

(19)



(10)

**AT 14701 U1 2016-04-15**

(12)

## Gebrauchsmusterschrift

(21) Anmeldenummer: GM 70/2015  
(22) Anmeldetag: 19.03.2015  
(24) Beginn der Schutzdauer: 15.02.2016  
(45) Veröffentlicht am: 15.04.2016

(51) Int. Cl.: **B22F 3/10** (2006.01)  
**B22F 3/14** (2006.01)  
**C23C 14/06** (2006.01)  
**C23C 14/24** (2006.01)  
**C23C 14/08** (2006.01)  
**C01B 31/02** (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:  
EP 2436799 A1  
AT 11884 U1  
EP 2270252 A1  
US 2012279857 A1  
EP 2062994 A1

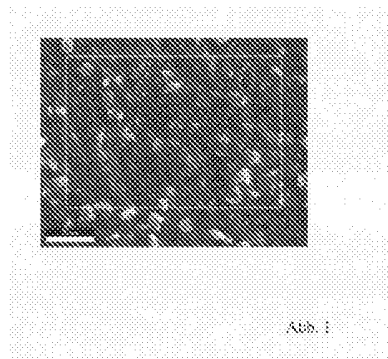
(73) Gebrauchsmusterinhaber:  
PLANSEE Composite Materials GmbH  
86983 Lechbruck am See (DE)

(72) Erfinder:  
Polcik Peter  
6600 Reutte (AT)  
Wörle Sabine  
6600 Pflach (AT)  
Miller Ulrich  
86956 Schongau (DE)

(74) Vertreter:  
Leichtfried Gerhard Dr.  
6600 Reutte (AT)

(54) **Beschichtungsquelle zur Herstellung dotierter Kohlenstoffschichten**

(57) Die Erfindung betrifft eine Beschichtungsquelle für die physikalische Dampfphasenabscheidung zur Herstellung von dotierten Kohlenstoffschichten, welche mittels Sintern aus pulverförmigen Komponenten hergestellt ist und Kohlenstoff als Matrixmaterial mit einem Anteil von mindestens 75 mol% und mindestens einen Dotanden mit einem Anteil zwischen 1 mol% und 25 mol% aufweist.



## Beschreibung

### BESCHICHTUNGSQUELLE ZUR HERSTELLUNG DOTIERTER KOHLENSTOFFSCHICHTEN

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft eine Beschichtungsquelle für die physikalische Dampfphasenabscheidung von dotierten Kohlenstoffschichten, insbesondere von dotierten amorphen Kohlenstoffschichten, und ein Herstellungsverfahren für eine derartige Beschichtungsquelle.

**[0002]** Amorphe Kohlenstoffschichten (engl. amorphous diamond-like carbon, DLC) sind kohlenstoffhaltige Schichten, die im Gegensatz zu Grafitsschichten (besitzen kristalline Struktur und  $sp^2$  hybridisierte Kohlenstoffatome) und Diamantschichten (haben kristalline Struktur und  $sp^3$  hybridisierte Kohlenstoffatome) strukturell aus einem amorphen Netzwerk von  $sp^2$  und  $sp^3$  hybridisierten Kohlenstoffatomen bestehen. Amorphe Kohlenstoffschichten können wasserstofffrei oder wasserstoffhaltig sein und Dotierungen anderer Elemente enthalten. In VDI 2840 (Verein Deutscher Ingenieure, Kohlenstoffschichten, Grundlagen, Schichttypen und Eigenschaften) sind die verschiedenen Schichttypen amorpher Kohlenstoffschichten klassifiziert. Aufgrund sowohl grafit- als auch diamantähnlicher Strukturen liegen viele Eigenschaften von amorphen Kohlenstoffschichten zwischen denen von Grafit und Diamant. Amorphe Kohlenstoffschichten zeichnen sich durch eine diamantähnliche Härte (Härte bis zu 90 GPa) aus und haben zugleich hohe Verschleißbeständigkeit, einen geringen Reibkoeffizienten und eine gute Schichthaftung. Diese Schichten werden daher zunehmend unter anderem für tribologische Anwendungen, beispielsweise als reibungsmindernde und verschleißbeständige Beschichtungen bei Automobilkomponenten, eingesetzt. Zusätzlich weisen amorphe Kohlenstoffschichten eine ausgezeichnete biologische Verträglichkeit auf.

**[0003]** Neben diesen vorteilhaften Eigenschaften ist eine beschränkte thermische Stabilität nachteilig, denn die schlechte Oxidationsbeständigkeit von amorphen Kohlenstoffschichten führt zu einer begrenzten Einsatztemperatur von etwa 350 °C.

**[0004]** Amorphe Kohlenstoffschichten werden in der Regel als Dünnschichten mit Schichtdicken von wenigen Mikrometern abgeschieden, üblicherweise über chemische oder physikalische Gasphasenabscheidung. Als wichtiges chemisches Gasphasenabscheidungsverfahren (engl. chemical vapour deposition, CVD) ist dabei die plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (engl. plasma-assisted CVD (PA-CVD), auch als plasma-enabled CVD bezeichnet) zu nennen, bei der die chemische Abscheidung durch ein Plasma, üblicherweise durch eine äußere Hochfrequenz-Wechselspannung erzeugt, unterstützt wird.

**[0005]** Die zur Herstellung von amorphen Kohlenstoffschichten gebräuchlichsten physikalischen Gasphasenabscheidungsverfahren (engl. physical vapour deposition, PVD) sind Magnetron-Kathodenzerstäubung (engl. magnetron sputter deposition) und Lichtbogenverdampfen (engl. arc-PVD, auch arc evaporation). Bei der Magnetron-Kathodenzerstäubung wird in einer Kammer ein durch ein Plasma ionisiertes Arbeitsgas (z.B. Argon oder kohlenstoffhaltige Gase) auf ein aus dem Beschichtungsmaterial gebildetes Target beschleunigt, wodurch Teilchen des Beschichtungsmaterials herausgeschlagen werden, in die Gasphase übertreten und aus der Gasphase auf dem zu beschichtenden Substrat abgeschieden werden. In der Nähe der aktiven Oberfläche des Targets ist ein zusätzliches Magnetfeld angelegt, um die Sputterraten zu erhöhen und somit den Beschichtungsvorgang zu beschleunigen. Beim Verfahren der Lichtbogenverdampfung wird das als Kathode bereitgestellte Beschichtungsmaterial durch einen über die Kathode wandernden Lichtbogen lokal geschmolzen und verdampft. Der teilweise ionisierte Beschichtungsmaterialdampf breitet sich, gegebenenfalls unterstützt durch eine zusätzlich angelegte elektrische Spannung, von der Kathode aus und kondensiert an der zu beschichtenden Substratoberfläche. Die Herstellung amorpher Kohlenstoffschichten mittels Lichtbogenverdampfung von Grafitkathoden ist aufgrund der starken Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Grafit sehr schwierig. Durch die geringe Beweglichkeit des Lichtbogens kommt es häufig zu sogenannten Pinning-Effekten, bei denen der Lichtbogen lokal an einer Stelle hängen bleibt, wodurch ein homogener Abtrag der Grafitkathoden behindert wird.

**[0006]** Ein Vorteil von PVD Verfahren gegenüber CVD Verfahren ist, dass im Allgemeinen die thermische Belastung des Substrates bei PVD Verfahren geringer ist als bei CVD Verfahren und daher mittels PVD Verfahren auch temperatursensiblere Materialien beschichtet werden können. Bei Einsatz eines Reaktivgases kann es auch bei PVD Verfahren zu chemischen Reaktionen mit dem Arbeitsgas kommen.

**[0007]** Die Eigenschaften amorpher Kohlenstoffschichten sind vielfältig und können durch Variation des Wasserstoffgehalts und geeigneter Dotierungen in weiten Bereichen eingestellt werden. Generell kommen als Dotierungsmaterial (Dotand) sowohl Metalle (karbidbildende Metalle wie beispielsweise Wolfram, Titan oder Vanadium und nicht karbidbildende Metalle wie Gold, Kupfer oder Silber) als auch nichtmetallische Elemente (beispielsweise Silizium, Sauerstoff, Stickstoff, Fluor und Bor) zur Anwendung. So kann beispielsweise die thermische Stabilität, die Verschleißbeständigkeit und der Reibungskoeffizient der Kohlenstoffschichten durch Dotierung mit Silizium, Titan, Chrom, Wolfram oder Molybdän beeinflusst werden, wobei der Anteil des Dotanden üblicherweise kleiner als 25 mol% (Molprozent) ist.

**[0008]** Die Herstellung qualitativ hochwertiger dotierter amorpher Kohlenstoffschichten ist derzeit mit zahlreichen Herausforderungen verbunden. Einerseits wird die Komplexität des Beschichtungsprozesses signifikant erhöht. Bei CVD Verfahren erfolgt die Dotierung durch zusätzliches Verdampfen einer chemischen Verbindung des gewünschten Dotanden (für eine Titan-dotierte amorphe Kohlenstoffschicht beispielsweise durch Verdampfen von  $\text{TiCl}_4$ ), bei PVD Verfahren durch paralleles Zerstäuben (Co-sputtern) von Grafit und eines elementaren Targets bzw. Kathode (beispielsweise einer zusätzlichen Titanbeschichtungsquelle). Besonders nachteilig bei der Verwendung mehrerer Beschichtungsquellen ist die schlechte Homogenität der aufgetragenen Schichten, zudem sind in der Regel niedrigere Wachstumsraten zu erzielen. Bei der Herstellung dotierter Kohlenstoffschichten haben CVD Verfahren gegenüber PVD Verfahren den Nachteil, dass viele wichtige Dotanden wie beispielsweise Molybdän oder Wolfram nicht in einer geeigneten flüssigen bzw. gasförmigen Verbindung vorliegen. Dies ist einer der Nachteile gegenüber den PVD Verfahren.

**[0009]** Zur Verbesserung der Schichthomogenität gibt es erste Ansätze, bei denen die benötigten Beschichtungsmaterialien in einem Target bzw. einer Kathode aus einem Werkstoffverbund zusammengefügt werden (Chaus et al., Surface, microstructure and optical properties of copper-doped diamond-like carbon coating deposited in pulsed cathodic arc plasma, Diamond & Related Materials 42 (2014), p 64-70). In Chaus et al. wird ein zylindrisches Kathodentarget aus Grafit (Durchmesser 32 mm) verwendet, in das Stäbe aus dem Dotanden Kupfer (Durchmesser 6 mm) eingebettet sind (sogenannte Stopfenkathode). Die Qualität der erzeugten Schichten ist allerdings für industrielle Anwendungen nicht völlig zufriedenstellend, da nichtsdestotrotz Inhomogenitäten in der Beschichtungsschicht auftreten, die auf die zeitlich variierende Zusammensetzung des verdampften Beschichtungsmaterials zurückzuführen sind. Zudem ist aufgrund unterschiedlicher Verdampfungsraten zwischen dem Grafitbereich und dem Kupferstäben die Abtragung der Kathode inhomogen und die Lebensdauer der Kathode vermindert.

**[0010]** Es sind ferner Targets bekannt, bei denen ein poröser Grundkörper aus Grafit mit einer Schmelze aus einem Dotanden oder über eine Gasphase, die den Dotanden beinhaltet, infiltriert wird. Zwecks Infiltrierbarkeit muss der Grafit-Grundkörper eine offenporige Struktur haben und aus diesem Grund kann bei infiltrierten Grafit-Targets der Anteil des Dotanden nicht unterhalb eines bestimmten Schwellwerts gewählt werden. Wird die Infiltration vorzeitig beendet, um niedrige Gehalte an Dotanden einzustellen, so bleibt ein hoher Anteil an Porosität übrig. Nachteilig ist zudem, dass beim Beschichtungsprozess aufgrund des zusammenhängenden Netzwerks des Dotanden im Target Inhomogenitäten beim Materialabtrag auftreten.

**[0011]** Ein Beispiel für eine Beschichtungsquelle, bei der Grafit und Dotand in einer Einheit zusammengeführt sind, wird in JP2005/060765 angedeutet. Genauere Ausführungen über den Aufbau der Beschichtungsquelle sowie das Herstellungsverfahren, ob beispielsweise in Form einer Stopfenkathode oder in Form eines infiltrierten Targets, fehlen.

**[0012]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, eine Beschichtungsquelle für die physikalische

Dampfphasenabscheidung zur Herstellung von dotierten Kohlenstoffschichten, insbesondere von dotierten amorphen Kohlenstoffschichten zur Verfügung zu stellen, bei denen die bei der Verwendung von mehreren Beschichtungsquellen auftretenden vorhin genannten Nachteile vermieden bzw. reduziert werden. Die Beschichtungsquelle soll insbesondere eine möglichst homogene Verteilung des Dotanden in der abgeschiedenen Kohlenstoffschicht ermöglichen. Zudem soll sie bei einer Lichtbogenverdampfung zu keiner örtlich erhöhten Verdampfungsrate neigen. Weiters ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Herstellungsverfahren für eine derartige Beschichtungsquelle zu schaffen.

**[0013]** Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung einer Beschichtungsquelle für die Dampfphasenabscheidung von dotierten Kohlenstoffschichten gemäß Anspruch 1 und durch eine dotierte Beschichtungsquelle gemäß Anspruch 8 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind Gegenstand von abhängigen Unteransprüchen.

**[0014]** Die erfindungsgemäße dotierte Beschichtungsquelle wird durch Sintern einer Pulvermischung aus kohlenstoffhaltigem Pulver (bzw. einer kohlenstoffhaltigen Pulvermischung) und Dotand-haltigem Pulver (bzw. einer Dotand-haltigen Pulvermischung) hergestellt. Sie weist Kohlenstoff als Matrixmaterial mit einem Stoffmengenanteil von mindestens 75 mol% und mindestens einen Dotanden mit einem Stoffmengenanteil zwischen 1 mol% und 25 mol%, bevorzugt zwischen 1 mol% und 20 mol%, besonders bevorzugt zwischen 2 mol% und 10 mol% auf. Vorteilhafterweise kann dabei der Stoffmengenanteil des mindestens einen Dotanden kleiner 5 mol% sein. Neben dem Dotand können in der Beschichtungsquelle übliche herstellungsbedingte Verunreinigungen wie beispielsweise Schwefel vorhanden sein, wobei die Menge an Verunreinigungen typischerweise geringer als 1000 ppm ist. Der Dotand dient der gezielten Modifikation der unter Verwendung der Beschichtungsquelle abgeschiedenen Kohlenstoffschicht.

**[0015]** Der Dotand kann ein Metall oder ein Halbmetall sein. Der Dotand kann auch eine oxidische, nitridische, boridische oder silizidische Verbindung eines Metalls oder eines Halbmetalls sein. Insbesondere können als Dotand die Metalle Titan, Vanadium, Chrom, Zirkon, Niob, Molybdän, Hafnium, Tantal, Wolfram und das Halbmetall Silizium verwendet werden. Als Dotand können zudem Oxide, Nitride, Boride oder Silizide der Metalle Titan, Vanadium, Chrom, Zirkon, Niob, Molybdän, Hafnium, Tantal, Wolfram oder Oxide, Nitride, Boride des Halbmetalls Silizium verwendet werden.

**[0016]** Der Dotand kann in der Beschichtungsquelle in im Wesentlichen unveränderter Form vorliegen oder mit dem Matrixmaterial Kohlenstoff während des Sintervorganges chemisch reagiert haben. Der Dotand kann auch in Form einer karbidischen Verbindung des Dotanden in das Matrixmaterial eingebracht worden sein, beispielsweise als Metallkarbid oder Halbmetallkarbid.

**[0017]** Mit dem Dotanden wird in der vorliegenden Anmeldung auf ein oder mehrere Elemente oder chemische Verbindungen Bezug genommen, die, abgesehen von etwaigen Verunreinigungen, in der Beschichtungsquelle neben dem Kohlenstoff vorliegen. Wird die Beschichtungsquelle unter Verwendung eines Pulvers aus einer karbidischen Verbindung eines Dotiermaterials hergestellt oder kommt es während des Sintervorgangs zu chemischen Reaktionen zwischen dem Dotiermaterial mit dem Kohlenstoff, so wird in der vorliegenden Erfindung mit dem Dotanden also auf das Dotiermaterial Bezug genommen und nicht auf die karbidische Verbindung des Dotiermaterials. Wird beispielsweise die Beschichtungsquelle aus einem Ausgangspulver aus einem Metallkarbid bzw. einem Halbmetallkarbid hergestellt, so wird in der vorliegenden Erfindung als Dotand der Beschichtungsquelle das entsprechende Metall bzw. Halbmetall verstanden und nicht das Metallkarbid bzw. Halbmetallkarbid. Analoges gilt bei Verwendung eines Metall- bzw. Halbmetallpulvers, das beim Herstellungsprozess mit dem Kohlenstoff reagiert. Auch hier wird in der vorliegenden Erfindung als Dotand das entsprechende Metall bzw. Halbmetall verstanden und nicht die karbidische Verbindung des Metalls bzw. Halbmetalls. Beide Beschichtungsquellen führen beim Beschichtungsprozess zu einer mit dem entsprechenden Metall bzw. Halbmetall dotierten Kohlenstoffschicht.

**[0018]** Die Dotierung in der Beschichtungsquelle kann, muss aber nicht zwangsläufig mit der

Dotierung in der mittels der Beschichtungsquelle abgeschiedenen Kohlenstoffschicht übereinstimmen. Aufgrund von verschiedenen Vorgängen beim Beschichtungsprozess, beispielsweise chemischen Reaktionen mit dem Prozessgas, kann sich die chemische Zusammensetzung der abgeschiedenen dotierten Kohlenstoffschicht bzw. das Verhältnis zwischen Dotiermaterial und Kohlenstoff in der abgeschiedenen Kohlenstoffschicht von der Dotierung in der Beschichtungsquelle unterscheiden.

**[0019]** Mit Beschichtungsquelle wird insbesondere auf ein Target bei der Magnetron-Kathodenzerstäubung bzw. auf eine Kathode bei der Lichtbogenverdampfung Bezug genommen.

**[0020]** Der Kerngedanke der Erfindung ist also, dass der Dotand in Partikelform in eine Kohlenstoffmatrix fein verteilt eingebettet wird. Dies wird durch die Herstellung der Beschichtungsquelle mittels Sintern aus pulverförmigen Komponenten erreicht. Kohlenstoff (Grafit) und Dotand liegen daher nicht wie beim Stand der Technik in separaten Beschichtungsquellen oder in einer Beschichtungsquelle in makroskopisch voneinander getrennten Bereichen, wie beispielsweise bei Stopfenkathoden oder bei durch Infiltrieren hergestellten Beschichtungsquellen, vor. Die erfindungsgemäße dotierte Beschichtungsquelle vereinfacht die Herstellung und erhöht die Qualität der damit abgeschiedenen dotierten Kohlenstoffschichten signifikant. Während bei herkömmlichen Beschichtungsquellen (getrenntes Grafit und Dotandtarget bzw. -kathode) die Betriebsparameter jeder einzelnen Beschichtungsquelle separat überwacht werden müssen, um näherungsweise homogen dotierte Schichten zu erzielen, wird bei der vorliegenden Erfindung Kohlenstoff und Dotand aus derselben Beschichtungsquelle verdampft bzw. zerstäubt. Es sind daher nur noch die Betriebsparameter für eine einzelne Beschichtungsquelle zu regeln. Das Verhältnis der Verdampfungsrate zwischen Matrixmaterial und Dotand ist weitgehend zeitunabhängig. Die Zusammensetzung des verdampften Materials ist zudem auch weitgehend ortsunabhängig und variiert örtlich kaum über die zu beschichtende Substratoberfläche. Es können daher die beim Stand der Technik vor allem bei der Beschichtung von großflächigen Substraten auftretenden Probleme vermieden werden, bei denen die Beschichtungsquellen aus Grafit und Dotand an verschiedenen Orten positioniert sind und sich die aus den einzelnen Beschichtungsquellen stammenden Elemente auf der zu beschichtenden Substratfläche nicht gleichmäßig abscheiden.

**[0021]** Ein weiterer Vorteil ist, dass bei Lichtbogenverdampfung der Abtrag der als Kathode ausgebildeten Beschichtungsquelle gleichmäßiger verläuft. Die Dotand-haltigen Partikel wirken als Störelemente im Gefüge der Kathode und beeinflussen positiv die Laufeigenschaften des Lichtbogens über die Oberfläche der Kathode. Der Lichtbogen wird dadurch immer wieder unterbrochen und an anderer Stelle neu gezündet. Durch die besseren Laufeigenschaften des Lichtbogens wird auch die Qualität der abgeschiedenen Schichten verbessert. Bei der erfindungsgemäßen Kathode kommt es seltener zu Pinning-Effekten und dadurch weniger stark ausgeprägten lokalen Aufschmelzungen als bei einer reinen Grafitkathode, Abscheidungen in Form von Spritzern (Droplets) treten daher vermindert auf.

**[0022]** Das Gefüge der Beschichtungsquelle kann zumindest zwei unterschiedliche kristallografische Phasen aufweisen, wobei zumindest eine Phase den Dotanden aufweist. Die Dotand-haltigen Partikel können also eine eigene kristallografische Phase in der Phase des Matrixmaterials Kohlenstoff ausbilden. Der Dotand kann mit dem Kohlenstoff chemisch reagieren oder in mit dem Kohlenstoff nicht reagierter Form vorliegen. In der vorliegenden Erfindung wird unter Dotand-haltigem Partikel sowohl ein Partikel, bei dem der Dotand in mit dem Kohlenstoff abreagierter Form vorliegt, als auch ein Partikel, bei dem der Dotand in mit dem Kohlenstoff nicht abreagierter Form vorliegt, verstanden.

**[0023]** In einer bevorzugten Ausführungsform ist die mittlere Korngröße der Dotand-haltigen Partikel kleiner als  $50\mu\text{m}$ , insbesondere kleiner als  $20\mu\text{m}$ . Die Dotand-haltigen Partikel sind makroskopisch (auf einer Längenskala im mm-Bereich) gleichmäßig im Gefüge der Beschichtungsquelle verteilt. Bevorzugt ist der mittlere Abstand der Dotand-haltigen Partikel kleiner als  $50\mu\text{m}$ , insbesondere kleiner als  $20\mu\text{m}$ . Die geringe Größe und feine Verteilung des Dotanden in der Kohlenstoffmatrix bewirkt eine äußerst homogene und zeitlich konstante Zusammensetzung.

zung des verdampften bzw. zerstäubten Beschichtungsmaterials, es gelingt dadurch, Kohlenstoffschichten mit sehr gleichmäßig verteiltem Dotanden abzuscheiden.

**[0024]** Die Verteilung der Dotand-haltigen Partikel, die mittlere Korngröße und der mittlere Abstand wird - wie in dem Fachgebiet bekannt - anhand eines Querschnitts der Probe ermittelt. Die erhaltene Oberfläche wird dabei in ein Harz eingebettet, geschliffen, poliert und mit einem Rasterelektronenmikroskop (oder alternativ mit einem Lichtmikroskop) untersucht und quantitativ ausgewertet. Unter gleichmäßiger Verteilung der Dotand-haltigen Partikel ist zu verstehen: Betrachtet man einen Querschnitt der Probe unter einem Rasterelektronenmikroskop und wertet die Anzahl der Dotand-haltigen Partikel in verschiedenen, repräsentativen Bildausschnitten aus, so ist die Streuung der Häufigkeitsverteilung der Anzahl der Dotand-haltigen Partikel pro Bildausschnitt gering. Wählt man beispielsweise für die Größe des Bildausschnitts ein Quadrat mit einer Länge von etwa dem 25-fachen der mittleren Partikelgröße der Dotand-haltigen Partikel und ermittelt in einer Serie von 10 verschiedenen Bildausschnitten jeweils pro Bildausschnitt die Anzahl der Dotand-haltigen Partikel, die sich vollständig innerhalb des Bildausschnitts befinden, so weicht bei den einzelnen Bildausschnitten die Anzahl der Dotand-haltigen Partikel nicht mehr als um einen Faktor 3 von der (aus den 10 Bildausschnitten ermittelten) durchschnittlichen Anzahl von Dotand-haltigen Partikel pro Bildausschnitt ab.

**[0025]** Die erfindungsgemäße Beschichtungsquelle wird in Form eines Targets oder als Kathode zur physikalischen Dampfphasenabscheidung von dotierten Kohlenstoffschichten, insbesondere von dotierten amorphen Kohlenstoffschichten, verwendet. Beim Beschichtungsprozess kommen bevorzugt kohlenstoffhaltige Prozessgase wie Acetylen oder Methan zum Einsatz.

**[0026]** Die Erfindung betrifft auch ein Herstellungsverfahren der oben beschriebenen Beschichtungsquelle. Zur Herstellung einer derartigen Beschichtungsquelle wird von einer Pulvermischung aus kohlenstoffhaltigem Pulver und Pulver, das den gewünschten Dotanden aufweist, ausgegangen. Als kohlenstoffhaltiges Pulver können Pulver oder eine Pulvermischung aus natürlichem oder synthetischen Grafit, Koks, amorphen Kohlenstoff oder Ruß verwendet werden. Grafit, Koks und Ruß besitzen eine grafitisches Kristallstruktur, Unterschiede bestehen in der Fehlerfreiheit und Größe der einzelnen Kristallite. Unter dem Dotand-haltigen Pulver wird auch eine Pulvermischung, die den Dotanden aufweist, verstanden sowie insbesondere auch ein Pulver bzw. eine Pulvermischung aus einer karbidischen Verbindung des Dotanden. Zur Herstellung einer Beschichtungsquelle für die Abscheidung einer mit einem Metall oder Halbmetall dotierten Kohlenstoffschicht kann ein Pulver des entsprechenden Metalls bzw. Halbmetalls verwendet werden. Es kann aber auch ein Pulver eines Karbids des entsprechenden Metalls oder Halbmetalls verwendet werden. Eine aus einem derartigen Karbidpulver hergestellte Beschichtungsquelle führt beim Beschichtungsprozess auch zu einer mit dem entsprechenden Metall bzw. Halbmetall dotierten Kohlenstoffschicht. Sollte eine Beschichtungsquelle zur Abscheidung von Kohlenstoffschichten mit mehreren Dotanden benötigt werden, so kann die Pulvermischung Komponenten mehrerer Dotanden aufweisen.

**[0027]** Die Ausgangspulver können trocken oder nass gemahlen werden und werden in einer Mischkammer intensiv vermischt. Der Mahlvorgang kann unter Beigabe von Mahlkugeln erfolgen, wodurch Agglomerate und Klumpen aus Partikeln zerkleinert werden, eine homogene Verteilung der Mischkomponenten erzielt wird und der Mischvorgang beschleunigt wird. Die erhaltene Pulvermischung weist bevorzugt eine mittlere Partikelgröße mit einem Durchmesser kleiner als 50 µm auf. Bevorzugt weist das kohlenstoffhaltige Pulver und/oder das Dotand-haltige Pulver eine mittlere Partikelgröße mit einem Durchmesser kleiner als 50 µm auf, wodurch eine äußerst homogene Verteilung des Dotanden in der Beschichtungsquelle erzielt werden kann. Es wird ein geeignetes Mischverhältnis zwischen Dotand und kohlenstoffhaltigem Pulver eingestellt, sodass nach dem Sinterprozess ein Formkörper mit einem Kohlenstoffanteil von mindestens 75 mol% und mindestens einem Dotanden mit einem Anteil zwischen 1 mol% und 25 mol%, insbesondere zwischen 1 mol% und 20 mol%, erhalten wird.

**[0028]** Nach dem Mahlprozess wird die Pulvermischung in ein Formwerkzeug, beispielsweise in eine Grafitform, eingefüllt und bei Temperaturen von 1300°C bis 3000°C, in geeigneter Atmo-

sphäre gesintert. Der Sinterprozess erfolgt insbesondere in inerter oder reduzierender Atmosphäre oder im Vakuum. Bevorzugt erfolgt der Sinterprozess druckunterstützt, d.h. das Sintern erfolgt unter Verdichten der Pulvermischung bei einem angelegten mechanischen Druck von mindestens 1 MPa, bevorzugt 5 bis 50 MPa. Der mechanische Druck wird vorteilhafterweise beim Aufheizen stufenweise aufgebracht und eine gewisse Zeit aufrechterhalten. Vorteilhafte und insbesondere kostengünstige Sinterverfahren für die Beschichtungsquelle sind rasche Heißpressverfahren, beispielsweise über Heizleiter beheiztes Heißpressen oder induktiv beheiztes Heißpressen, oder Sinterverfahren mittels direkten Stromdurchgang (beispielsweise Spark Plasma Sintern). Während beim Sintern im direktem Stromdurchgang die Wärme intern durch einen durch das Pulver geführten Stromfluss erzeugt wird, wird beim Heißpressen die Wärme von außerhalb zugeführt. Diese Verfahren zeichnen sich durch hohe Heiz- und Abkühlraten und kurze Prozesszeiten aus. Es lassen sich damit insbesondere Formkörper mit hoher Dichte mit mindestens 80%, bevorzugt mit mindestens 90% der theoretischen Dichte, erzielen. Wird die Pulvermischung beim Sintervorgang in uniaxialer Richtung gepresst, so entsteht ein Formkörper, bei dem das Gefüge eine gerichtete Struktur aufweist, die in eine Richtung normal zur Pressrichtung ausgerichtet ist, das Gefüge weist also eine bevorzugte Ausrichtung auf. Optional kann der gesinterte Formkörper nach dem Sintern zur Grafitierung bei Temperaturen im Bereich von 2000 °C bis 3000 °C ohne zusätzlich angelegten äußeren Druck wärmebehandelt werden. Durch diese Hochtemperaturbehandlung wird bewirkt, dass die Größe und der Anteil der Grafitkristallite zunehmen, außerdem wird die thermische und elektrische Leitfähigkeit des Formkörpers verbessert. Gleichzeitig wird der Formkörper reiner, da (abgesehen von den gewünschten Dotanden) eventuelle Verunreinigungen verdampfen.

**[0029]** Abschließend wird der gesinterte Formkörper mechanisch, beispielsweise durch spanabhebende Werkzeuge, zur gewünschten Endform der Beschichtungsquelle verarbeitet.

**[0030]** Die Herstellung der erfindungsgemäßen dotierten Grafit-Beschichtungsquelle hat gegenüber der Herstellung einer reinen Grafit-Beschichtungsquelle einen wichtigen Vorteil. Reiner Kohlenstoff (Grafit) ist schwer sinterbar, da für den Zusammenhalt des Kohlenstoffpulvers eine zusätzliche Bindemittelmatrix erforderlich ist. Üblicherweise kommen hierfür Peche oder Polymere mit hohem Kohlenstoffgehalt zum Einsatz, die in einem thermischen Behandlungsschritt in Kohlenstoff umgesetzt werden. Bei der Herstellung einer dotierten Kohlenstoff-Beschichtungsquelle wird durch die Zugabe des Dotanden der Sintervorgang unterstützt, teilweise durch die Reaktion der Dotanden mit dem Kohlenstoff. Es wird zudem eine bessere Verdichtung des Formkörpers erreicht.

**[0031]** Im Folgenden wird die Erfindung anhand von drei Ausführungsbeispielen und dazugehörigen Abbildungen näher erläutert. Ausführungsbeispiel 1 betrifft Varianten von mit dem Halbmetall Silizium dotierten Beschichtungsquellen, Ausführungsbeispiel 2 eine mit dem Metall Titan dotierte Beschichtungsquelle, und Ausführungsbeispiel 3 betrifft eine mit der chemischen Verbindung Chromdiborid dotierte Beschichtungsquelle.

**[0032]** Ausführungsbeispiel 1:

**[0033]** Als Ausführungsbeispiel 1 wurde ein rondenförmiges Target mit 75 mm Durchmesser und 5 mm Dicke aus einer Pulvermischung aus Grafit (C) und Silizium (Si) hergestellt. Als Ausgangsmaterial wurden ca. 1,5 kg einer Mischung aus Si Pulver und C Pulver (mittlere Korngröße  $d_{50}$  von etwa 10  $\mu\text{m}$ ) im Mischverhältnis von 10/90 mol% verwendet, die unter Zugabe von 5 l Isopropanol und 5 kg Mahlkugeln aus Si-Nitrid 4 Stunden lang in einem Topfröller nass gemahlen wurden. Nach Abtrennung der Mahlkugeln wurde der Pulveransatz durch Verdampfen des Alkohols bei ca. 100 °C getrocknet und anschließend in einer Siebanlage mit einer Maschenweite von 1 mm fraktioniert. Die chemische Analyse des dadurch entstandenen Si/C Pulveransatzes ergab einen Si-Anteil von 10 mol % und einen Kohlenstoffgehalt von 90 mol%. Die Pulvermischung wurde anschließend in einer Spark-Plasma-Sinter-Anlage (SPS Anlage) unter Verwendung von Grafit-Presswerkzeugen bei einem Pressdruck von 30 MPa verdichtet und bei einer Temperatur von 2100 °C zu einer Ronde mit 85 mm Durchmesser und 8 mm Dicke in direktem Stromdurchgang gesintert. Es wurde dabei bei einer Sintertemperatur von 2100 °C

eine Dichte von  $1,90 \text{ g/cm}^3$  erzielt, was 88 % der theoretischen Dichte des Materials entspricht. Die gesinterte Ronde wurde durch Zerspanung zu einem Target mit 75 mm Durchmesser und 5 mm Dicke endbearbeitet.

**[0034]** Es wurden zusätzliche Varianten (Mischverhältnis von C zu Si- Pulver: 90/10 mol%) bei den Sintertemperaturen  $1500^\circ\text{C}$  und  $1800^\circ\text{C}$  hergestellt, bei denen eine Dichte von  $1,77 \text{ g/cm}^3$  (83 % der theoretischen Dichte) (bei  $1500^\circ\text{C}$ ) bzw. eine Dichte von  $1,78 \text{ g/cm}^3$  (83% der theoretischen Dichte) (bei  $1800^\circ\text{C}$ ) erzielt wurde.

**[0035]** Zur Analyse der gesinterten Ronde wurden aus der Ronde Proben ausgeschnitten und im Querschliff mittels Rasterelektronenmikroskopie und röntgenographischer Phasenanalyse analysiert.

**[0036]** In Abbildung 1 ist eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Gefüges eines Querschliffs durch die bei  $2100^\circ\text{C}$  gesinterte Rondenprobe dargestellt (die Größe des Bildausschnitts beträgt etwa  $115 \mu\text{m}$  mal  $90 \mu\text{m}$ , der Maßstabsbalken entspricht  $20 \mu\text{m}$ ). In der Aufnahme zeigt sich eine feinkörnige, homogene Struktur des Gefüges. Darüber hinaus ist die hohe Dichte des Gefüges mit einer sehr geringen Porosität zu sehen. In dieser Abbildung ist die gerichtete Struktur des Gefüges nicht erkennbar, da die Ebene des Querschliffs senkrecht zur Pressrichtung und damit auch auf die Ausrichtung des Gefüges. Abbildung 2 zeigt die mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) ermittelte Elementverteilung des in Abbildung 1 umrahmten Bereichs der Probe, wobei Si hell und C dunkel dargestellt ist. Aus der EDX Analyse (in Abbildung 3 ist die Anzahl der Zählimpulse als Funktion der Energie in keV dargestellt) ergibt sich, dass die Ronde im Wesentlichen nur aus den Elementen Si und C besteht. Die Messung der Korngröße ergab für die Si-haltigen Partikel einen mittleren Durchmesser kleiner als  $10 \mu\text{m}$ , der mittlere Abstand dieser Partikel ist kleiner als  $20 \mu\text{m}$ . Die Si-haltigen Partikel sind im Gefüge der Beschichtungsquelle gleichmäßig verteilt.

**[0037]** Ein Röntgen-Diffraktogramm (XRD) der Probe zeigt, dass der Dotand Silizium nur in Form von Si-Karbid vorliegt, also in mit dem Kohlenstoff abreagierter Form, was auf eine während des Sintervorgangs abgelaufene chemische Reaktion zwischen Silizium und Kohlenstoff hinweist. Es liegen im Gefüge also zwei unterschiedliche kristallographische Phasen, eine C-Phase und eine Si-Karbid-Phase, vor.

**[0038]** Abbildung 4 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Gefüges eines Querschliffs einer Variante eines mit Silizium dotierten Targets mit einem Si-Anteil von 5 mol% und einem Kohlenstoffgehalt von 95 mol%. Das Target wurde analog zu den obigen Varianten mit entsprechendem Mischverhältnis C/Si-Pulver in einer SPS-Anlage bei einer Sinter Temperatur von  $1500^\circ\text{C}$  hergestellt (der Maßstabsbalken entspricht  $10 \mu\text{m}$ ). Im Gefüge ist deutlich eine gerichtete Struktur erkennbar, die auf den Pressvorgang im Sintervorgang zurückzuführen ist.

**[0039]** Diese Varianten von mit Silizium dotierten Targets dienen zur Abscheidung von mit Silizium dotierten Kohlenstoffschichten, insbesondere von mit Silizium dotierten amorphen Kohlenstoffschichten. Die Abscheidung der gewünschten Schichten wurde anhand des zuerst beschriebenen Targetvariante demonstriert. Die bei  $2100^\circ\text{C}$  gesinterte Ronde aus dem Werkstoff C/Si 90/10 mol% (Durchmesser 75 mm, Dicke 5 mm) wurde mittels Indium auf eine Rückplatte aus Kupfer mit einem Durchmesser von 75 mm und einer Stärke von 3 mm flächig gelötet. Das so erhaltene Target wurde in einer PVD Anlage im DC Sputterprozess zur Beschichtung eines Substrats aus Hartmetall eingesetzt. Das Target zeigte dabei ein stabiles Verhalten in Bezug auf die Zündung und die Stabilität des Plasmas bei Leistungen von 200 Watt (500 V und 0,4 A), 300 Watt (550 V und 0,55 A) und 400 Watt (570 V und 0,7 A). In den auf dem Substrat aus Hartmetall abgeschiedenen Schichten wurde Silizium und Kohlenstoff detektiert.

**[0040]** Ausführungsbeispiel 2:

**[0041]** Im Ausführungsbeispiel 2 wurde eine mit Titan dotierte Beschichtungsquelle zur Abscheidung von mit Titan dotierten Kohlenstoffschichten hergestellt. Als Ausgangsmaterial für das rondenförmige Target mit 75 mm Durchmesser und 5 mm Dicke wurden ca. 1,5 kg einer Mischung aus Ti Pulver und C Pulver (mittlere Korngröße d 50 von etwa  $10 \mu\text{m}$ ) im Mischver-



hältnis von 10/90 mol% verwendet, die unter Zugabe von 5 l Isopropanol und 5 kg Mahlkugeln aus Si-Nitrid 4 Stunden lang in einem Topfroller nass gemahlen wurden. Die einzelnen Fertigungsschritte sind analog zu den Verfahrensschritten beim Ausführungsbeispiel 1, die getrocknete Pulvermischung wurde bei einem Pressdruck von 30 MPa und einer Temperatur von 2100 °C in direktem Stromdurchgang gesintert und anschließend mechanisch bearbeitet. Die an Querschnitten der gesinterten Probe durchgeführte XRD Untersuchung zeigte, dass Titan im Gefüge durch eine Reaktion mit dem Kohlenstoff nur in der Form von Ti-Karbid vorliegt.

**[0042]** Ausführungsbeispiel 3:

**[0043]** Beim Ausführungsbeispiel 3 wurde ein Target für die physikalische Dampfphasenabscheidung von mit Chrom-Diborid dotierten Kohlenstoffschichten hergestellt. Die Herstellschritte sind analog zu den in den Verfahrensschritten bei den vorherigen Ausführungsbeispielen. Als Ausgangsmaterial für das rundenförmige Target mit 75 mm Durchmesser und 5 mm Dicke wurden ca. 1,5 kg einer Mischung aus Chrom-Diborid Pulver und C Pulver (mittlere Korngröße d 50 von etwa 10 µm) im Mischverhältnis von 10/90 mol% verwendet, die unter Zugabe von 5 l Isopropanol und 5 kg Mahlkugeln aus Si-Nitrid 4 Stunden lang in einem Topfroller nass gemahlen wurden. Die getrocknete Pulvermischung wurde bei einem Pressdruck von 30 MPa und einer Temperatur von 2100 °C zu einer Ronde mit 85 mm Durchmesser und 8 mm Dicke gesintert und anschließend mechanisch nachbearbeitet. Eine an Querschnitten der gesinterten Probe durchgeführte XRD Untersuchung zeigte, dass der Dotand in mit dem Kohlenstoff nicht abreagierter Form vorliegt.

## Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Beschichtungsquelle für die physikalische Dampfphasenabscheidung von dotierten Kohlenstoffschichten, wobei die Beschichtungsquelle Kohlenstoff als Matrixmaterial mit einem Anteil von mindestens 75 mol% und mindestens einen Dotanden mit einem Anteil zwischen 1 mol% und 25 mol% aufweist,  
**dadurch gekennzeichnet**, dass dieses zumindest die folgenden Herstellschritte umfasst:
  - Herstellen einer Pulvermischung aus kohlenstoffhaltigem Pulver und Dotand-haltigem Pulver
  - Sintern der Pulvermischung bei Temperaturen von 1300 °C bis 3000 °C
  - Mechanisches Bearbeiten des gesinterten Formkörpers zu einer Beschichtungsquelle
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Dotand ein Metall, ein Halbmetall, ein Metalloxid, ein Halbmetalloxid, ein Metallnitrid, ein Halbmetallnitrid, ein Metallborid, ein Halbmetalloborid, ein Metallsilizid oder ein Halbmetallosilizid ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Dotand ein Element aus der Gruppe Titan, Vanadium, Chrom, Zirkon, Niob, Molybdän, Hafnium, Tantal, Wolfram, Silizium, eine oxidische, nitridische, boridische oder silizidische Verbindung eines Elements aus der Gruppe Titan, Vanadium, Chrom, Zirkon, Niob, Molybdän, Hafnium, Tantal, Wolfram oder eine oxidische, nitridische oder boridische Verbindung von Silizium ist.
4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Pulvermischung beim Sinterprozess mit einem Druck von mindestens 1 MPa verdichtet wird.
5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Pulvermischung mittels Sintern im direkten Stromdurchgang oder mittels Heißpressen gesintert wird.
6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das kohlenstoffhaltige Pulver und/oder das Dotand-haltige Pulver eine mittlere Partikelgröße mit einem Durchmesser kleiner als 50 µm aufweist.
7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der gesinterte Formkörper nach dem Sinterprozess zur Grafitierung ohne zusätzlichen angelegten Druck bei Temperaturen im Bereich von 2000 °C bis 3000 °C wärmebehandelt wird.
8. Beschichtungsquelle für die physikalische Dampfphasenabscheidung zur Herstellung von dotierten Kohlenstoffschichten, welche mittels Sintern aus pulverförmigen Komponenten hergestellt ist und Kohlenstoff als Matrixmaterial mit einem Anteil von mindestens 75 mol% und mindestens einen Dotanden mit einem Anteil zwischen 1 mol% und 25 mol% aufweist.
9. Beschichtungsquelle nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Dotand ein Metall, ein Halbmetall, ein Metalloxid, ein Halbmetalloxid, ein Metallnitrid, ein Halbmetallnitrid, ein Metallborid, ein Halbmetalloborid, ein Metallsilizid oder ein Halbmetallosilizid ist.
10. Beschichtungsquelle nach Anspruch 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Dotand ein Element aus der Gruppe Titan, Vanadium, Chrom, Zirkon, Niob, Molybdän, Hafnium, Tantal, Wolfram, Silizium oder eine oxidische, nitridische, boridische oder silizidische Verbindung eines Elements aus der Gruppe Titan, Vanadium, Chrom, Zirkon, Niob, Molybdän, Hafnium, Tantal, Wolfram oder eine oxidische, nitridische oder boridische Verbindung von Silizium ist.
11. Beschichtungsquelle nach einem der Ansprüche 8 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass Dotand-haltige Partikel im Gefüge der Beschichtungsquelle gleichmäßig verteilt sind.
12. Beschichtungsquelle nach einem der Ansprüche 8 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass der mittlere Abstand der Dotand-haltigen Partikel kleiner als 50µm beträt.

13. Beschichtungsquelle nach einem der Ansprüche 8 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Gefüge eine gerichtete Struktur aufweist.
14. Beschichtungsquelle nach einem der Ansprüche 8 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Dichte der Beschichtungsquelle größer als 80% der theoretischen Dichte beträgt.
15. Verwendung einer Beschichtungsquelle nach einem der Ansprüche 8 bis 14 zum Abscheiden von dotierten Kohlenstoffschichten.

**Hierzu 4 Blatt Zeichnungen**

1/4

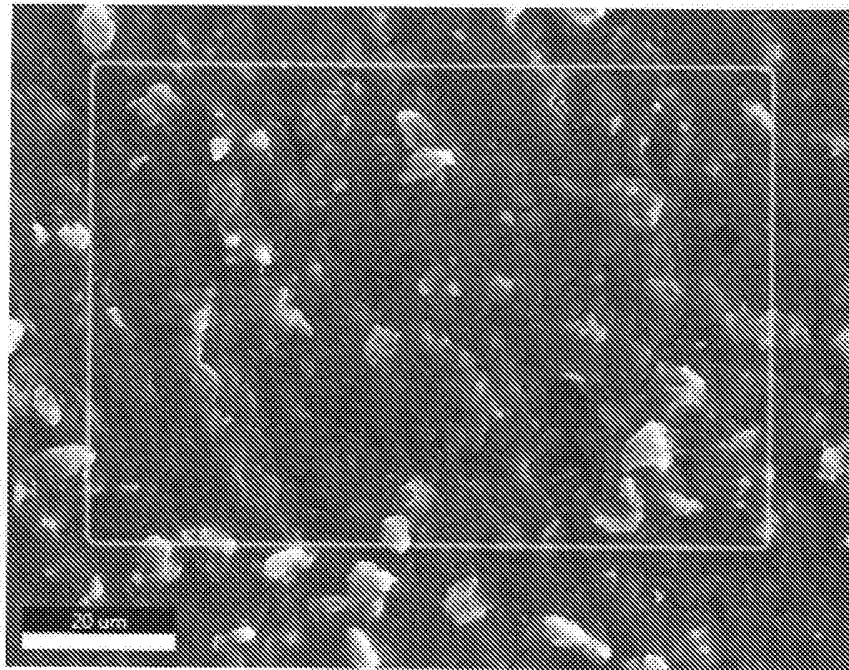


Abb. 1

2/4

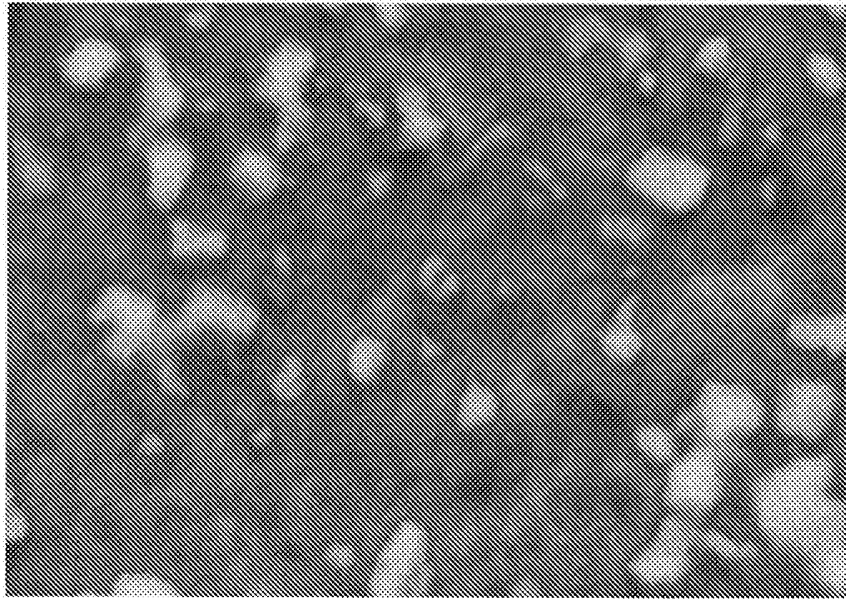


Abb. 2

3/4

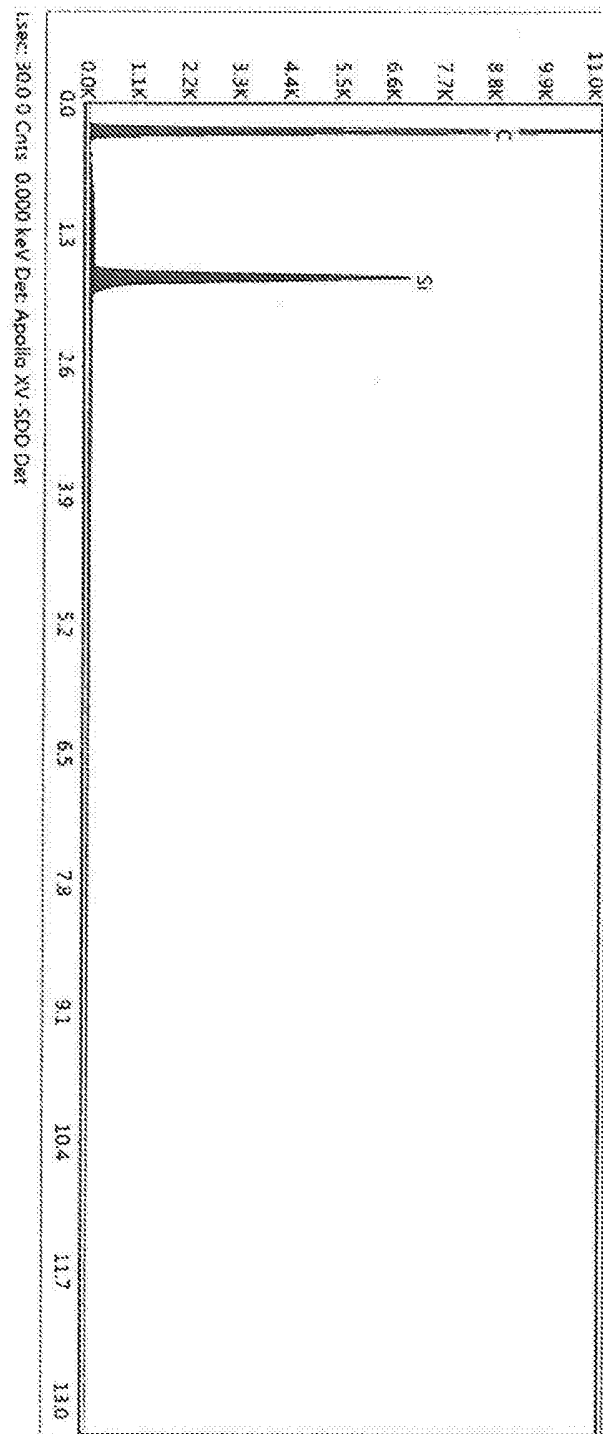


Abb. 3

4/4

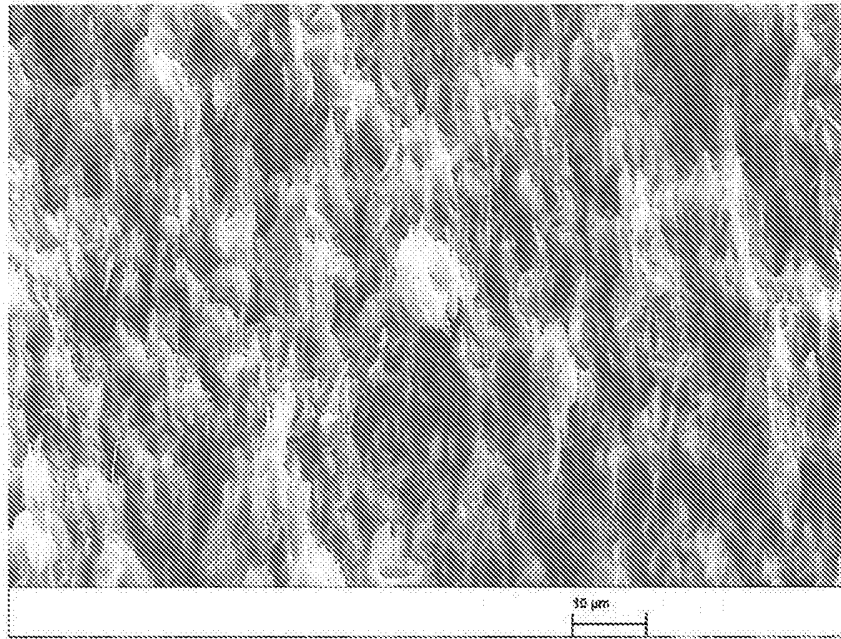


Abb. 4

## Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß IPC:

**B22F 3/10** (2006.01); **B22F 3/14** (2006.01); **C23C 14/06** (2006.01); **C23C 14/24** (2006.01); **C23C 14/08** (2006.01); **C01B 31/02** (2006.01)

## Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß CPC:

**B22F 3/10** (2013.01); **B22F 3/14** (2013.01); **C23C 14/0605** (2013.01); **C23C 14/0682** (2013.01); **C23C 14/24** (2013.01); **C23C 14/0641** (2013.01); **C23C 14/067** (2013.01); **C23C 14/08** (2013.01); **C01B 31/02** (2013.01)

## Recherchierter Prüfstoff (Klassifikation):

B22F, C23C, C01B

## Konsultierte Online-Datenbank:

EPODOC, WPI, X-FULL

Dieser Recherchenbericht wurde zu den am **19.03.2015** eingereichten Ansprüchen **1 – 15** erstellt.

Kategorie <sup>*)</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
A	EP 2436799 A1 (JX NIPPON MINING & METALS CORP [JP]) 04. April 2012 (04.04.2012) Beschreibung, [0012], [0021], [0030]; Anspruch 1	1 – 15
A	AT 11884 U1 (PLANSEE SE [AT]) 15. Juni 2011 (15.06.2011) Beschreibung, [0014], [0019], [0021], [0024]; Ansprüche 1 – 3, 5, 6	1 – 15
A	EP 2270252 A1 (NIPPON MINING CO [JP]) 05. Jänner 2011 (05.01.2011) Beschreibung, [0014] – [0017]; Ansprüche 2, 8, 11, 12	1 – 15
A	US 2012279857 A1 (TAKAHASHI HIDEYUKI [JP], KOIDO YOSHIMASA [JP]) 08. November 2012 (08.11.2012) Beschreibung, [0034] – [0038]; Ansprüche 1 – 6	8 – 15
A	EP 2062994 A1 (NIPPON MINING CO [JP]) 27. Mai 2009 (27.05.2009) Beschreibung, [0025], [0026], [0033] – [0035]; Ansprüche 1 – 5	8 – 15

Datum der Beendigung der Recherche:  
21.09.2015

Seite 1 von 1

Prüfer(in):

AIGNER Martin

## \*) Kategorien der angeführten Dokumente:

- X** Veröffentlichung **von besonderer Bedeutung**: der Anmeldungsgegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden.
- Y** Veröffentlichung **von Bedeutung**: der Anmeldungsgegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese **Verbindung für einen Fachmann naheliegend** ist.

- A** Veröffentlichung, die den allgemeinen **Stand der Technik** definiert.
- P** Dokument, das von **Bedeutung** ist (Kategorien **X** oder **Y**), jedoch **nach dem Prioritätstag** der Anmeldung veröffentlicht wurde.
- E** Dokument, das **von besonderer Bedeutung** ist (Kategorie **X**), aus dem ein „**älteres Recht**“ hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen).
- &** Veröffentlichung, die Mitglied der selben **Patentfamilie** ist.