

(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  
13. Dezember 2012 (13.12.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2012/167886 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
C23G 5/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/002305

(22) Internationales Anmeldedatum:  
31. Mai 2012 (31.05.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2011 105 654.2 7. Juni 2011 (07.06.2011) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **OERLIKON TRADING AG, TRÜBBACH**  
[CH/CH]; Hauptstrasse 1A, CH-9477 Trübbach (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **RAMM, Jürgen**  
[DE/CH]; Mühlebindtestrasse 12, CH-7304 Maienfeld  
(CH). **WIDRIG, Beno** [CH/CH]; Kirchgasse 7, CH-7310  
Bad Ragaz (CH).

(74) Anwalt: **KEMPKENS, Anke**; Anwaltskanzlei Kempkens,  
Vordere Mühlgasse 187, 86899 Landsberg a. Lech (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,  
BZ, CA, CH, CL, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,  
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.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR REMOVING HARD CARBON LAYERS

(54) Bezeichnung : ENTSCHICHTUNGSVERFAHREN FÜR HARTE KOHLENSTOFFSCHICHTEN

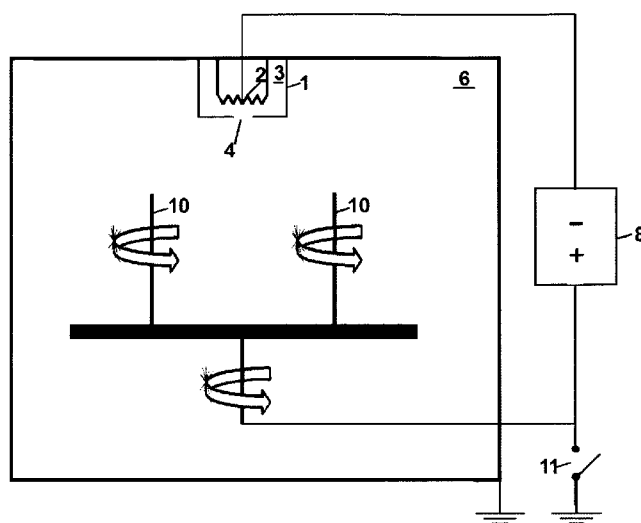


Abb. 1

(57) Abstract: The invention relates to a method for removing carbon layers, in particular ta-C layers, from substrate surfaces of tools and components. The substrate to be de-coated is accordingly arranged on a substrate support in a vacuum chamber, the vacuum chamber is charged with at least one reactive gas assisting the evacuation of carbon in gaseous form and a low-voltage plasma discharge is created in the vacuum chamber to activate the reactive gas and hence assist the required chemical reaction or reactions to de-coat the coated substrate. The low-voltage plasma discharge is a dc low-voltage arc discharge, the substrate surfaces to be de-coated are bombarded substantially exclusively with electrons and oxygen, nitrogen and hydrogen are used as reactive gas.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zum Entschichten von Kohlenstoffschichten, insbesondere von ta-C Schichten von Substratoberflächen von Werkzeugen und Bauteilen. Das zu entschichtende Substrat wird demgemäß auf einen Substrathalter in einer Vakuumkammer angeordnet, die Vakuumkammer wird mit mindestens einem den Abtransport von Kohlenstoff in Gasform unterstützendem Reaktivgas beschickt und eine Niederspannungsplasmaentladung wird in der Vakuumkammer zur Anregung des Reaktivgases und

somit zur Unterstützung der erforderlichen chemischen Reaktion bzw. Reaktionen zum Entschichten der beschichteten Substrat erzeugt. Dabei ist die Niederspannungsplasmaentladung eine Gleichstrom-Niedervoltbogenentladung, die zu entschichtenden Substratoberflächen im Wesentlichen werden ausschließlich mit Elektronen beschossen und als Reaktivgas werden Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff verwendet.

WO 2012/167886 A1



- 
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls  
Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

### **Entschichtungsverfahren für harte Kohlenstoffschichten**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entschichten von Kohlenstoffschichten bzw. Kohlenstoffbeschichtungen, insbesondere von ta-C Schichten von Substratoberflächen von Werkzeugen und Bauteilen. Das Verfahren erlaubt eine vereinfachte und

5 industrietaugliche Verarbeitung von solchen Substraten in großen Mengen, wobei das Verfahren in der gleichen Vakuumkammer durchgeführt werden kann in der die entschichteten Substrate wieder beschichtet werden können. Das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung dient insbesondere zum gewerblichen Entschichten von ta-C-Schichten von teuren Werkzeugen und Bauteilen zum Zwecke der Wiederbeschichtung. Das

10 Verfahren ist besonders vorteilhaft anwendbar bei Substraten, die Oberflächen mit scharfen Kanten und/oder komplexen Geometrien aufweisen.

### **Beschichtung und Entschichtung von Oberflächen**

Es ist Stand der Technik, Werkzeuge und Bauteile mit dünnen Schichten zu versehen, um ihre

15 Eigenschaften, beispielsweise bezüglich des Verschleißes, zu verbessern. Hartstoffschichten zum Verschleißschutz von Bauteil- und Werkzeugoberflächen werden üblicherweise mit Schichtdicken von mindestens 0.1  $\mu\text{m}$  abgeschieden. In vielen Bereichen werden diese Werkzeuge und Bauteile aus teuren Materialien hergestellt und der Herstellungsprozess ist sehr aufwendig. Das ist der Grund, weshalb bei der Entwicklung von Schichten und

20 Beschichtungsprozessen auch schon an die Entwicklung von geeigneten Entschichtungsverfahren gedacht werden muss.

Ein geeignetes Entschichtungsverfahren soll grundsätzlich ein vollständiges Entfernen der Beschichtung von der Substratoberfläche ermöglichen, ohne dass dies zu Schäden an der

25 Substratoberfläche oder zu Änderungen der Substratgeometrie führt. Dadurch soll eine Wiederbeschichtung und Wiederverwendung eines entschichteten Werkzeugs oder Bauteils möglich werden, was sowohl die Kosten reduzieren hilft und zur besseren Ausnutzung der natürlichen Ressourcen beiträgt.

### **30 Kohlenstoffschichten**

Kohlenstoffschichten werden in Sinne der vorliegenden Erfindung wie folgt definiert:

- Kohlenstoffschichten sind dünne Schichten, die überwiegend aus dem chemischen Element Kohlenstoff bestehen. Dazu zählen die Plasmapolymerschichten, die amorphen, diamantähnlichen Kohlenstoffschichten (DLC, engl. diamond-like carbon), die CVD-Diamantschichten sowie die Graphitschichten. Mit Beschichtungen aus Kohlenstoff lassen
- 5 sich vielfältige Oberflächenfunktionen realisieren, vor allem im Bereich der Tribologie bzw. in Anwendungen, die auf den ganzen Bereich des Verschleißschutzes abzielen, also beispielsweise für Zerspanungswerkzeuge, Werkzeuge zum Stanzen und Formen, aber auch zum Schutz von Bauteilen.
- 10 Graphitschichten sind Kohlenstoffschichten, die ausschließlich aus  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen bestehen. Sie finden beispielweise auf Scheibenbremsen an Flugzeugen, als Beschichtungen von Heiz- oder Brennelementen oder, aufgrund ihrer Biokompatibilität, in vielen Biomedizinischen Artikeln wie Implantaten Verwendung.
- 15 Diamantschichten sind Kohlenstoffschichten mit maximalem Verschleißwiderstand. Überlappen sich die  $sp^3$ -Orbitale von Atomen, können sie feste kovalente Bindungen bilden, die dann die tetraedrische Struktur aufweisen. Sie bilden das Grundgerüst des Diamantgitters. Sie lassen sich üblicherweise durch spezielle chemische Gasphasenabscheidungsverfahren herstellen. Dabei entstehen mikro- oder nanokristalline Schichten, die durch gezieltes
- 20 Verändern der Prozessparameter texturiert werden können und so einen äußerst geringen Reibwert und Verschleiß aufweisen.
- Amorphe oder Röntgenamorphe Kohlenstoffschichten, die unter der Bezeichnung DLC-Schichten als diamantähnliche Kohlenstoffschichten bekannt sind, werden nach VDI 2840
- 25 wie folgt eingeteilt:
- Wasserstofffreie amorphe Kohlenstoffschichten, a-C, bestehen überwiegend aus  $sp^2$ -hybridisierten Bindungen und werden deshalb auch als graphitartige Kohlenstoffschichten bezeichnet.
  - Tetraedrische wasserstofffreie amorphe Kohlenstoffschichten, ta-C, sind vollständig
- 30 amorph, d. h. sie haben keine erkennbare kristalline Struktur. Diese Schichten bestehen überwiegend aus  $sp^3$ -hybridisierten Bindungen, weshalb sie den Diamantschichten gleichzusetzen sind.

- Metallhaltige wasserstofffreie amorphe Kohlenstoffschichten, a-C:Me, bestehen überwiegend aus  $sp^2$ -hybridisierten Bindungen.
- Wasserstoffhaltige amorphe Kohlenstoffschichten, a-C:H, bestehen aus  $sp^2$ - und  $sp^3$ -hybridisierten Bindungen.
- 5 • Tetraedrische wasserstoffhaltige amorphe Kohlenstoffschichten, ta-C:H mit überwiegend  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen.
- Metallhaltige wasserstoffhaltige amorphe Kohlenstoffschichten, a-C:H:Me mit überwiegend  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen.
- Mit Nichtmetallen modifizierte wasserstoffhaltige amorphe Kohlenstoffschichten, a-C:H:X (X = Si, O, N, F, B, ...) mit überwiegend  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen.

### Die Entschichtungsproblematik bei ta-C Schichten

Die ta-C Schichten besitzen Härten bis zu 85 GPa und sind deshalb den herkömmlichen mit plasmaunterstütztem CVD abgeschiedenen diamantartigen Kohlenstoffschichten mit Wasserstoffanteilen bis zu 30 at. % deutlich überlegen, vor allem bezüglich Schichthärte und Temperaturstabilität. Der Anteil an tetraedrischen diamantartigen Bindungen in ta-C Schichten (von bis zu 85 %) ist der bestimmende Parameter für die besonders hohe Härte dieser Schichten.

20 ta-C Schichten können durch verschiedene Prozesse hergestellt werden. Bevorzugt werden jedoch Laserpulsabscheidungsprozesse (siehe z.B. den Bericht über Forschung an Fachhochschulen, der im Jahr 2006 durch das deutsche Bundesministerium für Bildung und Forschung herausgegeben wurde, Seiten 21-22) und kathodische Funkenverdampfungsprozesse (siehe z.B. US6331332, EP0652301, US20070187229 und 25 EP0666335).

Mögliche Einsatzgebiete für ta-C-Schichten sind Bauteile und Maschinenelemente im Automobil-, Werkzeug- und Maschinenbau, die eine superharte Oberflächenbeschichtung benötigen (Quelle: Bericht über Forschung an Fachhochschulen, den im Jahr 2006 durch das 30 deutsche Bundesministerium für Bildung und Forschung herausgegeben wurde, Seiten 21-22). Im Bereich der Werkzeugbeschichtungen finden ta-C Schichten besonders bei

Zerspanungswerkzeugen für Al und Al-Legierungen, für Cu sowie Edelmetallen Anwendung. Vielversprechendes Anwendungspotential existiert auch für Form- und Stanzwerkzeuge.

5 Trotz der sehr interessanten Eigenschaften der ta-C-Schichten konnten sich diese bisher nur in kleineren Marktsegmenten etablieren. Eine Problematik bei der Anwendung von ta-C Schichten ist ihre unzureichende Schichthaftung auf einigen Materialien (wie z.B. auf verschiedene Stahlsorten und vor allem bei größeren ta-C-Schichtdicken bzw.  $\geq 1 \mu\text{m}$ ), die grundsätzlich auf ihre sehr hohen Schichteigenspannungen zurückzuführen ist. Hinzu kommt, dass die Synthese dieser ta-C Schichten bei niedrigen Substrattemperaturen ( $T_s$ ) von typischerweise kleiner 150 °C stattfinden sollte, damit ihre charakteristisch hohe Schichthärte erreicht wird. Das bedeutet, dass die oft verwendeten Heiz- und Ätzprozesse, die zur Vorbehandlung zum Zwecke der verbesserten Schichthaftung durchgeführt werden, wegfallen oder stark verkürzt angewendet werden, weil diese zu höheren Substrattemperaturen führen würden.

15

Aus diesen Gründen wird das Metallionenätzen (MIE: metal ion etching) als Vorbehandlungsprozess für die Verbesserung der Schichthaftung von ta-C-Schichten angewendet. Das Metallionenätzen wird so ausgeführt, dass die Substratoberflächen mit Metallionen (beispielsweise mit Cr-Ionen) beschossen wird, aber gerade so, dass es zu keinem nennenswerten metallischem Schichtwachstum kommt, d.h. dass auch kein metallisches Interface zwischen Substrat und Schicht entsteht. Gut haftende harte ta-C-Schichten weisen deshalb in der Regel praktisch kein oder nur ein sehr dünnes metallisches Interface auf. Da das allgemein verwendete nasschemische Entschichten darauf beruht, dass ein metallisches Interface angegriffen und entfernt wird (und damit auch die Schicht), stellen ta-C Schichten in Bezug auf das Entschichten ein bisher ungelöstes Problem dar.

25

### Stand der Technik

Mehrere Entschichtungsverfahren zum Entfernen von Hartstoffschichtsystemen, die beispielweise mit galvanischen, PVD- oder CVD-Verfahren auf verschiedene Oberflächen aufgebracht wurden, sind heute aus dem Stand der Technik bekannt.

30

Aus WO2005073433, WO2009132758 und EP1725700 sind zum Beispiel einige nasschemischen Verfahren zum Entschichten bekannt geworden, die aber (wie schon oben erwähnt) das Vorhandensein einer metallischen Zwischenschicht zwischen dem Substrat und der Beschichtung voraussetzen.

5

Auch mechanische Verfahren werden oft als Entschichtungsverfahren verwendet. In JP2003200350 ist zum Beispiel ein mechanisches Verfahren zum Entschichten von Hartkohlenstoffschichtsystemen offenbart. Es handelt sich um ein Strahlverfahren mittels Feststoff. Als Strahlgranulat wird ein feinkörniges abrasives Pulver angewendet (z.B. feinkörniges Aluminiumoxid- oder feinkörniges Diamantpulver) und Luft als Trägermedium. Durch den Aufprall des abrasiven Strahlmediums auf das beschichtete Substrat wird die Hartkohlenstoffbeschichtung entfernt.

10

Laserstrahlen können auch zur Stofftrennung angewendet werden so wie es in DE19831914 offenbart ist.

15

Auch kombinierte Verfahren können zum Entfernen von korrosionsbeständigen Schutzschichten und Polymerrückständen von Substraten (z.B. Halbleiterscheiben) verwendet werden, wie es zum Beispiel in CN101308764 gezeigt wird. Das dort beschriebene Entschichtungsverfahren kombiniert Ätzverfahren mit nasschemischen Verfahren, wobei das beschichtete Substrat zuerst in einer Vakuumkammer geätzt und anschließend in eine Entschichtungskammer gebracht wird, um die korrosionsbeständige Schutzschicht zu entfernen, und abschließend wieder in die Vakuumkammer gebracht wird, um zum zweiten Mal geätzt zu werden.

20

25

EP2180499 offenbart ein Verfahren zum substratschonenden Entfernen von Hartstoffschichten von einem Substrat, insbesondere von Kohlenstoffschichten von Werkzeugoberflächen, sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens. Das dort offenbarte Entschichtungsverfahren wird durch eine Niederspannungsplasmaentladung mit Entladespannungen von 250 V bis 1000 V unterstützt, wobei die Niederspannungsplasmaentladung mit Hilfe eines NF-Generators mit Pulsfrequenzen im Bereich von 20 bis 60 kHz erzeugt wird.

30

In EP0510340 wurde ein Wasserstoffplasmaverfahren zur Abtragung von Material von Substratoberflächen von z.B. Werkzeugen oder Halbleitern in einer Vakuumkammer offenbart, die später in einem Vakuumverfahren beschichtet werden. Mit Abtragung von Material von Oberflächen ist aber in EP0510340 nur die Reinigung der Oberfläche von Substraten gemeint, wobei nur sehr dünne Schichten bzw. Schichten mit Schichtdicken von ca. 10 nm in Frage kommen. Im Reinigungsverfahren in EP0510340 wird eine Niedervoltbogenentladung zur Anregung des Reaktivgases bzw. Wasserstoffgases verwendet. Die Autoren haben über Plasmaspannungswerte von bis 55 V berichtet.

10

In US6902774 wurde ein Plasmaverfahren zur Behandlung von Substratoberflächen offenbart, das Teil eines Konfektionierungsprozesses von integrierten Schaltungen ist, wobei ein Wasserstoff-, oder ein Stickstoff- oder ein Wasserstoff-Stickstoff-Plasma verwendet wird, um die Substratoberfläche mit Wasserstoff und/oder Stickstoff anzureichern und dadurch die Eignung der behandelten Substratoberfläche für ein nachträgliches Bonden oder Kleben langfristig zu konservieren, obwohl die behandelte Substratoberfläche direkt nach der Plasmabehandlung bzw. vor dem Bonden oder Kleben während langer Zeit in einer Luftatmosphäre gelagert wird. Zur Anregung des Reaktivgases wird die Verwendung einer Niederspannungsplasmaentladung mit Entladespannungen von 10 V bis 100 V empfohlen, damit Temperaturbelastungen am Substrat minimiert werden.

20

### **Problematik**

Zum erfolgreichen Einsatz eines nasschemischen Verfahrens zum Entschichten von ta-C Schichten, wäre wie oben erwähnt, die Existenz von mindestens einer metallischen Schicht als Interface zwischen der ta-C Schicht und dem Substrat erforderlich. Wie bereits erläutert, müssen aber für eine zufriedenstellende Schichthaftung von ta-C Schichten auf beispielsweise weichen Stahlsubstraten optimierte MIE-Vorbehandlungen durchgeführt werden, die kein oder ein zu dünnes metallisches Interface aufweisen, um solche Verfahren anwenden zu können. Zudem bedingen solche chemischen Verfahren eine von der Beschichtung abweichende Infrastruktur und verursachen hohe Kosten bei der umweltfreundlichen Entsorgung der Restchemikalien.

25

30



Den Einsatz von mechanischen Verfahren, wie das oben beschriebene Strahlverfahren zum Entschichten von Hartkohlenstoffschichtsystemen wird oft für das Entschichten von diamantähnlichen und Diamantbeschichtungen verwendet. Dennoch sind mechanische Verfahren nicht so gut geeignet bzw. nicht günstig, wenn teure Substrate mit scharfen Kanten und/oder komplizierten Geometrien entschichtet werden müssen, weil durch diese Art von Behandlungen unerwünschte Verformungen des Schneidwinkels (bei Zerspanungswerkzeugen oder Stanzwerkzeugen) oder überhaupt der Substratgeometrie entstehen. Zudem werden durch eine solche Behandlung häufig unerwünschte Eigenspannungen im einschichteten Substrat erzeugt. Ferner kann der Aufwand hinsichtlich des benötigten Substrathalterungssystems groß sein, wenn es um die Entschichtung von Substraten mit komplizierten Geometrien geht. In Extremfällen müsste jedes Substrat einzeln ausgerichtet, gehaltert und eventuell sogar in einer besonderer Art und Weise bewegt werden, um eine optimale Verteilung der auf die Substratoberfläche auftretenden Kräfte zu gewährleisten.

15

Demzufolge kommen nach der Ansicht der Erfinder vorzugsweise plasmaunterstützte Verfahren zum Entschichten von ta-C Schichten in Frage.

Bei dem plasmaunterstützten Verfahren zum substratschonenden Entfernen von Hartstoffschichten von einem Substrat gemäß EP2180499 (bereits oben erwähnt) wird das zu entschichtende Substrat auf einen Substrathalter in einer Vakuumkammer zwischen zwei Wandantennen angeordnet, die Vakuumkammer wird mit einem den Abtransport von Kohlenstoff in Gasform unterstützenden Reaktivgas beschickt, an die beiden Antennen und ggf. den Substrathalter wird mithilfe eines NF-Generators (NF: Niederfrequenz) eine gepulste Spannung von 250 bis 1000 V bei 20 bis 60 kHz angelegt, und abschließend wird das Substrat mit dem Plasma über eine hinreichend lange Zeit beaufschlagt.

Die Autoren von EP2180499 weisen darauf hin, dass mit dem offenbarten Verfahren Kohlenstoffschichten jeglicher Art entfernt werden können bzw. neben amorphen Kohlenstoff und Graphit auch Diamant und insbesondere auch DLC-Schichten mit wechselndem bis hohem Anteil an  $sp^3$ -hybridisiertem Kohlenstoff.

Ferner offenbaren die Autoren von EP2180499, dass die Entschichtung des Substrats in Gegenwart eines mit Kohlenstoff reaktiven Gases durchgeführt wird. Die Autoren erwähnen, dass als solche reaktive Gase insbesondere Sauerstoff und sauerstoffhaltige Gase jeglicher Provenienz, Wasserstoff und wasserstoffhaltige Mischgase, sowie Halogene in Form von weniger korrosiven Halogenverbindungen (wie z.B. Halogenverbindungen mit Stickstoff und Kohlenstoff ( $\text{NF}_3$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ), Pseudohalogenverbindungen (wie z.B.  $\text{HCN}$ ,  $(\text{CN})_2$ ) und Stickoxide (wie z.B.  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ) in Frage kommen.

Zusätzlich sind in EP2180499 Beispiele angegeben worden, bei denen DLC- und Diamantschichten von temperaturempfindlichen Substraten bei Temperaturen von 100-250 °C entschlachtet wurden. Als Reaktivgas wurde Sauerstoff angewendet. Wasserstoffhaltige DLC-Schichten wurden zum Beispiel mit Hilfe von sowohl bipolar angeregten Plasmen als auch unipolar angeregten Plasmen (gepulsten Gleichspannungsplasmaentladungen) bei Entladespannungen von 500-900 V und Anregungsfrequenzen von 30-40 kHz entschlachtet. Die Entschichtungszeit war schichtdicken- und pulsmodulierungsabhängig. Diamantschichten wurden zum Beispiel mit Hilfe eines unipolar angeregten Plasmas bei einer Entladespannung von 800 V und einer Anregungsfrequenz von 40 kHz entschlachtet. Die Entschichtungszeit war zwischen 14 und 20 h. Außerdem wurde in EP2180499 hingewiesen, dass die entschlachteten Substrate direkt anschließend bei einem gleichbleibenden Arbeitsdruck mit einem Wasserstoffplasma (z.B. auch mit einem Wasserstoff-Argon-Plasma) weiter gereinigt werden können, um Verfärbungen der Substrate nach der Entschichtungsbehandlung zu entfernen.

Zum gewerblichen Entschichten von ta-C Schichten von Bauteilen und Werkzeugen hat das in EP2180499 beschriebene Verfahren hauptsächlich folgende Nachteile:

- NF-Generatoren, die hohe Leistungen in ein Plasma einspeisen müssen und mit der Möglichkeit zum unipolaren und/oder bipolaren Betrieb sind wesentlich teurer als einfache DC-Generatoren. Die Störanfälligkeit von NF-Generatoren ist höher, besonders wenn der Plasmabetrieb für sehr unterschiedliche Beladungen der Systeme realisiert werden soll und keine weiteren Anpassungen gemacht werden sollen.
- Das benötigte Antennensystem zur Erzeugung des Plasmas zum Entschichten lässt sich häufig nicht günstig und problemlos in konventionelle Beschichtungsanlagen

integrieren und deshalb kann unter Umständen die Verwendung dieses Verfahrens an eine neue Anlage gebunden sein.

- Die beschriebene Antennenkonfiguration erzeugt in aller Regel Sputterplasmen. Diese Art von Plasmen ist durch eine relativ niedrige Stromdichte charakterisiert, die entsprechend auf eine relativ niedrige Elektronendichte hinweisen.
- Weil die Antennen im Plasma eintauchen, ist es möglich, dass das Antennenmaterial abgesputtert wird und das abgesputterte Material die Substratoberfläche verunreinigt. Eine solche Verunreinigung der Oberfläche ist sehr problematisch für die Schichthaftung von ta-C Schichten bei der Wiederbeschichtung.
- Die Entschichtungszeiten zum Entschichten von Diamantschichten mit häufig gebrauchten Schichtdicken sind sehr lang (ca. 14 bis 20 h) im Vergleich zu den berichteten Entschichtungszeiten beim Entschichten von DLC-Schichten mit häufig gebrauchten Schichtdicken (ca. 1 h). Das lässt sich durch die viel höhere chemische und thermische Stabilität von Diamantschichten erklären. Aufgrund des sehr hohen Anteils von  $sp^3$ -hybridisierten Bindungen bzw. von tetraedrischen diamantartigen Bindungen in ta-C Schichten (~85 %) und dem fehlenden Wasserstoffeinbau in die Schicht, kann man bei der Verwendung dieses Verfahren für das Entschichten von ta-C Schichten bei den üblichen Schichtdicken sehr lange Entschichtungszeiten erwarten (theoretisch mindestens ca. 12 bis 17 h). Das spricht aber gegen die Industrietauglichkeit dieses Verfahrens zum Entschichten von ta-C Schichten, weil längere Entschichtungszeiten unbedingt mit schlechter Wirtschaftlichkeit verbunden sind.
- Das Plasmaentschichten mit Sauerstoff oder mit einem sauerstoffhaltigen Gas als Reaktivgas bewirkt auch ungewünschte Oxidationsverfahren der Oberfläche von metallischen Substraten. Die davon resultierenden dünnen Oxidschichten müssen dann später z.B. mit wasserstoffhaltigen Plasmen weggeätzt werden.
- Durch die Verwendung von Sauerstoff wird nicht nur die Substratoberfläche oxidiert, sondern auch die Antennenoberfläche und daher kann es zu Veränderungen der Plasmaentschichtungsparameter während des Entschichtungsprozesses kommen, d.h. es kann sich die Stromdichte und folglich die Elektronendichte im Plasma während des Entschichtungsprozesses ändern, d.h. der Prozess ist schwer kontrollierbar.

### Aufgabenstellung

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, gegenüber dem Stand der Technik Verbesserung zu schaffen durch ein industrietaugliches Verfahren zum Entschichten von Kohlenstoffbeschichtungen, insbesondere von CVD- und/oder PVD- abgeschiedene Kohlenstoffschichten (CVD: chemical vapour deposition bzw. chemische Gasphasenabscheidung, PVD: physical vapor deposition bzw. physikalische Gasphasenabscheidung). Speziell soll das Verfahren ein industrietaugliches Verfahren zum Entfernen von ta-C Schichten von jeder Art von Substraten zu gewährleisten. Das Verfahren soll ferner die schnelle Verarbeitung von Substraten in großen Mengen erlauben. Bevorzugt soll das erfindungsgemäße Verfahren in der gleichen Vakuumkammer stattfinden, in welcher die entschichteten Substrate nachträglich wieder beschichtet werden können. Das gemäß der Erfindung vorgelegte Verfahren soll bevorzugt zum gewerblichen bzw. wirtschaftlichen Entfernen von ta-C-Schichten von teuren Werkzeugen und Bauteilen dienen, die beispielsweise auch Oberflächen mit scharfen Kanten und/oder komplexen Geometrien aufweisen können. Außerdem sollte beim Verfahren das Entschichten von ta-C Schichten im Wesentlichen über plasmaunterstützte chemische Reaktionen erfolgen und jegliches Sputtern, d.h. das Abtragen von Material durch Ionenbeschuss, vermieden werden.

### Lösung der Aufgabe

- Die Aufgabe wird durch ein Verfahren zum reaktiven Entschichten von Kohlenstoffschichten von den Substraten auf denen die besagten Kohlenstoffschichten abgeschieden wurden gelöst, insbesondere von ta-C Schichten von Bauteil- und Werkzeugoberflächen, bei dem das zu entschichtende Substrat auf einem Substrathalter in einer Vakuumkammer angeordnet wird, die Vakuumkammer mit mindestens einem den Abtransport von Kohlenstoff in Gasform unterstützendem Reaktivgas beschickt wird, und eine Niederspannungsplasmaentladung in der Vakuumkammer zur Anregung des Reaktivgases und somit zur Unterstützung der erforderlichen chemischen Reaktion bzw. Reaktionen zum Entschichten der beschichteten Substrat erzeugt wird, wobei:
1. die Niederspannungsplasmaentladung eine Gleichstrom-Niedervoltbogenentladung ist, die durch eine Entladespannung von maximal 120 V, vorzugsweise von maximal 80 V charakterisiert ist,

2. die zu entschichtende Substratoberflächen im Wesentlichen ausschließlich mit Elektronen beschossen werden, die wegen ihrer geringen Masse ein Sputtern ausschließen, oder mit Ionen einer Energie, die unterhalb der Sputterschwelle liegt, also kleiner als 20 eV ist,
  3. um zumindest einen Teil der Kohlenstoffbeschichtung vom Substrat zu entfernen, und
- 5        zumindest bei einem Schritt des reaktiven Entschichtens, vorzugsweise beim letzten Schritt des reaktiven Entschichtens, ein Gas eingesetzt wird, welches als Reaktivgas Stickstoff, vorzugsweise überwiegend Stickstoff, vorzugsweise im Wesentlichen Stickstoffgas umfasst.

## 10    **Beschreibung der Erfindung**

Die Erfindung beruht auf der Anregung eines Reaktivgases, insbesondere von Stickstoff, in einer Gleichstrom-Niedervoltbogenentladung, die mit hohen Elektronenströmen bzw. Entladeströmen (typischerweise zwischen 20 A und 1000 A), aber bei niedriger Entladespannung (typischerweise zwischen 20 V und 80 V) betrieben wird.

15

Die Erfinder haben festgestellt, dass Gleichstrom-Niedervoltbogenentladungen trotz ihrer geringen Entladespannungen (bis maximal 120 V aber typischerweise bis etwa 80 V) nicht nur zur Durchführung wirtschaftlicher Reinigungsvorgänge geeignet sind, bei denen in der Regel nur Schichtdicken in der Größenordnung von etwa 10 nm abgetragen werden müssen

20    (wie in EP0510340), sondern wirtschaftliche Entschichtungsverfahren von Kohlenstoffschichten bzw. Kohlenstoffbeschichtungen ermöglichen, die grundsätzlich und wesentlich eine deutlich größere Schichtdicke als 10 nm bzw.  $\geq 0.1 \mu\text{m}$  aufweisen.

25

Außerdem haben die Erfinder festgestellt, dass überraschenderweise Stickstoff mit ta-C sehr reaktiv und infolgedessen zum reaktiven Entschichten von ta-C Schichten sehr gut geeignet ist. Ebenfalls konnten die Erfinder feststellen, dass durch die Reaktion von Stickstoff mit ta-C keine unerwünschten Nebenprodukte auf der Substratoberfläche zurückbleiben und keine unerwünschte Reaktion von Stickstoff mit dem Substrat stattfindet, sondern, falls überhaupt, ein Stickstoffanreichern der Substratoberfläche geschieht, was zur Stabilisierung der

30    Substratoberfläche für eine Wiederbeschichtung vorteilhaft ist.

Das Entfernen von Kohlenstoffschichten bzw. von Kohlenstoffbeschichtungen, insbesondere von CVD- und oder PVD-Kohlenstoffschichten, die im Wesentlichen nur Kohlenstoffverbindungen aufweisen, ist erfindungsgemäß durch die Reaktion von Stickstoff und/oder Sauerstoff mit Kohlenstoff möglich, indem das Stickstoffgas und/oder Sauerstoffgas  
5 mittels einer Gleichstrom-Niedervoltbogenentladung, angeregt wird, wobei die Gleichstrom-Niedervoltbogenentladung mit hohen Elektronenströmen bzw. Entladeströmen (typischerweise zwischen 20 A und 1000 A), aber bei niedrigen Entladespannungen (typischerweise zwischen 20 V und 80 V betrieben wird.

Das reaktive Entschichten gemäß der vorliegenden Erfindung kann in einem Schritt oder in  
10 mehreren Schritten durchgeführt werden.

Nachfolgend werden bevorzugte Ausführungen der vorliegenden Erfindung beschrieben, anhand derer jegliches Sputtern (Abtragen von Material durch Ionenbeschuss), das teure Substrate mit scharfen Kanten und/oder komplexen Geometrien beschädigen könnte, vermieden wird:

15

#### Verfahrensvariante A:

Nach der Verfahrensvariante A werden vorzugsweise die Substrate in der Gleichstrom-Niedervoltbogenentladung als Anode geschaltet. Diese Verfahrensvariante A ist in Abbildung 1 schematisch dargestellt. Die Gleichstrom-Niedervoltbogenentladung (nicht dargestellt) wird  
20 durch eine Plasmaquelle 1 gespeist, die aus einem geheiztem Filament 2 besteht, das als Kathode in der Gleichstrom-Niedervoltbogenentladung geschaltet ist und sich in einer Filamentkammer 3 befindet, welche über eine kleinere Öffnung 4 (typisch zwischen 2 mm und 10 mm Durchmesser) mit der Vakuumkammer 6 verbunden ist, wobei die Filamentkammer von der Vakuumkammer elektrisch isoliert ist. In die Filamentkammer 3  
25 wird ein Arbeitgas eingelassen. Hier sollen, ohne Einschränkung auf die Art des Arbeitsgases, die Experimente für Argon beschrieben werden. Aber es ließe sich beispielsweise auch Stickstoff oder Neon verwenden. Gepumpt wird das Arbeitgas über das Pumpsystem der Vakuumkammer (nicht gezeichnet), was dazu führt, dass sich wegen der kleinen Öffnung 4, in der Filamentkammer 3 ein höherer Gasdruck einstellt als in der  
30 Vakuumkammer 6. Durch die kleine Öffnung 4 treten die hohen Elektronenströme in die Vakuumkammer 6, in der sich die in der Substrathalterung 10 zu entschichtenden Substrate (nicht gezeichnet) befinden. Das Reaktivgas wird über ein Ventil oder einen Flussregler (beides nicht gezeichnet) direkt in die Vakuumkammer 6 eingelassen.

- Da die Substrate im Verfahren A anodisch geschaltet sind, werden die Substratoberflächen mit Elektronen beschossen, die wegen ihrer geringen Masse ein Sputtern ausschließen. Dafür regen sie im Entladungsbereich und unmittelbar an der Substratoberfläche die Reaktivgase (hier im Wesentlichen Stickstoffgas) an. Wahrscheinlich erfolgt eine Zerlegung/Anregung des molekularen Stickstoffs in atomaren Stickstoff, der bekanntermaßen bei tiefen Temperaturen viel reaktiver ist als molekularer Stickstoff. Dadurch kommt es zu Reaktionen mit der ta-C Schicht und zur Bildung von flüchtigen Verbindungen zwischen Kohlenstoff und Stickstoff, die entweder genügend stabil sind, damit sie über das Vakuumsystem abgepumpt werden können, oder die sich an anderen (kälteren) Stellen im Innern der Vakuumanlage ablagern.
- Die verwendeten Entladeströme des Verfahrens A können auf die Größe der zu entschichteten Substratoberflächen einfach abgestimmt werden, weil mittels des Gleichstromgenerators 8 der Strom und damit die Stromdichte am Substrat eingestellt werden kann. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, dass vor allem bei temperatursensitiven Substraten, ein Teil des Entladestromes auf die Vakuumkammer abgezogen wird. Das kann dadurch geschehen, dass die Gleichstromquelle mittels eines Schalters 11 anodisch auf Masse (wie die Vakuumkammer) gelegt wird, indem z.B. der Schalter 11 in der in Abbildung 1 skizzierte Anordnung geschlossen wird.

- Dem Stickstoffreaktivgas können auch noch weitere Gase zugegeben werden, um einmal die Reaktionen vor allem bei sehr dicken Schichten zu beschleunigen oder gleichzeitig mit der Entfernung des ta-C auch noch andere unerwünschte Schicht- oder Interfacebestandteile durch eine chemische Reaktion zu entfernen. Eine Zugabe von Wasserstoff reduziert sowohl Sauerstoffbestandteile in der Schicht, aber auch unerwünschte Reste von Sauerstoff auf der entschichteten Substratoberfläche. Falls Sauerstoff der Entladung zugegeben wird, kann die Entfernung von ta-C beschleunigt werden. Allerdings ist es sinnvoll, den Sauerstoff früh genug abzuschalten, ehe es zu einer vollständigen Entfernung der ta-C Schicht kommt und der damit verbundenen Gefahr die entschichtete Substratoberfläche bzw. die durch das Entschichten freiliegenden Substratoberflächen zu oxidieren.

### 30    Verfahrensvariante B:

In einer weiteren Verfahrensvariante B, wie in Abbildung 2 schematisch dargestellt, wird die Gleichstrom-Niedervoltbogenentladung gegen Masse als Anode betrieben und die Substrate lediglich in das Plasma eingetaucht, also während des Entschichtungsprozesses auf

Schwebepotential gehalten. Das hat zur Folge, dass sich die Substrate leicht negativ aufladen. Diese Substratspannung liegt aber mit weniger als 20 V unter der Sputterschwellenspannung. Also auch in diesem Prozess wird das Sputtern verhindert.

## 5    Verfahrensvariante C:

Eine abschliessende Verfahrensvariante C wird in Abbildung 3 schematisch dargestellt. In dieser Anordnung wird die Gleichstrom-Niedervoltbogenentladung gegen eine zusätzliche Elektrode 15 in der Kammer, die als Anode geschaltet ist, betrieben. Der Platz dieser Hilfsanode 15 ist bevorzugt innerhalb der Substratanordnung, also beispielsweise im Zentrum der Vakuumkammer. Die Substrate liegen wieder auf Schwebepotential und es tritt wieder, wie bei der Variante B, kein Sputtern auf, weil die negative Substratspannung zu klein für Sputterprozesse ist. Mit einer zusätzlichen Versorgung 20 können aber die Substrate mit einer negativen Spannung beaufschlagt werden, falls es notwendig sein sollte, die Substrate nach dem Entschichten noch zusätzlich zu sputterätzen.

15

Vorteile bei der Verwendung einer Gleichstrom-Niedervoltbogenentladung nach einer der in Abbildungen 1 bis 3 skizzierten Anordnungen bzw. Verfahrensvarianten A bis C im Vergleich zu einer Sputterplasmaentladung (wie die z.B. in EP2180499 beschriebenen ist) sind zum Beispiel folgende:

- 20        1. Der Entladestrom kann so hoch eingestellt werden, dass für beliebige Gasflüsse ausreichend Gas dissoziiert oder angeregt wird, um die chemische Reaktion zum Entschichten von ta-C auf die Substratoberflächen so effizient wie möglich durchzuführen. Zudem lässt sich über den Entladestrom auch die Strom- und Leistungsdichte am Substrat einstellen.
- 25        2. Die Gleichstrom-Niedervoltbogenentladung kann in der Vakuumkammer beliebig platziert werden, so dass die gleiche Vakuumkammer, die zum Entschichten verwendet wurde auch zum Beschichten verwendet werden kann. Auch die gleiche Substrathalterung kann sowohl zum Entschichten wie zum Beschichten verwendet werden.
- 30        3. Mit der Auswahl einer geeigneten Anode (Anodenaufbau, Anodenmaterial, etc.) kann auch ein Prozess mit Sauerstoffplasma zum Entschichten verwendet werden, der während langer Zeit stabil laufen kann.



Im Folgenden werden nun einige Beispiele für Entschichtungsprozesse angeführt. Es wird aber lediglich (falls nicht ausdrücklich anders genannt) auf die Verfahrensvariante A mit dem Schalter 11 geöffnet eingegangen, obwohl die Gasmischungen ebenso gut für die anderen Varianten gelten, es höchstens zu Anpassungen in der Entschichtungsdauer kommen kann. Dem Fachmann ist es auch klar, dass die Erhöhung des Entladestromes und die damit zusammenhängende Erhöhung der Elektronendichte Einfluss auf die Entschichtungsdauer hat, zumindest solange genügend Reaktivgas zum Aktivieren vorhanden ist. Es gilt in einem Druckbereich bis etwa 5 Pa: Je höher der Bogenstrom und je grösser der Gasfluss, umso grösser die Entschichtungsrate. Ganz allgemein gilt auch, dass bei höheren Substrattemperaturen die Entschichtungsrate erhöht wird. Darauf wird bei den Beispielen nicht detailliert eingegangen, aber es ist dem Fachmann bewusst, dass ein Hartmetallsubstrat thermisch stärker belastet werden kann als eines aus HSS Stahl oder Aluminium, womit gezielt die Entschichtungsraten beeinflusst werden können.

15

In Tabelle 1 sind einige Kombinationen für mögliche Gasflüsse aufgeführt, die teilweise in weiter unten folgenden Beispielen näher erläutert werden. Die in Tab. 1 beispielweise angegebenen Gasflüsse sowie die nachfolgend gemäß der vorliegenden Erfindung angegebenen Beispiele zum Entschichten von Kohlenstoffschichten können beliebig wie erforderlich (z.B. unter Berücksichtigung der Größe der gesamten zu entschichtenden Oberfläche, Schichtdicke, Substratmaterial und Geometrie, Art der Kohlenstoffverbindungen) angepasst werden. Es ist weiterhin zu berücksichtigen, dass sich die Erfindung nicht auf diese Beispiele beschränkt, sondern weitere, hier nicht aufgeführte Ausgestaltungen, gestattet.

25 Tabelle 1: Prozessgasvarianten

| Prozess | Ar<br>[sccm] | N2<br>[sccm] | O2<br>[sccm] | H2<br>[sccm] | Totaldruck<br>[10 <sup>-3</sup> mbar] |
|---------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------------------------------|
| 1       | 60           |              |              |              | 2.1                                   |
| 2       | 100          |              |              |              | 3.2                                   |
| 3       | 60           | 200          |              |              | 6.8                                   |

|    |    |     |     |     |     |
|----|----|-----|-----|-----|-----|
| 4  | 60 | 400 |     |     | 12  |
| 5  | 60 | 800 |     |     | 24  |
| 6  | 60 | 100 |     | 100 | 4.6 |
| 7  | 60 | 100 |     | 200 | 6   |
| 8  | 60 | 100 |     | 400 | 14  |
| 9  | 60 | 200 |     | 400 | 17  |
| 10 | 60 | 100 | 100 |     | 6.8 |
| 11 | 60 |     | 100 | 200 | 6   |
| 12 | 60 |     | 100 | 400 | 14  |
| 13 | 60 | 300 | 100 |     | 12  |
| 14 | 60 | 100 | 100 | 400 | 17  |
| 15 | 60 |     | 200 | 400 | 17  |

Die Prozesse 1 und 2 in Tabelle 1 zeigen exemplarisch Druckwerte in der Entschichtungskammer, wenn die Gleichstrom-Nierdervoltbogenentladung bei einem Entladestrom von 150 A und einem Argonfluss von 60 sccm (Prozess 1) oder 100 sccm (Prozess 2) vor dem Einlass eines Reaktivgases in die Entschichtungskammer betrieben wird.

#### Beispiel 1 (erfindungsgemässes Ausführungsbeispiel):

Es wurde ein Entladestrom von 150 A eingestellt mit einem Argonfluss von 60 sccm. Anschliessend wurden 200 sccm N<sub>2</sub> als Reaktivgas in die Vakuumkammer eingelassen, was zu einem Totaldruck von 0.68 Pa in der Vakuumkammer führte (entsprechend dem Prozess 3 in Tabelle 1). Nach 4 h ist eine ta-C Schicht mit einer Schichtdicke von 2 µm vollständig von einem Hartmetallformwerkzeug entfernt worden. Man konnte mit diesem Beispiel bestätigen, dass ta-C Schichten trotz ihres sehr hohen Anteils von tetraedrischen diamantartigen Bindungen gemäss der vorliegenden Erfindung sehr schnell mit einer Entschichtungsrate von

etwa 0.5  $\mu\text{m/h}$  von der Werkzeugoberfläche entfernt wird. Die Entschichtung erfolgte bei 500°C Substrattemperatur.

Beispiel 2 (erfindungsgemässes Ausführungsbeispiel):

- 5 Für die exakt gleichen Prozessparameter, aber für eine unterschiedliche Substrattemperatur von 280°C wurde von einem Stahlstempel zur Aluminium-Umformung eine 1  $\mu\text{m}$  dicke ta-C Schicht in 5 h entfernt, was einer Entschichtungsrate von 0.2  $\mu\text{m/h}$  entspricht. Das demonstriert den Einfluss der Substrattemperatur auf die Entschichtungsrate.

- 10 Beispiel 3 (erfindungsgemässes Ausführungsbeispiel):

Für das Entschichten einer ta-C Schicht mit einer Schichtdicke von 5  $\mu\text{m}$  wurde das erfindungsgemässe Entschichten in zwei Schritten durchgeführt und als Reaktivgas wurde für jeden Schritt ein stickstoffenthaltiges Mischgas verwendet. Die Gleichstrom-Niedervoltbogenentladung wurde bei einem Entladestrom von 150 A und einem Argonfluss  
15 von 60 sccm betrieben. Anschliessend wurde für den ersten Schritt ein Mischgas aus 300 sccm  $\text{N}_2$  und 100 sccm  $\text{O}_2$  während 60 min in die Entschichtungskammer eingelassen (entsprechend dem Prozess 13 in Tabelle 1). Schliesslich wurde (bevor die ta-C Schicht vollständig entfernt war) für den zweiten Schritt ein Mischgas aus 100 sccm  $\text{N}_2$  und 400 sccm  
20  $\text{H}_2$  (entsprechend dem Prozess 8 in Tabelle 1) während 30 min in die Vakuumkammer eingelassen, um zu vermeiden, dass die durch die Entschichtung freiliegende Substratoberfläche oxidiert wird. Nach den Schritten 1 und 2 bzw. nach 1,5 h waren die Substrate vollständig entschichtet und es gab keine unerwünschten Rückstände mehr auf der Substratoberfläche.

- 25 Beispiel 4:

In einem weiteren Prozess bei gleichen Entladestrom und Arbeitsgasfluss wie im Beispiel 3 (auch nach der Verfahrensvariante A mit dem Schalter 11 geöffnet), aber mit lediglich Sauerstoff als Reaktivgas, konnten mit ta-C beschichtete Hartmetallfräser entschichtet werden. Neben dem Argon (Arbeitsgas) wurde das für den Entschichtungsvorgang  
30 verantwortliche Sauerstoffgas direkt in die Vakuumkammer mit einem konstanten Sauerstofffluss von 400 sccm eingelassen. Das eingelassene Sauerstoffgas wurde durch die Plasmaentladung in einer Weise angeregt, dass der Sauerstoff mit dem Kohlenstoff der ta-C

Schichten reagierten und dessen gasförmige Abtragungsprodukte (mehrheitlich CO<sub>2</sub>) über das Vakuumpumpsystem weggeführt wurden. Unter diesen Bedingungen konnten ta-C Schichten mit Schichtdicken von 2 µm von Fräsern aus Hartmetall mit Ø 12 mm problemlos und innerhalb von 1 h komplett entfernt werden.

5

Jedoch führte die Behandlung im Sauerstoffplasma zu geringer Oxidation der Substratoberfläche. Diese dünnen Oxidschichten mussten in einem zweiten Schritt mit Hilfe eines Sputterätzverfahrens entfernt werden. In dem zweiten Schritt wurde die Gleichstrom-Niedervoltbogenentladung zwischen Filament und Hilfsanode weiter bei einem konstanten Entladestrom von 150 A betrieben und anschließend Wasserstoff (bei ausgeschaltetem Sauerstofffluss) in die Vakuumkammer eingelassen, mit einem konstanten Gasfluss von 250 sccm. Zusätzlich wurde eine negative Bias-Spannung von 200 V (-DC) am Substrathalter angelegt (ähnliche Prozessanordnung wie nach der Verfahrensvariante C in Abbildung 3 mit dem Schalter 12 zu). Die Oxidschichten wurden so durch Wasserstoffätzen nach 30 min komplett entfernt. Nachteilig bei diesem nicht erfindungsgemässen Verfahren ist aber der Ionenbeschuss des Substrates, der im zweiten Schritt stattfindet, und das damit verbundene Sputtern des Substrates.

Beispiel 5 (erfindungsgemässes Ausführungsbeispiel):

Bei der gleichen Anordnung wie im Beispiel 4 (im Schritt 1), aber mit Stickstoff als Reaktivgas wurden problemlos ta-C Schichten mit Schichtdicken von 2 µm von Fräsern aus Hartmetall mit Ø 12 mm innerhalb von etwa 4 Stunden komplett entfernt, was einer Entschichtungsrate von etwa 0.5 µm/h entspricht.

Trotz der längeren Entschichtungszeiten beim Entschichten von ta-C Schichten unter Verwendung von Stickstoff statt Sauerstoff als Reaktivgas, kann die Verwendung von Stickstoff als vorteilhaft angesehen werden, weil keine dünnen Oxidschichten auf der Substratoberfläche zurückbleiben. So ist ein nachträgliches Wasserstoffätzen nicht mehr erforderlich, was bei der Entschichtung von teuren Substraten mit scharfen Kanten und/oder komplizierten Geometrien vorteilhafterweise vermieden werden soll.

Beispiel 6 (erfindungsgemässes Ausführungsbeispiel):

Das Entschichten kann auch erfindungsgemäss, insbesondere für grosse Schichtdicken in verschiedenen Schritten durchgeführt werden, indem beim ersten Schritt des Entschichtens im Wesentlichen Sauerstoff als Reaktivgas verwendet wird aber der Sauerstofffluss früh genug, d.h. bevor der ta-C Schicht vollständig entfernt ist, abgeschaltet wird und anschliessend für

5 den zweiten Schritt ein Mischgas aus Stickstoffgas und Wasserstoffgas als Reaktivgas bis zum vollständigen Entfernen der Kohlenstoffschicht verwendet wird. Hierdurch wird eine Oxidation der durch die Entschichtung freiliegenden Substratoberflächen vermieden.

Beispiel 7 (erfindungsgemässes Ausführungsbeispiel):

10 Erfindungsgemäss kann ebenso das Entschichten von dickeren Kohlenstoffschichten so ausgeführt werden, dass in ähnlicher Weise wie im Beispiel 6 in einem ersten Schritt des Entschichtens im Wesentlichen Sauerstoffgas als Reaktivgas zum Entschichten eines ersten Teils der gesamten Kohlenstoffschicht verwendet wird (wobei der Sauerstofffluss früh genug abgeschaltet wird bzw. bevor der ta-C Schicht an irgendwelcher Substratstelle vollständig

15 entfernt wird und die durch die Reaktion mit Sauerstoff entschichtete Oberfläche zu oxidieren anfängt), in einem zweiten Schritt des Entschichtens eine Gasmischung aus zum Beispiel Wasserstoffgas und Stickstoffgas zum Entschichten eines zweiten Teils der gesamten Kohlenstoffschicht verwendet wird und abschliessend in einem dritten Schritt im Wesentlichen Stickstoffgas zum Entschichten des letzten Teils der gesamten

20 Kohlenstoffschicht, bzw. bis zum vollständigen Entschichten der Kohlenstoffschicht verwendet wird.

Erfindungsgemäss sind auch alle Entschichtungsverfahren, die aus der Kombinationen der angegebenen Ausführungsbeispiele resultieren.

25

Es können auch verschiedenen Substraten mit unterschiedlichen Schichtdicken in einem gleichen Batch mit Hilfe des erfindungsgemässen Verfahrens entschichtet werden, wobei wenn beim ersten Schritt des Entschichtens Sauerstoffgas oder ein sauerstoffenthaltendes Gas als Reaktivgas verwendet wird, berechnet werden muss, wie lange dieser erste Schritt dauern

30 soll, so dass die Oxidierung von entschichteten Substratoberflächen vermieden wird.

Mit Hilfe von dem Entschichtungsverfahren gemäss der vorliegenden Erfindung können auch Kohlenstoffschichten entfernt werden, die ausser Kohlenstoff auch andere nichtmetallischen Elementen enthalten, wie zum Beispiel Wasserstoff (H), Bor (B), Silizium (Si) und Germanium (Ge) enthalten.

5

Anschliessend wird die vorliegende Erfindung kurzgefasst:

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum reaktiven Entschichten von Kohlenstoffschichten von einem Substrat, insbesondere zum reaktiven Entschichten von ta-C Schichten von Bauteil- und Werkzeugoberflächen, bei dem das zu entschichtende Substrat auf einen Substrathalter in einer Vakuumkammer angeordnet wird, die Vakuumkammer mit mindestens einem den Abtransport von Kohlenstoff in Gasform unterstützenden Reaktivgas beschickt wird, und eine Plasmaentladung in der Vakuumkammer zur Unterstützung der erforderlichen chemischen Reaktion bzw. Reaktionen zum Entschichten der beschichteten Substrat gezündet wird, und das reaktive Entschichten in einem Schritt oder mehreren Schritten durchgeführt wird, wobei die Plasmaentladung als Gleichstrom-Niedervoltbogenentladung erzeugt wird, die Entladeströmen zwischen 20 A und 1000 A, vorzugsweise zwischen 50 A und 300 A und einer Entladespannung von maximal 120 V, vorzugsweise zwischen 20 V und 80 V aufweist.

20

Das gemäß der vorliegenden Erfindung oben beschriebene Entschichtungsverfahren wird vorzugsweise derart ausgeführt, dass:

- das Substrat als Anode für die Gleichstrom-Niedervoltbogenentladung eingeschalten wird und dadurch im Wesentlichen die Substratoberfläche ausschließlich mit Elektronen beschossen wird, die wegen ihrer geringen Masse ein Sputtern ausschließen, oder
- das Substrat isolierend in die Gleichstrom-Niedervoltbogenentladung eingebracht wird, dadurch die auf das Substrat auftreffenden Ionen im wesentlichen Energien unter 20 eV haben bzw. unter der Sputterschwelle liegen, oder
- für die Gleichstrom-Niedervoltbogenentladung eine von dem Substrathalter und der Kammerwand sich unterscheidende Elektrode als Anode verwendet wird und die Substrate auf floatendem Potential gehalten werden.

Vorzugsweise wird das Entschichtungsverfahren gemäß der vorliegenden Erfindung derart ausgeführt, dass um zumindest einen Teil der Kohlenstoffbeschichtung vom Substrat zu entfernen während zumindest eines Schrittes des reaktiven Entschichtens, vorzugsweise während des letzten Schrittes des reaktiven Entschichtens ein stickstoffgasumfassendes Gas als Reaktivgas eingesetzt wird, vorzugsweise das eingesetzte stickstoffgasumfassende Reaktivgas überwiegend Stickstoffgas umfasst, noch vorzugsweise das eingesetzte stickstoffgasumfassende Reaktivgas im Wesentlichen Stickstoffgas umfasst.

Weiters wird das Entschichtungsverfahren gemäß der vorliegenden Erfindung derart ausgeführt, dass um zumindest einen Teil der Kohlenstoffbeschichtung vom Substrat zu entfernen während zumindest eines Schrittes des reaktiven Entschichtens, nicht jedoch während des letzten Schrittes des reaktiven Entschichtens, vorzugsweise während des ersten Schrittes des reaktiven Entschichtens ein sauerstoffgasumfassendes Gas als Reaktivgas eingesetzt wird, vorzugsweise das eingesetzte sauerstoffgasumfassende Reaktivgas überwiegend Sauerstoffgas umfasst, noch vorzugsweise das eingesetzte sauerstoffgasumfassende Reaktivgas im Wesentlichen Sauerstoffgas umfasst. Vorzugsweise wird der Fluss des sauerstoffgasumfassenden Reaktivgases abgeschaltet bevor der Kohlenstoffschicht an irgendwelcher Substratstelle durch die Reaktion mit Sauerstoff vollständig entfernt wird und die so entschichtete Substratoberfläche auch durch die Reaktion mit Sauerstoff zu oxidieren anfängt. Vorzugsweise wird Wasserstoffgas in die Entschichtungskammer eingeleitet nachdem der Fluss des sauerstoffgasumfassenden Reaktivgases abgeschaltet wird, dadurch sowohl Sauerstoffbestandteile in der Schicht als auch unerwünschte Reste von Sauerstoff auf der Substratoberfläche reduziert werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls ein Verfahren zum reaktiven Entschichten von Kohlenstoffschichten von einem Substrat, insbesondere zum reaktiven Entschichten von ta-C Schichten von Bauteil- und Werkzeugoberflächen, bei dem das zu entschichtende Substrat auf einen Substrathalter in einer Vakuumkammer angeordnet wird, die Vakuumkammer mit mindestens einem den Abtransport von Kohlenstoff in Gasform unterstützenden Reaktivgas beschickt wird und eine Plasmaentladung in der Vakuumkammer zur Unterstützung der erforderlichen chemischen Reaktion bzw. Reaktionen zum Entschichten der beschichteten Substrat gezündet wird, und das reaktive Entschichten in einem Schritt oder mehreren

Schritten durchgeführt wird, wobei um zumindest einen Teil der Kohlenstoffschicht vom Substrat zu entfernen, zumindest im letzten Schritt des reaktiven Entschichtens ein Gas eingesetzt wird, welches als Reaktivgas Stickstoffgas umfasst. Vorzugsweise umfasst das stickstoffgasumfassende Reaktivgas überwiegend Stickstoffgas und besonders bevorzugt umfasst das stickstoffgasumfassende Reaktivgas im Wesentlichen Stickstoffgas.

Das Entschichtungsverfahren gemäß der vorliegenden Erfindung kann auch zum Entschichten von Substraten verwendet werden, die mit Kohlenstoffschichten beschichtet sind, wobei die Kohlenstoffschichten neben Kohlenstoff auch andere nichtmetallischen Elemente, insbesondere Wasserstoff (H), Bor (B), Silizium (Si) und/oder Germanium (Ge), enthalten.



### **Legende der Abbildungen**

Abbildung 1: Verfahrensvariante A

Abbildung 2: Verfahrensvariante B

Abbildung 3: Verfahrensvariante C

## Ansprüche

1. Verfahren zum reaktiven Entschichten von Kohlenstoffschichten von einem Substrat, insbesondere zum reaktiven Entschichten von ta-C Schichten von Bauteil- und Werkzeugoberflächen, bei dem das zu entschichtende Substrat auf einen Substrathalter in einer Vakuumkammer angeordnet wird, die Vakuumkammer mit mindestens einem den Abtransport von Kohlenstoff in Gasform unterstützenden Reaktivgas beschickt wird, und eine Plasmaentladung in der Vakuumkammer zur Unterstützung der erforderlichen chemischen Reaktion bzw. Reaktionen zum Entschichten der beschichteten Substrat gezündet wird, und das reaktive Entschichten in einem Schritt oder mehreren Schritten durchgeführt wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Plasmaentladung als Gleichstrom-Niedervoltbogenentladung erzeugt wird, die Entladeströme zwischen 20 A und 1000 A, vorzugsweise zwischen 50 A und 300 A und einer Entladespannung von maximal 120 V, vorzugsweise zwischen 20 V und 80 V aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Substrat als Anode für die Gleichstrom-Niedervoltbogenentladung eingeschalten wird und dadurch im Wesentlichen die Substratoberfläche ausschließlich mit Elektronen beschossen wird, die wegen ihrer geringen Masse ein Sputtern ausschließen.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat isolierend in die Gleichstrom-Niedervoltbogenentladung eingebracht wird, dadurch die auf das Substrat auftreffenden Ionen im wesentlichen Energien unter 20 eV haben und damit unter der Sputterschwelle liegen.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass für die Gleichstrom-Niedervoltbogenentladung eine von dem Substrathalter und der Kammerwand sich unterscheidende Elektrode als Anode verwendet wird und die Substrate auf floatendem Potential gehalten werden.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass**, um zumindest einen Teil der Kohlenstoffbeschichtung vom Substrat zu entfernen, während zumindest eines Schrittes des reaktiven Entschichtens, vorzugsweise während

des letzten Schrittes des reaktiven Entschichtens, ein stickstoffgasumfassendes Gas als Reaktivgas eingesetzt wird, wobei vorzugsweise das eingesetzte stickstoffgasumfassende Reaktivgas überwiegend Stickstoffgas umfasst und besonders bevorzugt das eingesetzte stickstoffgasumfassende Reaktivgas im Wesentlichen Stickstoffgas umfasst.

5

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass**, um zumindest einen Teil der Kohlenstoffbeschichtung vom Substrat zu entfernen während zumindest eines Schrittes des reaktiven Entschichtens, nicht jedoch während des letzten Schrittes des reaktiven Entschichtens, vorzugsweise während des ersten Schrittes des reaktiven Entschichtens ein sauerstoffgasumfassendes Gas als Reaktivgas eingesetzt wird, wobei vorzugsweise das eingesetzte sauerstoffgasumfassende Reaktivgas überwiegend Sauerstoffgas umfasst und besonders bevorzugt das eingesetzte sauerstoffgasumfassende Reaktivgas im Wesentlichen Sauerstoffgas umfasst.

10

7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Fluss des sauerstoffgasumfassenden Reaktivgases abgeschaltet wird bevor der Kohlenstoffschicht an irgendeiner Substratstelle durch die Reaktion mit Sauerstoff vollständig entfernt wird und somit verhindert wird, dass eine entschichtete Substratoberfläche auch durch die Reaktion mit dem Sauerstoff zu oxidieren anfängt.

20

8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** nachdem der Fluss des sauerstoffgasumfassenden Reaktivgases abgeschaltet wird, Wasserstoffgas in die Entschichtungskammer eingeleitet wird und dadurch sowohl Sauerstoffbestandteile in der Schicht als auch unerwünschte Reste von Sauerstoff auf der Substratoberfläche reduziert werden.

25

9. Verfahren zum reaktiven Entschichten von Kohlenstoffschichten von einem Substrat, insbesondere zum reaktiven Entschichten von ta-C Schichten von Bauteil- und Werkzeugoberflächen, bei dem das zu entschichtende Substrat auf einen Substrathalter in einer Vakuumkammer angeordnet wird, die Vakuumkammer mit mindestens einem den Abtransport von Kohlenstoff in Gasform unterstützenden Reaktivgas beschickt wird und eine Plasmaentladung in der Vakuumkammer zur Unterstützung der erforderlichen

30

chemischen Reaktion bzw. Reaktionen zum Entschichten der beschichteten Substrat gezündet wird, und das reaktive Entschichten in einem Schritt oder mehreren Schritten durchgeführt wird, **dadurch gekennzeichnet, dass**, um zumindest einen Teil der Kohlenstoffschicht vom Substrat zu entfernen, zumindest im letzten Schritt des reaktiven Entschichtens ein Gas eingesetzt wird, welches als Reaktivgas Stickstoffgas umfasst.

10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das stickstoffgasumfassende Reaktivgas überwiegend Stickstoffgas umfasst, vorzugsweise im Wesentlichen Stickstoffgas umfasst.

11. Verwendung eines Verfahrens nach einem der vorhergehenden Ansprüche zum Entschichten von Substraten, die mit Kohlenstoffschichten beschichtet sind, wobei die Kohlenstoffschichten neben Kohlenstoff auch andere nichtmetallischen Elemente, insbesondere Wasserstoff (H), Bor (B), Silizium (Si) und/oder Germanium (Ge), enthalten.

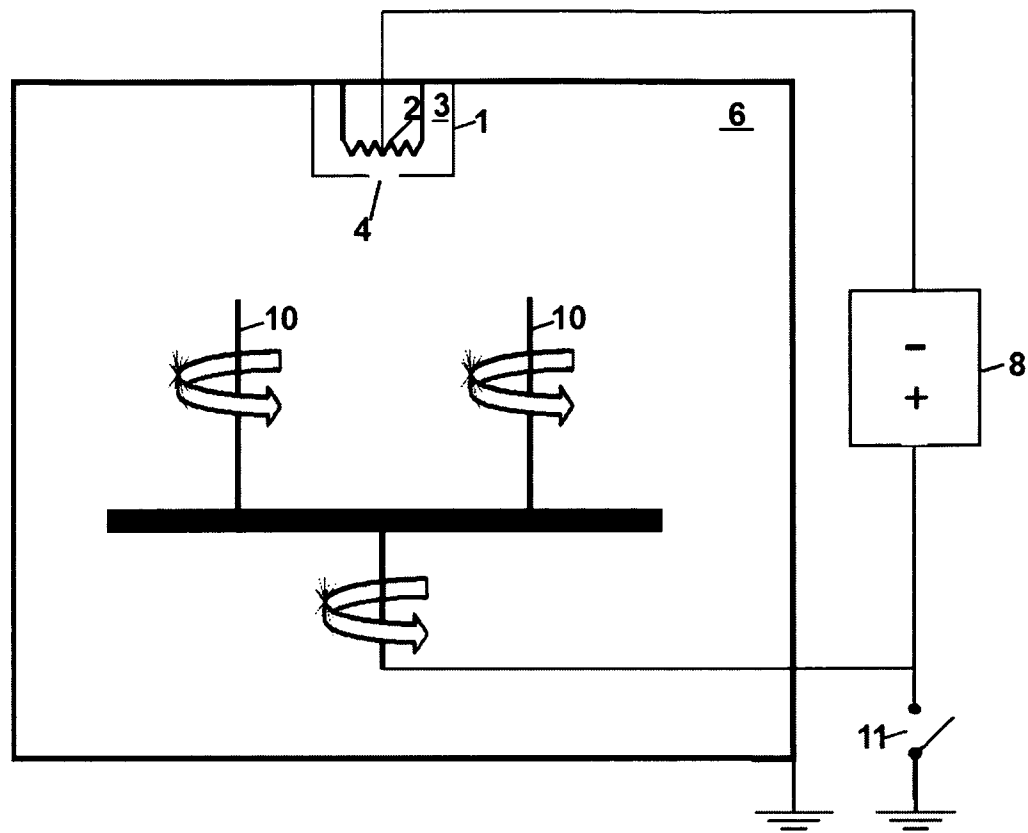


Abb. 1

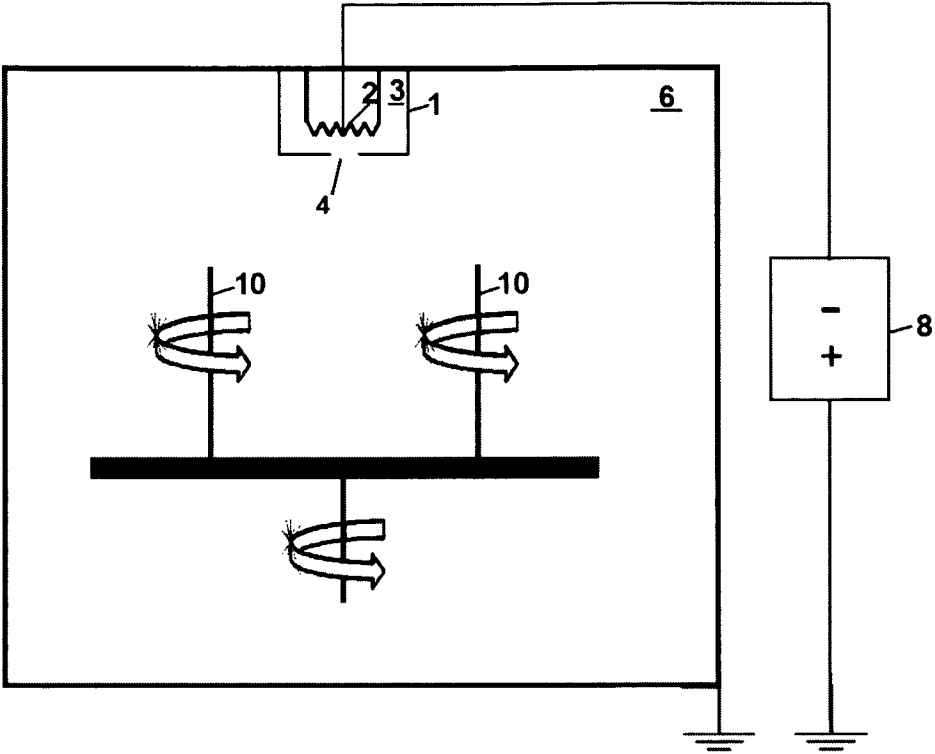


Abb. 2

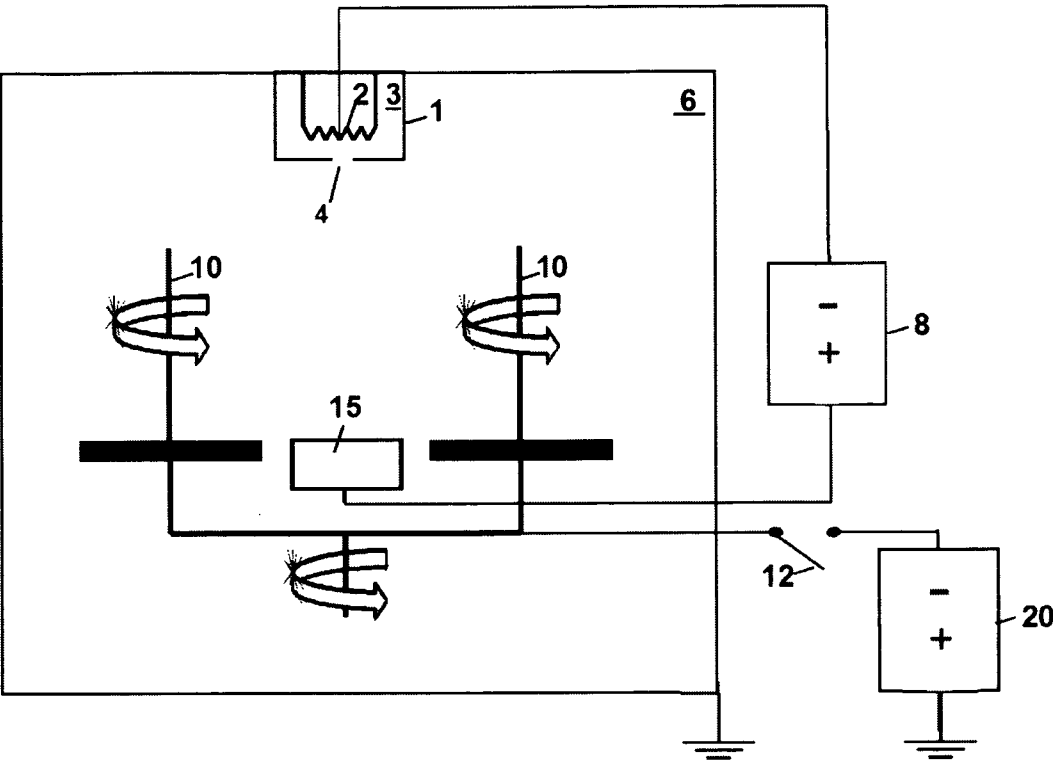


Abb. 3

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/002305

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C23G5/00

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)

C23G

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, WPI Data, INSPEC

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X         | <p>CASTANEDA S I ET AL: "Surface modifications in diamond-like carbon films submitted to low-energy nitrogen ion bombardment",<br/>           NUCLEAR INSTRUMENTS &amp; METHODS IN PHYSICS RESEARCH, SECTION - B:BEAM INTERACTIONS WITH MATERIALS AND ATOMS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL,<br/>           vol. 175-177, 1 April 2001 (2001-04-01), pages 699-704, XP004242723,<br/>           ISSN: 0168-583X, DOI:<br/>           10.1016/S0168-583X(00)00562-0<br/>           2. Experimental procedures;<br/>           figures 1, 2</p> <p style="text-align: center;">-----<br/>-/--</p> | 9-11                  |



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

21 September 2012

Date of mailing of the international search report

04/10/2012

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

Mauger, Jeremy



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/002305

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |  |                       |
|--|--|-----------------------|
| Category*  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
| X  | EP 0 510 340 A1 (BALZERS HOCHVAKUUM [LI])<br>28 October 1992 (1992-10-28)<br>cited in the application<br>page 2, line 40 - page 4, line 40; claims;<br>examples<br>-----   | 1-4                   |
| A  | US 5 993 680 A (SUGIYAMA OSAMU [JP] ET AL)<br>30 November 1999 (1999-11-30)<br>the whole document<br>-----   | 1-11                  |
| A  | EP 2 180 499 A2 (EITEC GES FUER<br>METALLISCHES HA [DE]; HUESER MICHAEL<br>HERMANN [DE] EITEC)<br>28 April 2010 (2010-04-28)<br>cited in the application<br>the whole document<br>-----  | 1-11                  |
| A  | TANOUE H ET AL: "Removal of Diamond-like<br>Carbon Film by Oxygen-dominated Plasma<br>Beam Converted from Filtered<br>Carbon-cathodic Arc",<br>JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS JAPAN<br>SOCEITY OF APPLIED PHYSICS JAPAN,<br>vol. 50, no. 1, January 2011 (2011-01),<br>XP002683588,<br>ISSN: 0021-4922<br>the whole document<br>----- | 1-11                  |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/002305

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date           |
|---|---------------------|----------------------------|-------------------------------|
| EP 0510340                                | A1                  | 28-10-1992                 | DE 59202116 D1 14-06-1995     |
|   |                     | EP 0510340 A1              | 28-10-1992                    |
|   |                     | JP 3283899 B2              | 20-05-2002                    |
|   |                     | JP 5121364 A               | 18-05-1993                    |
|   |                     | US 5308950 A               | 03-05-1994                    |
| -----                                     |                     |                            |                               |
| US 5993680                                | A                   | 30-11-1999                 | CN 1205038 A 13-01-1999       |
|   |                     | DE 19780806 C2             | 30-12-1999                    |
|   |                     | DE 19780806 T1             | 11-03-1999                    |
|   |                     | JP 3224134 B2              | 29-10-2001                    |
|   |                     | US 5993680 A               | 30-11-1999                    |
|   |                     | WO 9806885 A1              | 19-02-1998                    |
| -----                                     |                     |                            |                               |
| EP 2180499                                | A2                  | 28-04-2010                 | DE 102008053254 A1 29-04-2010 |
|   |                     | EP 2180499 A2              | 28-04-2010                    |
| -----                                     |                     |                            |                               |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/002305

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C23G5/00

ADD.

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C23G

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, WPI Data, INSPEC

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X          | <p>CASTANEDA S I ET AL: "Surface modifications in diamond-like carbon films submitted to low-energy nitrogen ion bombardment",<br/>                     NUCLEAR INSTRUMENTS &amp; METHODS IN PHYSICS RESEARCH, SECTION - B:BEAM INTERACTIONS WITH MATERIALS AND ATOMS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL,<br/>                     Bd. 175-177, 1. April 2001 (2001-04-01),<br/>                     Seiten 699-704, XP004242723,<br/>                     ISSN: 0168-583X, DOI:<br/>                     10.1016/S0168-583X(00)00562-0<br/>                     2. Experimental procedures;<br/>                     Abbildungen 1, 2</p> <p style="text-align: center;">-----<br/>-/-</p> | 9-11               |



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

21. September 2012

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04/10/2012

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

Mauger, Jeremy

| C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN |  |                    |
|---|--|--------------------|
| Kategorie*  | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr. |
| X   | EP 0 510 340 A1 (BALZERS HOCHVAKUUM [LI])<br>28. Oktober 1992 (1992-10-28)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Seite 2, Zeile 40 - Seite 4, Zeile 40;<br>Ansprüche; Beispiele<br>-----  | 1-4                |
| A   | US 5 993 680 A (SUGIYAMA OSAMU [JP] ET AL)<br>30. November 1999 (1999-11-30)<br>das ganze Dokument<br>-----  | 1-11               |
| A   | EP 2 180 499 A2 (EITEC GES FUER<br>METALLISCHES HA [DE]; HUESER MICHAEL<br>HERMANN [DE] EITEC)<br>28. April 2010 (2010-04-28)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>das ganze Dokument<br>-----   | 1-11               |
| A   | TANOUE H ET AL: "Removal of Diamond-like<br>Carbon Film by Oxygen-dominated Plasma<br>Beam Converted from Filtered<br>Carbon-cathodic Arc",<br>JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS JAPAN<br>SOCEITY OF APPLIED PHYSICS JAPAN,<br>Bd. 50, Nr. 1, Januar 2011 (2011-01),<br>XP002683588,<br>ISSN: 0021-4922<br>das ganze Dokument<br>----- | 1-11               |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/002305

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0510340   | A1                            | 28-10-1992                        | DE 59202116 D1 14-06-1995     |
|  |                               | EP 0510340 A1                     | 28-10-1992                    |
|  |                               | JP 3283899 B2                     | 20-05-2002                    |
|  |                               | JP 5121364 A                      | 18-05-1993                    |
|  |                               | US 5308950 A                      | 03-05-1994                    |
| -----  |                               |                                   |                               |
| US 5993680   | A                             | 30-11-1999                        | CN 1205038 A 13-01-1999       |
|  |                               | DE 19780806 C2                    | 30-12-1999                    |
|  |                               | DE 19780806 T1                    | 11-03-1999                    |
|  |                               | JP 3224134 B2                     | 29-10-2001                    |
|  |                               | US 5993680 A                      | 30-11-1999                    |
|  |                               | WO 9806885 A1                     | 19-02-1998                    |
| -----  |                               |                                   |                               |
| EP 2180499   | A2                            | 28-04-2010                        | DE 102008053254 A1 29-04-2010 |
|  |                               | EP 2180499 A2                     | 28-04-2010                    |
| -----  |                               |                                   |                               |