

(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. Januar 2008 (10.01.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2008/003113 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

C23C 14/34 (2006.01) H01M 8/12 (2006.01)  
C23C 14/08 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT2007/000338

(22) Internationales Anmeldedatum:

5. Juli 2007 (05.07.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

GM 534/2006 7. Juli 2006 (07.07.2006) 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): KAILER, Karl  
[AT/AT]; Lärchenweg 18, A-6600 Breitenwang (AT).  
KUNSCHERT, Georg [AT/AT]; Kniepassstrasse  
19, A-6600 Pflach (AT). SCHLICHOTHERLE, Ste-  
fan [AT/AT]; Am Tuftlweg 1, A-6632 Ehrwald (AT).  
STRAUSS, Georg [AT/AT]; Dorf 82 M, A-6232 Münster  
(AT).

(74) Gemeinsamer Vertreter: PLANSEE SE; A-6600 Reutte  
(AT).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):

AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA,  
CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE,  
EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID,  
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC,  
LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN,  
MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,  
PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV,  
SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,  
ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):

ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,  
MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF,  
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,  
TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AN ELECTRICALLY CONDUCTING LAYER

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER ELEKTRISCH LEITFÄHIGEN SCHICHT

(57) Abstract: The invention relates to a method for depositing an electrically conducting, preferably perovskitic, layer, by means of a pulsed sputter process. The layer has low diffusivity for elements of the ferrous group and is particularly suitable for application in SOFC fuel cells.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Abscheidung einer elektrisch leitfähigen, bevorzugt perows-  
kitischen Schicht, mittels eines gepulsten Sputterprozesses. Die Schicht weist eine geringe Diffusivität für die Elemente der Eisen-  
gruppe auf und eignet sich insbesondere für den Einsatz in SOFC Brennstoffzellen.

WO 2008/003113 A1

## VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER ELEKTRISCH LEITFÄHIGEN SCHICHT

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer elektrisch leitfähigen  
5 Schicht mit perowskitischer Struktur.

Schutzschichten mit perowskitischer Struktur finden beispielsweise in  
Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC; Solid Oxide Fuel Cell) Verwendung.  
Diese werden bei Temperaturen von etwa 650 bis 900°C betrieben, da erst bei  
10 diesen Temperaturen die thermodynamischen Bedingungen für eine effiziente  
Energieerzeugung gegeben sind. Bei planaren SOFC-Systemen werden  
einzelne elektrochemische Zellen, die aus einer Kathode, einem  
Feststoffelektrolyten und einer Anode aufgebaut sind, zu einem so genannten  
Stack gestapelt und durch metallische Komponenten, so genannte  
15 Interkonnektoren verbunden.

Der Interkonnektor trennt auch die Anoden- und Kathodengasräume. Ein  
dichter Interkonnektor ist für einen hohen Wirkungsgrad einer  
Hochtemperaturbrennstoffzelle genauso wichtig, wie eine dichte  
20 Elektrolytschicht. Geeignete Werkstoffe für Interkonnektoren müssen zudem  
eine ausreichende Leitfähigkeit und Beständigkeit gegenüber den oxidierenden  
Bedingungen an der Luftseite und reduzierenden Bedingungen an der  
Brenngasseite aufweisen. Diese Anforderungen erfüllen derzeit am besten  
Lanthan-Chromit, Chrom-Eisenlegierungen, gedopt mit Yttriumoxid, und  
25 chromreiche Ferrite.

Um das Abdampfen von Chrom während des Einsatzes zu reduzieren, wird auf  
dem Interkonnektor eine leitfähige Schicht mit perowskitischer Struktur  
abgeschieden.

30 Perowskite, die heute für die Herstellung von Kathoden in der SOFC  
Verwendung finden, haben die Eigenschaft, je nach Art und Höhe der Dotierung  
Mischleiter zu sein, d.h. sie sind sowohl elektronen-, als auch ionenleitend.  
Perowskite sind auch bei hohen Sauerstoffpartialdrücken thermodynamisch  
stabil und werden zur Verbesserung der Kontaktierung auch auf der zur  
35 Kathode weisenden Seite des Interkonnektors aufgebracht.

- Neben dem einfachen Bestreichen der Oberflächen mit perowskitische Keramik enthaltenden Kontaktpasten wurden Verfahren wie beispielsweise APS (Atmospheric Plasma Spraying), VPS (Vacuum Plasma Spraying), Dip Coating oder Wet Powder Spraying für die Beschichtung von Interkonnektoren evaluiert
- 5 bzw. kommen semi-industriell zur Anwendung. Diese Sprühverfahren werden auch zur Herstellung von elektrochemisch aktiven Zellschichten in der Hochtemperaturbrennstoffzelle angewandt. VPS und APS sind Spritzverfahren, die entweder im Vakuum oder unter atmosphärischen Bedingungen durchgeführt werden. Es wird dabei im Plasmastrahl Pulver aufgeschmolzen,
- 10 wobei die Pulverkörner beim Auftreffen auf der Substratoberfläche sofort fladenförmig mit einigen  $\mu\text{m}$  Dicke erstarren. Ein gewisser Anteil an Restporosität kann bei dieser Technik nicht verhindert werden. Um möglich gasdichte Strukturen zu erzielen, werden dicke Schichten mit Schichtdicken von rund 30 bis 50  $\mu\text{m}$  abgeschieden. Es werden somit große Mengen an
- 15 keramischem Material auf die Substratoberflächen aufgebracht, was zu entsprechend hohen Kosten führt. Hinzu kommt bei dicken Schichten eine Verringerung des Elektronendurchgangs. Auch die immer vorhandene Porosität reduziert die Elektronenleitfähigkeit.
- 20 Auch CVD Prozesse, ausgehend von chloridischen Verbindungen und Reaktion mit Wasserdampf bei Abscheidetemperaturen von 1100 bis 1300°C, wurden erprobt. Mit diesem Prozess wurden Schichten mit Dicken von 20 bis 50  $\mu\text{m}$  hergestellt. Auch dieser Prozess ist kostenintensiv. Zudem sind die hohen Abscheidetemperaturen nachteilig.
- 25 Um die in der Vergangenheit aufgetretenen Probleme bei der Kontaktierung der Interkonnektoren besser in den Griff zu bekommen, wurden zudem neue planare SOFC Konzepte entwickelt; in jüngster Vergangenheit auch das so genannte MSC (Metal Supported Cell)-Konzept, bei dem elektrochemische
- 30 Zellen direkt auf poröse Trägersubstrate aufgebracht werden. Diese porösen metallischen Trägersubstrate können sowohl an der Kathoden- als auch an der Anodenseite zum Einsatz kommen.
- Anodenseitige MSC-Konzepte ermöglichen hohe Leistungsdichten und stellen eine kostengünstige Alternative dar.

- Für MSC werden Anoden aus NiO-YSZ (Nickeloxid - Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid) verwendet, die im unmittelbaren stofflichen Kontakt zum porösen metallischen Trägersubstrat stehen. Da diese Trägersubstrate üblicherweise aus einer Fe-Basis Legierung mit hohen Cr-Gehalten bestehen, kommt es bei
- 5 Einsatztemperaturen von 650 bis 900°C zur Diffusion von Ni aus der Anode in das Trägersubstrat bzw. von Fe und Cr aus dem Trägersubstrat in die NiO-YSZ Anode. Dieses Phänomen der Interdiffusion hat zur Folge, dass es im Kontaktbereich zur Bildung einer Diffusionszone aus Fe-Cr-Ni kommt. Diese Diffusionszone hat im Vergleich zum Trägersubstrat einen deutlich höheren
- 10 thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Dies kann zu Abplatzungen führen, die eine starke Degradation oder Totalausfall zur Folge haben. Die Interdiffusion kann durch perowskitische Diffusionsbarrierschichten verhindert werden. Bis dato werden dazu poröse Schichten abgeschieden, da ansonsten die Gasdurchlässigkeit des Trägersubstrats nicht mehr gegeben ist.
- 15 Plasmagespritzte Diffusionsbarrierschichten werden auch kathodenseitig auf Interkonnektoren aufgebracht. Hier ist nachteilig, dass aufgrund der intrinsisch hohen Porosität sehr dicke und damit teure Schichten zum Einsatz kommen.

- Aufgabe der Erfindung ist daher die Bereitstellung eines Verfahrens, das zum
- 20 einen ein kostengünstiges Herstellen von dünnen, dichten und elektrisch leitfähigen Keramiksichten ermöglicht.

- Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, eine leitfähige keramische Diffusionssperrschicht bereit zu stellen, die auf einem porösen Trägersubstrat aufgebracht, die Gasdurchlässigkeit des Trägersubstrats nicht wesentlich
- 25 beeinträchtigt.

- Die Aufgabe wird durch die unabhängigen Ansprüche gelöst. Dabei wird eine elektrisch leitfähige keramische Schicht, bevorzugt mit perowskitischer Struktur, durch einen gepulsten Sputterprozess abgeschieden. Mit dem
- 30 erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, dünne, dichte und funktionale keramische Schichten gleichmäßig auf die Oberfläche von dichten, aber auch porösen Substratwerkstoffen aufzubringen. Der Stofftransport durch die aufgebrachte Schicht ist auf Fehlstellenmechanismen beschränkt. Die Diffusivität von beispielsweise Chrom in der erfindungsgemäßen Schicht ist

auch bei Temperaturen über 600°C sehr gering. Damit ist es möglich, als Diffusionsbarrierschicht sehr dünne Schichten mit einer Dicke von vorzugsweise 0,1 bis 5 µm einzusetzen. Unter 0,1 µm ist die Barrierewirkung nicht ausreichend. Über 5 µm neigt die Schicht zum Abplatzen.

- 5 Die Verwendung von dünnen Schichten erhöht den Elektronendurchgang des Systems metallischer Interkonnektor / Schicht.

- Wird die erfindungsgemäße Schicht auf einem porösen Trägersubstrat aufgebracht, bildet sich keine geschlossene Deckschicht aus. Die überwiegend
- 10 offenporige Struktur des Trägersubstrats bleibt damit erhalten. Das beschichtete Trägersubstrat weist damit gute Transport- und Kontaktierungseigenschaften auf. Das poröse Trägersubstrat weist bevorzugt eine Dichte von 40 bis 70 % der theoretischen Dichte auf und besteht bevorzugt
- 15 aus miteinander versinterten Körnern einer Fe-Basis Legierung mit 15 bis 35 Gew.% Cr, 0,01 bis 2 Gew.% eines oder mehrerer Elemente der Gruppe Ti, Zr, Hf, Mn, Y, Sc, Seltenerdmetalle, 0 bis 10 Gew.% Mo und / oder Al, 0 bis 5 Gew.% eines oder mehrerer Metalle der Gruppe Ni, W, Nb, Ta und 0,1 bis 1 Gew.% O, mit Rest Fe und Verunreinigungen.
- 20 PVD Verfahren werden zur Beschichtung von Interkonnektoren mit keramischen Materialien nicht verwendet, da man bis dato davon ausging, dass reaktive PVD-Prozesse aufgrund ihrer schwierigen Prozessführung, für die Abscheidung von leitfähigen keramischen Schichten, im speziellen dielektrischen Schichten mit perowskitischer Struktur, nicht geeignet sind, da
- 25 eine stöchiometrische Abscheidung des komplexen Schichtmaterials und die geforderten Schichteigenschaften, wie hohe Dichte und gute elektrische Leitfähigkeit, nicht erzielt werden können.

- Beim Kathodenzerstäuben oder Sputtern wird die Schicht durch elektrisch
- 30 neutrale Teilchen aufgebaut, welche verfahrensbedingt unterschiedliche Energien aufweisen. Das Beschichtungsmaterial befindet sich als so genanntes Target dem Substrat gegenüber. Beim Sputtern wird das Target mit positiven Ionen beschossen. Zwischen Substrat (-halter) und Target wird eine Spannung angelegt, so dass positive Ionen zum Target hin beschleunigt werden. Dort

schlagen sie Atome oder Moleküle heraus, die sich dann als Neutralteilchen, vom äußeren Feld unbeeinflusst, auf dem Substrat absetzen und die dünne funktionelle Schicht bilden. Um die für den Sputterprozess benötigten positiven Ionen zu erzeugen, macht man sich das Prinzip einer selbständigen

5 Glimmentladung zunutze. Der Raum zwischen Anode und Kathode wird evakuiert und anschließend mit dem Prozessgas gefüllt. Zwischen Anode und Kathode wird eine Spannung angelegt. In der Folge bilden sich im Wesentlichen drei Bereiche aus: der Kathodendunkelraum, eine quasineutrale Übergangszone und die positive Säule. Die Vorgänge zwischen Kathode und

10 Anode lassen sich also in den folgenden Prozessen zusammenfassen: Ionisation von Gasatomen durch Elektronenstoß, ioneninduzierte Elektronenemission an der Kathode, elektroneninduzierte Sekundäremission an der Anode und Sputtern durch Ionenstoß.

Die Verwendung von gepulsten Sputterplasmen ermöglicht die Verwendung

15 wesentlich höherer Target- und Bogenströme. Aufgrund der höheren Stromstärken lassen sich deutlich höhere Beschichtungsraten erzielen.

Durch die Verwendung von oxidkeramischen Sputtertargets ist es möglich, den Prozess nicht-reaktiv zu führen, wodurch eine hohe Prozessstabilität erreicht

20 und der technische Aufwand verringert wird. Aufgrund der höheren Plasmaanregung kann der Anteil der mehrfach geladenen Teilchen und die kinetische Energie der Teilchen gesteigert werden, was eine Beschichtung ohne Substrat-Bias möglich macht. Dies führt zu verbesserten Schichteigenschaften, wie z.B. einer höheren Schichtdichte, verbesserter

25 Haftfestigkeit, höherer elektrischer Leitfähigkeit und einer verbesserten chemischen Beständigkeit.

Die Konzentration der Elemente im Sputtertarget weicht dabei maximal um 5% von der Konzentration des jeweiligen Elements in der Schicht ab. Das

30 erfindungsgemäße Verfahren erlaubt somit die stöchiometrische Abscheidung von keramischen, bevorzugt perowskitischen Schichten und dies auch auf ungeheizten Substraten. Die erzeugten Schichtoberflächen sind glatt und chemisch stabil.

- Die Schicht wird dabei mit einer Frequenz der gepulsten Spannung von 1 bis 1000 kHz abgeschieden. Unter 1 kHz bzw. im DC Betrieb können bei der Abscheidung von dielektrischen Materialien keine stabilen Beschichtungsprozesse gefahren werden, sondern es treten elektrische Überschläge und „Arcing“ auf.
- Über 1000 kHz werden der technische Aufwand für die Spannungsversorgung und die notwendigen Anpassungseinheiten zur Regelung der Prozessimpedanz für eine wirtschaftliche Beschichtung zu groß. Besonders wirtschaftlich wird das Verfahren, wenn eine Frequenz von 10 bis 500 kHz, bevorzugt 100 bis 350 kHz, gewählt wird. Der Spannungseffektivwert beträgt dabei +100 bis -1000 V, bevorzugt +100 bis -500 V. Unter Spannungseffektivwert einer Wechselspannung versteht man dabei den Gleichspannungswert, der derselben Wärmewirkung entspricht. Das Verhältnis von Scheitelwert zu Effektivwert wird als Crestfaktor bezeichnet und ist für Sinusgrößen beispielsweise 1,41. Unter dem angegebenen Grenzwert sind die Teilchenenergien für den gewünschten Sputterprozess zu gering. Über dem angegebenen Grenzwert kann es aufgrund der hohen Teilchenenergien zu unerwünschten Effekten kommen, wie z.B. Absputtern der aufdampfenden Schicht, elektrische Überschläge aufgrund hoher Feldstärken, Implantation im Substrat, unerwünschte Temperaturerhöhung usw., die eine Abscheidung von Schichten mit perowskitischer Struktur verhindern.

- Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Schicht mit einer mittleren Leistungsdichte von 1 bis 30 W/cm<sup>2</sup> abzuscheiden.
- Unter 1 W/cm<sup>2</sup> ist die Beschichtungsrate zu klein und damit die Beschichtungsdauer für eine industrielle Umsetzung zu lang. Über 30 W/cm<sup>2</sup> ist der Energieeintrag am Target zu groß, was die thermische Zerstörung des perowskitischen Targetmaterials zur Folge hat.
- Als Prozessgas wird ein Inertgas, bevorzugt Argon, mit einem Druck von 1x10<sup>-4</sup> bis 9x10<sup>-2</sup> mbar verwendet. Unter 1x10<sup>-4</sup> mbar kann der Sputterprozess nicht gezündet werden. Über 9x10<sup>-2</sup> mbar werden die freien Weglängen der gesputterten Schichtteilchen aufgrund zu vieler Stossprozesse zu klein. Die

kinetische Energie der gesputterten Schichtteilchen wird dadurch verringert, wodurch die gewünschten Schichteigenschaften nicht erzielt werden können.

Die keramische Schicht weist bevorzugt eine perowskitische Struktur auf, mit  
5 der Strukturformel  $ABO_3$ . Die Kristallstruktur ist dabei kubisch, orthorhombisch oder tetragonal. A umfasst ein oder mehrere Elemente aus der Gruppe La, Ba, Sr, Ca.

B umfasst ein oder mehrere Elemente aus der Gruppe Cr, Mg, Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu und Zn. Die Schichten weisen vorzugsweise eine Dichte > 99 % der  
10 theoretischen Dichte und einen Verunreinigungsgehalt < 0,5 Gew.%, bevorzugt < 0,1 Gew.% auf.

Im Folgenden wird die Erfindung durch Beispiele näher erläutert

Figur 1 zeigt schematisch die Anordnung einer perowskitischen Schicht auf  
15 einem porösen Substrat.

Figur 2 zeigt EPMA Messungen eines porösen Substrat mit LSC-Schicht und darauf abgeschiedener Ni-Schicht nach 1000 h Auslagerung bei 850°C

### Beispiel 1

- 20 Ein poröses Trägersubstrat mit einer Zusammensetzung 26 Gew.% Cr, 0,5 Gew.%  $Y_2O_3$ , 2 Gew.% Mo, 0,3 Gew.% Ti und 0,03 Gew.% Al, Rest Fe wurde mittels gepulstem, nicht reaktivem DC Prozess beschichtet. Dazu wurde ein Edwards Sputtercoater verwendet, in dem ein LSM-Target ( $La_{0,8}Sr_{0,2}Mn$ -Oxid) mit einem Durchmesser von 72 mm eingebaut wurde.
- 25 Zudem wurde eine Sputterleistung von 400 W, eine Spannung von 149 V, ein Strom von 2,01 A, eine Frequenz von 350 kHz (bei einer Pulsdauer von 1,1  $\mu s$ ) und ein Prozessdruck von  $5 \cdot 10^{-3}$  mbar eingestellt. Damit wurden LSM Schichten mit 3  $\mu m$  Dicke mit einer Zusammensetzung  $La_{0,8}Sr_{0,2}Mn$  Oxid (LSM) hergestellt.
- 30 Figur 1 zeigt schematisch die Anordnung der abgeschiedenen Schichten auf dem porösen Trägersubstrat.



Beispiel 2

- Poröse und dichte Trägersubstrate mit einer Zusammensetzung 26 Gew.% Cr, 0,5 Gew.%  $Y_2O_3$ , 2 Gew.% Mo, 0,3 Gew.% Ti und 0,03 Gew.% Al, Rest Fe wurde mittels gepulstem, nicht reaktivem DC Prozess beschichtet. Dazu wurde
- 5 ein Edwards Sputtercoater verwendet, in dem ein LSC-Target ( $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr$ -Oxid) mit einem Durchmesser von 72 mm eingebaut wurde. Zudem wurde eine Sputterleistung von 400 W, eine Spannung von 149 V, ein Strom von 2,01 A, eine Frequenz von 350 kHz (bei einer Pulsdauer von 1,1  $\mu s$ ) und ein Prozessdruck von  $5 \cdot 10^{-3}$  mbar eingestellt. Damit wurden
- 10 LSC-Schichten mit 3  $\mu m$  Dicke mit einer Zusammensetzung  $La_{0,8}Sr_{0,2}CrO_3$  hergestellt.
- Die LSC-Schichten wurden anschließend mit einer 50  $\mu m$  dicken APS Nickelschicht überzogen. Dieser Aufbau, Eisenchromlegierung (porös und nicht-porös) – LSC-Schicht (3  $\mu m$ ) – APS Nickelschicht (50  $\mu m$ ) diente zur
- 15 Untersuchung der Diffusionsbarrierewirkung der dünnen LSC-Schicht gegenüber Nickel in Eisen bzw. Eisen in Nickel. Der Aufbau wurde dabei bei 850°C bis 1000°C an Luft für 100 h ausgelagert. Die Diffusionseigenschaften wurden mit Hilfe von EPMA Messungen dokumentiert (Figur 2). Die LSC-Schicht verhindert bei den gegebenen Testbedingungen eine Diffusion von Nickel in Eisen bzw.
- 20 Eisen in Nickel. Die abgeschiedenen LSC-Schichten weisen eine hohe elektrische Leitfähigkeit (dem verwendeten Target entsprechend), eine hohe Dichte von > 99,9 %, einen homogenen Schichtaufbau und eine glatte Oberfläche mit einem Mittelrauwert gleich dem Substrat-Mittelrauwert auf. Prozessbedingt sind keine Einlagerungen von Fremdatomen mittels EPMA
- 25 und EDX messbar.

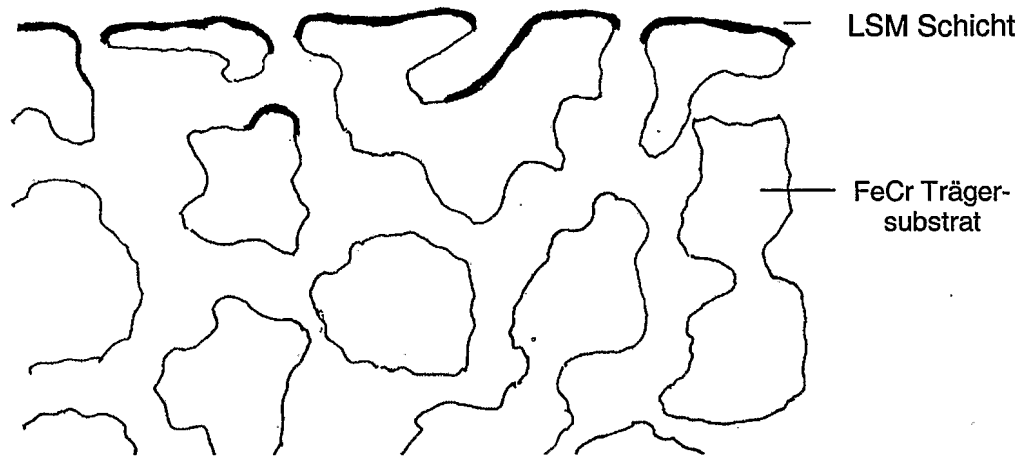
## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer elektrisch leitfähigen keramischen Schicht,  
dadurch gekennzeichnet,  
5 dass die Schicht durch einen gepulsten Sputterprozess hergestellt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht eine perowskitische Struktur aufweist.
- 10 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein oxidkeramisches Sputtertarget eingesetzt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration der Elemente im Sputtertarget maximal um 5%  
15 von der Konzentration des jeweiligen Elements in der Schicht abweicht.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht mit einer Frequenz der gepulsten Spannung von 1 bis 1000 kHz abgeschieden wird.  
20
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht mit einer Frequenz der gepulsten Spannung von 10 bis 500 kHz abgeschieden wird.
- 25 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht mit einer Frequenz der gepulsten Spannung von 100 bis 350 kHz abgeschieden wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet,  
30 dass die Schicht mit einem Spannungseffektivwert von +100 bis -1000 V abgeschieden wird.

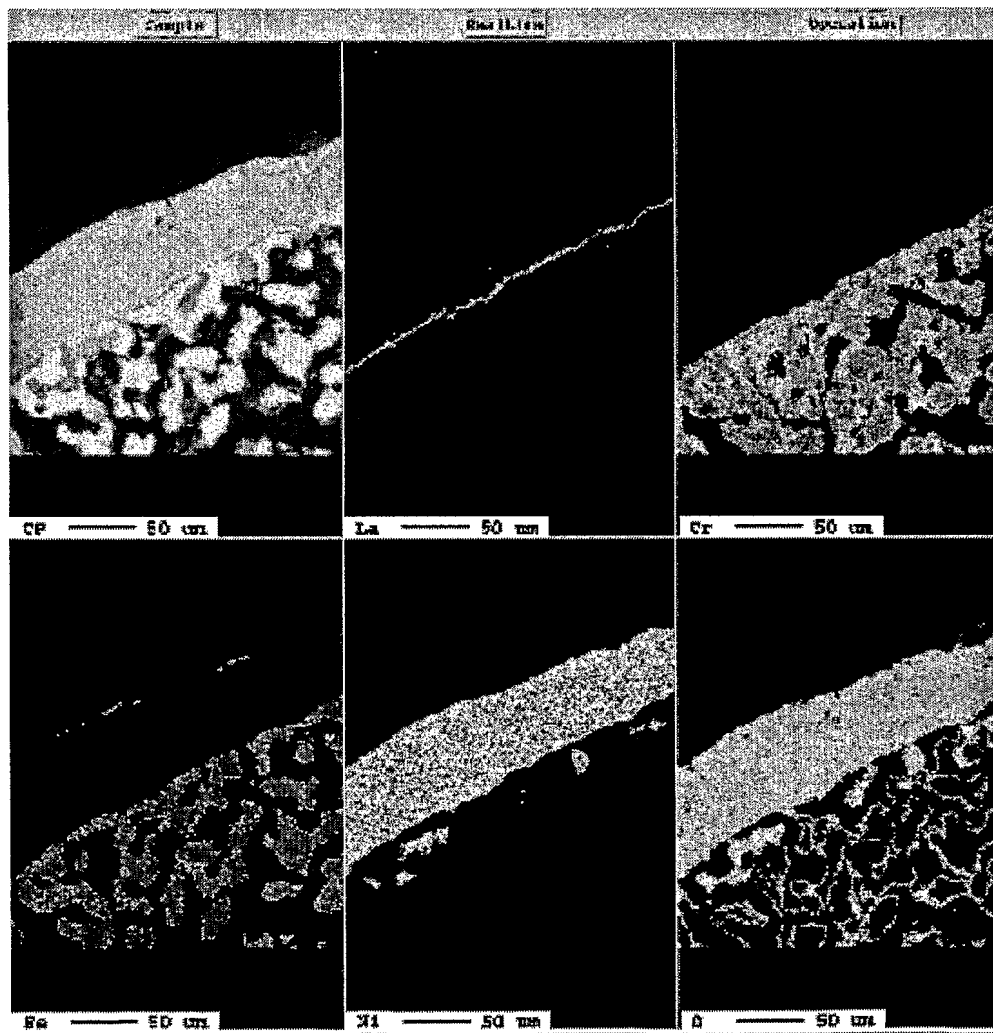
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht mit einem Spannungseffektivwert von +100 bis -500 V abgeschieden wird.
10. Verfahren zur nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet,  
5 dass die Schicht mit einer mittleren Leistungsdichte von 1 bis 30 W/cm<sup>2</sup> abgeschieden wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet,  
10 dass als Prozessgas ein Inertgas, bevorzugt Argon, mit einem Druck von 1x10<sup>-4</sup> bis 9x10<sup>-2</sup> mbar verwendet wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet,  
15 dass die Schicht eine Strukturformel ABO<sub>2</sub> aufweist, wobei A ein oder mehrere Elemente aus der Gruppe La, Ba, Sr, Ca und B ein oder mehrere Elemente aus der Gruppe Cr, Mg, Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn umfasst.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet,  
20 dass eine Schicht mit einer Dicke von 0,1 bis 5 µm abgeschieden wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet,  
25 dass eine Schicht mit einer Dichte von > 99 % der theoretischen Dichte abgeschieden wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet,  
30 dass eine Schicht mit einem Verunreinigungsgehalt < 0,5 Gew.%, bevorzugt < 0,1 Gew.% abgeschieden wird.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet,  
35 dass die Schicht auf einer Komponente abgeschieden wird, die in einer SOFC Brennstoffzelle eingesetzt wird.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht auf einem porösen Substrat abgeschieden wird.

18. Poröses Trägersubstrat mit einer Dichte von 40 bis 70 % der theoretischen Dichte und einer überwiegend offenporigen Struktur, bestehend aus miteinander versinterten Körnern einer Fe-Basis Legierung mit 15 bis 35 Gew.% Cr, 0,01 bis 2 Gew.% eines oder mehrerer Elemente der Gruppe Ti, Zr, Hf, Mn, Y, Sc, Seltenerdmetalle, 0 bis 10 Gew.% Mo und / oder Al, 0 bis 5 Gew.% eines oder mehrerer Metalle der Gruppe Ni, W, Nb, Ta, 0,1 bis 1 Gew.% O, Rest Fe und Verunreinigungen, dadurch gekennzeichnet dass auf diesem eine elektrisch leitfähige keramische PVD Schicht mit einer Dicke von 0,1 bis 5  $\mu\text{m}$  abgeschieden ist.

1/1



Figur 1



Figur 2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/AT2007/000338

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. C23C14/34 C23C14/08  
 ADD. H01M8/12

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 H01M

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>RUSKE ET AL: "Hydrogen doping of DC sputtered ZnO:Al films from novel target material"</p> <p>SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 200, no. 1-4, 1 October 2005 (2005-10-01), pages 236-240, XP005063503</p> <p>ISSN: 0257-8972</p> <p>Seite 236, Spalte rechts</p> <p>Seite 237, Spalte links</p> <p>Abbildung 3, Legende</p> <p style="text-align: center;">----- -/-</p>	<p>1,3, 5-11, 13-15</p>

☒ 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

9 November 2007

Date of mailing of the international search report

20/11/2007

Name and mailing address of the ISA/  
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schuhmacher, Jörg

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/AT2007/000338

## C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
O, X	CORATOLO ANTHONY ET AL: "Structural evolution of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ thin films for SOFCs and catalysis" MATER RES SOC SYMP PROC; MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS; NANOPARTICLES AND NANOSTRUCTURES IN SENSORS AND CATALYSIS 2005, vol. 900, 2 December 2005 (2005-12-02), pages 176-181, XP007903297	18
Y	page 177	2,4,8,9, 12,14-17
X	& JOHNSON CHRISTOPHER ET AL: "Perovskite based protective coatings for solid oxide fuel cell metallic interconnects" PROC. ELECTROCHEM. SOC.; PROCEEDINGS - ELECTROCHEMICAL SOCIETY; SOLID OXIDE FUEL CELLS IX, SOFC IX: MATERIALS - PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL SYMPOSIUM 2005, vol. PV 2005-07, 2005, pages 1842-1850, XP008085233	18
Y	Seite 1844 "EXPERIMENTAL"	2,4,8,9, 12,14-17
Y	----- US 6 455 326 B1 (EASTEP BRIAN [US]) 24 September 2002 (2002-09-24) figure 8	2,4,8,9, 12,14-17
A	----- US 2005/092597 A1 (O'NEIL JAMES [US] ET AL) 5 May 2005 (2005-05-05) the whole document -----	1-18

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/AT2007/000338

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6455326	B1	24-09-2002	NONE
US 2005092597	A1	05-05-2005	GB 2422950 A 09-08-2006
		JP 2007510271 T 19-04-2007	
		WO 2005045968 A2 19-05-2005	



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT2007/000338

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C23C14/34 C23C14/08

ADD. H01M8/12

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C23C H01M

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

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>RUSKE ET AL: "Hydrogen doping of DC sputtered ZnO:Al films from novel target material"</p> <p>SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 200, Nr. 1-4, 1. Oktober 2005 (2005-10-01), Seiten 236-240, XP005063503</p> <p>ISSN: 0257-8972</p> <p>Seite 236, Spalte rechts</p> <p>Seite 237, Spalte links</p> <p>Abbildung 3, Legende</p> <p style="text-align: center;">----- -/--</p>	<p>1,3, 5-11, 13-15</p>

☒ 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

\*I\* 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

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. November 2007

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

20/11/2007

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Schuhmacher, Jörg

## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
O,X	CORATOLO ANTHONY ET AL: "Structural evolution of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.9}\text{Co}_{0.103}$ thin films for SOFCs and catalysis" MATER RES SOC SYMP PROC; MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS; NANOPARTICLES AND NANOSTRUCTURES IN SENSORS AND CATALYSIS 2005, Bd. 900, 2. Dezember 2005 (2005-12-02), Seiten 176-181, XP007903297	18
Y	Seite 177	2,4,8,9, 12,14-17
X	& JOHNSON CHRISTOPHER ET AL: "Perovskite based protective coatings for solid oxide fuel cell metallic interconnects" PROC. ELECTROCHEM. SOC.; PROCEEDINGS - ELECTROCHEMICAL SOCIETY; SOLID OXIDE FUEL CELLS IX, SOFC IX: MATERIALS - PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL SYMPOSIUM 2005, Bd. PV 2005-07, 2005, Seiten 1842-1850, XP008085233	18
Y	Seite 1844 "EXPERIMENTAL"	2,4,8,9, 12,14-17
Y	----- US 6 455 326 B1 (EASTEP BRIAN [US]) 24. September 2002 (2002-09-24) Abbildung 8	2,4,8,9, 12,14-17
A	----- US 2005/092597 A1 (O'NEIL JAMES [US] ET AL) 5. Mai 2005 (2005-05-05) das ganze Dokument	1-18
	-----	

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT2007/000338

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6455326	B1	24-09-2002	KEINE
US 2005092597	A1	05-05-2005	GB 2422950 A 09-08-2006
		JP 2007510271 T 19-04-2007	
		WO 2005045968 A2 19-05-2005	