

WO 2011/137472 A1

**(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG**

**(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum**  
Internationales Büro

**(43) Internationales Veröffentlichungsdatum**  
**10. November 2011 (10.11.2011)**


**PCT**


**(10) Internationale Veröffentlichungsnummer**  
**WO 2011/137472 A1**

---

**(51) Internationale Patentklassifikation:**  
*C23C 14/34 (2006.01)      C22C 29/14 (2006.01)*  
*C23C 14/06 (2006.01)*

**(21) Internationales Aktenzeichen:** PCT/AT2011/000209

**(22) Internationales Anmeldedatum:**  
2. Mai 2011 (02.05.2011)

**(25) Einreichungssprache:** Deutsch

**(26) Veröffentlichungssprache:** Deutsch

**(30) Angaben zur Priorität:**  
GM 288/2010      4. Mai 2010 (04.05.2010)      AT

**(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** PLANSEE SE [AT/AT]; A-6600 Reutte (AT).

**(72) Erfinder; und**

**(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):** O'SULLIVAN, Michael [IE/AT]; Unterried 36 b, A-6600 Ehenbichl (AT).

**(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,

**(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

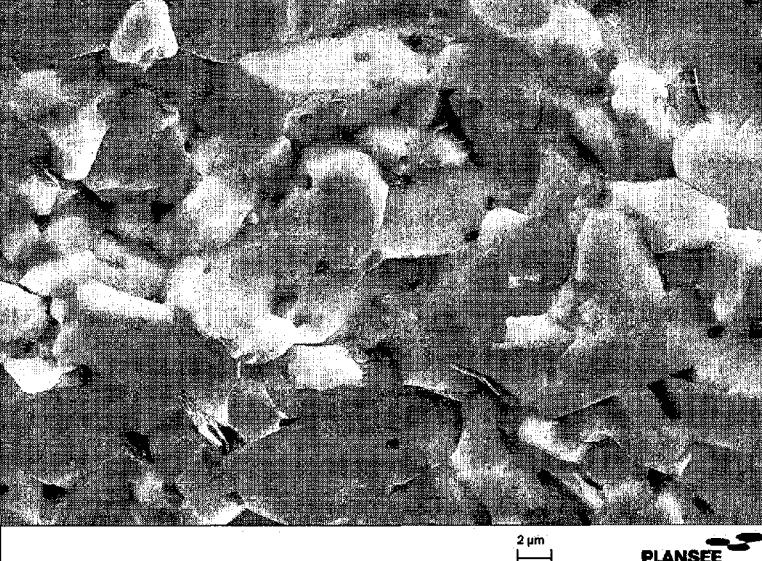
**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

---

**(54) Titel:** TITANIUM DIBORIDE TARGET

**(54) Bezeichnung :** TITANDIBORID-TARGET



2 μm

PLANSEE

**Figur 1**

g. Der Kohlenstoff ist in freier Form an den Korngrenzen der  $TiB_2$  Körner so verteilt, dass die mittleren Abstände zwischen den einzelnen Kohlenstoffteilchen kleiner sind als 20  $\mu m$ . Die Porosität beträgt weniger als 5 Vol.%.

**(57) Abstract:** The invention relates to a titanium diboride target which contains fractions of one or more metals from the group consisting of iron, nickel, cobalt and chromium and also carbon. According to the invention, the mean grain size of the  $TiB_2$  grains is between 1  $\mu m$  and 20  $\mu m$ , the carbon content is in a range of 0.1 to 5% by weight and the total content of Fe, Ni, Co and/or Cr is in the range of 500 to 3000  $\mu g/g$ . The carbon is distributed in free form at the grain boundaries of the  $TiB_2$  grains such that the mean distances between the individual carbon particles are less than 20  $\mu m$ . The porosity is less than 5% by volume.

**(57) Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Titandiborid Target, welches Anteile von einem oder mehreren Metallen aus der Gruppe Eisen, Nickel, Kobalt und Chrom, sowie Kohlenstoff enthält. Erfindungsgemäß liegt die mittlere Korngröße der  $TiB_2$  Körner zwischen 1  $\mu m$  und 20  $\mu m$ , der Kohlenstoffgehalt in einem Bereich von 0,1 bis 5 Gew.% und der Gesamtgehalt von Fe, Ni, Co und/oder Cr im Bereich von 500 bis 3.000  $\mu g/g$ .

## TITANIBORID-TARGET

Die Erfindung betrifft ein Titandiborid Target für die physikalische Dampfabscheidung, welches Anteile von einem oder mehreren Metallen

5 aus der Gruppe Eisen, Nickel, Kobalt und Chrom, sowie Kohlenstoff enthält.

Bei Verfahren zur physikalischen Dampfabscheidung, vielfach als PVD-Verfahren (physical vapour deposition) bezeichnet, handelt es sich um Beschichtungsverfahren, bei denen die Beschichtung auf physikalischem Weg 10 durch Verdampfen der schichtbildenden Teilchen aus einem Target, Kondensation des Dampfes und Schichtbildung auf dem zu beschichtenden Substrat, erzeugt wird.

Aufgrund der im Vergleich zu CVD-Verfahren (chemical vapour deposition)

15 niedrigeren Beschichtungstemperatur und in der Regel geringeren Verfahrenskosten, werden PVD-Verfahren in vermehrtem Umfang auch für die Herstellung von Hartstoffsichten bei Werkzeugen für die Zerspanung oder bei Verschleißteilen eingesetzt.

20 Bei den verschiedenen PVD-Verfahren haben insbesondere Kathodenzerstäubungsverfahren, bei denen das Target durch Ionenbeschuss zerstäubt und in die Dampfphase übergeführt wird oder ARC-PVD-Verfahren, bei dem Atome und Ionen durch eine elektrische Entladung in Form eines Lichtbogens aus der Verdampfungsquelle in die Dampfphase übergeführt 25 werden, in der Praxis besondere Bedeutung erlangt.

Unter Target ist dabei immer die Quelle des zu verdampfenden Materials zu verstehen, welche dann je nach Art des PVD-Verfahrens direkt oder über eine Kathodenhalterung in die Beschichtungsanlage eingebaut wird.

30 Insbesondere für das ARC-PVD-Verfahren werden die Targets zur besseren Temperaturverteilung vielfach mit einer rückseitigen Kühlplatte versehen, welche entweder mit dem Target formschlüssig in thermisch gut leitendem Kontakt steht oder auch durch ein geeignetes Bondverfahren stoffschlüssig mit dem Target verbunden wird.

Das ARC-PVD-Verfahren hat dabei gegenüber dem Kathodenzerstäubungsverfahren den Vorteil, dass höhere Ionisierungsraten und auch höhere Abscheideraten erreicht werden.

Das Verfahren wird dadurch wirtschaftlicher, die Prozesskontrolle verbessert

5 und durch die höheren energetischen Wachstumsbedingungen wird es möglich die Schichtstruktur positiv zu beeinflussen.

Titandiboridschichten, welche aufgrund ihrer großen Härte und vor allem guten Verschleißfestigkeit häufig als Hartstoffsichten, welche in Kontakt mit Nichteisenmetallen kommen, eingesetzt werden, sind mittels

10 ARC-PVD-Verfahren, jedoch nur sehr schwer herstellbar. Titandiborid weist eine geringe Thermoschockbeständigkeit auf. Da beim ARC-PVD-Verfahren aufgrund des Lichtbogens das Target nur in sehr eng begrenzten räumlichen und zeitlichen Zonen verdampft kommt es durch diese Eigenschaften des Titandiborids zu großen thermischen Spannungen und das Target kann

15 dadurch vorzeitig zerstört werden.

Die Literaturstelle "ceramic cathodes for arc-physical vapour deposition: development and application", O. Knotek, F. Löffler, surface and coating technology 49 (1991), Seiten 263 bis 267, beschreibt die Herstellung von

20 Titandiborid ARC-Targets durch HIPen (hot isostatic pressing) von reinen Titandiboridpulvern, welche mit weniger als 1 Gew.% verschiedener metallischer Zusätze wie Aluminium und Nickel sowie metalloider Zusätze wie Bor und Kohlenstoff versehen sind sowie die Herstellung von Titandiboridschichten unter Verwendung dieser ARC-Verdampfungsquellen.

25

Unter den Folgerungen der Versuche wird insbesondere ausgeführt, dass die Anwendung des HIP-Verfahrens (hot isostatic pressing) wichtig für die Herstellung von Titandiborid Targets ist, um Beschichtungen über das ARC-PVD-Verfahren herstellen zu können.

30

Die derart hergestellten Titandiborid Targets weisen aber immer noch nicht die notwendige Thermoschockbeständigkeit auf, welche für ein in der Praxis reibunglos funktionierendes ARC-PVD-Beschichtungsverfahren notwendig wäre.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher ein Titandiborid Target zu schaffen, welches in der Praxis auch für das ARC-Beschichtungsverfahren problemlos verwendet werden kann.

- 5 Erfindungsgemäß wird dies dadurch erreicht, dass die mittlere Korngröße der Titandiborid-Körner zwischen 1 µm und 20 µm liegt, der Kohlenstoffgehalt in einem Bereich von 0,1 bis 5 Gew.% liegt, der Gesamtgehalt von Eisen, Nickel, Kobalt und/ oder Chrom im Bereich von 500 bis 3.000 µg/g liegt und der Kohlenstoff in freier Form an den Korgrenzen der Titandiborid-Körner so verteilt ist, dass die mittleren Abstände zwischen den einzelnen Kohlenstoffteilchen kleiner sind als 20 µm und dass die Porosität weniger als 10 5 Vol.% beträgt.

Wichtig dabei ist, dass mindestens eine der angegebenen metallischen Anteile innerhalb des angegebenen Bereiches vorhanden ist, wobei natürlich auch weitere niedrigschmelzende metallische Anteile wie Kupfer oder Aluminium vorhanden sein können, welche aber niemals alleine die gewünschte Wirkung erzielen.

- 20 Die mittlere Korngröße der Titandiboridkörner wird nach dem Laserbeugungsverfahren bestimmt.

Besonders vorteilhaft dabei ist es, wenn der Kohlenstoffgehalt in einem Bereich von 0,5 bis 3 Gew.% liegt, als metallischer Anteil Eisen im Bereich von 1.000 bis 2.000 µg/g vorliegt und die mittlere Korngröße der TiB<sub>2</sub> Körner zwischen 2 µm und 10 µm beträgt.

- 30 Aufgrund der vorliegenden Erfindung hat man festgestellt, dass durch eine völlig gleichmäßige Kohlenstoffverteilung und Verteilung der metallischen Zusätze innerhalb der angegebenen Bereiche Titandiborid Targets geschaffen werden, welche problemlos auch mit dem ARC-PVD-Verfahren verdampft werden können, ohne dass es aufgrund thermischer Spannungen zu einem lokalen oder vollständigen Zerspringen des Targets kommt.

Erreicht wird dies dadurch, dass eine Ausgangspulvermischung aus TiB<sub>2</sub> Pulver und Grafitpulver in einem Mahlaggregat mit Mahlkugeln, die ein oder mehrere Metalle aus der Gruppe Fe, Ni, Co und Cr enthalten, gemahlen wird, bis der Gesamtgehalt aus Fe, Ni, Co und/ oder Cr im Bereich von 500 bis

- 5 3000 µg/g liegt und dass das Verdichten der fertig gemahlenen Pulvermischung durch Heißpressen, bei einem Pressdruck im Bereich von 10 MPa bis 40 MPa und bei einer Temperatur im Bereich von 1.600°C bis 2.000°C, erfolgt.

- 10 Wichtig dabei ist, dass die metallischen Anteile nicht als Pulver zugegeben werden, sonder lediglich als Abrieb über die Mahlkugeln, welche zumindest eines der angeführten Metalle enthalten, eingebracht werden.

Besonders vorteilhaft ist das Verfahren dann, wenn die

- 15 Ausgangspulvermischung aus TiB<sub>2</sub> Pulver und Grafitpulver, in einem Attritor mit Mahlkugeln aus Eisen, gemahlen wird, bis der Eisengehalt im Bereich von 500 bis 3.000 µg/g liegt und das Verdichten der gemahlenen Pulvermischung durch Heißpressen, bei einem Pressdruck im Bereich von 25 bis 35 MPa und einer Temperatur im Bereich von 1.650°C bis 1.850°C, erfolgt.

- 20 Der Mahlvorgang dient im Wesentlichen der gleichmäßigen Verteilung des Kohlenstoffes und der metallischen Anteile. Übliche Mahlzeiten mit denen die metallischen Zusätze innerhalb des festgelegten Bereiches eingebracht werden, liegen je nach Art der verwendeten Mühle in einer Größenordnung von  
25 10 bis 120 Minuten. Ein besonders rasches Einbringen wird durch die Verwendung eines Attritors als Mühle erreicht.

Ganz entscheidend für die Herstellung der Targets ist darüber hinaus, dass die Verdichtung der fertig gemahlenen Pulvermischung nicht durch ein

- 30 HIP-Verfahren, sondern durch Heißpressen innerhalb der angegebenen Pressdrücke und Temperaturen erfolgt. Dadurch kann man auf das beim HIP-Verfahren zum Aufbringen des isostatischen Pressdruckes notwendige Einkennen der Ausgangspulvermischung verzichten, wodurch das Verfahren kostengünstiger wird und vor allem innere Spannungen im verdichteten Target

vermieden werden, welche beim HIP-Verfahren aufgrund der sehr unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Kannungsmaterial, und Titandiborid, auftreten würden.

Der Begriff Heißpressen im Sinne der vorliegenden Erfindung soll dabei alle

- 5 Varianten des Heißpressens mit oder ohne direkten Stromdurchgang wie beispielsweise das SPS-Verfahren (spark plasma sintering) oder das FAST-Verfahren (field assisted sintering technology) mit einschließen.

Im Folgenden wird die Erfindung an Hand von Herstellungsbeispielen und

- 10 Figuren näher erläutert.

### Beispiel 1

Für Versuchszwecke wurde ein rondenförmiges Target mit 60 mm

Durchmesser und 8 mm Dicke erfindungsgemäß hergestellt.

- 15 Als Ausgangsmaterial wurde ein Titandiboridpulver mit einem Borgehalt von 30,88 Gew.%, einem Eisengehalt von 0,023 Gew.%, einem Kohlenstoffgehalt von 0,020 Gew.%, Rest Titan, mit einer mittleren Korngröße d 50 von 2,39 µm verwendet.

- In einem Topfmischer wurden 1.980 g dieses Titandiboridpulvers unter Zugabe  
20 von 20 g Grafit und 2.000 g Isopropanol mit 8.000 g Stahlkugeln, mit einem Durchmesser von 15 mm, 2 Stunden lang gemahlen. Anschließend wurde die Pulvermischung durch Verdampfen des Alkohols getrocknet. Die chemische Analyse ergab einen Eisengehalt von 0,154 Gew.%, was 1540 µg/g entspricht und einen Kohlenstoffgehalt von 1,0 Gew.% in der Pulvermischung.

- 25 Anschließend wurde die Pulvermischung in einer Heißpresse unter Verwendung von Grafitwerkzeugen bei einem maximalen Pressdruck von 30 MPa und einer maximalen Temperatur von 1.830°C bei einer Haltezeit von 40 min zu einer Ronde mit 60 mm Durchmesser und 8 mm Dicke, verdichtet. Durch das Heißpressen wurde eine Dichte des Materials von 4,4 g/cm<sup>3</sup> erreicht,  
30 was 98 % der theoretischen Dichte entspricht.

Figur 1 zeigt die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Gefüges einer Bruchfläche eines erfindungsgemäßen Targets in 2.500 facher Vergrößerung

Aus der Aufnahme sind deutlich die lamellenförmigen, dunkel gefärbten Grafitpartikel an den Korngrenzen der TiB<sub>2</sub> Körner zu sehen, welche mittlere Abstände in der Größenordnung von 10 µm voneinander aufweisen. Darüber hinaus ist die große Dichte des Gefüges mit einer sehr geringen Porosität zu erkennen.

### Beispiel 2

Für Vergleichszwecke wurde ein Target mit denselben Abmessungen wie in Beispiel 1 mit ähnlichen Herstellungsparametern, jedoch nicht erfindungsgemäß ohne Zugabe von Kohlenstoff hergestellt.

Als Ausgangsmaterial wurde ein Titandiboridpulver mit einem Borgehalt von 31,71 Gew.%, einem Eisengehalt von 0,032 Gew.%, einem Kohlenstoffgehalt von 0,044 Gew.%, Rest Titan, mit einer mittleren Korngröße d 50 von 4,48 µm verwendet.

In einem Topfmischer wurden 200 g dieses Titandiboridpulvers unter Zugabe von 200 g Isopropanol mit 800 g Stahlkugeln, mit einem Durchmesser von 15 mm, 3 Stunden lang gemahlen.

Anschließend wurde das Pulver durch Verdampfen des Alkohols getrocknet.

Die chemische Analyse ergab einen Eisengehalt von 0,119 Gew.% was

1190 µg/g entspricht und einen Kohlenstoffgehalt von 0,050 Gew.%.

Anschließend wurde das Pulver in einer Heißpresse bei einem maximalen Pressdruck von 30 MPa und einer maximalen Temperatur von 1.800°C bei einer Haltezeit von 20 min verdichtet.

Durch das Heißpressen wurde eine Dichte des Materials von 4,4 g/cm<sup>3</sup> erreicht,

was 98 % der theoretischen Dichte entspricht.

### Beispiel 3

Für Vergleichszwecke wurden zwei Targets mit denselben Abmessungen wie im Beispiel 1 mit ähnlichen Herstellungsparametern, jedoch nicht erfindungsgemäß ohne Zugabe von Kohlenstoff und ohne Mahlen des Ausgangspulvers hergestellt.

Als Ausgangsmaterial wurde ein Titandiboridpulver mit einem Borgehalt von 31,4 Gew.%, einem Eisengehalt von 0,028 Gew.%, einem Kohlenstoffgehalt von

0,042 Gew. %, Rest Titan, mit einer mittleren Korngröße d 50 von 3,81 µm verwendet.

Anschließend wurde das Ausgangspulver in einer Heißpresse einmal mit einem maximalen Pressdruck von 30 MPa und einer maximalen Temperatur von

5 1.800°C mit einer Haltezeit von 60 min und einmal mit einem maximalen Pressdruck von 30 MPa und einer maximalen Temperatur von 2.200°C mit einer Haltezeit von 30 min verdichtet.

Im ersten Fall wurde durch das Heißpressen ein Target mit einer Dichte des Materials von 3,3 g/cm<sup>3</sup> erreicht, was 73 % der theoretischen Dichte entspricht

10 und im zweiten Fall wurde ein Target mit einer Dichte des Materials von 3,4 g/cm<sup>3</sup> erreicht, was 76 % der theoretischen Dichte entspricht.

Die nach den Beispielen 1 und 2 hergestellten Targets wurden für Vergleichsversuche in einen Kathodenhalter aus Molybdän mit einer Grafitfolie 15 zur thermischen Kontaktierung eingebaut.

Die entsprechenden Kathoden wurden dann in einer ARC-PVD Anlage mit den folgenden Beschichtungsparametern auf ihr Verhalten untersucht:

- ARC Strom 60 – 70 A
- Spannung 21 V
- KammerTemperatur 24°C
- Prozessdruck 1,5 Pa Argon.

Die nach Beispiel 3 hergestellten Targets wurden aufgrund ihrer geringen Dichte bereits bei der Bearbeitung für den Einbau in den Kathodenhalter

25 zerstört und konnten daher nicht eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäß nach Beispiel 1 hergestellte Target hat sich in einem 60 minütigen Betrieb stabil verhalten. Das Target wies keinerlei Risse auf und zeigte eine glatte um 1 bis 2 mm in der Dicke abgetragene Oberfläche.

30

Das nicht erfindungsgemäß nach dem Beispiel 2 hergestellte Target ist bereits nach wenigen Minuten des Betriebes gerissen und kurz darauf völlig zerstört worden.

Die nach den Vergleichsbeispielen 2 und 3 hergestellten Targets zeigen deutlich, dass sowohl die Zugabe von Kohlenstoff, als auch die gleichmäßige Verteilung geringer Anteile an Eisen, welche ausschließlich durch den Abrieb bei der Mahlung in das Ausgangspulver eingebracht werden, notwendig sind um eine gute Funktionalität der Targets zu gewährleisten.

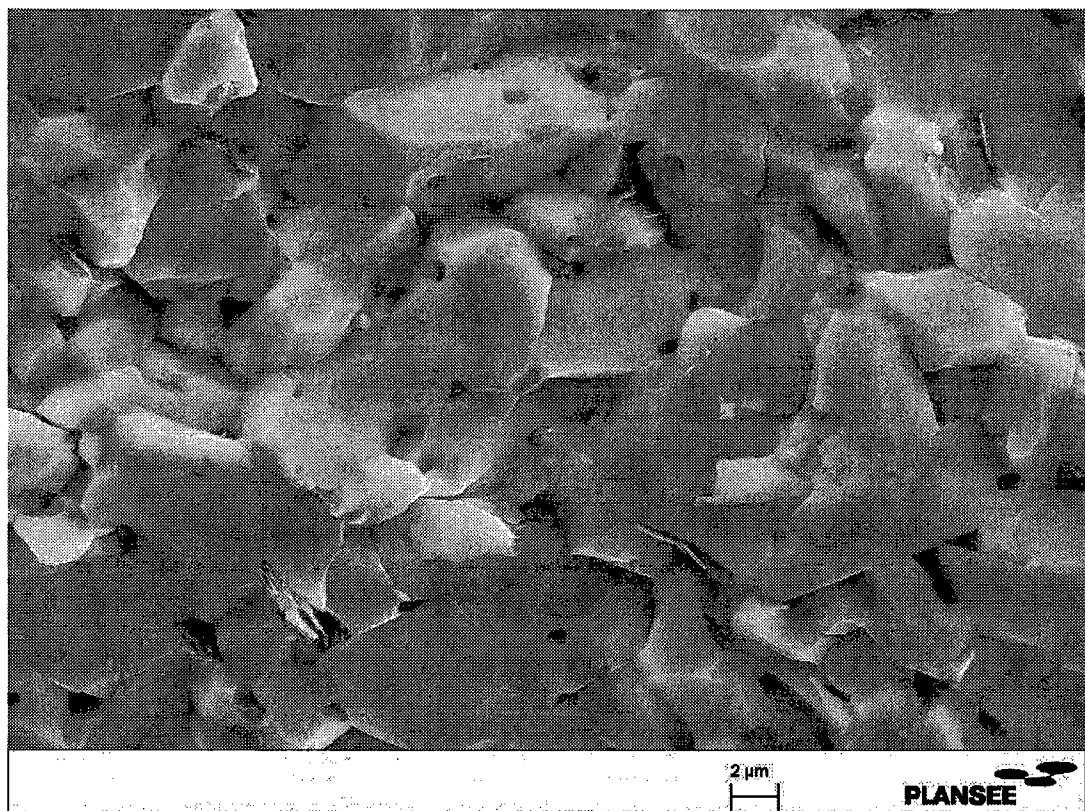
5 Die Erfindung ist keinesfalls auf die beschriebenen Herstellungsbeispiele beschränkt. So sind insbesondere auch Targets mit eingeschlossen, welche durch ein Bondverfahren stoffschlüssig mit einer Kühlplatte beispielsweise aus 10 Molybdän verbunden sind.

## Patentansprüche

1. Titandiborid Target für die physikalische Dampfabscheidung, welches  
Anteile von einem oder mehreren Metallen aus der Gruppe Eisen, Nickel,  
5 Kobalt und Chrom, sowie Kohlenstoff enthält,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass
  - die mittlere Korngröße der TiB<sub>2</sub> Körner zwischen 1 µm und 20 µm liegt
  - der Kohlenstoffgehalt in einem Bereich von 0,1 bis 5 Gew.% liegt
  - 10 - der Gesamtgehalt von Fe, Ni, Co und/oder Cr im Bereich von 500 bis 3.000 µg/g liegt
  - der Kohlenstoff in freier Form an den Korngrenzen der TiB<sub>2</sub> Körner so verteilt ist, dass die mittleren Abstände zwischen den einzelnen Kohlenstoffteilchen kleiner sind als 20 µm
  - 15 - die Porosität weniger als 5 Vol.% beträgt.
2. Titandiborid Target nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Kohlenstoffgehalt in einem Bereich von 0,5 bis 3 Gew.% liegt.  
20
3. Titandiborid Target nach Anspruch 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Korngröße der TiB<sub>2</sub> Körner zwischen 2 µm und 10 µm beträgt.
- 25 4. Titandiborid Target nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Fe-Gehalt im Bereich von 1.000 bis 2.000 µg/g enthält.
5. Verfahren zur Herstellung eines Titandiborid Targets nach einem der  
30 Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass eine Ausgangspulvermischung aus TiB<sub>2</sub> Pulver und Grafitpulver in einem Mahlaggregat mit Mahlkugeln, die ein oder mehrere Metalle aus der Gruppe Fe, Ni, Co und Cr enthalten, gemahlen wird, bis der Gesamtgehalt an Fe, Ni, Co und/oder Cr im Bereich von 500 bis 3.000 µg/g liegt und dass die fertig

gemahlene Pulvermischung durch Heißpressen, bei einem Pressdruck im Bereich von 10 MPa bis 40 MPa und einer Temperatur im Bereich von 1.600°C bis 2.000°C, verdichtet wird.

- 5     6. Verfahren zur Herstellung einer Titandiborid Verdampfungsquelle nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass eine Ausgangspulvermischung aus TiB<sub>2</sub> Pulver und Grafitpulver in einem Attritor, mit Mahlkugeln aus Eisen, gemahlen wird bis der Eisengehalt im Bereich von 1.000 bis 2.000 µg/g liegt und dass die gemahlene Pulvermischung durch Heißpressen, bei einem
- 10    Pressdruck im Bereich von 25 bis 35 MPa und einer Temperatur im Bereich von 1.600°C und 1.850°C, verdichtet wird.



Figur 1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/AT2011/000209

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. C23C14/34 C23C14/06 C22C29/14  
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
**C23C C22C B22F**

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data**

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6 248446 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP) 6 September 1994 (1994-09-06) abstract; example 2 ----- KNOTEK O ET AL: "Ceramic cathodes for arc-physical vapour deposition: development and application", SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, vol. 49, no. 1-3, 10 December 1991 (1991-12-10), pages 263-267, XP002651249, ELSEVIER, AMSTERDAM [NL] ISSN: 0257-8972, DOI: 10.1016/0257-8972(91)90066-6 [retrieved on 1991-12-10] cited in the application the whole document -----	1-6
A		1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "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)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"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.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
19 July 2011	28/07/2011
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Hoyer, Wolfgang

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No  
PCT/AT2011/000209

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 6248446	A 06-09-1994	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT2011/000209

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 INV. C23C14/34 C23C14/06 C22C29/14  
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
**C23C C22C B22F**

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data**

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	JP 6 248446 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP) 6. September 1994 (1994-09-06) Zusammenfassung; Beispiel 2 -----	1-6
A	KNOTEK O ET AL: "Ceramic cathodes for arc-physical vapour deposition: development and application", SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, Bd. 49, Nr. 1-3, 10. Dezember 1991 (1991-12-10), Seiten 263-267, XP002651249, ELSEVIER, AMSTERDAM [NL] ISSN: 0257-8972, DOI: 10.1016/0257-8972(91)90066-6 [gefunden am 1991-12-10] in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-6



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"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)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"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

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

19. Juli 2011

28/07/2011

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hoyer, Wolfgang

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT2011/000209

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 6248446	A 06-09-1994	KEINE	