

(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  
16. August 2018 (16.08.2018)

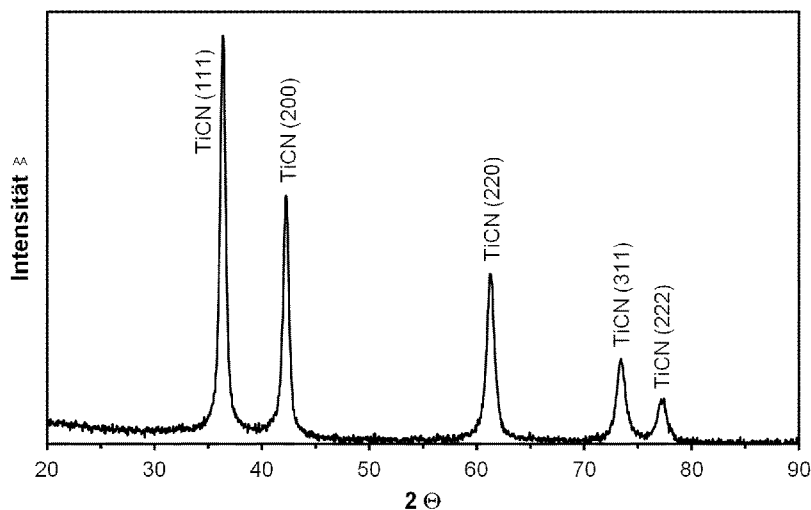


(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2018/146013 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation: *C23C 28/04* (2006.01) *C23C 16/36* (2006.01) *C23C 16/30* (2006.01)
- (72) Erfinder: ENDLER, Ingolf; Friedewaldstr. 15a, 01640 Coswig (DE). HÖHN, Mandy; Junghansstr. 30b, 01277 Dresden (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2018/052635
- (74) Anwalt: RAUSCHENBACH, Dieter; Bienertstraße 15, 01187 Dresden (DE).
- (22) Internationales Anmeldedatum: 02. Februar 2018 (02.02.2018)
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 10 2017 102 642.8  
10. Februar 2017 (10.02.2017) DE
- (71) Anmelder: FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Hansastr. 27c, 80686 München (DE).

(54) Title: ARTICLES CONSISTING OF METAL, HARD METAL, CERMET OR CERAMIC AND COATED WITH A HARD MATERIAL, AND METHOD FOR PRODUCING SUCH ARTICLES

(54) Bezeichnung: HARTSTOFFBESCHICHTETE KÖRPER AUS METALL, HARTMETALL, CERMET ODER KERAMIK UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DERARTIGER KÖRPER



BB  
Abbildung 1

AA Intensity  
BB Figure 1

(57) Abstract: The invention relates to articles consisting of metal, hard metal, cermet or ceramic and coated with a hard material, and to a method for producing such articles. The hard material layers according to the invention can be used, for example, as anti-wear layers for cutting tools, as protective layers for turbine blades or as diffusion barriers in microelectronics. The problem addressed by the invention is that of providing hard material layers which have a high level of hardness, oxidation resistance and excellent wear resistance. This problem includes providing a cost-effective method for producing such hard material layers. The problem is solved by articles consisting of metal, hard metal, cermet or ceramic and coated with hard material and by a method for producing such articles, which are coated with a single or multiple layer system using a thermal CVD method without plasma excitation, wherein the



WO 2018/146013 A1

**(84) Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

---

single or multiple layer system has at least one nanocomposite layer having a first, nanocrystalline phase consisting of cubic titanium oxycarbonitride and a second, amorphous phase consisting of silicon oxycarbonitride or silicon oxycarbide.

**(57) Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft hartstoffbeschichtete Körper aus Metall, Hartmetall, Cermet oder Keramik sowie ein Verfahren zur Herstellung derartiger Körper. Die erfindungsgemäßen Hartstoffschichten können beispielsweise als Verschleißschutzschichten für Schneidwerkzeuge, als Schutzschichten für Turbinenschaufeln oder als Diffusionsbarrieren in der Mikroelektronik eingesetzt werden. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Hartstoffschichten bereitzustellen, die eine hohe Härte, Oxidationsbeständigkeit und exzellente Verschleißfestigkeit aufweisen. Eingeschlossen in diese Aufgabe ist die Bereitstellung eines kostengünstigen Verfahrens zur Erzeugung derartiger Hartstoffschichten. Gelöst wird die Aufgabe durch hartstoffbeschichtete Körper aus Metall, Hartmetall, Cermet oder Keramik und ein Verfahren zur Herstellung derartiger Körper, die mittels eines thermischen CVD-Verfahrens ohne Plasmaanregung mit einem ein- oder mehrlagigen Schichtsystem beschichtet sind, wobei das ein- oder mehrlagige Schichtsystem mindestens eine Nanokompositschicht mit einer ersten nanokristallinen Phase aus kubischem Titanoxykarbonitrid und einer zweiten amorphen Phase aus Siliziumoxykarbonitrid oder Siliziumoxykarbid aufweist.

Hartstoffbeschichtete Körper aus Metall, Hartmetall, Cermet oder Keramik und Verfahren zur Herstellung derartiger Körper

- 5 Die Erfindung betrifft hartstoffbeschichtete Körper aus Metall, Hartmetall, Cermet oder Keramik sowie ein Verfahren zur Herstellung derartiger Körper. Die erfindungsgemäßen Hartstoffschichten können beispielsweise als Verschleißschutzschichten für Schneidwerkzeuge, als Schutzschichten für Turbinenschaufeln oder als Diffusionsbarrieren in der Mikroelektronik eingesetzt  
10 werden.

Hartmetall- und Keramikwerkzeuge weisen heute verschiedene Verschleißschutzschichten auf, die die Standzeit der Werkzeuge entscheidend erhöhen. Durch ihre besonderen Eigenschaften, wie beispielsweise eine hohe Härte  
15 und eine gute Oxidations- und Temperaturbeständigkeit, wird das Werkzeug geschützt und die Leistungsfähigkeit deutlich erhöht.

Aus dem Stand der Technik sind bereits eine Vielzahl Hartstoffschichten bekannt. Diese unterscheiden sich hinsichtlich der Zusammensetzung, der Struktur und den Eigenschaften.

- 20 Als Verschleißschutzschichten sind beispielsweise Hartstoffschichten bekannt, die aus TiSiCN oder aus TiSiCNO bestehen, wobei zur Herstellung PVD- oder plasmagestützte CVD-Verfahren eingesetzt werden.

Aus der JP 2004 074 361 A ist eine Oberflächenbeschichtung bekannt, die auf einem Substrat angeordnet ist, wobei die Oberflächenbeschichtung aus einem Nitrid,  
25 Karbonitrid, Oxynitrid oder Oxykarbonitrid von  $(M_xSi_y)$  besteht. M ist Ti, Al, Cr, Zr, V, Hf, Nb, Mo, W, Ta und es gilt  $0,1 \leq y \leq 0,8$ , wobei  $x + y = 1$  ist. Das beschichtete Hartstoffwerkzeug weist eine Härte der Oberflächenbeschichtung auf, die sich kontinuierlich oder schrittweise von der Substratoberfläche zur Oberfläche der Beschichtung ändert.

- 30 Aus der JP 2004 114 219 A ist eine Oberflächenbeschichtung bekannt, die auf einem Substrat angeordnet ist, wobei die Oberflächenbeschichtung aus  $(Ti_xSi_y)(C_aN_bO_c)$ ,

gebildet ist und eine Zusammensetzung  $0,1 \leq y \leq 0,8$  bei  $x + y = 1$ ,  $0 \leq a \leq 0,6$  und  $0 \leq b \leq 1,0$  und  $0 \leq c \leq 0,5$  bei  $a + b + c = 1$  aufweist. Die Menge an C in der Oberflächenschicht steigt von Oberflächenseite des Substrates zur Oberfläche der Beschichtung kontinuierlich an.

- 5 Aus der EP 1 382 709 A1 ist eine mehrlagige Beschichtung bekannt, bei der eine Einzellage durch eine TiSiCN- oder TiSiCNO-Schicht gebildet wird, die eine Nanokompositstruktur aufweist. Diese Schicht besteht aus einer kubischen TiSiCN- oder TiSiCNO-Phase mit einer Kristallitgröße zwischen 0,1 nm und 10 nm sowie einem amorphen Nitrid, Karbid, Karbonitrid, Oxynitrid, Oxykarbonitrid von Si. Alle  
10 Schichten werden mittels PVD hergestellt.

Allerdings ist bekannt, dass die mittels PVD-Verfahren hergestellten TiSiCNO-Schichten eine geringe Härte von maximal 10 GPa aufweisen (Zheng, Y. et al.: „Evaluation of mechanical properties of Ti(Cr)Si(O)N coated cemented carbide tools“, Vacuum 90 (2013) 50). Die Ursache für die geringe Härte in den genannten  
15 Schichten ist darin zu finden, dass der hohe Sauerstoffeinbau zur Ausbildung kristalliner Ti-O-Verbindungen und zu einer geringen Härte führt, andererseits dadurch eine gute Biokompatibilität erreicht wird.

Aus der WO 2008 129 528 A2 ist ein beschichtetes Metallsubstrat bekannt, dass zumindest eine Schicht aus einem Titan-basierten Hartstoff aufweist, der mit  
20 mindestens einem Legierungselement aus der Liste von Chrom, Vanadium und Silizium legiert ist. Die Gesamtmenge der Legierungselemente liegt zwischen 1% und 50% des Metallgehaltes, wobei die Schicht eine allgemeine Formel  $(\text{Ti}_{100-a-b-c}\text{Cr}_a\text{V}_b\text{Si}_c)\text{C}_x\text{N}_y\text{O}_z$  hat. Die Schicht wird mittels CVD-Verfahren hergestellt. Bei dem angegebenen CVD-Verfahren handelt es sich um einen Mitteltemperaturprozess, bei  
25 dem die Legierungselemente Cr, V, Si immer in geringer Menge zugegeben werden. Zudem ist angegeben, dass der Partialdruck des Siliziumchlorides 0,1% bis 30% von dem des Metallchlorides  $\text{TiCl}_4$  beträgt.

Aus der DE 10 2011 087 715 A1 sind hartstoffbeschichtete Körper aus Metall, Hartmetall, Cermet oder Keramik bekannt, die mit einer TiSiCN-Kompositschicht oder  
30 mit einem mehrlagigen Schichtsystem beschichtet sind, das mindestens eine TiSiCN-Kompositschicht enthält, wobei die TiSiCN-Kompositschicht eine nanokristalline Phase aus  $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$  und eine zweite Phase aus amorphem  $\text{SiC}_x\text{N}_y$

enthält und mittels thermischem CVD-Verfahren ohne zusätzliche Plasmaanregung hergestellt ist. Zudem ist ein Verfahren zur Herstellung derartiger hartstoffbeschichteter Körper aus Metall, Hartmetall, Cermet oder Keramik angegeben, bei dem die TiSiCN-Kompositschicht in einer Gasmischung, die ein oder mehrere Titanhalogenide, einen oder mehrere siliciumhaltige Precursoren, Wasserstoff, sowie reaktive Verbindungen mit Kohlenstoff- und Stickstoffatomen und/oder Stickstoffverbindungen und/oder Kohlenwasserstoffen und/oder inerte Edelgase enthält, mit einem thermischen CVD-Prozess bei Temperaturen zwischen 700 °C und 1100 °C und bei Drücken zwischen 10 Pa und 101,3 kPa ohne zusätzliche Plasmaanregung auf dem Körper abgeschieden wird.

Nachteilig bei den bekannten Lösungen ist es, dass der Sauerstoffeinbau in TiSiCN-Schichten zur Verringerung der Härte und Oxidationsbeständigkeit und damit zu einer unzureichenden Verschleißbeständigkeit führt und die Verfahren zur Erzeugung von Hartstoffschichten aufwendig und kostenintensiv sind. Bei den bisherigen CVD-Verfahren erfolgt der Sauerstoffeinbau außerdem unkontrolliert.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Hartstoffschichten bereitzustellen, die neben einer hohen Härte und Oxidationsbeständigkeit eine exzellente Verschleißfestigkeit aufweisen. Eingeschlossen in diese Aufgabe ist die Bereitstellung eines Verfahrens, das auch unter industriellen Bedingungen kostengünstig eine Erzeugung derartiger Hartstoffschichten ermöglicht.

Die Aufgabe wird mit den Merkmalen der Patentansprüche gelöst, wobei die Erfindung auch Kombinationen der einzelnen abhängigen Patentansprüche im Sinne einer UND-Verknüpfung mit einschließt, solange sie sich nicht gegenseitig ausschließen.

Erfindungsgemäß werden hartstoffbeschichtete Körper aus Metall, Hartmetall, Cermet oder Keramik bereitgestellt, die mittels eines thermischen CVD-Verfahrens ohne Plasmaanregung mit einem ein- oder mehrlagigen Schichtsystem beschichtet sind, wobei das ein- oder mehrlagige Schichtsystem mindestens eine Nanokompositschicht mit einer Gesamtzusammensetzung  $(\text{Ti}_x\text{Si}_y)(\text{C}_a\text{N}_b\text{O}_c)$  mit  $0,7 < x \leq 0,99$  und  $0,01 \leq y < 0,3$  und  $0,4 < a < 0,9$  und  $0,1 < b < 0,6$  und  $0,01 < c \leq 0,1$  enthält, wobei die Nanokompositschicht eine erste nanokristalline Phase aus kubischem Titanoxykarbonitrid mit einer Kristallitgröße von 10 nm bis 100 nm und

eine zweite amorphe Phase aus Siliziumoxykarbonitrid oder Siliziumoxykarbid aufweist, und wobei die Nanokompositschicht einen Chlorgehalt zwischen 0,001 und 1 At.-% aufweist.

Vorteilhafterweise sind mehrere Nanokompositschichten angeordnet.

- 5 Ebenfalls ist vorteilhaft, wenn die hartstoffbeschichteten Körper die ein oder mehreren Nanokompositschichten einen Gradienten hinsichtlich des Si/Ti-Atomverhältnisses aufweisen.

In einer vorteilhaften Ausführung besitzt mindestens eine Nanokompositschicht eine lamellare Struktur, wobei vorteilhafterweise die Schicht mit lamellarer Struktur  
10 Lamellen mit einer Dicke zwischen 50 nm und 500 nm aufweist. Auch ist vorteilhaft, wenn die Schicht mit lamellarer Struktur Lamellen mit unterschiedlichen Si/Ti-Atomverhältnissen aufweist.

Ebenso ist vorteilhaft, wenn die Nanokompositschicht eine Härte von 3000 HV bis 4000 HV, und ganz besonders vorteilhaft eine Härte von 3300 HV bis 3600 HV  
15 aufweist.

Weiterhin ist vorteilhaft, wenn die nanokristalline Phase eine Kristallitgröße von 10 nm bis 20 nm aufweist.

In einer vorteilhaften Ausführung der hartstoffbeschichteten Körper weist die Nanokompositschicht ein Schichtdicke von 1  $\mu\text{m}$  bis 10  $\mu\text{m}$ , und ganz besonders  
20 vorteilhaft eine Schichtdicke von 4  $\mu\text{m}$  bis 7  $\mu\text{m}$  auf.

Vorteilhaft ist auch, wenn eine oder mehrere Deckschichten und/oder Anbindungsschichten vorhanden sind, wobei vorteilhafterweise die Deckschichten und/oder Anbindungsschichten aus einem oder mehreren Nitriden, Karbiden, Karbonitriden, Oxynitriden, Oxykarbiden, Oxykarbonitriden, Oxiden von Ti, Hf, Zr, Cr  
25 und/oder Al oder Mischphasen dieser Elemente bestehen.

Erfindungsgemäß wird ein Verfahren zur Herstellung hartstoffbeschichteter Körper aus Metall, Hartmetall, Cermet oder Keramik bereitgestellt, bei dem mittels eines thermischen CVD-Verfahrens ohne Plasmaanregung mindestens eine  
30  $(\text{Ti}_x\text{Si}_y)(\text{CaNbO}_c)$ -Nanokompositschicht in einer Gasmischung aus  $\text{TiCl}_4$ , einem oder mehreren Siliziumchloriden,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  und/oder  $\text{CO}_2$  und bei Temperaturen

zwischen 700°C und 950°C und bei Drücken zwischen 0,1 kPa und 0,1 MPa abgeschieden wird, wobei ein Atomverhältnis Si/Ti der Silizium- und Titanchloride in der Gasphase größer 1 gewählt wird.

Vorteilhafterweise wird der Gasmischung N<sub>2</sub> zugegeben.

- 5 Mit der erfindungsgemäßen Lösung wird eine Hartstoffbeschichtung für Körper aus Metall, Hartmetall, Cermet oder Keramik bereitgestellt, die neben einer hohen Härte und Oxidationsbeständigkeit eine exzellente Verschleißfestigkeit aufweist. Die erfindungsgemäße Hartstoffbeschichtung wird mittels thermischen CVD-Verfahren ohne Plasmaanregung hergestellt, wodurch auch unter industriellen Bedingungen  
10 kostengünstig eine Erzeugung derartiger hartstoffbeschichteter Körper möglich wird.

Mit dem thermischen CVD-Verfahren ohne Plasmaanregung wird auf den Körpern aus Metall, Hartmetall, Cermet oder Keramik ein ein- oder mehrlagiges Schichtsystem abgeschieden, wobei das ein- oder mehrlagige Schichtsystem mindestens eine Nanokompositschicht mit einer Gesamtzusammensetzung  
15  $(\text{Ti}_x\text{Si}_y)(\text{C}_a\text{N}_b\text{O}_c)$  mit  $0,7 < x \leq 0,99$  und  $0,01 \leq y < 0,3$  und  $0,4 < a < 0,9$  und  $0,1 < b < 0,6$  und  $0,01 < c \leq 0,1$  aufweist.

Die Nanokompositschicht weist eine erste nanokristalline Phase aus kubischem Titanoxykarbonitrid auf, wobei die Kristallite in einer Größe von 10 nm bis 100 nm  
20 vorliegen. Zudem weist die erfindungsgemäße Nanokompositschicht eine zweite amorphe Phase aus Siliziumoxykarbonitrid oder Siliziumoxykarbid auf.

Mit dem Vorliegen zweier unterschiedlicher Phasen in der Nanokompositschicht, nämlich der nanokristallinen Phase aus kubischem Titanoxykarbonitrid und der  
25 zweiten amorphen Phase aus Siliziumoxykarbonitrid oder Siliziumoxykarbid, werden hinsichtlich Verschleißbeständigkeit und Oxidationsbeständigkeit besonders gute Eigenschaften erzielt.

Während diese zweiphasige Nanokompositstruktur zu besonders hohen Härtewerten der Nanokompositschicht führt, wird durch das Vorhandensein der amorphen Phase  
30 aus Siliziumoxykarbonitrid oder Siliziumoxykarbid eine wesentlich verbesserte Oxidationsbeständigkeit erreicht.

Zudem wird aufgrund des geringen Chlorgehaltes zwischen 0,001 und 1 At.-% in der Nanokompositschicht eine Degradierung der Nanokompositschicht vermieden.

Vorteilhafterweise können die hartstoffbeschichteten Körper auch mehrere  
5 Nanokompositschichten aufweisen, wobei es möglich ist, dass entweder nur eine der  
einzelnen Nanokompositschichten für sich einen Gradienten hinsichtlich des Si/Ti-  
Atomverhältnisses aufweist. Möglich ist aber auch, dass die gesamte  
Nanokompositschicht, die aus mehreren einzelnen Nanokompositschichten bestehen  
10 kann, einen Gradienten hinsichtlich des Si/Ti-Atomverhältnisses aufweist. Durch die  
Berücksichtigung eines Gradienten hinsichtlich des Si/Ti-Atomverhältnisses in  
mindestens einer Nanokompositschicht wird erreicht, dass die  
Verschleißigenschaften der hartstoffbeschichtete Körper individuell abgestimmt und  
damit beispielsweise die Standzeit der hartstoffbeschichteten Körper wesentlich  
verbessert ist.

15

Zusätzlich verbesserte mechanische Eigenschaften werden dann erreicht, wenn  
mindestens eine Nanokompositschicht eine lamellare Struktur aufweist, wobei die  
Lamellen eine Dicke von 50 nm bis 500 nm und unterschiedliche Si/Ti-  
Atomverhältnis aufweisen.

20

Der Vorteil derartiger lamellarer Strukturen in mindestens einer Nanokompositschicht  
besteht darin, dass die Rissausbreitung in der Nanokompositschicht behindert wird.  
Dadurch wird beispielsweise die Standzeit der Verschleißschicht und des  
Werkzeuges wesentlich verbessert.

25

Mit der erfindungsgemäßen nanokristallinen Struktur der Hartstoffschicht sowie dem  
gezielten Einsatz von CO und/oder CO<sub>2</sub> werden besonders hohe Härtewerte von  
3000 HV [0,01] bis 4000 HV [0,01], insbesondere von 3300 HV [0,01] bis 3600 HV  
[0,01] erreicht. Zudem konnte durch den Einsatz der speziellen sauerstoffhaltigen  
30 Precusoren und dem Einsatz des erfindungsgemäßen thermischen CVD-Verfahrens  
ohne Plasmaanregung erreicht werden, dass die nanokristalline Phase aus  
kubischem Titanoxykarbonitrid in einer vorteilhaften Ausgestaltung eine  
Kristallitgröße von 10 nm bis 20 nm aufweist.

Die Nanokompositschicht weist vorteilhafterweise eine Schichtdicke von 1  $\mu\text{m}$  bis 10  $\mu\text{m}$  auf und in besonders vorteilhafter Ausführung eine Schichtdicke von 4  $\mu\text{m}$  bis 7  $\mu\text{m}$ . Durch das erfindungsgemäße thermische CVD-Verfahren ohne Plasmaanregung und den damit verbundenen Prozessparametern während des Beschichtens der Körper aus Metall, Hartmetall, Cermet oder Keramik ist es möglich, derart vorteilhafte Schichtdicken herzustellen, die auf das jeweilige Einsatzgebiet und die Anwendung individuell abgestimmt werden. Zudem ist es möglich, durch das erfindungsgemäße Verfahren auch komplizierte Formen, Hinterschneidungen, Bohrungen und schwer erreichbare Bereiche der Körper mit der erfindungsgemäßen Nanokompositschicht zu beschichten, wodurch ein wesentlich breiteres Einsatzgebiet ermöglicht wird.

Besonders vorteilhaft ist es, wenn zwischen zu beschichtendem Körper und erfindungsgemäßer Nanokompositschicht eine oder mehrere Anbindungsschichten vorhanden sind und/oder auf der Nanokompositschicht eine oder mehrere Deckschichten aufgebracht sind. Durch die Verwendung einer oder mehrerer Anbindungsschichten wird insbesondere eine wesentlich bessere Haftung der erfindungsgemäßen Nanokompositschicht auf dem Körper aus Metall, Hartmetall, Cermet oder Keramik realisiert. Das Aufbringen einer oder mehrerer Deckschichten ermöglicht eine weitere Steigerung der Oxidationsbeständigkeit oder eine Herabsetzung der Reibung zwischen Schicht und Werkstück, wodurch beispielsweise eine wesentlich verbesserte Standzeit der Verschleißschicht erreicht wird. Vorteilhafterweise bestehen die Deckschichten und/oder Anbindungsschichten aus einem oder mehreren Nitriden, Karbiden, Karbonitriden, Oxynitriden, Oxykarbiden, Oxykarbonitriden, Oxiden von Ti, Hf, Zr, Cr und/oder Al oder Mischphasen dieser Elemente.

Erfindungsgemäß werden die TiSiCNO-Nanokompositschichten auf Körpern aus Metall, Hartmetall, Cermet oder Keramik bereitgestellt, die dadurch besonders vorteilhafte Eigenschaften aufweisen. Erreicht wird dies durch das erfindungsgemäße thermische CVD-Verfahren ohne Plasmaanregung, bei dem mindestens eine  $(\text{Ti}_x\text{Si}_y)(\text{C}_a\text{N}_b\text{O}_c)$ -Nanokompositschicht in einer Gasmischung aus  $\text{TiCl}_4$ , einem oder mehreren Siliziumchloriden,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  und/oder  $\text{CO}_2$  und bei Temperaturen zwischen  $700^\circ\text{C}$  und  $950^\circ\text{C}$  und bei Drücken zwischen 0,1 kPa und

0,1 MPa abgeschieden wird, wobei ein Atomverhältnis Si/Ti der Silizium- und Titanchloride in der Gasphase größer 1 gewählt wird.

Gegenüber bekannten TiSiCN-Nanokompositschichten wird durch den gezielten Einbau von Sauerstoff unter Verwendung eines Gaszusatzes aus CO und/oder CO<sub>2</sub> eine Verringerung der Korngröße der kubischen Titankarbonitrid-Phase unter gleichzeitiger Umwandlung in Titanoxykarbonitrid erreicht.

Überraschenderweise konnte festgestellt werden, dass beispielsweise durch die besondere Auswahl der sauerstoffhaltigen Precursoren CO und/oder CO<sub>2</sub> in Verbindung mit den speziellen Verfahrensbedingungen ein gezielter Einbau von Sauerstoff in die zweite amorphe Phase erreicht und dadurch die Struktur der Nanokompositschicht wesentlich beeinflusst wird. Damit wird erreicht, dass bereits bei geringen Si-Gehalten die Kristallitgröße der nanokristallinen Phase wesentlich verringert wird, was zu einem besonders feinen Gefüge und erheblich verbesserten mechanischen Eigenschaften der Verschleißschicht führt.

Dies zeigen exemplarisch die in der Tabelle dargestellten Ergebnisse von mittels CVD-Verfahren durchgeführten Beschichtungen und Experimente.

20

Abscheidungs-temperatur (°C)	Druck (kPa)	SiCl <sub>4</sub> /TiCl <sub>4</sub> -Verhältnis	CO-Zusatz	Härte HV[0.01]	Kristallitgröße (nm)
850	6	2,45	kein	3670	28
850	6	2,45	0,3 Vol.-%	3970	18

Da bei CVD-Prozessen mit derartig komplexen Gasmischungen nicht vorhersagbar ist, wie der Einbau von O bei der Verwendung der sauerstoffhaltigen Precursoren CO bzw. CO<sub>2</sub> in die mehrphasige Nanokompositschicht erfolgt, wurden spektroskopische Untersuchungen zur Bestimmung der Bindungsverhältnisse durchgeführt.

Die Ausbildung von Ti-O- und Si-O-Bindungen konnte mittels XPS-Spektroskopie durch Analyse der O1s- und Si2p-Spektren nachgewiesen werden. Bei der erfindungsgemäßen (Ti<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>)(C<sub>a</sub>N<sub>b</sub>O<sub>c</sub>)-Nanokompositschicht zeigte sich überraschend,

dass bei einem definierten Sauerstoffeinbau sehr hohe Härten mittels Vickersindenter bis 4000 HV [0.01] erreicht werden, sofern ein Sauerstoffgrenzwert  $c = 0,1$  in der Nanokompositschicht nicht überschritten wird.

Überraschenderweise wurde festgestellt, dass bei der Verwendung der sauerstoffhaltigen Precursoren CO und/oder CO<sub>2</sub> Lamellenstrukturen auftreten, wenn ein SiCl<sub>4</sub>/TiCl<sub>4</sub>-Verhältnisses zwischen 4 und 7 eingestellt wird.

Nachstehend ist die Erfindung an Ausführungsbeispielen und Abbildungen näher erläutert. Die Abbildungen zeigen:

10 Abb.1: Röntgendiffraktogramm der mittels CVD-Verfahren ohne Plasmaanregung hergestellten  $(Ti_xSi_y)(C_aN_bO_c)$  - Nanokompositschicht gemäß Ausführungsbeispiel 1,

Abb.2: XPS-Spektrum mit aufgelöstem Si2p-Peak für die  $(Ti_xSi_y)(C_aN_bO_c)$ -Nanokompositschicht in Ausführungsbeispiel 1,

15 Abb.3: Röntgendiffraktogramm der mittels CVD hergestellten  $(Ti_xSi_y)(C_aN_bO_c)$ -Nanokompositschicht gemäß Ausführungsbeispiel 2.

Abb.4: XPS-Spektrum mit O1s-Peak für die  $(Ti_xSi_y)(C_aN_bO_c)$ -Nanokompositschicht in Ausführungsbeispiel 2,

20 Abb.5: TEM-Aufnahme der  $(Ti_xSi_y)(C_aN_bO_c)$ -Nanokompositschicht (B) mit Lamellenstruktur und der darunterliegenden TiN-Schicht (A) gemäß Ausführungsbeispiel 3,

Abb.6: XPS-Spektrum mit aufgelöstem Si2p-Peak für die  $(Ti_xSi_y)(C_aN_bO_c)$ -Nanokompositschicht in Ausführungsbeispiel 4.

#### Ausführungsbeispiel 1

25 Auf WC/Co-Hartmetallwendeschneidplatten, die mit einem 5  $\mu$ m dicken TiN/TiCN/TiN-Schichtsystem vorbeschichtet sind, wird eine siliziumreiche  $(Ti_xSi_y)(C_aN_bO_c)$ -Nanokompositschicht mittels thermischen CVD-Verfahren als Deckschicht abgeschieden. Der Beschichtungsprozess wird in einem Heißwand-CVD-Reaktor mit einem Innendurchmesser von 75 mm durchgeführt. Die CVD-

Beschichtung erfolgt mit einer Gasmischung aus 0,09 Vol.-%  $\text{TiCl}_4$ , 0,58 Vol.-%  $\text{SiCl}_4$ , 0,23 Vol.-%  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 0,31 Vol.-%  $\text{CO}$  und 98,79 Vol.-%  $\text{H}_2$ . Die Abscheidungstemperatur beträgt  $850^\circ\text{C}$  und der Prozessdruck 6 kPa. Nach einer Beschichtungszeit von 90 min wird eine 4,5  $\mu\text{m}$  dicke  $(\text{Ti}_x\text{Si}_y)(\text{C}_a\text{N}_b\text{O}_c)$ -Schicht erhalten.

Aus dem Röntgendiffraktogramm in Abbildung 1 ist ersichtlich, dass bei der im streifenden Einfall durchgeführten röntgenographischen Dünnschichtanalyse nur eine kubische  $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ -Phase nachgewiesen wird. XPS-Untersuchungen ergaben, dass die kubische  $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ -Phase aus Titanoxykarbonitrid besteht. Das  $\text{O}1s$ -Spektrum weist einen breiten Peak zwischen 529 und 533 eV auf, der sowohl auf Ti-O- als auch Si-O-Bindungen zurückzuführen ist. Die Nanokompositschicht enthält als weitere Phase amorphes Siliziumoxykarbonitrid, das durch die in Abbildung 2 gezeigte XPS-Analyse nachgewiesen wurde.

Mittels Rietveld-Analyse wurde für die nanokristalline Titanoxykarbonitrid-Phase eine Kristallitgröße von  $18,3 \pm 1,8$  nm ermittelt.

Die Elementanalyse mittels WDX ergab folgende Elementgehalte:

39,5 At.-% Ti,  
9,7 At.-% Si,  
27,2 At.-% C,  
21,0 At.-% N,  
2,1 At.-% O,  
und 0,5 At.-% Cl.

Für diese  $(\text{Ti}_x\text{Si}_y)(\text{C}_a\text{N}_b\text{O}_c)$ -Nanokompositschicht ergibt sich ein  $y$ -Wert von 0,2, der entsprechend  $y = \text{Si}/(\text{Si} + \text{Ti})$  aus den Konzentrationen in At.-% errechnet wird. Aus der WDX-Elementanalyse ergibt sich eine Gesamtzusammensetzung für C, N, O mit  $a = 0,54$ ,  $b = 0,42$  und  $c = 0,04$ . Mittels Vickersindenter wurde eine Mikrohärtigkeit von 3590 HV [0,01] gemessen.

### Ausführungsbeispiel 2

Auf WC/Co-Hartmetallwendeschnidplatten, die mit einem 5  $\mu\text{m}$  dicken TiN/TiCN/TiN-Schichtsystem vorbeschichtet sind, wird eine siliziumarme

(Ti<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>)(C<sub>a</sub>N<sub>b</sub>O<sub>c</sub>)-Nanokompositschicht mittels thermischen CVD-Verfahren als Deckschicht abgeschieden. Der Beschichtungsprozess wird in einem Heißwand-CVD-Reaktor mit einem Innendurchmesser von 75 mm durchgeführt. Die CVD-Beschichtung erfolgt mit einer Gasmischung aus 0,18 Vol.-% TiCl<sub>4</sub>, 0,57 Vol.-% SiCl<sub>4</sub>, 0,22 Vol.-% CH<sub>3</sub>CN, 0,78 Vol.-% CO, 71,38 Vol.-% H<sub>2</sub> und 26,87 Vol.-% N<sub>2</sub>. Die Abscheidungs-  
5 Temperatur beträgt 850°C und der Prozessdruck 6 kPa. Nach einer Beschichtungszeit von 90 min wird eine 6,9 µm dicke (Ti<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>)(C<sub>a</sub>N<sub>b</sub>O<sub>c</sub>)-Schicht erhalten.

Bei der im streifenden Einfall durchgeführten röntgenographischen  
10 Dünnschichtanalyse wird nur eine kubische TiC<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>-Phase nachgewiesen, wie das in Abbildung 3 dargestellte Röntgendiffraktogramm zeigt. XPS-Untersuchungen ergaben, dass die kubische TiC<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>-Phase aus Titanoxykarbonitrid besteht. Das O1s-Spektrum weist gemäß Abbildung 4 einen breiten Peak zwischen 529 und 533 eV auf, der aufgrund des geringen Siliziumgehaltes der Schicht hauptsächlich auf Ti-  
15 O-Bindungen, aber auch auf Ti-N-O- bzw. Ti-C-O-Bindungen zurückzuführen ist.

Die Nanokompositschicht enthält als weitere Phase amorphes Siliziumoxykarbonitrid, das ebenfalls mittels XPS-Analyse nachgewiesen wurde. Mittels Rietveld-Analyse wurde für die nanokristalline Titanoxykarbonitrid-Phase eine Kristallitgröße von 16,8 ± 2,1 nm ermittelt.

20 Die Elementanalyse mittels WDX ergab folgende Elementgehalte:

43,2 At.-% Ti,  
1,7 At.-% Si,  
26,0 At.-% C,  
25,4 At.-% N,  
25 3,4 At.-% O und  
0,3 At.-% Cl.

Für diese (Ti<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>)(C<sub>a</sub>N<sub>b</sub>O<sub>c</sub>)-Nanokompositschicht ergibt sich ein y-Wert von 0,04, der entsprechend  $y = \text{Si}/(\text{Si} + \text{Ti})$  aus den Konzentrationen in At.-% errechnet wird. Aus  
30 der WDX-Elementanalyse ergibt sich eine Gesamtzusammensetzung für C, N, O mit  $a = 0,47$ , für  $b = 0,46$  und für  $c = 0,06$ . Mittels Vickersindenter wurde eine Mikrohärtigkeit von 3330 HV [0,01] gemessen.

### Ausführungsbeispiel 3

Auf WC/Co-Hartmetallwendeschneidplatten, die mit einem 5 µm dicken TiN/TiCN/TiN-Schichtsystem vorbeschichtet sind, wird eine  $(\text{Ti}_x\text{Si}_y)(\text{C}_a\text{N}_b\text{O}_c)$ -Nanokompositschicht mittels des erfindungsgemäßen thermischen CVD-Verfahrens als Deckschicht abgeschieden. Der Beschichtungsprozess wird in einem Heißwand-CVD-Reaktor mit einem Innendurchmesser von 75 mm durchgeführt. Die CVD-Beschichtung erfolgt mit einer Gasmischung aus 0,09 Vol.-%  $\text{TiCl}_4$ , 0,58 Vol.-%  $\text{SiCl}_4$ , 0,22 Vol.-%  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 0,31 Vol.-%  $\text{CO}$ , 71,5 Vol.-%  $\text{H}_2$  und 27,3 Vol.-%  $\text{N}_2$ . Die Abscheidungstemperatur beträgt 850°C und der Prozessdruck 6 kPa.

10 Nach einer Beschichtungszeit von 90 min wird eine 4,1 µm dicke  $(\text{Ti}_x\text{Si}_y)(\text{C}_a\text{N}_b\text{O}_c)$ -Nanokompositschicht erhalten.

Abbildung 5 zeigt eine TEM-Aufnahme des Querschliffes einer  $(\text{Ti}_x\text{Si}_y)(\text{C}_a\text{N}_b\text{O}_c)$ -Nanokompositschicht, die eine Lamellenstruktur aufweist, die bei der Einstellung eines  $\text{SiCl}_4/\text{TiCl}_4$ -Verhältnisses zwischen 4 und 7 erzeugt wird. In den Lamellen liegen unterschiedliche Si/Ti-Atomverhältnisse vor, die durch einen EDX-Linescan nachweisbar sind. Bei der im streifenden Einfall durchgeführten röntgenographischen Dünnschichtanalyse wird nur eine kubische  $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ -Phase nachgewiesen. Silicium ist in einer zweiten amorphen Siliziumoxykarbonitrid-Phase enthalten. Mittels Rietveld-Analyse wurde für die nanokristalline Titanoxykarbonitrid-Phase eine Kristallitgröße von  $17,0 \pm 2,7$  nm ermittelt.

Die Elementanalyse mittels WDX ergab folgende Elementgehalte:

42,1 At.-% Ti,  
4,7 At.-% Si,  
26,7 At.-% C,  
25 23,7 At.-% N,  
2,7 At.-% O und  
0,1 At.-% Cl.

Für diese  $(\text{Ti}_x\text{Si}_y)(\text{C}_a\text{N}_b\text{O}_c)$ -Nanokompositschicht ergibt sich ein y-Wert von 0,1, der entsprechend  $y = \text{Si}/(\text{Si} + \text{Ti})$  aus den Konzentrationen in At.-% errechnet wird. Aus der WDX-Elementanalyse ergibt sich eine Gesamtzusammensetzung für C, N, O mit

a = 0,50, für b = 0,45 und für c = 0,05. Mittels Vickersindenter wurde eine Mikrohärtigkeit von 3410 HV [0,01] gemessen.

#### Ausführungsbeispiel 4

Auf WC/Co-Hartmetallwendeschneidplatten, die mit einem 5 µm dicken  
5 TiN/TiCN/TiN-Schichtsystem vorbeschichtet sind, wird eine  $(\text{Ti}_x\text{Si}_y)(\text{C}_a\text{N}_b\text{O}_c)$ -  
Nanokompositschicht mittels thermischen CVD-Verfahrens als Deckschicht  
abgeschieden. Der Beschichtungsprozess wird in einem Heißwand-CVD-Reaktor mit  
einem Innendurchmesser von 75 mm durchgeführt. Die CVD-Beschichtung erfolgt  
mit einer Gasmischung aus 0,12 Vol.-%  $\text{TiCl}_4$ , 0,58 Vol.-%  $\text{SiCl}_4$ , 0,22 Vol.-%  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  
10 0,59 Vol.-%  $\text{CO}$ , 71,36 Vol.-%  $\text{H}_2$  und 27,13 Vol.-%  $\text{N}_2$ . Die Abscheidungstemperatur  
beträgt 850°C und der Prozessdruck 6 kPa. Nach einer Beschichtungszeit von 90  
min wird eine 4,4 µm dicke  $(\text{Ti}_x\text{Si}_y)(\text{C}_a\text{N}_b\text{O}_c)$ -Schicht erhalten.

Bei der im streifenden Einfall durchgeführten röntgenographischen  
Dünnschichtanalyse wird nur eine kubische  $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ -Phase nachgewiesen. XPS-  
15 Untersuchungen ergaben, dass die kubische  $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ -Phase aus Titanoxykarbonitrid  
besteht. Die Nanokompositschicht enthält als weitere Phase amorphes  
Siliziumoxykarbid, dass durch die in Abbildung 6 gezeigte XPS-Analyse  
nachgewiesen wurde. Mittels Rietveld-Analyse wurde für die nanokristalline  
Titanoxykarbonitrid-Phase eine Kristallitgröße von  $14,0 \pm 2,1$  nm ermittelt.

20 Die Elementanalyse mittels WDX ergab folgende Elementgehalte:

42,5 At.-% Ti,  
2,7 At.-% Si,  
25,5 At.-% C,  
26,2 At.-% N,  
25 2,9 At.-% O und  
0,2 At.-% Cl.

Für diese  $(\text{Ti}_x\text{Si}_y)(\text{C}_a\text{N}_b\text{O}_c)$ -Nanokompositschicht ergibt sich ein y-Wert von 0,06, der  
entsprechend  $y = \text{Si}/(\text{Si}+\text{Ti})$  aus den Konzentrationen in At.-% errechnet wird. Aus  
30 der WDX-Elementanalyse ergibt sich eine Gesamtzusammensetzung für C, N, O mit  
a = 0,47, für b = 0,48 und für c = 0,05. Mittels Vickersindenter wurde eine Mikrohärtigkeit  
von 3410 HV [0,01] gemessen.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Hartstoffbeschichtete Körper aus Metall, Hartmetall, Cermet oder Keramik, die mittels eines thermischen CVD-Verfahrens ohne Plasmaanregung mit einem ein- oder mehrlagigen Schichtsystem beschichtet sind, wobei das ein- oder mehrlagige Schichtsystem mindestens eine Nanokompositschicht mit einer Gesamtzusammensetzung  $(\text{Ti}_x\text{Si}_y)(\text{C}_a\text{N}_b\text{O}_c)$  mit  $0,7 < x \leq 0,99$  und  $0,01 \leq y < 0,3$  und  $0,4 < a < 0,9$  und  $0,1 < b < 0,6$  und  $0,01 < c \leq 0,1$  enthält, wobei die Nanokompositschicht eine erste nanokristalline Phase aus kubischem Titanoxykarbonitrid mit einer Kristallitgröße von 10 nm bis 100 nm und eine zweite amorphe Phase aus Siliziumoxykarbonitrid oder Siliziumoxykarbid aufweist, und wobei die Nanokompositschicht einen Chlorgehalt zwischen 0,001 und 1 At.-% aufweist.
2. Hartstoffbeschichtete Körper nach Anspruch 1, bei denen mehrere Nanokompositschichten angeordnet sind.
3. Hartstoffbeschichtete Körper nach Anspruch 1, bei denen die eine oder mehrere Nanokompositschichten einen Gradienten hinsichtlich des Si/Ti-Atomverhältnisses aufweisen.
4. Hartstoffbeschichtete Körper nach Anspruch 1, bei denen mindestens eine Nanokompositschicht eine lamellare Struktur besitzt.
5. Hartstoffbeschichtete Körper nach Anspruch 4, bei denen die Schicht mit lamellarer Struktur Lamellen mit einer Dicke zwischen 50 nm und 500 nm aufweist.
6. Hartstoffbeschichtete Körper nach Anspruch 4, bei denen die Schicht mit lamellarer Struktur Lamellen mit unterschiedlichen Si/Ti-Atomverhältnissen aufweist.

7. Hartstoffbeschichtete Körper nach Anspruch 1, bei denen die Nanokompositschicht eine Härte von 3000 HV bis 4000 HV, vorteilhafterweise ein Härte von 3300 HV bis 3600 HV aufweist.
8. Hartstoffbeschichtete Körper nach Anspruch 1, bei denen die nanokristalline Phase eine Kristallitgröße von 10 nm bis 20 nm aufweist.
9. Hartstoffbeschichtete Körper nach Anspruch 1, bei denen die Nanokompositschicht eine Schichtdicke von 1  $\mu\text{m}$  bis 10  $\mu\text{m}$ , vorteilhafterweise eine Schichtdicke von 4  $\mu\text{m}$  bis 7  $\mu\text{m}$  aufweist.
10. Hartstoffbeschichtete Körper nach Anspruch 1, bei denen eine oder mehrere Deckschichten und/oder Anbindungsschichten vorhanden sind.
11. Hartstoffbeschichtete Körper nach Anspruch 10, bei denen die Deckschichten und/oder Anbindungsschichten aus einem oder mehreren Nitriden, Karbiden, Karbonitriden, Oxynitriden, Oxykarbiden, Oxykarbonitriden, Oxiden von Ti, Hf, Zr, Cr und/oder Al oder Mischphasen dieser Elemente bestehen.
12. Verfahren zur Herstellung hartstoffbeschichteter Körper aus Metall, Hartmetall, Cermet oder Keramik, bei dem mittels eines thermischen CVD-Verfahrens ohne Plasmaanregung mindestens eine  $(\text{Ti}_x\text{Si}_y)(\text{C}_a\text{N}_b\text{O}_c)$ -Nanokompositschicht in einer Gasmischung aus  $\text{TiCl}_4$ , einem oder mehreren Siliziumchloriden,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  und/oder  $\text{CO}_2$  und bei Temperaturen zwischen  $700^\circ\text{C}$  und  $950^\circ\text{C}$  und bei Drücken zwischen 0,1 kPa und 0,1 MPa abgeschieden wird, wobei ein Atomverhältnis Si/Ti der Silizium- und Titanchloride in der Gasphase größer 1 gewählt wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem der Gasmischung  $\text{N}_2$  zugegeben wird.

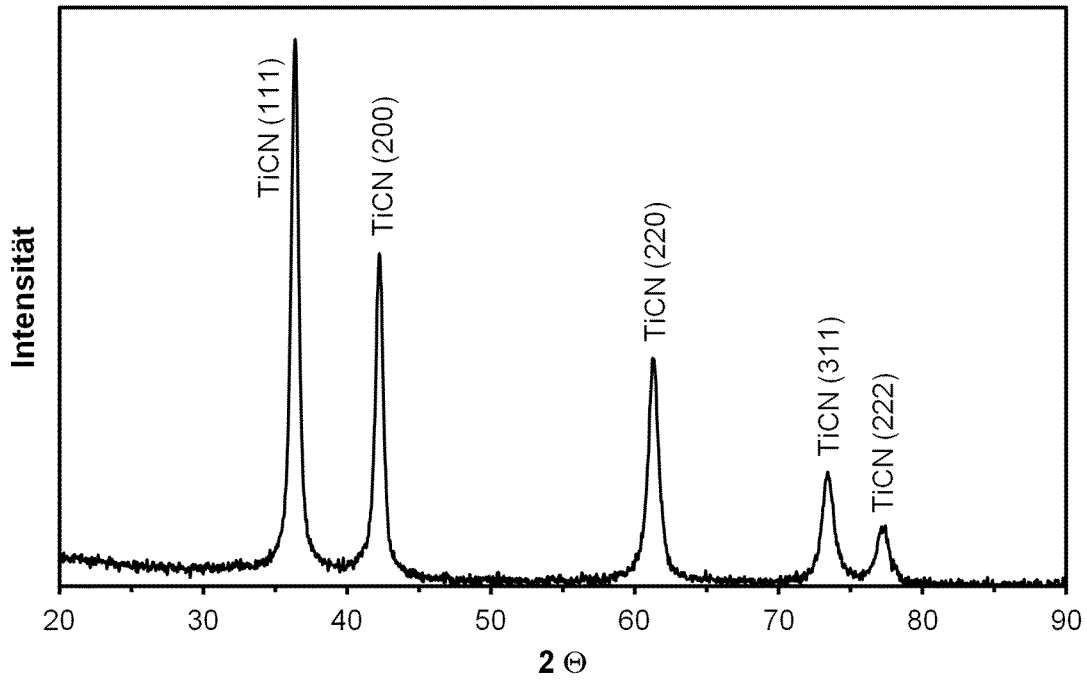


Abbildung 1

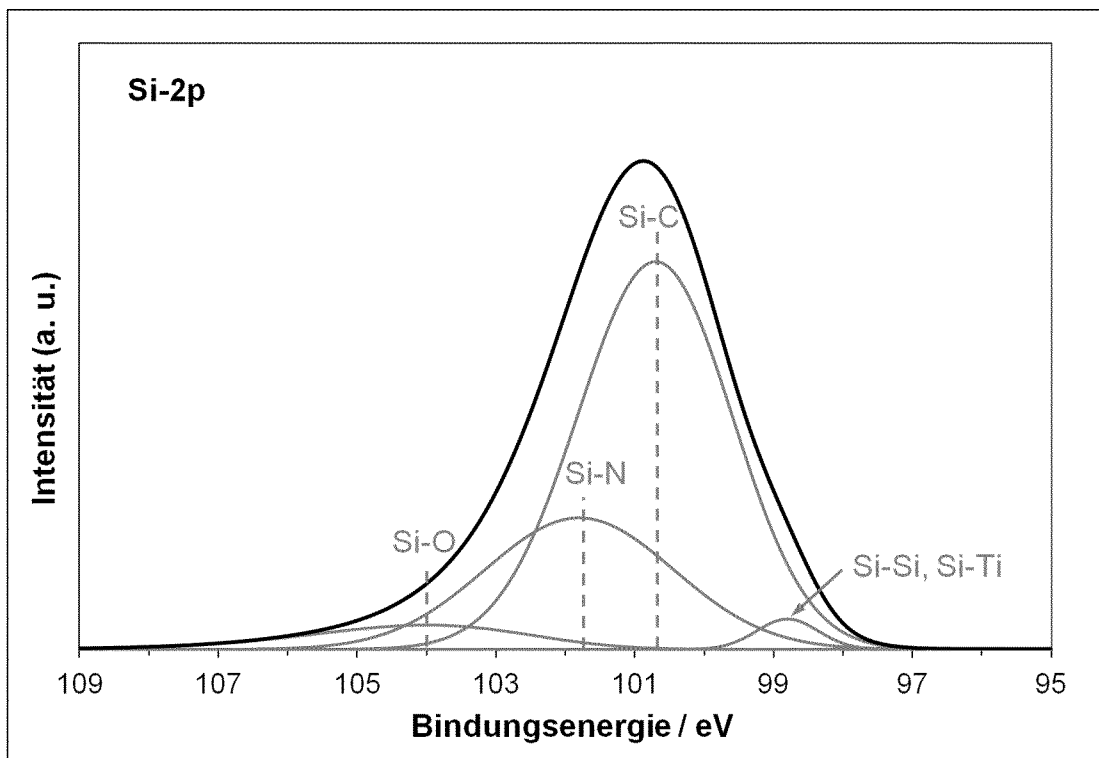


Abbildung 2

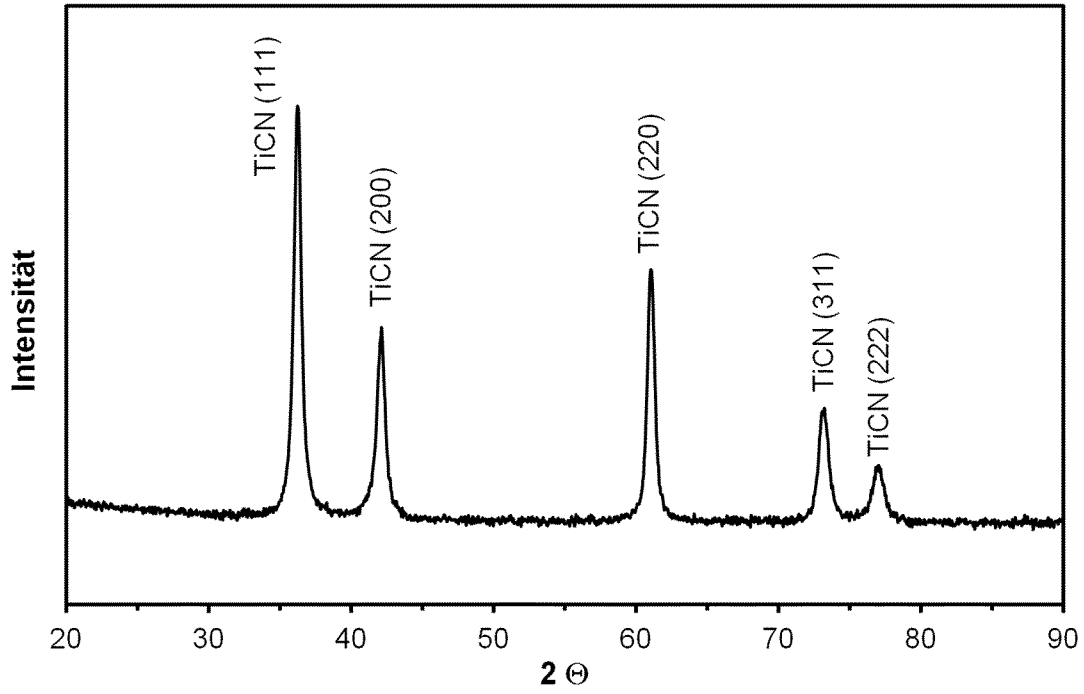


Abbildung 3

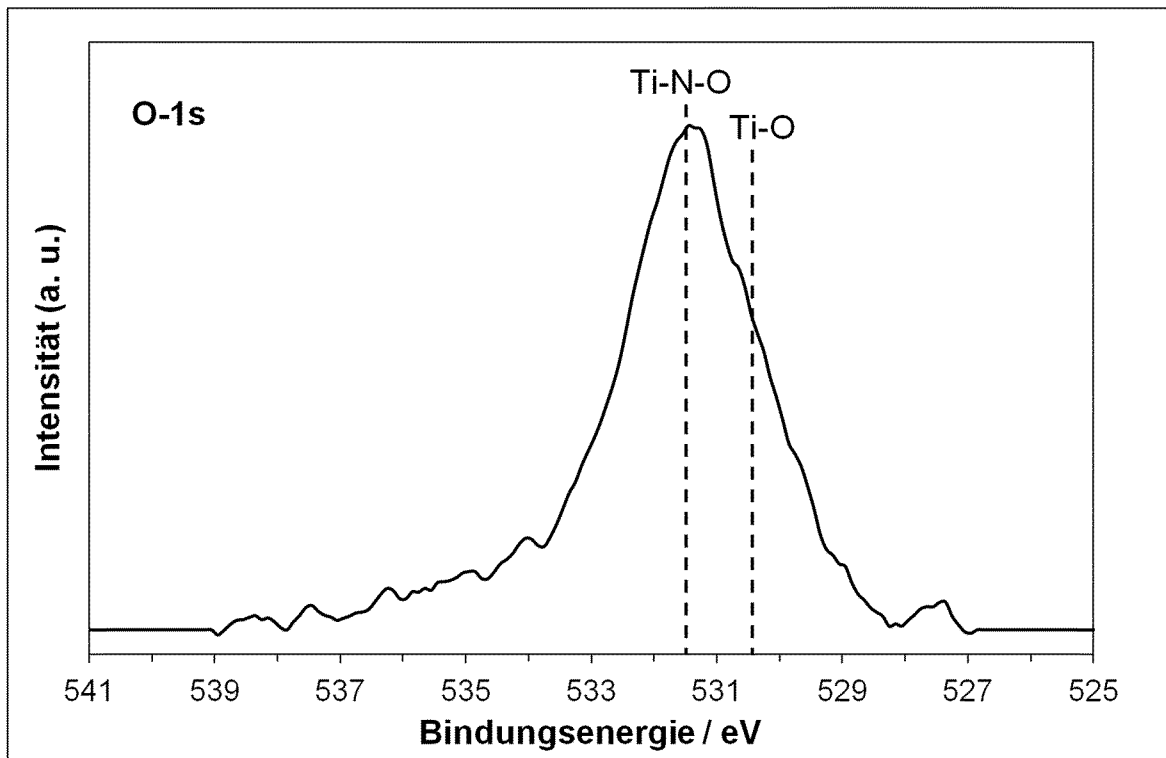


Abbildung 4

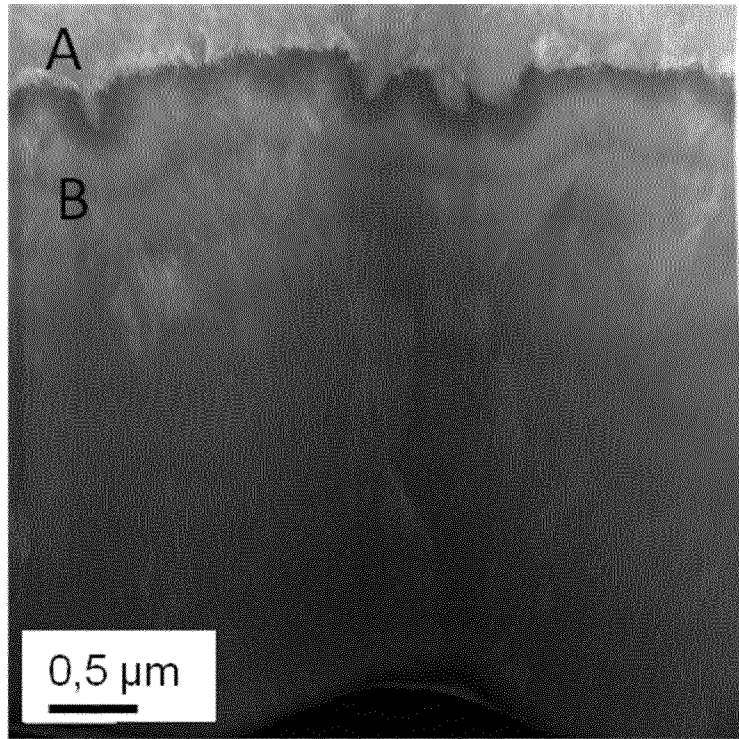


Abbildung 5

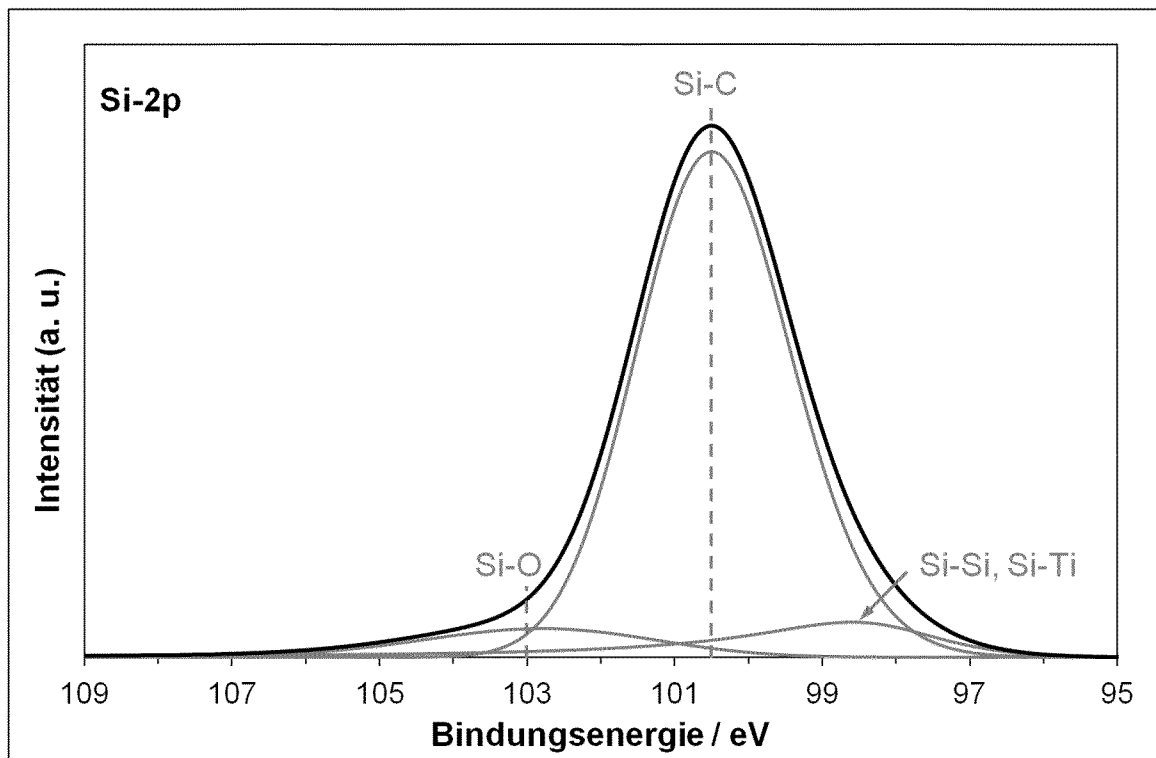


Abbildung 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2018/052635

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C23C28/04 C23C16/30 C23C16/36  
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  
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 practicable, 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.
X	WO 2013/083447 A1 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]) 13 June 2013 (2013-06-13) cited in the application page 4, lines 19 - 28; claims 1, 6 - 13; examples 1-3	1-13
A	----- JP 2004 114219 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES) 15 April 2004 (2004-04-15) cited in the application paragraphs [0007], [0012]	1-13
A	----- DE 10 2006 019866 A1 (KARLSRUHE FORSCHZENT [DE]) 31 October 2007 (2007-10-31) paragraphs [0005], [0023], [0028], [0031], [0034], [0037]; figures 2a, 3a	1-13
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search <b>20 April 2018</b>	Date of mailing of the international search report <b>03/05/2018</b>
---	---

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 <b>Hoyer, Wolfgang</b>
--	--

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2018/052635

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>KUO D-H ET AL: "A new class of Ti-Si-C-N coatings obtained by chemical vapor deposition - part II: low-temperature process", THIN SOLID FILMS, vol. 394, no. 1-2, 14 August 2001 (2001-08-14), pages 80-88, XP004300437, ELSEVIER, AMSTERDAM [NL] ISSN: 0040-6090, DOI: 10.1016/S0040-6090(01)00878-1 the whole document -----</p>	1-13

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2018/052635
---

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2013083447 A1	13-06-2013	BR 112014013427 A2	13-06-2017
		CN 103987874 A	13-08-2014
		DE 102011087715 A1	25-07-2013
		EP 2788527 A1	15-10-2014
		JP 2015505902 A	26-02-2015
		KR 20140105796 A	02-09-2014
		RU 2014127540 A	10-02-2016
		US 2014370309 A1	18-12-2014
		WO 2013083447 A1	13-06-2013
-----			
JP 2004114219 A	15-04-2004	JP 4116382 B2	09-07-2008
		JP 2004114219 A	15-04-2004
-----			
DE 102006019866 A1	31-10-2007	DE 102006019866 A1	31-10-2007
		EP 2024528 A1	18-02-2009
		JP 5424868 B2	26-02-2014
		JP 2009535499 A	01-10-2009
		US 2009061156 A1	05-03-2009
		WO 2007124890 A1	08-11-2007
-----			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C23C28/04 C23C16/30 C23C16/36 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C23C		
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.
X	WO 2013/083447 A1 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]) 13. Juni 2013 (2013-06-13) in der Anmeldung erwähnt Seite 4, Zeilen 19 - 28; Ansprüche 1, 6 - 13; Beispiele 1-3 -----	1-13
A	JP 2004 114219 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES) 15. April 2004 (2004-04-15) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0007], [0012] -----	1-13
A	DE 10 2006 019866 A1 (KARLSRUHE FORSCHZENT [DE]) 31. Oktober 2007 (2007-10-31) Absätze [0005], [0023], [0028], [0031], [0034], [0037]; Abbildungen 2a, 3a ----- -/--	1-13
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
20. April 2018		03/05/2018
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

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>KUO D-H ET AL: "A new class of Ti-Si-C-N coatings obtained by chemical vapor deposition - part II: low-temperature process", THIN SOLID FILMS, Bd. 394, Nr. 1-2, 14. August 2001 (2001-08-14), Seiten 80-88, XP004300437, ELSEVIER, AMSTERDAM [NL] ISSN: 0040-6090, DOI: 10.1016/S0040-6090(01)00878-1 das ganze Dokument -----</p>	1-13

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/052635

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2013083447 A1	13-06-2013	BR 112014013427 A2	13-06-2017
		CN 103987874 A	13-08-2014
		DE 102011087715 A1	25-07-2013
		EP 2788527 A1	15-10-2014
		JP 2015505902 A	26-02-2015
		KR 20140105796 A	02-09-2014
		RU 2014127540 A	10-02-2016
		US 2014370309 A1	18-12-2014
		WO 2013083447 A1	13-06-2013
-----			
JP 2004114219 A	15-04-2004	JP 4116382 B2	09-07-2008
		JP 2004114219 A	15-04-2004
-----			
DE 102006019866 A1	31-10-2007	DE 102006019866 A1	31-10-2007
		EP 2024528 A1	18-02-2009
		JP 5424868 B2	26-02-2014
		JP 2009535499 A	01-10-2009
		US 2009061156 A1	05-03-2009
		WO 2007124890 A1	08-11-2007
-----			