht darin, daß man diese in Form von kleinen Teilchen

1 aus einer Suspension eines Cr-, Mn-, Fe-, Ni- oder Co-Elektrolyten
 durch Kombination von Elektrolyse und Kathaphorese auf die Schutz-
 schicht 20 bei Spannungen um 30 V und Stromdichten von 100 - 500
 A/m² aufbringt. Alternativ kann man die Abscheidung der genannten
 5 Teilchen simultan mit der reduktiven Abscheidung von Mn, Fe, Ni, Co
 oder Cr vornehmen. Die Teilchengröße ist vorzugsweise 1 µm und
 kleiner. Bevorzugt werden Konzentrationen der suspendierten Teil-
 chen im Elektrolyten von 0,5 bis 1 kg/Liter.

10 Die Verwendung einer Rauhschicht aus hochwarmfesten und mechanisch
 sehr widerstandsfähigen Materialien ist besonders vorteilhaft, wenn
 die Beschichtung starken thermischen Belastungen und anderen
 Beanspruchungen, z.B. Teilchenbeschuß ausgesetzt ist, wie z.B. bei
 der sogenannten ersten Wand eines Fusionsreaktors und auch in
 15 gewissem Grade bei Beschleuniger-Elektroden der Fall ist.

Um einen genügend großen Bruchteil der im allgemeinen mit einer
 mittleren Austrittsenergie von ungefähr 2 eV austretenden Sekundär-
 elektronen innerhalb der Rauhschicht abzufangen, sollen die
 20 Verfahrensparameter so gesteuert werden, daß das Verhältnis von
 Rauhtiefe t zu Raumbreite b größer oder gleich als etwa 1:2 ist.
 Wenn das Abfangen der Sekundärelektronen auch bei Vorhandensein
 starker Magnetfelder gewährleistet sein soll, muß die Raumbreite b
 kleiner als der Gyroradius von Sekundärelektronen mittlerer Aus-
 trittsenergie sein. Der Gyroradius r (µm) beträgt bei der oben
 25 angegebenen mittleren Austrittsenergie ca. 3,4/B, wobei B die
 magnetische Feldstärke in Tesla ist.

Nachdem der Basiskörper des Hohlleiters des Resonators der Antenne
 und dergl. in der oben beschriebenen Weise mit der mehrlagigen
 30 Beschichtung versehen worden ist, wird die Beschichtung bei
 ausreichender Wärmebeständigkeit des Basiskörpers vorzugsweise noch
 einer abschließenden Wärmebehandlung in einer inerten Gasatmosphäre
 oder im Hochvakuum, z.B. für einige Stunden bei 350°C bis 600 °C,
 unterworfen, um die Übergänge von Schicht zu Schicht durch
 intermetallische Diffusion zu verfestigen. Dadurch wird ein sprung-
 freier Übergang der durch die Hochfrequenz erzeugten Wirbel- und
 Wärmeströme gewährleistet.

1 Schließlich wird die Beschichtung vorteilhafterweise noch durch
 Abfunken ("spot knocking") stabilisiert. Dies geschieht am einfach-
 sten dadurch, daß der Hohlleiter oder dergl. bei der ersten
 5 Inbetriebnahme mit mehreren (z.B. 50) kurzen Hochfrequenzimpulsen
 so hoher Spannung beaufschlagt wird, daß an Spitzen, abnormal hohen
 oder losen Kristallen der Rohmetallschicht eine Feldemission von
 Elektronen, die sofort in eine kurzzeitige thermische Elektronen-
 emission übergeht, auftritt. Dabei verdampfen die Spitzen bzw. die
 losen Kristalle.

10

Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Beschichtung hatte
 die folgenden Parameter:

15	Basismetall 10:	Austenitischer Stahl,
	Haftschicht 14 :	Nickel, Dicke ca. 0,1 bis 0,3 μm ,
	Leitfähigkeitsschicht 16:	Kupfer, Dicke D = 10 bis 15 μm ,
	Goldschicht 17:	ca. 0,2 μm ,
	Schutzschicht 20:	Nickel, legiert mit 9 bis 12 Gew.%
20		Phosphor, Dicke d = 0,8 bis 1,3 μm ,
	Rohmetallschicht 12:	Gold,
		mittl. Raumbreite b = 0,8 bis 1,3 μm
		mittl. Rauhtiefe t = 1,5 bis 3 μm .

25

Zulässiges Magnetfeld 0 bis 3 Tesla (30kGauß)
 Betriebsfrequenzbereich 0,5 bis 5 GHz,
 Zulässige Durchgangsleistung eines Hohlleiters in diesem
 Frequenzbereich: 0,3 bis 3 Megawatt bei Impulslängen unter 5
 sec und Drücken der Restgasatmosphäre unter 10^{-3} millibar.

30

Der mittlere Sekundäremissionskoeffizient (Anzahl der Primärelek-
 tronen zu der der Sekundärelektronen gemessen bei einem Restgas-
 druck von 10^{-4} mbar H_2) hatte bei einer Beschichtung der
 oben angegebenen Art folgende gemessene Werte:

Tabelle 2

Energie der Primär- elektronen (eV)	Sekundäremissions- koeffizient bei Einfallswinkel	
	0° (senkrechter Einfall)	80° (streifender Einfall)
100	0,33	0,33
300	0,42	0,42
600	0,49	0,49
800	0,49	0,51
1000	0,49	0,51
1400	0,49	0,51
2000	0,48	0,50

Patentansprüche

- 1 1. Zur Verhinderung von Störungen durch Sekundärelektronenemission
dienende Beschichtung, welche eine elektrisch leitfähige Schicht
("Rauhschicht" 12) mit rauher Oberfläche enthält, für eine Fläche
eines Basiskörpers, der zumindest in einem gewissen, an seine
5 beschichtete Fläche angrenzenden Bereich aus einem elektrisch
leitfähigen Material besteht und bei Benutzung hochfrequenten
elektrischen Feldern ausgesetzt ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß
die Dicke der Rauhschicht (12) kleiner als ihre Skineffekt-Ein-
dringtiefe ist, und daß sich unter der Rauhschicht (12) eine
10 Schicht ("Zwischenschicht" 16) hoher Leitfähigkeit befindet, deren
Dicke (D) wesentlich größer als ihre Skineffekt-Eindringtiefe bei
den Betriebsfrequenzen der elektrischen Felder ist.
- 15 2. Beschichtung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die
Zwischenschicht (16) ein Metall hoher elektrischer Leitfähigkeit,
wie Kupfer, Silber oder Gold, enthält.
- 20 3. Beschichtung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß
die Dicke (D) der Zwischenschicht mindestens doppelt so groß ist
wie deren Skineffekt-Eindringtiefe.
- 25 4. Beschichtung nach Anspruch 1, 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**,
daß zwischen der Zwischenschicht (16) hoher Leitfähigkeit und der
Rauhschicht (12) eine Schutzschicht (20) angeordnet ist.
- 30 5. Beschichtung nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das
Material und die Dicke (d) der Schutzschicht (20) so gewählt sind,
daß die Skineffekt-Eindringtiefe wesentlich größer als die Dicke
der Schutzschicht ist.

1 6. Beschichtung nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die
Summe aus der Dicke (d) der Schutzschicht (20) und der Dicke (t)
der Rauhschicht (12) höchstens ein Fünftel der Skineffekt-Ein-
dringtiefe der Kombination der beiden Schichten bei den Betriebs-
5 frequenzen ist.

7. Beschichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch
gekennzeichnet**, daß das Verhältnis von Rauhtiefe (t) zu Raubbreite
(b) der Rauhschicht größer oder gleich 1:2 ist.

10 8. Beschichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch
gekennzeichnet**, daß die Raubbreite (b) der Rauhschicht (12) kleiner
als der Gyoradius der Sekundärelektronen in einem Magnetfeld ist,
welches beim Betrieb des Leiters an dessen beschichteter Oberfläche
15 herrscht.

9. Beschichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch
gekennzeichnet**, daß die Schutzschicht (20) aus einer Legierung
mindestens eines Übergangsmetalls (Mn, Fe, Ni, Co) mit mindestens
20 einem Element der Gruppe VB (P, As, Sb, Bi) der Gruppe IVB (C, Si,
Ge, Sn, Pb) der Gruppe IIIB (B, Al, In, Ga, Te) oder der einem
Metalle V, Cr, Ti, Mo besteht.

10. Beschichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch
gekennzeichnet**, daß die Rauhschicht (12) mindestens aus einem der
Edelmetalle Ag, Au, Rh, Pd, Ir, Pt oder aus Metallen der Gruppen
IVA, VA, VIA und Mn, Fe, Ni, Co, deren Legierungen oder halbleiten-
den Verbindungen mit B, C, Si, N oder aus Siliciumkarbid, Borcarbid
bzw. Borsilizid besteht.

30 11. Beschichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch
gekennzeichnet**, daß die Zwischenschicht aus Kupfer besteht; die

35

- 1 Schutzschicht aus einer Nickel-Phosphor-Legierung mit einem Phosphorgehalt von mehr als 8,5 Gew.% und die raue Metallschicht (12) aus Gold bestehen.
- 5 12. Beschichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß zwischen der Zwischenschicht (16) und der Schutzschicht (20) eine dünne Goldschicht (17) angeordnet ist.
- 10 13. Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Schutzschicht (20) aus einem Elektrolyten mindestens eines Übergangsmetalls (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) mit einem Salz eines Elements der Gruppen IIIB - VB des Periodensystems durch chemische Reduktion abgeschieden wird.
- 15 14. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Reduktion des Ferromagnetismus auch mindestens eines der Elemente V, Cr, Ti, oder Mo zusätzlich mit in die Schutzschicht eingebaut wird.
- 20 15. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Schutzschicht (20) mittels eines wässrigen Elektrolyten hergestellt wird, der pro Liter 27 bis 25 Gramm Nickelchlorid, 25 bis 27 Gramm Ammonium-Fluorid, 5 bis 12 Gramm Natrium-Acetat, 18 bis 23
25 Gramm Zitronensäure sowie 6 bis 9 Gramm Natrium-Hypophosphit enthält und einen pH-Wert zwischen 3,5 und 4,6 hat.
- 30 16. Verfahren zum Herstellen einer Beschichtung nach Anspruch 1 oder nach einem der Ansprüche 13 bis 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Rauhschicht (12) im Tauchverfahren in einer sauren Lösung eines Edelmetalles abgeschieden wird.
17. Verfahren nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Basiskörper nach Aufbringen der gut leitenden Zwischenschicht (16) und der Schutzschicht (20) zum Herstellen der Rauhschicht (12) etwa

1 30 bis 100 Minuten in eine 0,1 bis 0,3 gewichtsprozentige Gold-Chlorwasserstoffsäure mit einem pH-Wert von 2,5 bis 4,5 und einer Temperatur im Bereich von 20°C bis 60°C getaucht wird.

5 18. Verfahren zum Herstellen einer Beschichtung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Rauhschicht (12) durch eine etwa 10 bis 25 Sekunden dauernde Elektrolyse in einem wässrigen Elektrolyten, der ca. 2,5 bis 3,5 Gewichtsprozent Platinchlorid und ca. 0,2 bis 0,4 Gramm/Liter Bleiacetat enthält, bei einer Stromdichte von
10 etwa 0,1 bis 0,3 A/cm² und einer Temperatur von etwa 20°C hergestellt wird.

15 19. Verfahren zum Herstellen einer Beschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Rauhschicht durch einen beschleunigten Van-Arkel-Prozeß bzw. heterogene Katalyse (Chemical Vapor Deposition) hergestellt wird.

20 20. Verfahren nach Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet**, daß die mit der Rauhschicht zu versiehende Oberfläche auf eine erhöhte Temperatur gebracht und einer Atmosphäre ausgesetzt wird, welche mindestens eine dampfförmige Verbindung, insbesondere Halogenverbindung, mindestens eines der Metalle der Gruppen IVA bis VIA des Periodensystems, und mindestens eine Verbindung, insbesondere Wasserstoffverbindung, mindestens eines der Elemente Bor, Kohlenstoff, Silicium und Stickstoff, bei deren Reaktion das gewünschte Rauhschichtmaterial entsteht, sowie gegebenenfalls ein das epitaxiale Kristallwachstum hinderndes Fremdgas, wie CO₂, SO₂ oder H₂S enthält und daß die Rauhschicht aus dieser Atmosphäre durch Ionenbeschuß in einer Gasentladung auf der Oberfläche abgelagert
25 wird.
30

21. Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung nach Anspruch 1 oder nach einem der Ansprüche 13 bis 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Rauhschicht (12) aus einer Suspension die Teilchen aus

1 Siliciumcarbid, Borcarbid, Bornitrid und/oder Borsilicid und/oder
mindestens einer refraktären Halbleiter-Verbindung der Metalle von
Gruppe IVA bis VIA mit B, C, Si, N sowie einen Elektrolyten von Cr,
Mn, Fe, Co oder Ni auf der Schicht (20) enthält, abgeschieden wird.

5

22. Verfahren nach Anspruch 21, **dadurch gekennzeichnet**, daß die
Abscheidung der suspendierten Teilchen zusammen mit einem der
Metalle Mn, Fe, Ni, Co oder Cr durch eine Kombination von
Elektrolyse und Kathaphorese bei Stromdichten von 100 - 500 A/m²
10 vorgenommen wird.

23. Verfahren nach Anspruch 21 oder 22, **dadurch gekennzeichnet**, daß
die suspendierten Teilchen bei der reduktiven Abscheidung eines der
Metalle Mn, Fe, Ni, Co oder Cr mit in diese Metalle eingebaut
15 werden.

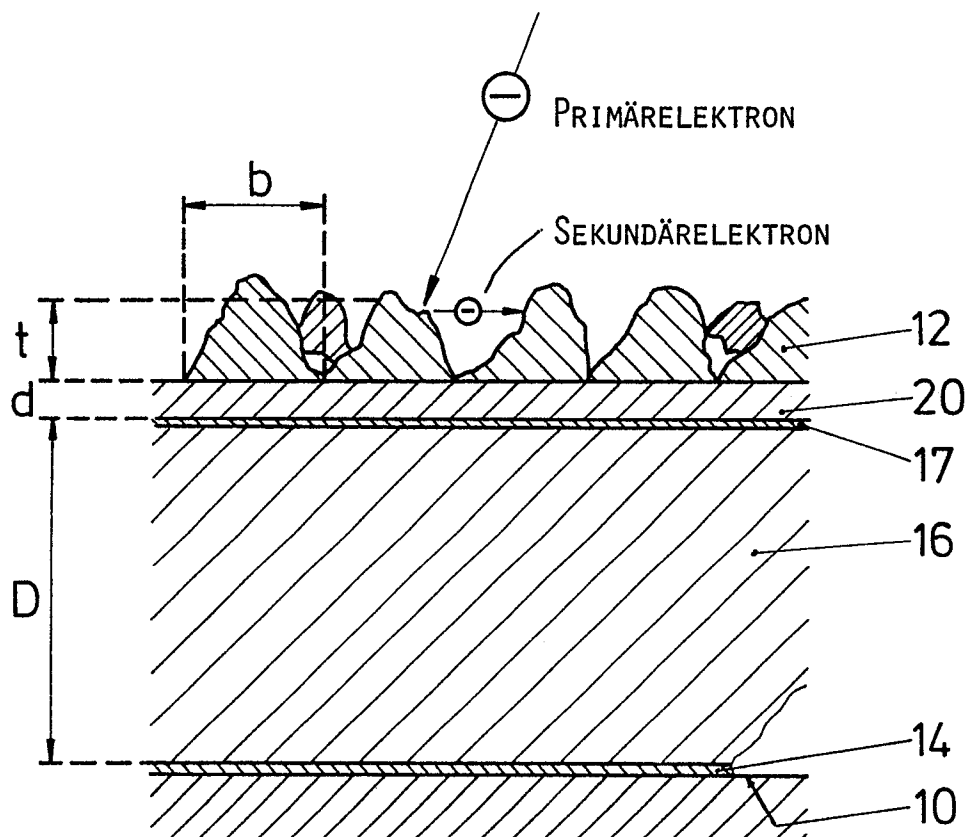
24. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 23, **dadurch gekenn-
zeichnet**, daß die Beschichtung (12, 14, 16, 17, 20) abschließend
während einiger Stunden in einer inerten Atmosphäre oder im
20 Hochvakuum einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur im Bereich
von etwa 350 bis 600 °C unterworfen wird.

25. Verfahren zum Herstellen einer Beschichtung nach einem der
vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Beschich-
25 tung nach dem Aufbringen der Rauhschicht (12) abgefunkt wird.

30

35

0113907





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0113907
Nummer der Anmeldung

EP 83 1 2926

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
Y	US-A-2 294 562 (W.E. KINGSTON) * Insgesamt *	1	H 01 J 23/02
Y	--- S. RAMO u.a.: "Fields and waves in modern radio", 2. Ausgabe, 1953, John Wiley & Sons, Inc. New York, US, Chapman & Hall, Ltd. London, GB * Abschnitt 6, "Skin effect and circuit impedance elements"; Seiten 230-242, 249-251; Abbildungen 6.11b, 6.11c *	1	
A	--- MICROWAVES, PROCEEDINGS OF THE 4th INT. CONGRESS ON MICROWAVE TUBES, 3.-7. September 1962, Scheveningen, Seiten 34-40, Centrex Publishing Company, Eindhoven, NL D.H. FREIST: "Multipactor motions in microwave tubes" * Seite 39, Abschnitt 3 *		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³) H 01 J
A	--- DE-B-1 022 700 (VARIAN) * Spalte 3, Zeilen 4-11 *		
A	--- DE-B-1 279 208 (E.M.I.)		
A	--- GB-A-2 044 991 (VARIAN) --- -/-		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 26-03-1984	Prüfer LAUGEL R.M.L.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0113907

Nummer der Anmeldung

EP 83 11 2926

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			Seite 2
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
A	GB-A-2 045 518 (ENGLISH ELECTRIC VALVE) * Seite 1, Zeilen 99-101 *		

A	FR-A-2 133 212 (THOMSON-CSF)		

A	US-A-3 448 413 (D.H. FREIST u.a.)		

A	US-A-2 748 067 (M.C. PEASE III u.a.)		

A	US-A-3 662 210 (V.F. MAXIMOV)		

A	DE-C- 965 857 (INTERNATIONAL STANDARD ELECTRIC)		

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 26-03-1984	Prüfer LAUGEL R.M.L.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			