

(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  
23. Oktober 2014 (23.10.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2014/170005 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
C23C 14/06 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/000991

(22) Internationales Anmeldedatum:  
14. April 2014 (14.04.2014)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
61/812,350 16. April 2013 (16.04.2013) US

(71) Anmelder: OERLIKON TRADING AG, TRÜBBACH  
[CH/CH]; Hauptstrasse 53, CH-9477 Trübbach (CH).

(72) Erfinder: RAMM, Juergen; Mühlebündtestrasse 12, CH-  
7304 Maienfeld (CH).

(74) Anwalt: KEMPKENS, Anke; Hofgraben 486, 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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, 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.

(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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu  
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz  
2 Buchstabe g)

(54) Title: CHROMIUM-BASED OXIDATION PROTECTION LAYER

(54) Bezeichnung : OXIDATIONSSCHUTZSCHICHT AUF CHROMBASIS

(57) Abstract: The present invention relates to a chromium-based oxidation protection layer for substrates that are exposed to high temperatures, wherein the layer comprises a chromium-containing layer system, which comprises a base layer and a functional layer, and wherein the base layer is located between the substrate and the functional layer, and wherein the base layer contains at least mostly chromium nitride and the functional layer contains chromium oxide. The present invention further relates to a chromium-based oxidation protection layer for substrates that are exposed to high temperatures, wherein the layer comprises a chromium-containing layer system, which comprises a functional layer, wherein the functional layer has a multi-layer layer structure, which comprises individual layers A and B deposited in alternation, wherein the composition of the A individual layers differs from the composition of the B individual layers, and wherein the A individual layers contain at least mostly aluminium chromium nitride or preferably chromium nitride and the B individual layers contain at least mostly aluminium chromium oxide or chromium oxide or preferably aluminium chromium oxynitride or more preferably chromium oxynitride.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Oxidationsschutzschicht auf Chrombasis für Substrate welche hohen Temperaturen ausgesetzt werden, wobei die Schicht ein Chrom enthaltendes Schichtsystem umfasst welches eine Basisschicht und eine Funktionsschicht umfasst und wobei die Basisschicht sich zwischen dem Substrat und der Funktionsschicht befindet, und wobei die Basisschicht mindestens grösstenteils Chromnitrid enthält und die Funktionsschicht Chromoxid enthält. Ausserdem betrifft die vorliegende Erfindung eine Oxidationsschutzschicht auf Chrombasis für Substrate welche hohen Temperaturen ausgesetzt werden, wobei die Schicht ein Chrom enthaltendes Schichtsystem umfasst welches eine Funktionsschicht umfasst, wobei die Funktionsschicht eine mehrlagige Schichtstruktur aufweist welche alternierend-abgeschiedene Einzelschichten A und B umfasst, wobei die Zusammensetzung der A Einzelschichten sich von der Zusammensetzung der B Einzelschichten unterscheidet, und wobei die A Einzelschichten mindestens grösstenteils Aluminiumchromnitrid oder vorzugsweise Chromnitrid und die B Einzelschichten mindestens grösstenteils Aluminiumchromoxid oder Chromoxid oder vorzugsweise Aluminiumchromoxinitrid oder noch mehr bevorzugt Chromoxinitrid enthalten.



WO 2014/170005 A2

## **Oxidationsschutzschicht auf Chrombasis**

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Oxidationsschutzschicht auf Chrombasis für Substrate welche hohen Temperaturen ausgesetzt werden.

### **Stand der Technik**

Gemäss der DE 102005061060 werden Oxidationsschutzschichten beispielsweise bei Gasturbinenteilen, Gasturbinenschaufeln, Platten von Brennkammern oder dergleichen eingesetzt. Dort wird beschrieben wie Schichten mittels sogenannten Plasmaspritzens aus einer Suspension heraus auf die Substrate aufgebracht wird. Solche derart aufgetragenen Schichten haben allerdings u.a. den Nachteil, dass diese nur relativ dick aufgebracht werden können und auch Spannungen aufweisen, welche sich negativ auf das Haftungsvermögen auswirken können. Oxidationsbeständige und schlecht wärmeleitende Werkstoffe werden aber auch im Zusammenhang mit Kolben eingesetzt, wie zum Beispiel in der DE10 2009 035841 offenbart.

Es besteht daher ein Bedürfnis nach Schichten welche für Substrate, die in der Anwendung hohen Temperaturen ausgesetzt sind, einen guten Oxidationsschutz bieten.

### **Aufgabe der vorliegenden Erfindung**

Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung solche Schichten sowie deren Herstellungsverfahren anzugeben.

### **Beschreibung der vorliegenden Erfindung**

Erfindungsgemäss wird die Aufgabe durch ein Chrom enthaltendes Schichtsystem gelöst. Das Chrom kann als metallisches Chrom oder in Verbindungen zum Beispiel als Chromoxid und oder Chromnitrid vorliegen. Die Schicht und/oder das Schichtsystem kann weitere chemische Elemente, wie zum Beispiel Aluminium, metallisch oder in Verbindung enthalten. Vorzugsweise wird auf das Substrat zunächst eine Zwischenschicht aufgebracht auf die dann eine Topschicht abgeschieden wird.

Das Schichtsystem wird mittel Abscheidung aus der Gasphase aufgebracht. Hierbei kommen beispielsweise PVD und/oder CVD Verfahren in Frage. Es ist auch möglich einen Teil der Schichten des Schichtsystems mittels PVD und den anderen Teil der Schichten des Schichtsystems mittels CVD aufzubringen. Beispielsweise kann als PVD Verfahren das Sputtern und/oder das Verdampfen unter Vakuumbedingungen angewendet werden. Beim

BESTÄTIGUNGSKOPIE

Verdampfen ist als, besonders bevorzugt das Funkenverdampfen zu nennen, bei dem mittels eines Lichtbogens Material von einer Targetoberfläche lokal verdampft wird.

Die Erfindung wird nun anhand mehrerer Beispiele beispielhaft im Detail beschrieben.

Gemäss einer ersten Ausführungsform wird auf ein Substrat eine 3µm dicke CrN Zwischenschicht aufgebracht auf die eine 3µm dicke AlCrO-Schicht aufgebracht wird.

Gemäss der vorliegenden Erfindung kann die AlCrO-Schicht auch als Multilayerschicht abgeschieden werden, beispielweise mit unterschiedlichen Zusammensetzungen für die Einzelschichten abgeschieden werden kann.

Gemäss einer zweiten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird auf ein Substrat eine 3.5 µm dicke CrN Zwischenschicht aufgebracht auf die eine 3.5 µm dicke AlCrO-Schicht aufgebracht wird.

Gemäss einer dritten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird auf ein Substrat eine 1.7 µm dicke CrN Zwischenschicht aufgebracht auf die eine 1.7 µm dicke AlCrO-Schicht aufgebracht wird.

Gemäss einer vierten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird auf ein Substrat eine 5 µm dicke CrN Zwischenschicht aufgebracht auf die eine 5 µm dicke CrO/N Multilayer (CrO/CrN Multilayer) aufgebracht wird.

Bei den vorgenannten Ausführungsformen kann die Beschichtungstemperatur beispielsweise bei 450C liegen.

Gemäss einer fünften und bevorzugten Ausführungsform wird auf eine auf das Substrat aufgebachte CrN Zwischenschicht eine CrN/CrON Multischicht aufgebracht (siehe hierzu den Kaloschliff in der Figur 1). Wie aus der Elektronenmikroskopaufnahme der Figur 2 ersichtlich beträgt die Dicke der CrN Zwischenschicht ca. 2.4 µm und die Dicke der Multischicht ca. 3 µm.

Bei der Multischicht handelt es sich im Beispiel um ein aus 36 Einzelschichten bestehendes Multilayer, davon jeweils 18 CrN Einzelschichten und 18 CrON Einzelschichten (siehe Figur 1). Zum Aufbringen der Schichten wurde für jede Einzelschicht jeweils ca. 2 Min benötigt, so dass die Dauer für die Beschichtung der Multischicht in etwa 72 Minuten betrug. Bei der Beschichtung wurde eine Beschichtungstemperatur von ca. 230°C eingehalten.

Dabei kann die Anzahl der Einzelschichten sowie deren Dicke der Anwendung angepasst gewählt werden. Es resultiert eine dünne, hochbeständige und vor Oxidation schützende Schutzschicht, geeignet unter anderem für Substrate welche in der Anwendung hohen Temperaturen ausgesetzt sind und die vor Oxidation geschützt werden sollten.

In den Beispielen wurde CrN als Zwischenschicht. Erfindungsgemäss ist es jedoch auch möglich andere Schichten als Zwischenschichten zu verwenden, so zum Beispiel metallisches Chrom. Es ist auch möglich zunächst metallisches Chrom auf die Substratoberfläche aufzubringen, gefolgt von einer dickeren CrN Schicht auf die dann eine aus dünneren Einzelschichten aufgebaute CrN/CrON Multischicht aufgebracht wird.

Offenbart wurde eine Oxidationsschutzschicht auf Chrombasis für Substrate welche hohen Temperaturen ausgesetzt werden, wobei die Schicht ein Chrom enthaltendes Schichtsystem umfasst welches eine Basisschicht und eine Funktionsschicht umfasst und wobei die Basisschicht sich zwischen dem Substrat und der Funktionsschicht befindet, und wobei die Basisschicht mindestens grösstenteils Chromnitrid enthält und die Funktionsschicht Chromoxid enthält.

Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht die Basisschicht aus Chromnitrid, kann aber auch für manche Anwendungen aus Aluminiumchromnitrid bestehen.

Gemäss einer weiteren Ausführungsform enthält die Funktionsschicht mindestens grösstenteils Aluminiumchromoxid oder vorzugsweise besteht die Funktionsschicht aus Aluminiumchromoxid.

Gemäss einer besonders bevorzugten Ausführungsform weist die Funktionsschicht eine mehrlagige Schichtstruktur auf welche alternierend-abgeschiedene Einzelschichten A und B umfasst, wobei die Zusammensetzung der A Einzelschichten sich von der Zusammensetzung der B Einzelschichten unterscheidet.

Die Schichtdicke der Basisschicht ist vorzugsweise grösser 1  $\mu\text{m}$ , für manche Anwendung vorzugsweise zwischen 1,5 und 10  $\mu\text{m}$  ist oder noch mehr bevorzugt zwischen 2  $\mu\text{m}$  und 7  $\mu\text{m}$  ist.

Das Verhältnis zwischen der Schichtdicke der Funktionsschicht und der Schichtdicke der Basisschicht liegt vorzugsweise zwischen 0.5 und 2, oder für manche Anwendungen vorzugsweise zwischen 0.25 und 1.5.

Auch eine erfindungsgemässe Oxidationsschutzschicht ist eine Oxidationsschutzschicht auf Chrombasis für Substrate welche hohen Temperaturen ausgesetzt werden, wobei die Schicht ein Chrom enthaltendes Schichtsystem umfasst welches eine Funktionsschicht umfasst, und wobei die Funktionsschicht eine mehrlagige Schichtstruktur aufweist welche alternierend-abgeschiedene Einzelschichten A und B umfasst, wobei die Zusammensetzung der A Einzelschichten sich von der Zusammensetzung der B Einzelschichten unterscheidet, und wobei die A Einzelschichten mindestens grösstenteils Aluminiumchromnitrid oder vorzugsweise Chromnitrid und die B Einzelschichten mindestens grösstenteils Aluminiumchromoxid oder Chromoxid oder vorzugsweise Aluminiumchromoxinitrid oder noch mehr bevorzugt Chromoxinitrid enthalten.

Im Allgemeinen, gemäss der vorliegenden Erfindung, enthalten die A Einzelschichten mindestens grösstenteils Aluminiumchromnitrid oder vorzugsweise Chromnitrid und die B Einzelschichten mindestens grösstenteils Aluminiumchromoxid oder Chromoxid oder vorzugsweise Aluminiumchromoxinitrid oder noch mehr bevorzugt Chromoxinitrid.

Gemäss weiteren bevorzugten Ausführungsformen einer Oxidationsschicht gemäss der vorliegenden Erfindung:

- Bestehen die A Einzelschichten aus Aluminiumchromnitrid und die B Einzelschichten aus Aluminiumchromoxid oder vorzugsweise aus Aluminiumchromoxinitrid, oder
- Bestehen die A Einzelschichten aus Chromnitrid und die B Einzelschichten aus Aluminiumchromoxid oder vorzugsweise aus Aluminiumchromoxinitrid, oder besonders bevorzugt
- Bestehen die A Einzelschichten aus Chromnitrid und die B Einzelschichten aus Chromoxid oder vorzugsweise aus Chromoxinitrid.

Die mehrlagige Schichtstruktur kann auch eine Einzelschicht C umfassen welche zwischen einer A Einzelschicht und einer B Einzelschicht abgeschieden ist, wobei die Zusammensetzung der C Einzelschicht sich jeweils von der Zusammensetzung der A Einzelschicht und von der Zusammensetzung der B Einzelschicht unterscheidet, und wobei die C Einzelschicht mindestens grösstenteils Aluminiumchromoxinitrid oder vorzugsweise Chromoxinitrid enthält.

Vorzugsweise besteht eine solche C Einzelschicht aus Aluminiumchromoxinitrid oder noch bevorzugt aus Chromoxinitrid.

Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die mehrlagige Schichtstruktur, jeweils zwischen jeder Einzelschicht A und jeder Einzelschicht B welche eine auf der anderen alternierend-abgeschieden sind, eine Einzelschicht C, deren Stickstoff-Anteil grösser als der Stickstoffanteil in der direkt nebenstehenden Einzelschicht B und kleiner als der Stickstoffanteil in der direkt nebenstehenden Einzelschicht A ist.

Die Schichtdicke jeder Einzelschicht A und/oder B beträgt vorzugsweise zwischen 50 nm und 100 nm.

Zudem wurde auch ein beschichtetes Substrat mit einer Oxidationsschicht gemäss einer der oben beschriebenen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung offenbart.

Ausserdem wurde ein Verfahren zur Herstellung einer Oxidationsschicht nach der oben beschriebenen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung offenbart, wobei vorzugsweise das Verfahren ein PVD-Verfahren ist, beispielweise ein Sputterverfahren oder für manche Anwendungen vorzugsweise ein Funkenverdampfungsverfahren. Vorzugsweise sollte die Prozesstemperatur während des Beschichtungsprozesses nicht höher als 450 °C sein.

**Ansprüche**

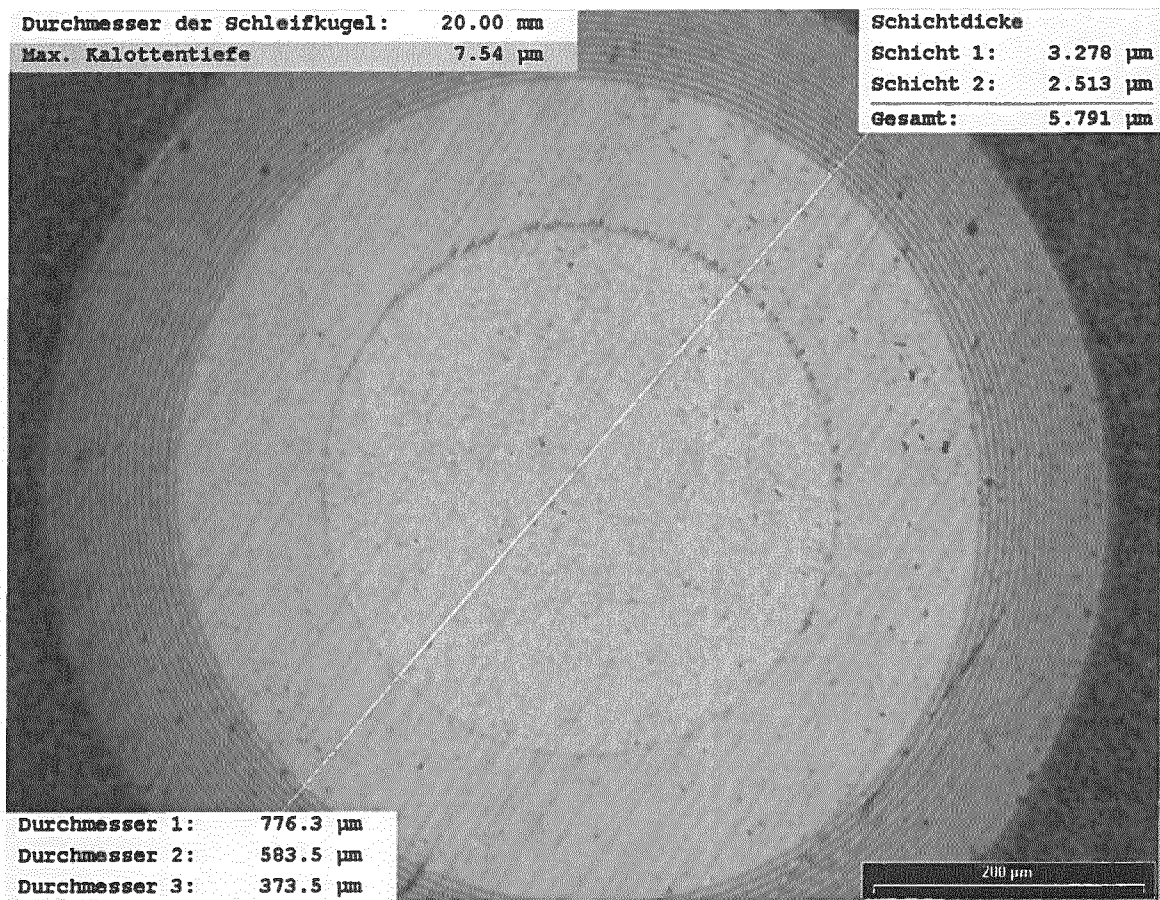
1. Oxidationsschutzschicht auf Chrombasis für Substrate welche hohen Temperaturen ausgesetzt werden, wobei die Schicht ein Chrom enthaltendes Schichtsystem umfasst welches eine Basisschicht und eine Funktionsschicht umfasst und wobei die Basisschicht sich zwischen dem Substrat und der Funktionsschicht befindet, dadurch gekennzeichnet, dass die Basisschicht mindestens grösstenteils Chromnitrid enthält und die Funktionsschicht Chromoxid enthält.
2. Oxidationsschutzschicht nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die Basisschicht aus Aluminiumchromnitrid oder vorzugsweise aus Chromnitrid besteht.
3. Oxidationsschutzschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass die Funktionsschicht mindestens grösstenteils Aluminiumchromoxid enthält oder vorzugsweise aus Aluminiumchromoxid besteht.
4. Oxidationsschutzschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass die Funktionsschicht eine mehrlagige Schichtstruktur aufweist welche alternierend-abgeschiedene Einzelschichten A und B umfasst, wobei die Zusammensetzung der A Einzelschichten sich von der Zusammensetzung der B Einzelschichten unterscheidet.
5. Oxidationsschutzschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass die Schichtdicke der Basisschicht grösser  $1\ \mu\text{m}$  ist, vorzugsweise zwischen  $1,5$  und  $10\ \mu\text{m}$  ist, noch mehr bevorzugt zwischen  $2\ \mu\text{m}$  und  $7\ \mu\text{m}$  ist.
6. Oxidationsschutzschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis zwischen der Schichtdicke der Funktionsschicht und der Schichtdicke der Basisschicht zwischen  $0,5$  und  $2$  ist, und vorzugsweise zwischen  $0,25$  und  $1,5$  ist.
7. Oxidationsschutzschicht auf Chrombasis für Substrate welche hohen Temperaturen ausgesetzt werden, wobei die Schicht ein Chrom enthaltendes Schichtsystem umfasst welches eine Funktionsschicht umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass die Funktionsschicht eine mehrlagige Schichtstruktur aufweist welche alternierend-abgeschiedene Einzelschichten A und B umfasst, wobei die Zusammensetzung der A Einzelschichten sich von der Zusammensetzung der B Einzelschichten unterscheidet, und wobei die A Einzelschichten mindestens grösstenteils Aluminiumchromnitrid oder

- vorzugsweise Chromnitrid und die B Einzelschichten mindestens grösstenteils Aluminiumchromoxid oder Chromoxid oder vorzugsweise Aluminiumchromoxinitrid oder noch mehr bevorzugt Chromoxinitrid enthalten.
8. Oxidationsschutzschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche 4 bis 6 dadurch gekennzeichnet, dass die A Einzelschichten mindestens grösstenteils Aluminiumchromnitrid oder vorzugsweise Chromnitrid und die B Einzelschichten mindestens grösstenteils Aluminiumchromoxid oder Chromoxid oder vorzugsweise Aluminiumchromoxinitrid oder noch mehr bevorzugt Chromoxinitrid enthalten.
9. Oxidationsschutzschicht nach Anspruch 7 oder 8 dadurch gekennzeichnet, dass
- die A Einzelschichten aus Aluminiumchromnitrid und die B Einzelschichten aus Aluminiumchromoxid oder vorzugsweise aus Aluminiumchromoxinitrid bestehen, oder
  - die A Einzelschichten aus Chromnitrid und die B Einzelschichten aus Aluminiumchromoxid oder vorzugsweise aus Aluminiumchromoxinitrid bestehen, oder vorzugsweise
  - die A Einzelschichten aus Chromnitrid und die B Einzelschichten aus Chromoxid oder vorzugsweise aus Chromoxinitrid bestehen.
10. Oxidationsschutzschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche 4 bis 9 dadurch gekennzeichnet, dass die mehrlagige Schichtstruktur mindestens eine Einzelschicht C umfasst welche zwischen einer A Einzelschicht und einer B Einzelschicht abgeschieden ist, wobei die Zusammensetzung der C Einzelschicht sich jeweils von der Zusammensetzung der A Einzelschicht und von der Zusammensetzung der B Einzelschicht unterscheidet, und wobei die C Einzelschicht mindestens grösstenteils Aluminiumchromoxinitrid oder vorzugsweise Chromoxinitrid enthält.
11. Oxidationsschutzschicht nach Anspruch 10 dadurch gekennzeichnet, dass die C Einzelschicht aus Aluminiumchromoxinitrid oder vorzugsweise aus Chromoxinitrid besteht.
12. Oxidationsschutzschicht nach Anspruch 8 oder 9 dadurch gekennzeichnet, dass die mehrlagige Schichtstruktur jeweils zwischen jeder Einzelschicht A und jeder Einzelschicht B welche eine auf der anderen alternierend-abgeschieden sind eine Einzelschicht C umfasst, deren Stickstoff-Anteil grösser als der Stickstoffanteil in der

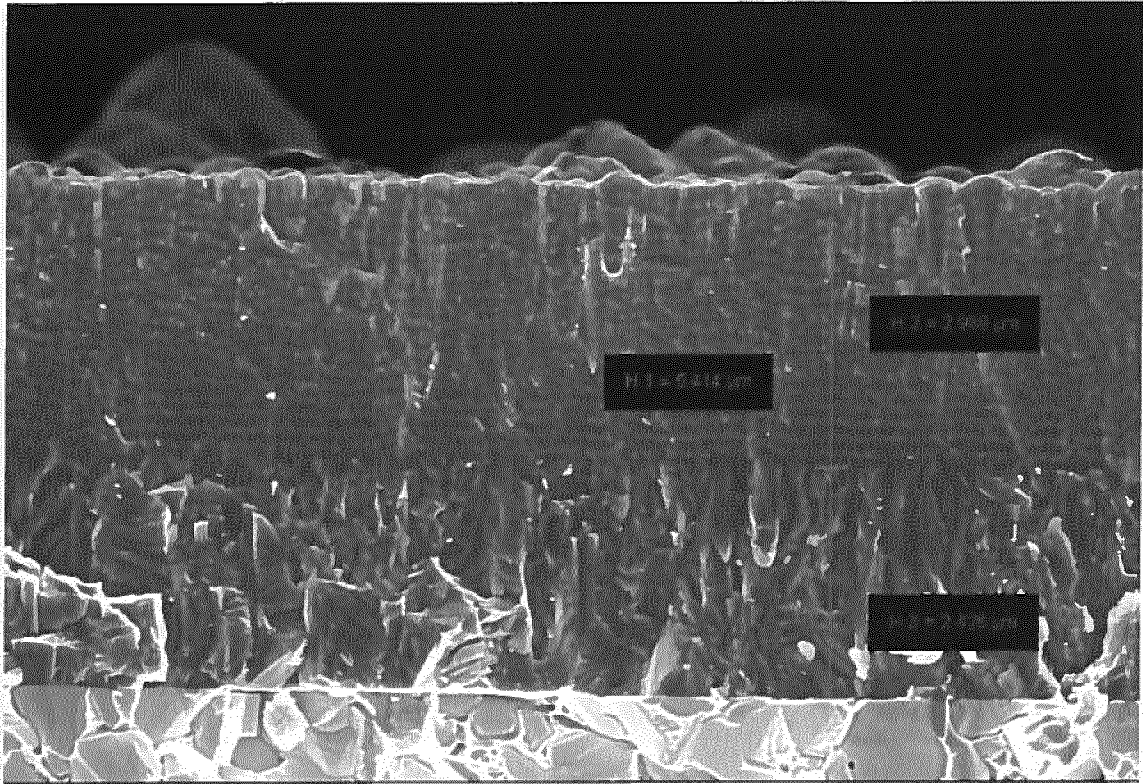
direkt nebenstehenden Einzelschicht B und kleiner als der Stickstoffanteil in der direkt nebenstehenden Einzelschicht A ist.

13. Oxidationsschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche 4 bis 12 dadurch gekennzeichnet, dass die Schichtdicke jeder Einzelschicht A und/oder B zwischen 50 nm und 100 nm beträgt.
14. Beschichtetes Substrat mit einer Oxidationsschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche.
15. Verfahren zur Herstellung einer Oxidationsschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 14 dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren eine PVD-Verfahren ist, vorzugsweise eine Sputter- oder noch mehr bevorzugt eine Funkenverdampfungsverfahren ist, und vorzugsweise eine Prozesstemperatur nicht höher als 450 °C verwendet wird.

## Figuren



Figur 1



Figur 2