

WO 2019/201796 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  
24. Oktober 2019 (24.10.2019)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2019/201796 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

C04B 35/58 (2006.01) C23C 14/06 (2006.01)  
C04B 35/645 (2006.01) C23C 14/34 (2006.01)

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.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2019/059517

(22) Internationales Anmeldedatum:

12. April 2019 (12.04.2019)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

GM 50075/2018 20. April 2018 (20.04.2018) AT

(71) Anmelder: PLANSEE COMPOSITE MATERIALS GMBH [DE/DE]; Siebenbürger Straße 23, 86983 Lechbruck am See (DE).

(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).

(72) Erfinder: POLCIK, Peter; c/o PLANSEE COMPOSITE MATERIALS GMBH, Siebenbuergerstrasse 23, 86983 Lechbruck am See (DE). WOERLE, Sabine; c/o PLANSEE COMPOSITE MATERIALS GMBH, Siebenbuergerstrasse 23, 86983 Lechbruck am See (DE).

(74) Anwalt: GANGL, Markus et al.; Wilhelm-Greil-Str. 16, 6020 Innsbruck (AT).

(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,

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: TARGET AND METHOD FOR PRODUCING A TARGET

(54) Bezeichnung: TARGET UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES TARGETS

(57) Abstract: The invention relates to a target for physical vapor deposition, comprising the following chemical composition: 95 mol % to 100 mol% of a mixture of at least two of the following compounds: titanium boride ( $TiB_2$ ) and/or vanadium boride ( $VB_2$ ) and/or mixed phases ( $(Ti,V)B_2$ ) of titanium boride ( $TiB_2$ ) and vanadium boride ( $VB_2$ ); 0.01 mol% to 5 mol% of carbon (C); less than 0.01 mol% of other borides than titanium boride ( $TiB_2$ ) and/or vanadium boride ( $VB_2$ ) and/or mixed phases ( $(Ti,V)B_2$ ) of titanium boride ( $TiB_2$ ) and vanadium boride ( $VB_2$ ), wherein, in relation to the metallic purity, the sum of the mixture of titanium boride ( $TiB_2$ ) and/or vanadium boride ( $VB_2$ ) and/or mixed phases ( $(Ti,V)B_2$ ) of titanium boride ( $TiB_2$ ) and vanadium boride ( $VB_2$ ) and the carbon (C) is at least 99.8 mol%, and comprising the following physical properties: a density greater than 90%, preferably greater than 95% of the theoretic density of the chemical composition defined above; and an average particle size of particles of the mixture of titanium boride ( $TiB_2$ ) and/or vanadium boride ( $VB_2$ ) and/or mixed phases ( $(Ti,V)B_2$ ) of titanium boride ( $TiB_2$ ) and vanadium boride ( $VB_2$ ) of less than 10 micrometres, preferably less than 3 micrometres.

(57) Zusammenfassung: Target für die physikalische Dampfphasenabscheidung, mit folgender chemischer Zusammensetzung: - 95 mol% bis 100 mol% aus einer Mischung von wenigstens zwei der nachstehenden Verbindungen: Titandiborid ( $TiB_2$ ) und/oder Vanadiumdiborid ( $VB_2$ ) und/oder Mischphasen ( $(Ti,V)B_2$ ) von Titandiborid ( $TiB_2$ ) und Vanadiumdiborid ( $VB_2$ ) - 0,01 mol% bis 5 mol % Kohlenstoff (C) - weniger als 0,01 mol% andere Boride als Titandiborid ( $TiB_2$ ) und/oder Vanadiumdiborid ( $VB_2$ ) und/oder Mischphasen ( $(Ti,V)B_2$ ) von Titandiborid ( $TiB_2$ ) und Vanadiumdiborid ( $VB_2$ ) wobei in Bezug auf die metallische Reinheit die Summe aus der Mischung von Titandiborid ( $TiB_2$ ) und/oder Vanadiumdiborid ( $VB_2$ ) und dem Kohlenstoff (C) wenigstens 99,8 mol% beträgt, und mit folgenden physikalischen Eigenschaften: - einer Dichte größer als 90 %, vorzugsweise größer als 95 %, der theoretischen Dichte der oben definierten chemischen Zusammensetzung - einer mittleren Korngröße von Körnern der Mischung von Titandiborid ( $TiB_2$ ) und/oder Vanadiumdiborid ( $VB_2$ ) und/oder Mischphasen ( $(Ti,V)B_2$ ) von Titandiborid ( $TiB_2$ ) und Vanadiumdiborid ( $VB_2$ ) kleiner als 10 Mikrometer, vorzugsweise kleiner 3 Mikrometer.

## Target und Verfahren zur Herstellung eines Targets

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Target (eine Beschichtungsquelle) für die physikalische Dampfphasenabscheidung mit den Merkmalen des Oberbegriffs des Anspruchs 1 und ein Verfahren zur Herstellung eines Targets mit den Merkmalen des 5 Anspruchs 9.

Im Stand der Technik werden in großem Umfang Verfahren der physikalischen Dampfphasenabscheidung zur Herstellung verschiedenster Schichten eingesetzt. Aufgrund des breiten Anwendungsspektrums solcher Schichten müssen 10 verschiedene Beschichtungsmaterialien abgeschieden werden können.

Bei der physikalischen Dampfphasenabscheidung kommen dabei verschiedene Techniken zum Einsatz, wie z. B. Verdampfen, Kathodenzerstäubung (sputter deposition) oder Lichtbogenverdampfung (cathodic arc deposition oder Arc-Source-15 Verdampfungstechnik).

Ein Target ist für die Verwendung in einem PVD (physical vapor deposition, physikalische Dampfabscheidung) Prozess zur Abscheidung von Schichten auf ein dafür vorgesehenes Substratmaterial geeignet. Im Sinne der Erfindung sind unter dem 20 Begriff Target Sputtertargets oder Arc Kathoden zu verstehen.

Die Targets werden je nach Werkstoff durch unterschiedliche Technologien hergestellt. Dabei kann man grundsätzlich zwischen pulver- und schmelzmetallurgischen Prozessen unterscheiden. Bei den pulvemetallurgischen Technologien gibt es viele 25 unterschiedliche Möglichkeiten, die entsprechend der Zusammensetzung des Targets unter Berücksichtigung der Eigenschaften der integrierten Elemente gewählt werden müssen. Beispielsweise sind hier Pressen, Sintern, Heißisostatisches Pressen (HIP), Schmieden, Walzen, Heißpressen (HP) oder Spark Plasma Sintern (SPS) auch in Kombination untereinander zu nennen.

Gattungsgemäße Targets und Verfahren werden beschrieben in WO 2008/96648 A1, JP 05195199, JP55128560 und WO 2011/137472 A1.

Insbesondere beschreibt die JP55128560 die Herstellung eines Sinterkörpers mit  
5 mindestens zwei unterschiedlichen Diboriden, wobei zwingend Metalle wie Nickel, Eisen und Kobalt in Form von Boriden als Binder und Sinterhilfsmittel verwendet werden, um den Nachteil der niedrigen Porosität der Herstellung bei verhältnismäßig niedrigen Sintertemperaturen zu kompensieren. Nachteilig ist, dass diese Metalle bei  
10 Einsatz eines Sinterkörpers als Targets die Reinheit der abgeschiedenen Schichten beeinträchtigen.

Es ist auch bekannt, Schichten aus Titandiborid ( $TiB_2$ ) und Vanadiumdiborid ( $VB_2$ ) mittels Co-Sputtern herzustellen, wobei gesonderte Targets aus im Wesentlichen reinen Titandiborid ( $TiB_2$ ) und im Wesentlichen reinen Vanadiumdiborid ( $VB_2$ ) eingesetzt  
15 werden. Nachteilig ist, dass bei industriellen Beschichtungsprozessen aufgrund der räumlichen Trennung der gesonderten Targets mit rotierenden Substraten zwangsläufig Multilagenschichten entstehen und keine chemisch homogene Schicht.

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines gattungsgemäßen Targets und eines  
20 gattungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung eines Targets, welches eine hohe Dichte aufweist, mit welchem hochreine, chemisch homogene Schichten herstellbar sind und welches eine feinkörnige und isotrope Mikrostruktur aufweist.

Diese Aufgabe wird durch ein Target mit den Merkmalen des Anspruchs 1 und ein  
25 Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 9 gelöst. Vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen definiert. Schutz wird auch begehrft für eine Verwendung eines erfindungsgemäßen Targets in einem physikalischen Gasphasen-Abscheide-Verfahren (PVD) zur Abscheidung von Dünnsschichten auf einem Substrat.

Die Erfindung kommt ohne den Einsatz von Bindern oder Sinterhilfsmitteln wie beispielsweise Nickel, Kobalt oder Eisen als pulverförmige Zugaben aus, weil das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines Targets bei verhältnismäßig hohen Temperaturen stattfindet. Dies führt aber zwangsläufig dazu, dass das Gefüge bei diesen hohen Temperaturen sehr stark vergrößern würde, was wiederum nachteilig für den Einsatz als Target wäre. Die Erfindung vermeidet diese Vergrößerung, indem ein Pulver aus mindestens zwei unterschiedlichen Phasen, nämlich Titandiborid ( $TiB_2$ ), Vanadiumdiborid ( $VB_2$ ), und ggf. Kohlenstoff, vorzugsweise Graphit, (falls der Kohlenstoff nicht in Form einer Verunreinigung einer oder beider der Phasen Titandiborid ( $TiB_2$ ) oder Vanadiumdiborid ( $VB_2$ ) vorliegt), zum Einsatz kommt. Dies gewährleistet die Beibehaltung einer feinkörnigen Mikrostruktur trotz der verhältnismäßig hohen Verdichtungstemperatur.

Erfindungsgemäß beträgt die Summe aus der Mischung von wenigstens zwei der nachstehenden Verbindungen: Titandiborid ( $TiB_2$ ) und/oder Vanadiumdiborid ( $VB_2$ ) und/oder der sich beim Sintern ausbildenden Mischphasen ( $(Ti,V)B_2$ ) von Titandiborid ( $TiB_2$ ) und Vanadiumdiborid ( $VB_2$ ) und dem Kohlenstoff (C) wenigstens 99,8 mol%. Dabei handelt es sich um die metallische Reinheit ohne Betrachtung solcher Elemente wie Sauerstoff (O), Stickstoff (N) oder Wasserstoff (H).

20

Ein für das erfindungsgemäße Verfahren verwendbarer Pulveransatz besteht aus:

- 95 mol% bis 100 mol% aus einer Mischung von Titandiborid ( $TiB_2$ ) und Vanadiumdiborid ( $VB_2$ )
- und gegebenenfalls 0,01 mol% bis 5 mol% Kohlenstoff (C)

25

Aufgrund von Verunreinigungen von Titandiborid ( $TiB_2$ ) und/oder Vanadiumdiborid ( $VB_2$ ) können in den erfindungsgemäßen Targets andere Boride als Titandiborid ( $TiB_2$ ) und Vanadiumdiborid ( $VB_2$ ) detektierbar sein (weniger als 0,01 mol%).

Bei einem Ausführungsbeispiel der Erfindung ist vorgesehen, dass der Kohlenstoff (C) in Form von Graphit vorliegt.

Für eine Mischung eines Pulveransatzes für alle nachstehend diskutierten erfindungsgemäßen Targets sind beispielhaft folgende Pulver verwendet worden:

- 5        - TiB<sub>2</sub> mit einem d<sub>50</sub> Wert für die Korngröße von 2,4 µm  
          - VB<sub>2</sub> mit einem d<sub>50</sub> Wert für die Korngröße von 7,0 µm  
          - Graphitpulver mit einer Korngröße kleiner 6 µm

Die Pulver sind in einem Verhältnis von TiB<sub>2</sub>/VB<sub>2</sub>/C von 74/24/2 mol% gemischt und in einem Mahlverfahren mit Mahlkugeln gemahlen worden. Die fertig gemahlene  
10 Pulvermischung ist durch Heißpressen bei einem Pressdruck von 30 MPa und einer Temperatur von 2000 °C verdichtet worden.

Bei einem Ausführungsbeispiel der Erfindung ist vorgesehen, dass das Titandiborid (TiB<sub>2</sub>) und das Vanadiumdiborid (VB<sub>2</sub>) derart homogen verteilt im Target vorliegen, dass  
15 bei Auswahl von zumindest fünf quadratischen oder kreisförmigen unterschiedlichen Messbereichen mit einer Größe von jeweils mindestens 1 mm<sup>2</sup> die an der Oberfläche des jeweiligen Messbereichs ermittelte mittlere chemische Zusammensetzung nicht mehr als 20 %, bevorzugt nicht mehr als 10 %, von einer gemittelten chemischen Zusammensetzung, berechnet aus allen ausgewählten Messbereichen, abweicht.

20

Drei solcher Messreihen für unterschiedliche erfindungsgemäße Targets sind in der nachfolgenden Tabelle dargestellt:

EDX	TiB <sub>2</sub> /VB <sub>2</sub>		TiB <sub>2</sub> /VB <sub>2</sub>		TiB <sub>2</sub> /VB <sub>2</sub>	
	75/25 mol%	87,5/12,5 mol%	87,5/12,5 mol%	93,75/6,25 mol%	V	at%
Messung	Ti at%	V at%	Ti at%	V at%	Ti at%	V at%
1	76,6	23,4	88,4	11,6	94,1	6,0
2	74,8	25,2	88,9	11,1	94,3	5,7
3	75,6	24,4	88,3	11,7	93,9	6,1
4	76,6	23,4	88,7	11,3	92,9	7,1
5	76,8	23,2	88,9	11,2	94,0	6,0
<b>x</b>	<b>76,1</b>	<b>23,9</b>	<b>88,6</b>	<b>11,4</b>	<b>93,8</b>	<b>6,2</b>

Gut erkennbar ist, dass die an der Oberfläche des jeweiligen Messbereichs ermittelte mittlere chemische Zusammensetzung für jedes der Targets nur minimal von der 5 gemittelten chemischen Zusammensetzung, berechnet aus allen ausgewählten Messbereichen, abweicht.

Bei einem Ausführungsbeispiel der Erfindung ist vorgesehen, dass in einer röntgenografischen Untersuchung des Targets eine isotrope Struktur ohne bevorzugte 10 kristallografische Kornausrichtung erkennbar ist, wobei ein Aspektverhältnis von Körnern der Mischung aus Titandiborid (TiB<sub>2</sub>) und/oder Vanadiumdiborid (VB<sub>2</sub>) und/oder Mischphasen ((Ti,V)B<sub>2</sub>) von Titandiborid (TiB<sub>2</sub>) und Vanadiumdiborid (VB<sub>2</sub>) kleiner als 1,5, bevorzugt kleiner als 1,2, besonders bevorzugt im Wesentlichen 1, ist.

15 Bei einem Ausführungsbeispiel der Erfindung ist vorgesehen, dass nur Titandiborid (TiB<sub>2</sub>) und/oder Vanadiumdiborid (VB<sub>2</sub>) und/oder Mischphasen ((Ti,V)B<sub>2</sub>) von Titandiborid (TiB<sub>2</sub>) und Vanadiumdiborid (VB<sub>2</sub>) in Form von röntgenografisch identifizierbaren Phasen vorliegen.

In Bezug auf das Verfahren ist bei einem Ausführungsbeispiel der Erfindung vorgesehen, dass das Heißpressen oder Spark-Plasma-Sintern (SPS) bei einem Druck von mindestens 20 MPa, bevorzugt mindestens 30 MPa erfolgt.

5 Beispiel aus der Fertigung über Heißpressen:

- TiB<sub>2</sub>/VB<sub>2</sub> 75/25 mol% Pulvermischung gefertigt über Mahlen in einer Kugelmühle
- Heißpressen in einem Werkzeug mit dem Format von 238 x 353 mm zu einer Platte mit den Abmessungen von 32 x 238 x 353 mm mit den folgenden Parametern:
  - o 2000 °C
  - o Kraft von 252 Tonnen, was dem Druck von 29,5 MPa entspricht
  - o Haltezeit bei Sintertemperatur von 30 Minuten

10 Die erreichte Dichte der Platte liegt bei 4,54 g/cm<sup>3</sup> und somit ca. 97,8 % der theoretischen Dichte für diesen Werkstoff von 4,64 g/cm<sup>3</sup>, berechnet über die Mischregel für 75 mol% TiB<sub>2</sub> mit der theoretischen Dichte von 4,5 g/cm<sup>3</sup> und 25 mol% VB<sub>2</sub> mit der theoretischen Dichte von 5,1 g/cm<sup>3</sup>.

15 In Bezug auf das Verfahren ist bei einem Ausführungsbeispiel der Erfindung vorgesehen, dass das Heißpressen oder Spark-Plasma-Sintern (SPS) in einem Vakuum oder in einer inerten Schutzgasatmosphäre erfolgt.

20 Die in dieser Offenbarung beschriebene Mikrostruktur des Targets aus TiB<sub>2</sub>/VB<sub>2</sub>-Mischungen ist für den Fachmann sowohl in Bezug auf Korngröße, Dichte, Dotierungen, Reinheit als auch das Herstellungsverfahren über Heißpressen oder SPS auf andere Kombinationen aus Boriden übertragbar, insbesondere auf Kombinationen aus den Boriden TiB<sub>2</sub>, VB<sub>2</sub>, CrB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>, NbB<sub>2</sub>, MoB<sub>2</sub>, MoB, HfB<sub>2</sub>, TaB<sub>2</sub>, WB<sub>2</sub>, W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>. Bei den Mischungen geht es um Systeme aus wenigstens zwei Boriden, z. B. binäre Systeme aus zwei Boriden oder auch Systeme aus drei, vier oder noch mehr Boriden gleichzeitig in einer Mischung.

Ausführungsbeispiele der Erfindung werden anhand der Figuren diskutiert. Dabei zeigen:

- 5 Fig. 1 eine REM (Rasterelektronenmikroskop)-Aufnahme eines nicht erfindungsgemäßen Targets aus reinem TiB<sub>2</sub>
- Fig. 2 eine REM-Aufnahme eines weiteren nicht erfindungsgemäßen Targets aus reinem TiB<sub>2</sub>
- Fig. 3a,b REM-Aufnahmen zweier erfindungsgemäßer Targets aus TiB<sub>2</sub>/VB<sub>2</sub>
- 10 Fig. 4 eine REM-Aufnahme eines erfindungsgemäßen Targets aus TiB<sub>2</sub>/VB<sub>2</sub>
- Fig. 5 eine REM-Aufnahme eines erfindungsgemäßen Targets aus TiB<sub>2</sub>/VB<sub>2</sub>
- Fig. 6 eine REM-Aufnahme eines erfindungsgemäßen Targets aus TiB<sub>2</sub>/VB<sub>2</sub>
- 15 Fig. 7a,b eine röntgenografische Aufnahme (XRD) eines erfindungsgemäßen Targets nach Fig. 3b sowie ein vergrößerter Ausschnitt der röntgenografischen Aufnahme (XRD)
- Fig. 8 eine fotografische Aufnahme des Ergebnisses eines Härtetests bei einem erfindungsgemäßen Target aus TiB<sub>2</sub>/VB<sub>2</sub> 75/25 mol%
- Fig. 9 eine fotografische Aufnahme des Ergebnisses eines Härtetests bei einem Target nach Fig. 4
- 20 Fig. 10 eine fotografische Aufnahme des Ergebnisses eines Härtetests bei einem Target nach Fig. 5

Fig. 1 und 2 zeigen Beispiele für ein Gefüge von reinem TiB<sub>2</sub>-Werkstoff, der bei unterschiedlichen Temperaturen verdichtet wurde, um eine entsprechend hohe Dichte zu erreichen. Zum einfacheren Vergleich ist die Vergrößerung bei beiden Fig. identisch gewählt worden. Ist die Temperatur zu hoch, so erfolgt bereits eine starke Kornvergrößerung.

Fig. 1 zeigt reines TiB<sub>2</sub>, heißgepresst bei 1650 °C. Das Gefüge ist noch relativ feinkörnig mit einer abgeschätzten mittleren Korngröße von 2 µm. Die Dichte des Werkstoffes beträgt 4,43 g/cm<sup>3</sup> und somit ca. 98 % der theoretischen Dichte von 4,52 g/cm<sup>3</sup> für TiB<sub>2</sub>.

5

Fig. 2 zeigt reines TiB<sub>2</sub>, heißgepresst bei 1700 °C. Das Gefüge ist bereits teilweise relativ stark vergröbert mit einzelnen Körnern größer als 10 µm. Die Dichte des Werkstoffes beträgt ca. 98,5 % der theoretischen Dichte von TiB<sub>2</sub>.

- 10 Fig. 3 bis 5 zeigen Beispiele für erfindungsgemäße Targets, bei welchen das molekulare Verhältnis von Titan (Ti) zu Vanadium (V) in der Mischung von Titandiborid (TiB<sub>2</sub>) und/oder Vanadiumdiborid (VB<sub>2</sub>) und/oder Mischphasen ((Ti,V)B<sub>2</sub>) von Titandiborid (TiB<sub>2</sub>) und Vanadiumdiborid (VB<sub>2</sub>) in einem Bereich von 1:99 bis 99:1, bevorzugt in einem Bereich von 10:90 bis 90:10, liegt. Das Gefüge der TiB<sub>2</sub>/VB<sub>2</sub>-
- 15 Werkstoffe in den Fig. 3 bis 5 zeigt keinerlei Texturierung und ein isotropes Gefüge mit einem Aspektverhältnis der Körner im Wesentlichen von 1.

- 20 Fig. 3a zeigt ein Detail eines Targets aus einem TiB<sub>2</sub>/VB<sub>2</sub> 75/25 mol% Werkstoff, verdichtet über SPS bei 1900 °C. Die Dichte des Werkstoffes beträgt 4,19 g/cm<sup>3</sup> und somit ca. 90 % der theoretischen Dichte für diesen Werkstoff von 4,64 g/cm<sup>3</sup>, berechnet über die Mischregel für 75 mol% TiB<sub>2</sub> mit der theoretischen Dichte von 4,5 g/cm<sup>3</sup> und 25 mol% VB<sub>2</sub> mit der theoretischen Dichte von 5,1 g/cm<sup>3</sup>.

- 25 Fig. 3b zeigt ein Detail eines Targets aus einem TiB<sub>2</sub>/VB<sub>2</sub> 75/25 mol% Werkstoff, verdichtet über SPS bei 2000 °C. Die Dichte des Werkstoffes beträgt 4,49 g/cm<sup>3</sup> und somit ca. 97 % der theoretischen Dichte für diesen Werkstoff von 4,64 g/cm<sup>3</sup>, berechnet über die Mischregel für 75 mol% TiB<sub>2</sub> mit der theoretischen Dichte von 4,5 g/cm<sup>3</sup> und 25 mol% VB<sub>2</sub> mit der theoretischen Dichte von 5,1 g/cm<sup>3</sup>.

Fig. 4 zeigt ein Detail eines Targets aus einem  $\text{TiB}_2/\text{VB}_2$  87,5/12,5 mol% Werkstoff, verdichtet über SPS bei 2000 °C. Die Dichte des Werkstoffes beträgt 4,52 g/cm<sup>3</sup> und somit ca. 99 % der theoretischen Dichte für diesen Werkstoff von 4,57 g/cm<sup>3</sup>, berechnet über die Mischregel für 87,5 mol%  $\text{TiB}_2$  mit der theoretischen Dichte von 4,5 g/cm<sup>3</sup> und 5 12,5 mol%  $\text{VB}_2$  mit der theoretischen Dichte von 5,1 g/cm<sup>3</sup>.

Fig. 5 zeigt einen  $\text{TiB}_2/\text{VB}_2$  93,75/6,25 mol% Werkstoff verdichtet über SPS bei 2000 °C. Die Dichte des Werkstoffes beträgt 4,46 g/cm<sup>3</sup> und somit ca. 98 % der theoretischen Dichte für diesen Werkstoff von 4,53 g/cm<sup>3</sup>, berechnet über die Mischregel für 93,75 10 mol%  $\text{TiB}_2$  mit der theoretischen Dichte von 4,5 g/cm<sup>3</sup> und 6,25 mol%  $\text{VB}_2$  mit der theoretischen Dichte von 5,1 g/cm<sup>3</sup>.

Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Targets wurden durch das SPS Verfahren hergestellt, welches jeweils im Vakuum durchgeführt worden ist.

15 Fig. 6 zeigt zum Vergleich ein Gefüge mit immer noch hoher Porosität, weil bei der niedrigsten akzeptablen Temperatur verdichtet, nämlich einen  $\text{TiB}_2/\text{VB}_2$  75/25 mol% Werkstoff verdichtet über SPS bei 1750 °C. Die Dichte des Werkstoffes beträgt 4,01 g/cm<sup>3</sup> und somit ca. 86 % der theoretischen Dichte für diesen Werkstoff von 4,64 g/cm<sup>3</sup>, 20 berechnet über die Mischregel für 75 mol%  $\text{TiB}_2$  mit der theoretischen Dichte von 4,5 g/cm<sup>3</sup> und 25 mol%  $\text{VB}_2$  mit der theoretischen Dichte von 5,1 g/cm<sup>3</sup>.

In den Fig. 7a und 7b ist ein röntgenographisch ermitteltes Spektrum zur Phasenanalyse am Target mit der Zusammensetzung nach Fig. 3b zu sehen. Von 25 Interesse sind Reflexe charakteristisch für die Phasen  $\text{TiB}_2$ ,  $(\text{Ti},\text{V})\text{B}_2$  und  $\text{VB}_2$ . Hauptsächlich sind diese drei Phasen  $\text{TiB}_2$ ,  $(\text{Ti},\text{V})\text{B}_2$  und  $\text{VB}_2$  diesem Spektrum durch einen Fachmann zuordenbar.

Die Figuren 8 bis 10 zeigen jeweils beispielhaft einen HV30-Härteeindruck, gemessen an den  $\text{TiB}_2/\text{VB}_2$  Mischtargets. Für eine repräsentative Aussage zur Härte wurden hier jeweils drei HV30-Härteeindrücke zugrunde gelegt.

- 5 Fig. 8 zeigt einen von drei HV30-Härteeindrücken bei einem Target aus  $\text{TiB}_2/\text{VB}_2$  75/25 mol%.

Fig. 9 zeigt einen von drei HV30-Härteeindrücken bei einem Target aus  $\text{TiB}_2/\text{VB}_2$  87,5/12,5 mol%.

10

Fig. 10 zeigt einen von drei HV30-Härteeindrücken bei einem Target aus  $\text{TiB}_2/\text{VB}_2$  93,75/6,25 mol%.

Die Messergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst:

15

Eindruck	$\text{TiB}_2/\text{VB}_2$ 75/25 mol%	$\text{TiB}_2/\text{VB}_2$ 87,5/12,5 mol%	$\text{TiB}_2/\text{VB}_2$ 93,75/6,25 mol%
Nr.1	2270	2257	2414
Nr.2	2302	2487	2373
Nr.3	2238	2393	2443
x	<b>2270 HV30</b>	<b>2379 HV30</b>	<b>2410 HV30</b>

## Patentansprüche:

1. Target für die physikalische Dampfphasenabscheidung, mit folgender chemischer Zusammensetzung:

- 5 - 95 mol% bis 100 mol% aus einer Mischung von wenigstens zwei der nachstehenden Verbindungen: Titandiborid ( $TiB_2$ ) und/oder Vanadiumdiborid ( $VB_2$ ) und/oder Mischphasen  $((Ti,V)B_2)$  von Titandiborid ( $TiB_2$ ) und Vanadiumdiborid ( $VB_2$ )
- 0,01 mol% bis 5 mol% Kohlenstoff (C)
- 10 - weniger als 0,01 mol% andere Boride als Titandiborid ( $TiB_2$ ) und/oder Vanadiumdiborid ( $VB_2$ ) und/oder Mischphasen  $((Ti,V)B_2)$  von Titandiborid ( $TiB_2$ ) und Vanadiumdiborid ( $VB_2$ )

wobei in Bezug auf die metallische Reinheit die Summe aus der Mischung von Titandiborid ( $TiB_2$ ) und/oder Vanadiumdiborid ( $VB_2$ ) und/oder Mischphasen  $((Ti,V)B_2)$  von Titandiborid ( $TiB_2$ ) und Vanadiumdiborid ( $VB_2$ ) und dem Kohlenstoff (C) wenigstens 99,8 mol% beträgt,

15 und mit folgenden physikalischen Eigenschaften:

- einer Dichte größer als 90 %, vorzugsweise größer als 95 %, der theoretischen Dichte der oben definierten chemischen Zusammensetzung
- 20 - einer mittleren Korngröße von Körnern der Mischung von Titandiborid ( $TiB_2$ ) und/oder Vanadiumdiborid ( $VB_2$ ) und/oder Mischphasen  $((Ti,V)B_2)$  von Titandiborid ( $TiB_2$ ) und Vanadiumdiborid ( $VB_2$ ) kleiner als 10 Mikrometer, vorzugsweise kleiner 3 Mikrometer

25 2. Target nach Anspruch 1, wobei das molekulare Verhältnis von Titan (Ti) zu Vanadium (V) in der Mischung von Titandiborid ( $TiB_2$ ) und/oder Vanadiumdiborid ( $VB_2$ ) und/oder Mischphasen  $((Ti,V)B_2)$  von Titandiborid ( $TiB_2$ ) und Vanadiumdiborid ( $VB_2$ ) in einem Bereich liegt von 1:99 bis 99:1, bevorzugt in einem Bereich von 10:90 bis 90:10.

30 3. Target nach wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, wobei der Kohlenstoff (C) in Form von Graphit vorliegt.

4. Target nach wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, wobei nur Titandiborid ( $TiB_2$ ) und/oder Vanadiumdiborid ( $VB_2$ ) und/oder Mischphasen ( $(Ti,V)B_2$ ) von Titandiborid ( $TiB_2$ ) und Vanadiumdiborid ( $VB_2$ ) in Form von röntgenografisch identifizierbaren Phasen vorliegen.
- 5
5. Target nach wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Titandiborid ( $TiB_2$ ) und/oder das Vanadiumdiborid ( $VB_2$ ) und/oder Mischphasen ( $(Ti,V)B_2$ ) von Titandiborid ( $TiB_2$ ) und Vanadiumdiborid ( $VB_2$ ) derart homogen verteilt im Target vorliegen, dass bei Auswahl von zumindest fünf quadratischen oder kreisförmigen unterschiedlichen Messbereichen mit einer Größe von jeweils mindestens  $1\text{ mm}^2$  die an der Oberfläche des jeweiligen Messbereichs ermittelte mittlere chemische Zusammensetzung nicht mehr als 20 %, bevorzugt nicht mehr als 10 %, von einer gemittelten chemischen Zusammensetzung, berechnet aus allen ausgewählten Messbereichen, abweicht.
- 10
- 15
6. Target nach wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, wobei in einer röntgenografischen Untersuchung des Targets eine isotrope Struktur ohne bevorzugte kristallografische Kornausrichtung erkennbar ist, wobei ein Aspektverhältnis von Körnern aus Titandiborid ( $TiB_2$ ) und Vanadiumdiborid ( $VB_2$ ) und/oder Mischphasen ( $(Ti,V)B_2$ ) von Titandiborid ( $TiB_2$ ) und Vanadiumdiborid ( $VB_2$ ) kleiner als 1,5, bevorzugt kleiner als 1,2, besonders bevorzugt im Wesentlichen 1, ist.
- 20
- 25
7. Target nach wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, wobei gegebenenfalls vorliegende andere chemische Elemente als Titan (Ti), Vanadium (V), Bor (B) und Kohlenstoff (C) im Gefüge der Mischung von Titandiborid ( $TiB_2$ ) und/oder Vanadiumdiborid ( $VB_2$ ) und/oder Mischphasen ( $(Ti,V)B_2$ ) von Titandiborid ( $TiB_2$ ) und Vanadiumdiborid ( $VB_2$ ) gelöst sind und nicht als gesonderte Phasen röntgenografisch detektierbar sind.
- 30
8. Target nach wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, wobei eine HV30 Vickershärte des Targets größer als 1500 HV30, bevorzugt größer als 2000 HV30 ist.

9. Verfahren zur Herstellung eines Targets für die physikalische Dampfphasenabscheidung, insbesondere eines Targets nach wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, wobei in Form eines Pulvers vorliegendes Titandiborid ( $TiB_2$ ) und in Form eines Pulvers vorliegendes Vanadiumdiborid ( $VB_2$ ) - sowie gegebenenfalls pulverförmiger Kohlenstoff, falls dieser nicht als Verunreinigung vorliegt - gemischt und gegebenenfalls mechanisch gemahlen werden und der so hergestellte Pulveransatz in einem formgebenden Werkzeug mittels Heißpressen oder Spark-Plasma-Sintern (SPS) verdichtet wird, dadurch gekennzeichnet, dass

10 der Pulveransatz besteht aus:

- 95 mol% bis 100 mol% aus einer Mischung von Titandiborid ( $TiB_2$ ) und Vanadiumdiborid ( $VB_2$ )
- und gegebenenfalls 0,01 mol% bis 5 mol% Kohlenstoff (C)

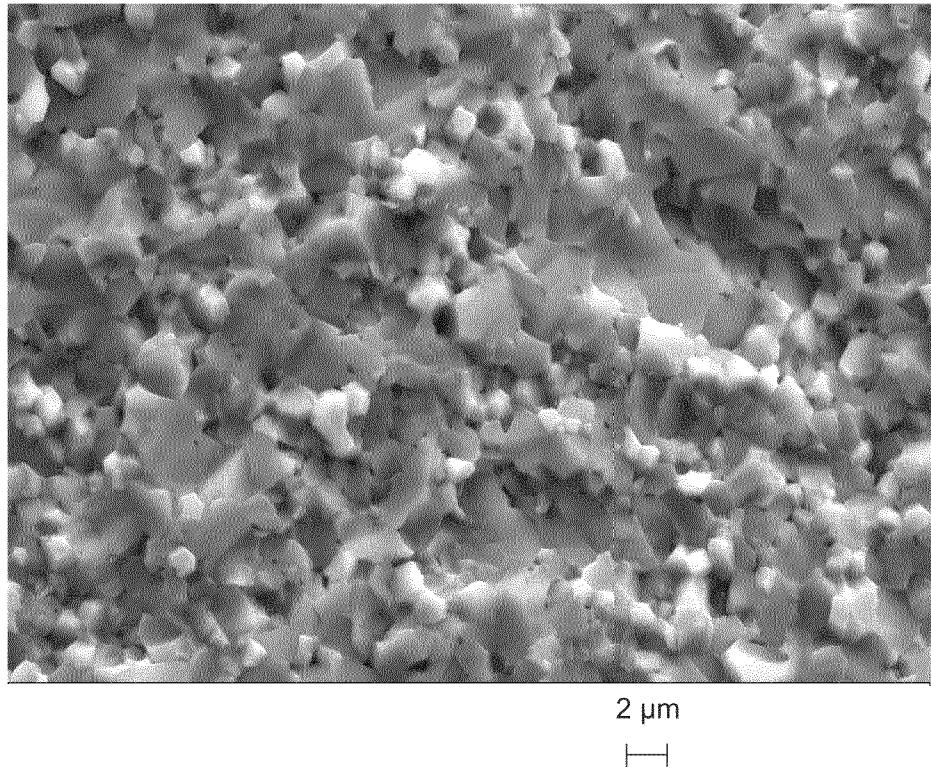
15 wobei in Bezug auf die metallische Reinheit die Summe aus der Mischung von Titandiborid ( $TiB_2$ ) und Vanadiumdiborid ( $VB_2$ ) und dem Kohlenstoff (C) wenigstens 99,8 mol% beträgt,

20 und dass das Heißpressen oder Spark-Plasma-Sintern (SPS) mit einer Temperatur von mindestens 1750 °C, bevorzugt mindestens 1850 °C, besonders bevorzugt mindestens 1950 °C erfolgt.

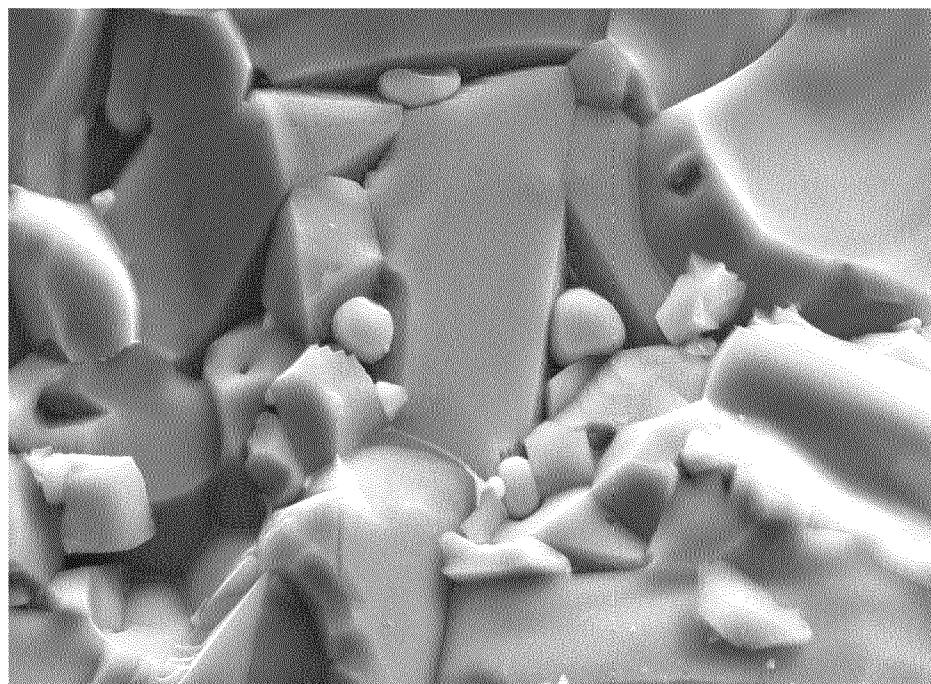
10. Verfahren nach dem vorangehenden Anspruch, wobei das Heißpressen oder Spark-Plasma-Sintern (SPS) bei einem Druck von mindestens 20 MPa, bevorzugt mindestens 30 MPa erfolgt.

25 11. Verfahren nach wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Heißpressen oder Spark-Plasma-Sintern (SPS) in einem Vakuum oder in einer inerten Schutzgasatmosphäre erfolgt.

12. Verwendung eines Targets nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 8 in einem physikalischen Gasphasen-Abscheidungs-Verfahren (PVD) zur Abscheidung von Dünnschichten auf einem Substrat.

*Fig. 1*

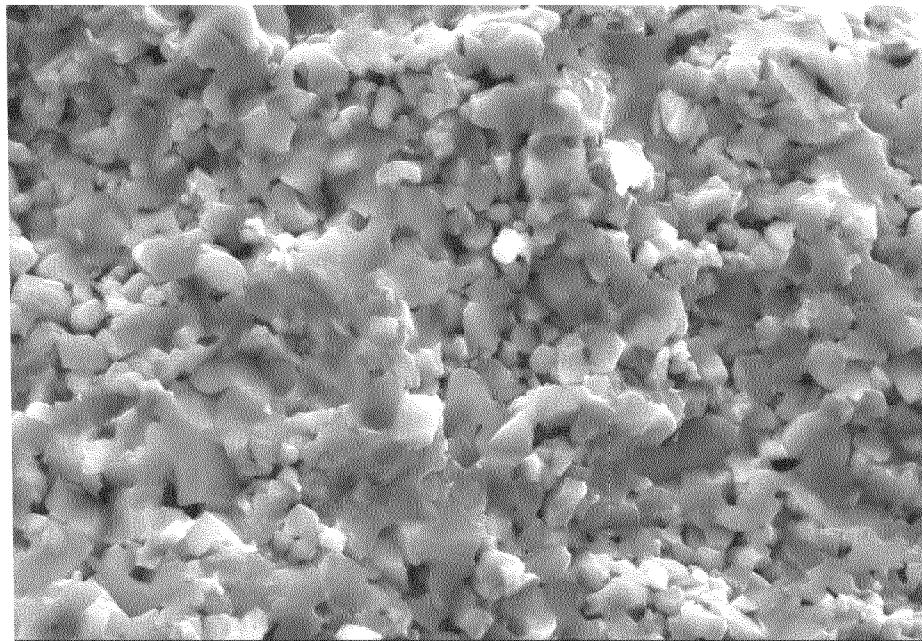
2 μm

*Fig. 2*

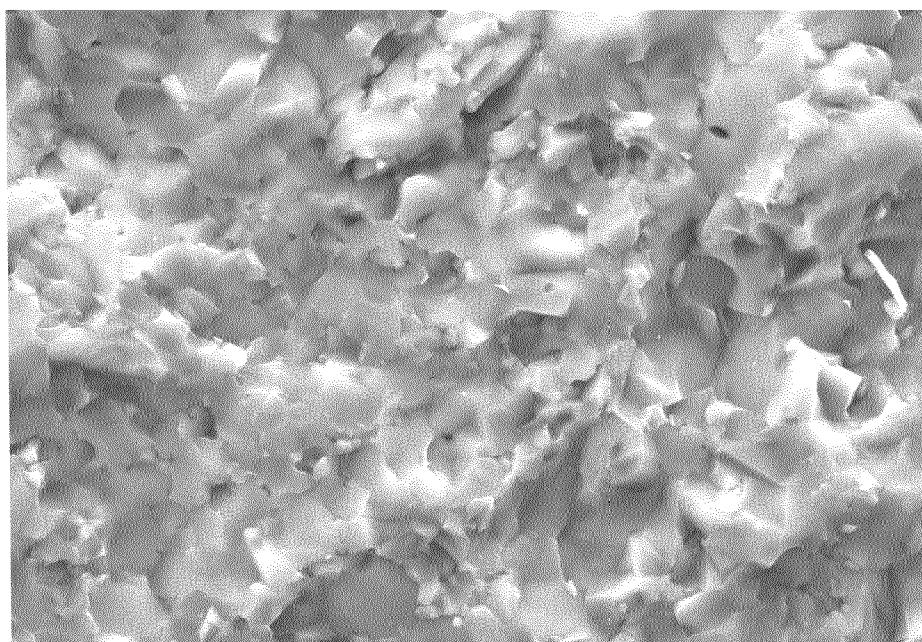
2 μm



ERSATZBLATT (REGEL 26)

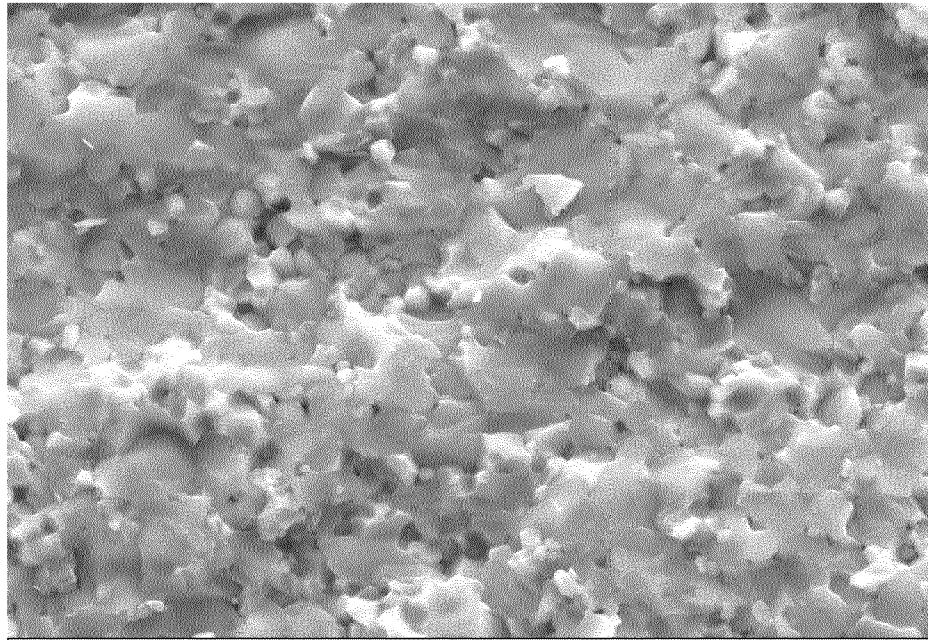
*Fig. 3a*

2 µm

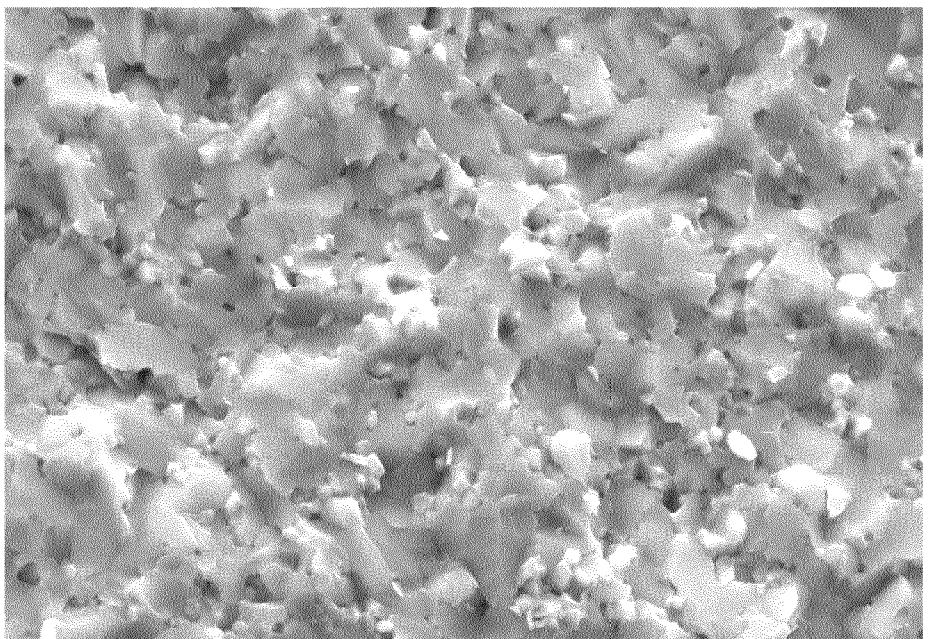
*Fig. 3b*

2 µm



*Fig. 4*

2 μm

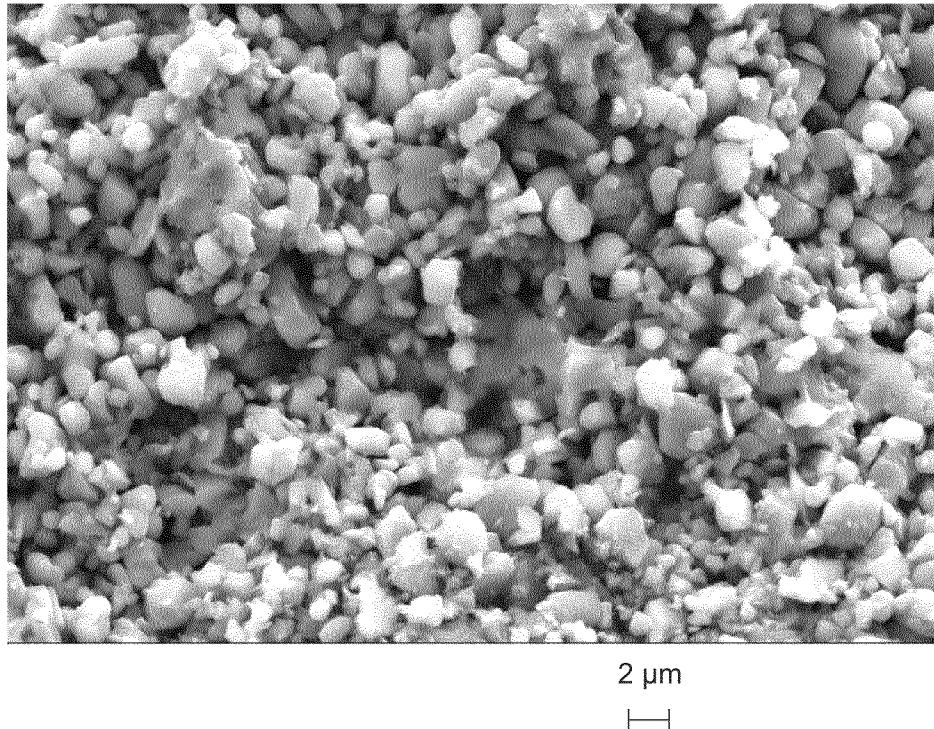
*Fig. 5*

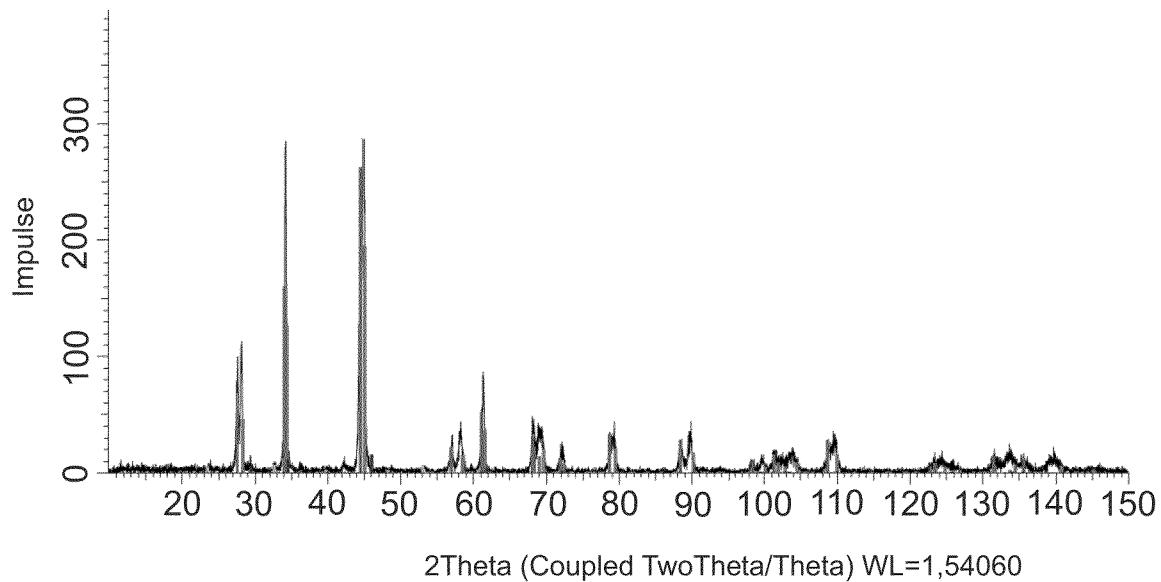
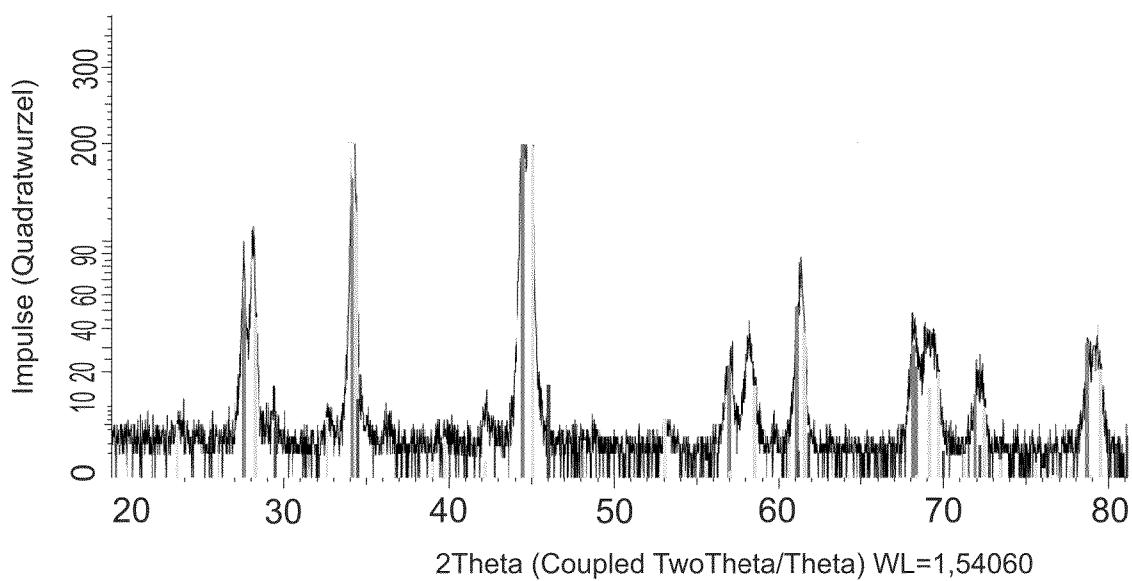
2 μm

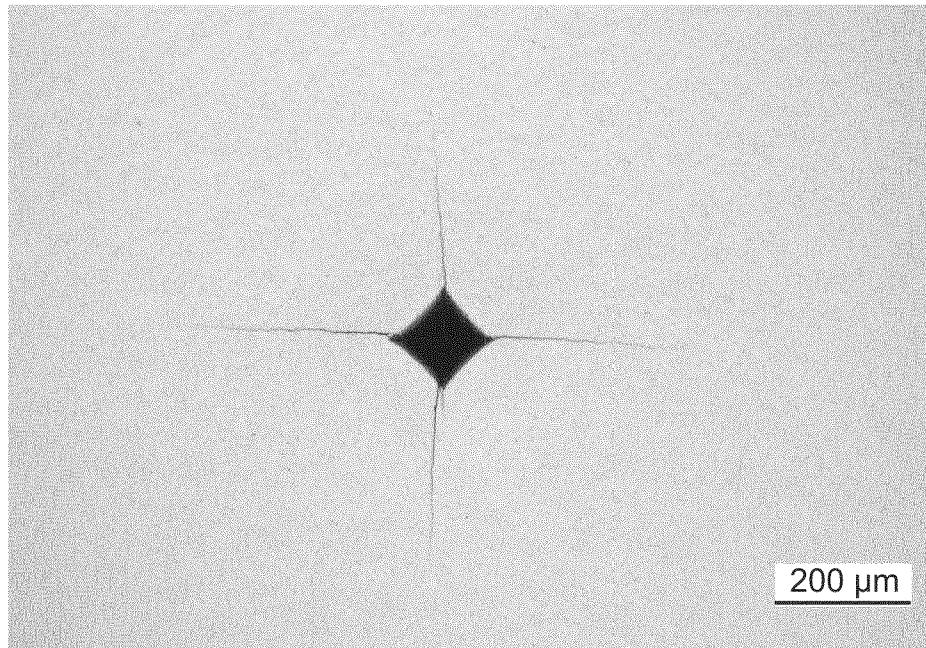
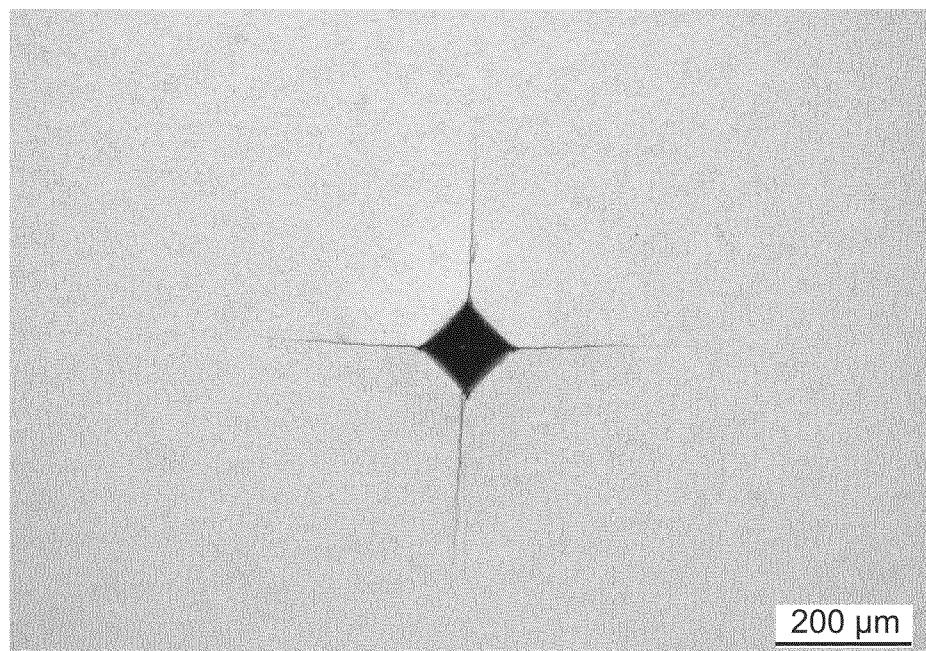


ERSATZBLATT (REGEL 26)

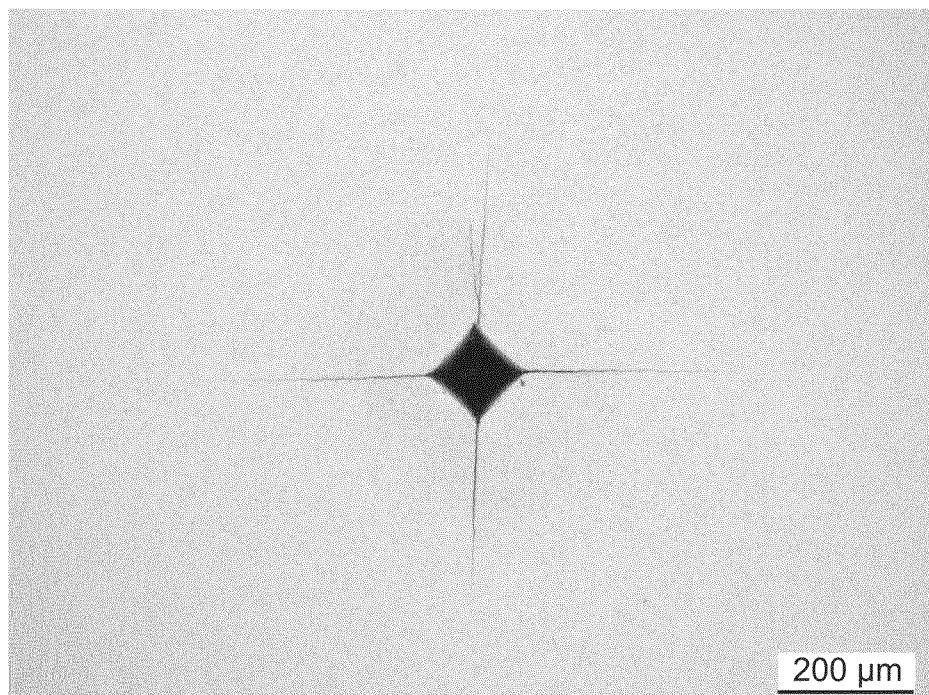
*Fig. 6*



*Fig. 7a**Fig. 7b*

*Fig. 8**Fig. 9*

*Fig. 10*



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/059517

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

**C04B 35/58**(2006.01)i; **C04B 35/645**(2006.01)i; **C23C 14/06**(2006.01)i; **C23C 14/34**(2006.01)i

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)

C04B; 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, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4259119 A (WATANABE TADAHIKO ET AL) 31 March 1981 (1981-03-31) cited in the application Exp. No.20-29, 99-104; column 4, line 23 - line 36; example 1; tables 1-1, 2-1	1-12
Y	US 4546089 A (WUSIRIKA RAJA R [US]) 08 October 1985 (1985-10-08) Powder C; column 2	1-12
A	WO 2011137472 A1 (PLANSEE SE [AT]; O'SULLIVAN MICHAEL [AT]) 10 November 2011 (2011-11-10) page 4, line 1 - line 2	3

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 application or patent 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  <b>09 July 2019</b>	Date of mailing of the international search report  <b>16 July 2019</b>
--	---

Name and mailing address of the ISA/EP  <b>European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands</b>  Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016	Authorized officer  <b>Schuhmacher, Jörg</b>  Telephone No.
---	---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

## Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/059517

Patent document cited in search report				Publication date (day/month/year)		Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)	
US	4259119	A	31 March 1981		JP	S5641690	B2	30 September 1981	
					JP	S55128560	A	04 October 1980	
					US	4259119	A	31 March 1981	
US	4546089	A	08 October 1985		CA	1211478	A	16 September 1986	
					US	4546089	A	08 October 1985	
WO	2011137472	A1	10 November 2011		AT	11884	U1	15 June 2011	
					CN	102869807	A	09 January 2013	
					EP	2567000	A1	13 March 2013	
					JP	5815678	B2	17 November 2015	
					JP	2013528704	A	11 July 2013	
					RU	2012144268	A	10 June 2014	
					US	2013233705	A1	12 September 2013	
					WO	2011137472	A1	10 November 2011	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/059517

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES	INV. C04B35/58	C04B35/645	C23C14/06
			C23C14/34
ADD.			

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C04B 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, WPI Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 4 259 119 A (WATANABE TADAHIKO ET AL) 31. März 1981 (1981-03-31) in der Anmeldung erwähnt Exp. No.20-29, 99-104; Spalte 4, Zeile 23 - Zeile 36; Beispiel 1; Tabellen 1-1, 2-1 -----	1-12
Y	US 4 546 089 A (WUSIRIKA RAJA R [US]) 8. Oktober 1985 (1985-10-08) Powder C; Spalte 2 -----	1-12
A	WO 2011/137472 A1 (PLANSEE SE [AT]; O'SULLIVAN MICHAEL [AT]) 10. November 2011 (2011-11-10) Seite 4, Zeile 1 - Zeile 2 -----	3

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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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
9. Juli 2019	16/07/2019
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  Schuhmacher, Jörg

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/059517

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4259119	A 31-03-1981	JP S5641690 B2 JP S55128560 A US 4259119 A	30-09-1981 04-10-1980 31-03-1981
US 4546089	A 08-10-1985	CA 1211478 A US 4546089 A	16-09-1986 08-10-1985
WO 2011137472	A1 10-11-2011	AT 11884 U1 CN 102869807 A EP 2567000 A1 JP 5815678 B2 JP 2013528704 A RU 2012144268 A US 2013233705 A1 WO 2011137472 A1	15-06-2011 09-01-2013 13-03-2013 17-11-2015 11-07-2013 10-06-2014 12-09-2013 10-11-2011