

PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C23C 14/28	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/14114 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. Mai 1995 (26.05.95)		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE94/01285 (22) Internationales Anmeldedatum: 28. Oktober 1994 (28.10.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 39 490.6 19. November 1993 (19.11.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Leonrodstrasse 54, D-80636 München (DE). MAT GmbH [DE/DE]; Reissstrasse 3, D-01257 Dresden (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MUCHA, Andreas [DE/DE]; Eutschützer Strasse 4, D-01728 Bannewitz (DE). MAI, Hermann [DE/DE]; Wallstrasse 21, D-01067 Dresden (DE). DIETSCH, Reiner [DE/DE]; Fr.-Hegel-Strasse 19, D-01187 Dresden (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: PATENTSTELLE FÜR DIE DEUTSCHE FORSCHUNG DER FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT E.V.; Leonrodstrasse 68, D-80636 München (DE). </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> (81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> </td> </tr> </table>			(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE94/01285 (22) Internationales Anmeldedatum: 28. Oktober 1994 (28.10.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 39 490.6 19. November 1993 (19.11.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Leonrodstrasse 54, D-80636 München (DE). MAT GmbH [DE/DE]; Reissstrasse 3, D-01257 Dresden (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MUCHA, Andreas [DE/DE]; Eutschützer Strasse 4, D-01728 Bannewitz (DE). MAI, Hermann [DE/DE]; Wallstrasse 21, D-01067 Dresden (DE). DIETSCH, Reiner [DE/DE]; Fr.-Hegel-Strasse 19, D-01187 Dresden (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: PATENTSTELLE FÜR DIE DEUTSCHE FORSCHUNG DER FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT E.V.; Leonrodstrasse 68, D-80636 München (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE94/01285 (22) Internationales Anmeldedatum: 28. Oktober 1994 (28.10.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 39 490.6 19. November 1993 (19.11.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Leonrodstrasse 54, D-80636 München (DE). MAT GmbH [DE/DE]; Reissstrasse 3, D-01257 Dresden (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MUCHA, Andreas [DE/DE]; Eutschützer Strasse 4, D-01728 Bannewitz (DE). MAI, Hermann [DE/DE]; Wallstrasse 21, D-01067 Dresden (DE). DIETSCH, Reiner [DE/DE]; Fr.-Hegel-Strasse 19, D-01187 Dresden (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: PATENTSTELLE FÜR DIE DEUTSCHE FORSCHUNG DER FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT E.V.; Leonrodstrasse 68, D-80636 München (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>			
(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR COATING THE INSIDE WALLS OF HOLLOW ARTICLES, IN PARTICULAR SMALL ARTICLES (54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR INNENWANDBESCHICHTUNG VON HOHLKÖPERN, INSBESONDERE KLEINER ABMESSUNGEN (57) Abstract The invention concerns a method of coating the interior of hollow articles, e.g. tubes (5), in particular small tubes, the method calling for the coating to be carried out by pulsed-laser deposition (PLD). The invention also concerns a device for carrying out the method. The deposition of coatings on substrates made of conducting, semiconducting or non-conducting material is possible, as is the internal coating of hollow articles with prominently structured inside walls. The hollow article is coated in a vacuum chamber or can itself be designed as a vacuum chamber. Fitted inside the tube (5) is a target holder (16) at the tip of which is mounted a target (6) made of the coating material. A convergent lens (15) disposed in the laser beam guide (1) at a fixed distance from the tip of the target is used to aim the focussed beam (4) from a pulse laser through a window (2) on to the tip of the target.				
Vorrichtung zur Innenrohrbeschichtung mittels PLD DEVICE FOR COATING THE INTERIOR OF TUBES BY PLD				

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Innenwandbeschichtung von Hohlkörpern, beispielsweise Rohren (5), insbesondere kleiner Abmessungen bei dem die Innenwandbeschichtung mittels PLD (Pulsed Laser Deposition) durchgeführt wird und eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens. Die Abscheidung auf Substraten aus leitendem, halbleitendem bzw. nichtleitendem Material ist möglich, ebenso die Innenwandbeschichtung von Hohlkörpern mit stark strukturierten Innenwänden. Der Hohlkörper befindet sich in einer Vakuumkammer bzw. kann selbst als Vakuumkammer ausgebildet sein. Im Inneren des zu beschichtenden Rohres (5) befindet sich ein Targethalter (16), auf dessen Spitze ein Target (6) aus dem abzuschcheidenden Material aufgesetzt ist. Mit Hilfe einer Sammellinse (15), die sich in einem festen Abstand gegenüber der Targetspitze in der Laserstrahlführung (1) befindet, wird der fokussierte Strahl (4) eines Impulslasers durch ein Strahleintrittsfenster (2) geführt und auf die Targetspitze gerichtet.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

BESCHREIBUNG

Verfahren und Vorrichtung zur Innenwandbeschichtung von Hohlkörpern, insbesondere kleiner Abmessungen

Die Erfindung bezieht sich allgemein auf das Gebiet der Dünnschichttechnologie und speziell auf die Abscheidung dünner und dünnster Schichten mittels Laserimpuls-Gasphasenabscheidung (PLD; engl.: Pulsed Laser Deposition) im Vakuum bzw. in definierter Gasatmosphäre. Die Erfindung ist dort anwendbar, wo auf die Innenwände von Hohlkörpern, beispielsweise Rohren, aus leitenden und/oder nichtleitenden Materialien, insbesondere mit kleinen Abmessungen, dünne Schichten aus bestimmten Materialien bzw. Materialkombinationen zu sowohl funktionellen als auch dekorativen Zwecken abgeschieden werden sollen.

Es sind allgemein eine Reihe von Verfahren bekannt, mit denen dünne und dünnste Schichten auf Substraten abgeschieden werden. Diese Verfahren sind jedoch zumeist bedingt durch die Größe der dazu notwendigen Vorrichtungen und Anordnungen zur Innenwandbeschichtung von Hohlkörpern (z.B. Rohre oder ähnliche Bauteile) ungeeignet.

Darüber hinaus sind einige Verfahren bekannt, die eine Innenwandbeschichtung von Rohren an Luft oder im Vakuum durch Beschichtung mittels Bedampfen, Bestäuben usw. ermöglichen.

So ist z.B. in der EP 0 298 157 A1 ein Verfahren zur Innenwandbeschichtung von Rohren beschrieben, bei dem zwischen einem eingebauten Innenleiter und dem Rohr selbst als eine Elektrode ein Vakuumbeschichtungsverfahren angeregt wird, und eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens dokumentiert wird.

Die da beschriebene Lösung hat den Nachteil, daß ihrem Anwendungsbereich, durch das Material, aus dem das zu beschichtende Rohr besteht, enge Grenzen gesetzt sind, da zur Durchführung dieses Verfahrens die Innenwand des zu beschichtenden Rohres unbedingt elektrisch leitfähig sein muß. Das bedeutet, daß

Hohlkörper aus nichtleitendem Material, wie z.B. Keramik, allein durch das dort beschriebene Verfahren nicht zu beschichten sind.

Aus diesem Grund ist es erforderlich, zur Innenwandbeschichtung z.B. von Keramikrohren nach dem in der oben genannten EP 0 298 157 A1 beschriebenen Verfahren diesem noch ein weiteres, anderes Beschichtungsverfahren vorzuschalten, um auf die Innenwand des z.B. Keramikrohres zunächst eine elektrisch leitfähige Schicht aufzubringen. Dieses vorgeschaltete weitere Beschichtungsverfahren erhöht den Aufwand zur Beschichtung von Hohlkörpern nach einem solchen Verfahren derart, daß man praktisch davon ausgehen kann, daß es zur Innenwandbeschichtung von Hohlkörpern aus elektrisch nichtleitendem Material ungeeignet ist.

Desweiteren ist ebenfalls in EP 0 298 157 A 1 eine Methode zur Innenwandbeschichtung von Rohren mittels Sputtern beschrieben, bei dem die komplette Sputtereinrichtung im Rohr bewegt wird. Durch Auswahl geeigneter Aufstäubungstechniken (z.B. Hochfrequenz-Anregung) können mit dieser Verfahrensweise auch elektrisch nichtleitende Beschichtungsmaterialien aufgebracht werden.

Bei Anwendung dieser Methode ist besonders nachteilig, daß der zu beschichtende Innenraum des Rohres bestimmte Mindestabmessungen nicht unterschreiten darf. Dies ist erforderlich, da zum einen die Sputtereinrichtung, die auch nicht beliebig klein gehalten werden kann, im Hohlkörper bewegt werden muß und zum anderen, um einen funktionierenden Abscheidprozess, der einen physikalisch begründeten Mindestabstand zwischen Sputterkathode und Rohrrinnenwand erfordert, zu garantieren.

Desweiteren sind in FR-OS 2 607 830, JP 62-174 369, JP 62-274 064, JP 63-290 264 und JP 04-165 070 Verfahren zur Innenwandbeschichtung von Rohren entweder mittels Laserstrahlverdampfung (FR-OS 2 607 830, JP 62-174 369, JP 62-274 064 und JP 63-290 264) oder mittels Sputtern (JP 04-165 070) beschrieben.

Ein Nachteil dieser Verfahren, der auch auf die anderen zum Stand der Technik zählenden Verfahren zur Innenwandbeschichtung von Hohlkörpern zutrifft, be-

steht darin, daß mit diesen Verfahren ausschließlich die Beschichtung der Innenwände von Rohren bzw. rohrähnlichen Bauteilen möglich ist.

Aufgrund der Nachteile dieser Methoden ist die Innenwandbeschichtung von Hohlkörpern mit stark strukturierten Innenwänden ebenfalls unmöglich.

Der Erfindung liegt nunmehr die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Innenwandbeschichtung von Hohlkörpern aufzuzeigen, bei denen aufgrund der Beschaffenheit des Innenraumes des Hohlkörpers die bisher bekannten Verfahren nicht mehr eingesetzt werden können.

Somit besteht die Aufgabe der Erfindung darin, ein Verfahren zur Innenwandbeschichtung von Hohlkörpern anzugeben, mit dem auch die Innenwände von Hohlkörpern mit kleinen Innendurchmessern ($< 10\text{mm}$) beschichtet werden können, dessen Nutzung nicht ausschließlich auf Rohre bzw. rohrähnliche Gebilde beschränkt ist, das bei Hohlkörperinnenwänden aus elektrisch leitenden, halbleitenden und elektrisch nichtleitenden Materialien gleichermaßen anwendbar ist, dessen Anwendung auch bei Strukturierung des zu beschichtenden Innenraumes des Hohlkörpers möglich ist und mit dem trotz der Strukturierung im Innenraum des Hohlkörpers gleichmäßige Schichten mit definiert einstellbarer Dicke über die gesamte zu beschichtende Fläche abgeschieden werden können.

Die Aufgabe der Erfindung besteht weiterhin darin, eine Vorrichtung, mit der das erfindungsgemäße Verfahren durchführbar ist, anzugeben.

Erfindungsgemäß werden die Aufgaben des Verfahrens betreffend, wie in den Ansprüchen 1 bis 14 beschrieben, dadurch gelöst, daß die Innenwandbeschichtung von Hohlkörpern mittels der PLD (Pulsed Laser Deposition) durchgeführt wird.

Unter dem Begriff PLD (Pulsed Laser Deposition) wird dabei ein Gesamtprozess verstanden, der sich in die drei Teilprozesse Laserablation, Plasmaexpansion und Kondensation des Teilchenstromes auf der Oberfläche eines geeigneten Substrates gliedert.

Unter Laserablation versteht man dabei das Entfernen von Atomen, Molekülen und/oder Clustern von Festkörperoberflächen oder biologischem Gewebe mit-

tels fokussierter Laserstrahlung durch nichtthermisches Abtragen (Laser 2000 Förderungskonzept 1993 - 1997 BMFT, Bonn 1994, S. 65).

Bei diesem Prozess wird die Oberfläche eines Festkörpertargets mit extrem kurzen Laserimpulsen sehr hoher Impulsleistungsdichte bestrahlt. Bei einer kritischen Leistungsdichte um 100 MWcm^2 wird das Target nur im unmittelbaren Einwirkungsbereich hochangeregt und es findet ein deutlicher Materialabtrag statt. Der Prozess wird im wesentlichen durch die Parameter des Laserstrahles (Wellenlänge λ , Impulsenergie E_p , Impulslänge τ_p und Impulsleistungsdichte N_1) und die Festkörpereigenschaften des Targets (Absorptionstiefe des Laserlichtes, Wärmeleitung im Material) bestimmt und ist auf den unmittelbaren Wechselwirkungsbereich des Laserimpulses mit der Targetoberfläche begrenzt.

Im Unterschied zur Laserablation erfolgt bei der Laserverdampfung, auf der auch die Mehrzahl der im Stand der Technik genannten Verfahren basieren, die Teilchenemission aus der Schmelze. Dazu muß das gesamte Targetmaterial durch Laserbestrahlung bis zur Schmelztemperatur erwärmt werden.

An den Teilprozeß der Laserablation schließt sich der Teilprozeß der Plasmaexpansion an. Dieser Teilprozeß wird dahingehend verstanden, daß die sich im Ergebnis der Laserablation bildende Plasmawolke durch einen hohen Ionisierungsgrad und Teilchenenergien bis zu mehreren 100 eV gekennzeichnet ist. Sie zeigt eine rotationssymmetrische Emissionscharakteristik mit einer in Richtung der Targetnormalen liegenden Symmetrieachse. Form und Ausbreitungsrichtung der Plasmawolke können durch elektrische bzw. elektromagnetische Felder beeinflußt werden.

Dagegen sind für die Verdampfung Teilchenenergien unterhalb 1eV sowie geringe Ionisationsgrade typisch. Damit ist der Teilchenstrom in der Dampfvolke (vergl. Stand der Technik) durch elektrische bzw. elektromagnetische Felder nur in geringem Maße beeinflüßbar.

Die Kondensationsphase als dritter Teilprozeß der PLD beinhaltet die Kondensation des Teilchenstromes auf der Substratoberfläche. Diese Kondensation und das daraus resultierende Schichtwachstum werden im wesentlichen durch den Impulscharakter des PLD-Verfahrens bestimmt. Die sehr hohen Teilchen- und

Energiestromdichten pro Impuls bewirken ein Schichtwachstum fernab vom thermodynamischen Gleichgewicht.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird im Inneren des Hohlkörpers ein Target aus dem Material der aufzubringenden Schicht angebracht. Der Hohlkörper befindet sich in einer Vakuumkammer bzw. kann bei geeigneten Abmessungen und geeigneter Geometrie, was beinhaltet, daß der Hohlkörper selbst vakuumgeeignet, wie z.B. aus vakuumdichtem und dem äußeren Luftdruck standhaltendem Material besteht und Vakuumpumpen angeschlossen werden können, ist und den Anforderungen an eine Vakuumkammer genügt, vorteilhafterweise selbst als Vakuumkammer ausgebildet sein. Dabei kann die Vakuumkammer sowohl als solche, als auch als Reaktionskammer mit definierter Gasatmosphäre betrieben werden. Auf die Spitze des im Hohlkörper angebrachten Targets, auf der der Materialabtrag stattfindet, wird der fokussierte Strahl eines Impulslasers gerichtet, wobei diese Fokussierung vorzugsweise mittels einer Sammellinse, die außerhalb der Vakuumkammer angeordnet sein kann, erfolgt. Die durch den Impulsbeschuß erzeugte Plasmafackel wird durch die geeignet gewählte geometrische Form der Targetspitze, die auch als Ablationsfläche bezeichnet werden kann, in Richtung der Innenwände des zu beschichtenden Hohlkörpers gerichtet. Der Impulslaserstrahl gelangt über ein Laserstrahleintrittsfenster aus für den verwendeten Laserwellenlängenbereich transparentem Material in den Hohlkörper auf die Targetspitze, an der der Materialabtrag stattfindet. Es ist von Vorteil, wenn die Richtung der Oberflächennormalen der Targetspitze zur Richtung des einfallenden Laserstrahles geneigt ist. Damit wird erreicht, daß ein gezieltes Auslenken der Plasmafackel in Abhängigkeit von der Normalenrichtung der Targetoberfläche weitestgehend unabhängig von der Richtung des einfallenden Laserstrahles erfolgt.

Um eine optimale und gleichmäßige Schichtabscheidung zu erreichen, ist es günstig, wenn der innen zu beschichtende Hohlkörper als Substrat und das Target unabhängig voneinander bewegt werden. Das kann beispielsweise derart erfolgen, daß der Hohlkörper (Substrat) relativ zum Target in mehreren Richtungen bewegt wird und das im Hohlkörper befindliche Target eine Drehbewegung um eine in Strahleinfallsrichtung zeigende Achse ausführt. Mit dieser Relativbewegung Substrat - Target wird gleichzeitig ein gleichmäßiger, flächenhafter Materialabtrag an der Targetspitze erreicht.

Es ist ebenso vorteilhaft, wenn die durch den Impulsbeschuß erzeugte Plasmafackel über die Innenwand des zu beschichtenden Hohlkörpers geführt wird, indem der Impulslaserstrahl entsprechend der Geometrie der Targetspitze über die Oberfläche der Targetspitze bewegt wird, wobei der Materialabtrag auf der gesamten Oberfläche der Targetspitze erfolgen sollte. Dabei kann es günstig sein, wenn das Substrat (Hohlkörper) von außen gehalten und entsprechend zur Laser-Targetanordnung bewegt wird.

Eine definierte Einstellung der Dicke bzw. eine definierte Einstellung der Dickenverteilung der auf der Innenwand des Hohlkörpers abgeschiedenen Schicht wird durch eine gezielte Relativbewegung zwischen Laserstrahl, Target und Substrat erreicht.

Für den Fall, daß der Hohlkörper (Substrat) selbst als Vakuumkammer dient und dieser Hohlkörper aus im verwendeten Laserwellenlängenbereich transparentem Material besteht, kann in bestimmten Fällen auf ein gesondertes Laserstrahleintrittsfenster verzichtet werden und der Laserstrahl kann direkt durch das Hohlkörpersubstratmaterial auf die Targetspitze gerichtet werden.

Desweiteren wird die Aufgabe der Erfindung die Vorrichtung betreffend erfindungsgemäß wie in den Ansprüchen 15 bis 20 beschrieben gelöst.

Diese Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens zur Innenwandbeschichtung von Hohlkörpern besteht aus einer Laserstrahlführung, in der eine Sammellinse zur Fokussierung des Impulslaserstrahles, die außerhalb der Vakuumkammer angeordnet sein kann, angeordnet ist, einem Laserstrahleintrittsfenster aus im verwendeten Laserwellenlängenbereich transparentem Material an der Eintrittsstelle des Laserstrahles in die Vakuumkammer, auf das bei Hohlkörpern aus im verwendeten Laserwellenlängenbereich transparentem Material verzichtet werden kann, und den entsprechenden Vorrichtungen zur Target- bzw. Substrataufnahme und -bewegung. Diese Vorrichtungen zur Target- bzw. Substrathalterung und -bewegung sind ebenso wie der innen zu beschichtende Hohlkörper als Substrat, in dem sich das Target aus dem Material der aufzubringenden Schicht befindet, innerhalb der Vakuumkammer angebracht. Der Antrieb der Target- und Substratbewegung erfolgt über entsprechende Bewegungsdurchführungen, die

an der Vakuumkammer angebracht sind. Sollte das Hohlkörpersubstrat jedoch selbst die Funktion der Vakuumkammer übernehmen, was fallweise vorteilhaft sein kann, so ist ausschließlich das Target innerhalb der Vakuumkammer und alle anderen Bestandteile befinden sich außerhalb.

Fallweise kann es sich ebenfalls als vorteilhaft erweisen, daß die Sammellinse zur Fokussierung des Impulslaserstrahles nicht außerhalb der Vakuumkammer angeordnet ist, sondern selbst als Strahleintrittsfenster in die Vakuumkammer dient.

Eine besonders vorteilhafte Anwendung dieses erfindungsgemäßen Verfahrens und der Vorrichtung zu dessen Durchführung besteht in der Innenwandbeschichtung von Rohren, speziell solcher Rohre, deren Innendurchmesser kleiner als 10 mm ist, sowie von Formkörpern, beispielsweise Reagenzgläsern, die nur über eine Öffnung verfügen.

Mit der vorangehend beschriebenen erfindungsgemäßen Lösung konnte die zugrunde liegende Aufgabe in allen Bereichen vollständig gelöst werden.

Durch die Anwendung dieser erfindungsgemäßen Lösung gemäß den Ansprüchen 21 und 22, wird es möglich, die Innenwände von Hohlkörpern, die eine solche Abmessung bzw. Strukturierung besitzen, daß herkömmliche Beschichtungsverfahren nicht mehr eingesetzt werden können, zu beschichten. Ein besonderer Vorteil des Verfahrens dabei ist, daß die Abscheidung auf Substraten aus leitendem, halbleitendem bzw. nichtleitendem Material ohne Einschränkungen möglich ist. Weiterhin bietet die erfindungsgemäße Lösung den Vorteil, daß auch auf die Innenwände unterschiedlichst strukturierter Hohlkörper Schichten mit gleichmäßiger Dicke bzw. gezielter Schichtdickenverteilung abgeschieden werden können.

Bisher war es nach dem Stand der Technik nicht möglich, Rohre mit einem Innendurchmesser kleiner 10 mm innen zu beschichten. Mit der erfindungsgemäßen Lösung ist auch für Rohre, deren Innendurchmesser kleiner als 4 mm sein kann, eine Innenwandbeschichtung möglich. Die innen zu beschichtenden Rohre können bei Anwendung der erfindungsgemäßen Lösung auch beliebige Längen aufweisen. Ein weiterer Vorteil der vorgeschlagenen Lösung besteht

darin, daß durch den Impulsbetrieb während des Materialabtrages der Energieübertrag auf das Substrat und damit die Substrattemperatur gering gehalten werden können. Weiterhin unterbleibt dabei die Aufheizung des gesamten Targets, da die Wechselwirkung zwischen Laserstrahl und Target auf den eigentlichen Strahlquerschnitt beschränkt bleibt. Das bedeutet, daß nur dieses Gebiet aufgeheizt wird, während die restliche Targetmasse und die Halterung auf Raumtemperatur verbleiben.

Mit der erfindungsgemäßen Lösung können nahezu alle reinen Stoffe abgeschieden werden und die Abscheidung ist auf Substraten aus beliebigen Materialien (Leiter, Halbleiter, Nichtleiter) möglich.

Bei geeigneten Abmessungen kann das Hohlkörpersubstrat selbst als Vakuumkammer dienen, was einen ökonomischen Vorteil hinsichtlich des Aufwandes für die Vakuumerzeugung und die Substrathalterung und -bewegung bedeutet.

Außerdem ist die erfindungsgemäße Lösung vorteilhafterweise mit anderen Verfahren zur Innenwandbeschichtung, beispielsweise von Rohren, kombinierbar. So kann z.B. bei ausreichend großem Innendurchmesser ein Rohr aus einem nichtleitenden Material zunächst nach der erfindungsgemäßen Lösung innen mit einer dünnen leitenden Schicht versehen werden und anschließend nach der EP 0 298 157 A1 weiterbeschichtet werden. Besteht das Rohr beispielsweise aus einem nichtleitenden Material (z.B. Keramik), so kann die erfindungsgemäß aufgebrachte dünne Schicht aus einem leitenden Material, die gleichzeitig als Haftvermittler dienen kann, auch nach einem galvanischen Verfahren weiter verstärkt werden. Das bedeutet, daß mit der erfindungsgemäßen Lösung auch den bekannten Verfahren zur Innenwandbeschichtung von Rohren neue Anwendungsmöglichkeiten erschlossen werden.

Die erfindungsgemäße Lösung soll an nachfolgendem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden.

Das Prinzip des Verfahrens und der Vorrichtung soll anhand der Beschichtung der Innenwand von Rohren gezeigt werden. Die Beschichtung erfolgt im Vakuum, wobei es ausreichend sein kann, daß das Rohr (5) selbst die Vakuumkammer ist.

Der schematische Aufbau der Vorrichtung ist in Abb. 1 dargestellt. Im Inneren des zu beschichtenden Rohres (5) befindet sich ein Targethalter (16), auf dessen Spitze ein Target (6) aus dem abzuschneidenden Material aufgesetzt ist. Mit Hilfe einer Sammellinse (15), die sich in einem festen Abstand gegenüber der Targetspitze in der Laserstrahlführung (1) befindet, wird der fokussierte Strahl (4) eines Impulslasers durch ein Strahleintrittsfenster (2) geführt und auf die Targetspitze gerichtet. Die Laserstrahlführung erfolgt im allgemeinen in einem abgeschirmten Lichtkanal, in dem sich weiterhin eine teleskopartige Optik zur Strahlformung befinden kann bzw. über Lichtleitkabel. Der Durchmesser des gepulsten Laserstrahles (4) oder seine Position auf der Targetspitze ist so gewählt, daß der Materialabtrag auf der gesamten Oberfläche der Targetspitze erfolgt. Die Richtung der Oberflächennormalen der Targetspitze ist zur Richtung des einfallenden Laserstrahles (4) geneigt. Dadurch zeigt die Ausbreitungsrichtung der Plasmafackel (7), die weitestgehend unabhängig vom Einfallswinkel des Laserstrahles (4) annähernd in Oberflächennormalenrichtung des Targets (6) verläuft, zur zu beschichtenden Innenwand.

In Abb. 2 sind mögliche geometrische Formen der Targetspitze und die daraus resultierende Ausbreitungsrichtung der Plasmafackel dargestellt. Um eine gleichmäßige Schichtdickenverteilung über den Umfang des Rohres (5) zu erreichen, wird das Target (6) mittels eines Antriebes (14) gedreht. Das zu beschichtende Rohr (5) befindet sich in einer Substrathalterung (10) und wird über den Targethalter (16) mit aufgesetztem Target (6) geschoben. Die zur Beschichtung benutzte Vorrichtung gestattet, mittels einer kombinierten Dreh-Schiebedurchführung (12) mit deren Antrieben (8, 9) sowohl die Drehung des Rohres (5), als auch die Verschiebung des Rohres (5) entlang der Strahl- bzw. Targetachse. Sinnvollerweise erfolgt die Drehung des Targets (6) entgegen der Drehrichtung des Rohres (5).

Zu Beginn des Beschichtungsprozesses befindet sich die Targetspitze an der dem Strahl (4) zugewandten Seite des Rohres (5). Während des Beschichtungsprozesses wird das Rohr (5) bei gleichzeitiger Drehung entgegengesetzt zur Drehrichtung des Targets (6) in Richtung der Sammellinse (15) so verschoben, daß im Inneren des Rohres (5) eine Schicht mit gleichmäßiger Dicke bzw. mit gezielter Dickenverteilung abgeschieden wird. Target (6) und Substrat (5) sind in

einer HV- bzw. UHV-Apparatur angeordnet, an der Basisflansche (13) befestigt sind, auf denen einerseits die Bewegungsdurchführungen für die Target- (11) und die Substratbewegung (12) sowie die Vorrichtungen zur Target- und Substrathalterung und andererseits ein Strahleintrittsfenster (2) zur Durchführung des Laserstrahles angebracht sind. In der hier dargestellten Vorrichtung wurden nach dem genannten Verfahren unter anderem die Innenwände von Keramikrohren mit einem Innendurchmesser von 7 mm beschichtet. Mit den abgeschiedenen Schichten konnte die Lösung der gestellten Aufgabe nachgewiesen werden.

Bezugszeichenliste

- 1 Laserstrahlführung (teleskopartige Optik, abgeschirmter Lichtkanal, Lichtleitkabel) mit Strahlfokussierung
- 2 Strahleintrittsfenster
- 3 Anschlußflansche der Beschichtungskammer
- 4 gepulster Laserstrahl
- 5 innen zu beschichtender Hohlkörper (Rohr) als Substrat
- 6 Target
- 7 Plasmafackel
- 8 Antrieb zur Substratrotation
- 9 Antrieb zur Substratverschiebung
- 10 Substrathalterung
- 11 Drehdurchführung für Targetrotation
- 12 Dreh- Schiebe- Durchführung für Substratrotation und -verschiebung
- 13 Basisflansch mit Vorrichtungen für Target- und Substrathalterung bzw. -bewegung
- 14 Antrieb zur Targetrotation
- 15 Sammellinse
- 16 Targethalter

PATENTANSPRÜCHE

Verfahren und Vorrichtung zur Innenwandbeschichtung von Hohlkörpern, insbesondere kleiner Abmessungen

1. Verfahren zur Innenwandbeschichtung von Hohlkörpern, insbesondere kleiner Abmessungen, **dadurch gekennzeichnet**, daß diese Innenwandbeschichtung mittels PLD (Pulsed Laser Deposition) durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß im Inneren des zu beschichtenden Hohlkörpers, der sich in einer Vakuumkammer befindet, ein Target aus dem Material der aufzubringenden Schicht angebracht wird, auf die Spitze des Targets, an der der Materialabtrag stattfindet, der fokussierte Strahl eines Impulslasers gerichtet wird und die Hauptausbreitungsrichtung der durch den Impulsbeschuß erzeugten Plasmafackel durch die geeignet gewählte geometrische Form der Targetspitze in Richtung der Innenwände des zu beschichtenden Hohlkörpers zeigt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Richtung der Oberflächen-normale der Targetspitze zur Richtung des einfallenden Laserstrahles geneigt ist.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur optimalen und gleichmäßigen Schichtabscheidung der innen zu beschichtende Hohlkörper als Substrat und das Target unabhängig voneinander bewegt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß während der Innenwandbeschichtung des Hohlkörpers dieser relativ zum Target in mehreren Richtungen bewegt wird und das im Hohlkörper befindliche Target eine Drehbewegung um eine in Strahleinfallsrichtung zeigende Achse ausführt.

6. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Impulslaserstrahl über ein Strahleintrittsfenster aus für den verwendeten Laserwellenlängenbereich transparentem Material auf das sich im Inneren des zu beschichtenden Hohlkörpers angebrachte Target geführt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der innen zu beschichtende Hohlkörper bei geeigneten Abmessungen und geeigneter Geometrie sich nicht in einer Vakuumkammer befindet, sondern selbst als Vakuumkammer dient.
8. Verfahren nach Anspruch 2 oder 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Vakuumkammer sowohl als Vakuumkammer als auch als Reaktionssystem mit definierter Gasatmosphäre betrieben werden kann.
9. Verfahren nach Anspruch 6 und 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß bei im verwendeten Laserwellenlängenbereich transparenten Hohlkörpersubstratmaterial auf ein gesondertes Laserstrahleintrittsfenster verzichtet und der Laserstrahl direkt durch das Hohlkörpersubstratmaterial auf die Targetspitze geführt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Impulslaserstrahl mittels einer Sammellinse fokussiert und auf die Targetspitze gerichtet wird.
11. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die durch den Impulsbeschuß erzeugte Plasmafackel über die Innenwand des Hohlkörpers geführt wird, indem der Impulslaserstrahl entsprechend der Geometrie der Targetspitze über die Oberfläche der Targetspitze bewegt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 2, 3 oder 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Materialabtrag auf der gesamten Oberfläche der Targetspitze erfolgt.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Hohlkörpersubstrat von außen gehalten und entsprechend zur Laser-Target-Anordnung bewegt wird.

14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine definierte Dicke bzw. definierte Dickenverteilung der auf der Innenwand des Hohlkörpersubstrates abgeschiedenen Schicht durch eine gezielte Relativbewegung zwischen Laserstrahl, Target und Substrat eingestellt wird.
15. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens zur Innenwandbeschichtung von Hohlkörpern, insbesondere kleiner Abmessungen, gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Fokussierung des Impulslaserstrahles (4) in der Laserstrahlführung (1) eine Sammellinse (15) angeordnet ist, zum Eintritt des fokussierten Impulslaserstrahles (4) in die Vakuumkammer, in der der innen zu beschichtende Hohlkörper als Substrat (5) und das Target (6), das aus dem Material der aufzubringenden Schicht besteht, angebracht sind und in der sich die Substrathalterung (10) und die Antriebe zur Substratverschiebung (9), zur Substratrotation (8) und zur Targetrotation (14) zur voneinander unabhängigen Bewegung von Target (6) und Substrat (5) befinden, ein Strahleintrittsfenster (2) aus für den verwendeten Laserwellenlängenbereich transparentem Material angebracht ist und für die Antriebe (8, 9, 14) zur Target- und Substratbewegung entsprechende Durchführungen (11, 12) vorgesehen sind.
16. Vorrichtung nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß das innen zu beschichtende Hohlkörpersubstrat (5) selbst als Vakuumkammer dient.
17. Vorrichtung nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet**, daß für diesen Fall sich die Substrathalterung (10) und die Antriebe (8, 9, 14) für Substrat- und Targetbewegung außerhalb der Vakuumkammer befinden.
18. Vorrichtung nach Anspruch 16 oder 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß für den Fall, daß das Hohlkörpersubstrat (5) selbst aus einem für den verwendeten Laserwellenlängenbereich transparenten Material besteht, auf ein gesondertes Strahleintrittsfenster (2) verzichtet werden kann.
19. Vorrichtung nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Sammellinse (15) zur Fokussierung des Impulslaserstrahles außerhalb der Vakuumkammer angeordnet ist.

20. Vorrichtung nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Sammel-
linse (15) zur Fokussierung des Impulslaserstrahles gleichzeitig als Strahlein-
trittsfenster (2) dient.
21. Anwendung des Verfahrens gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1
bis 14 und der Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 15
bis 20 zur Innenwandbeschichtung von Rohren.
22. Anwendung nach Anspruch 21, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Innen-
durchmesser der zu beschichtenden Rohre kleiner als 10 mm ist.

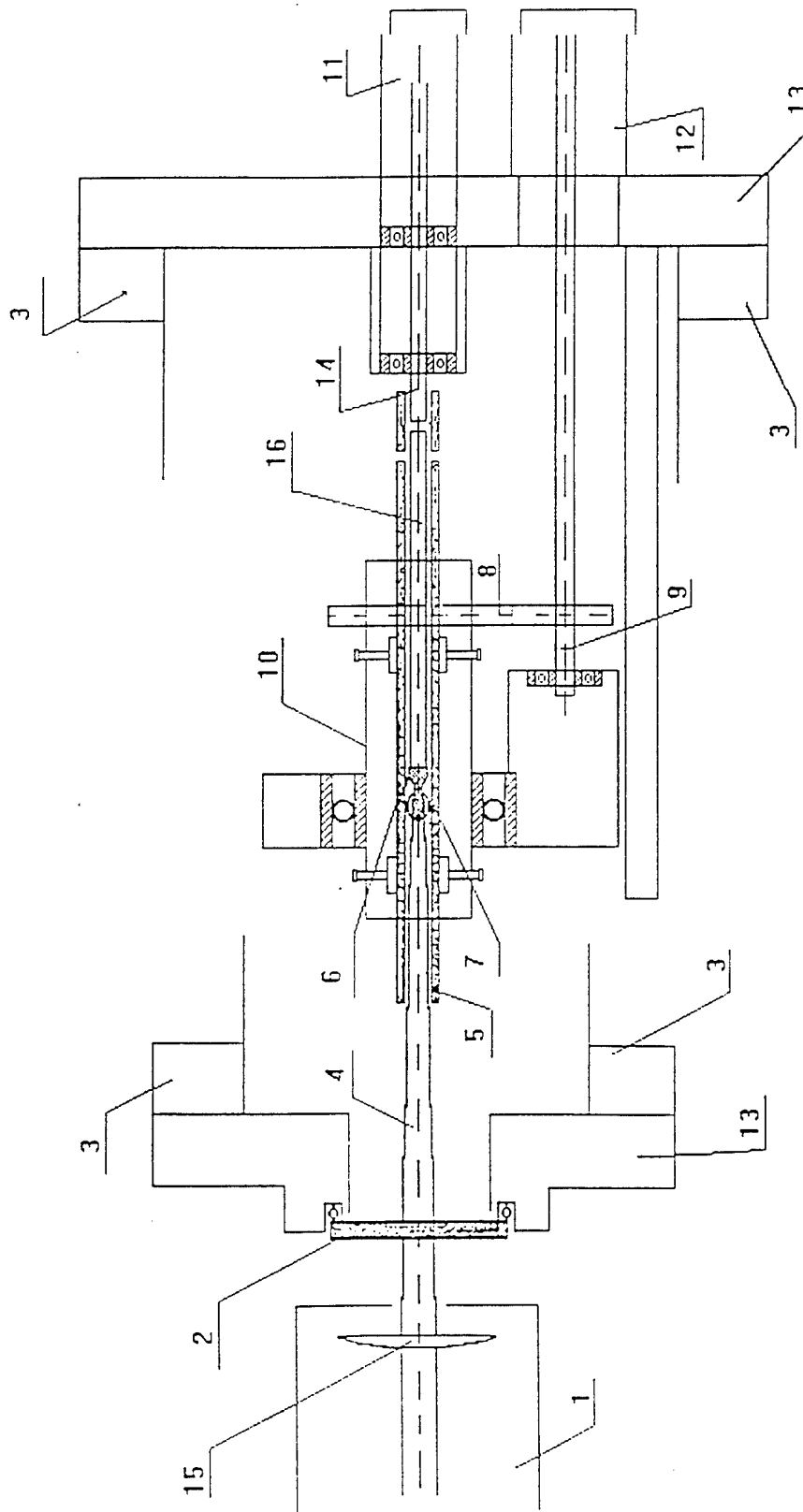


Abb. 1:
Vorrichtung zur Innenrohrbeschichtung
mittels PLD

2/2

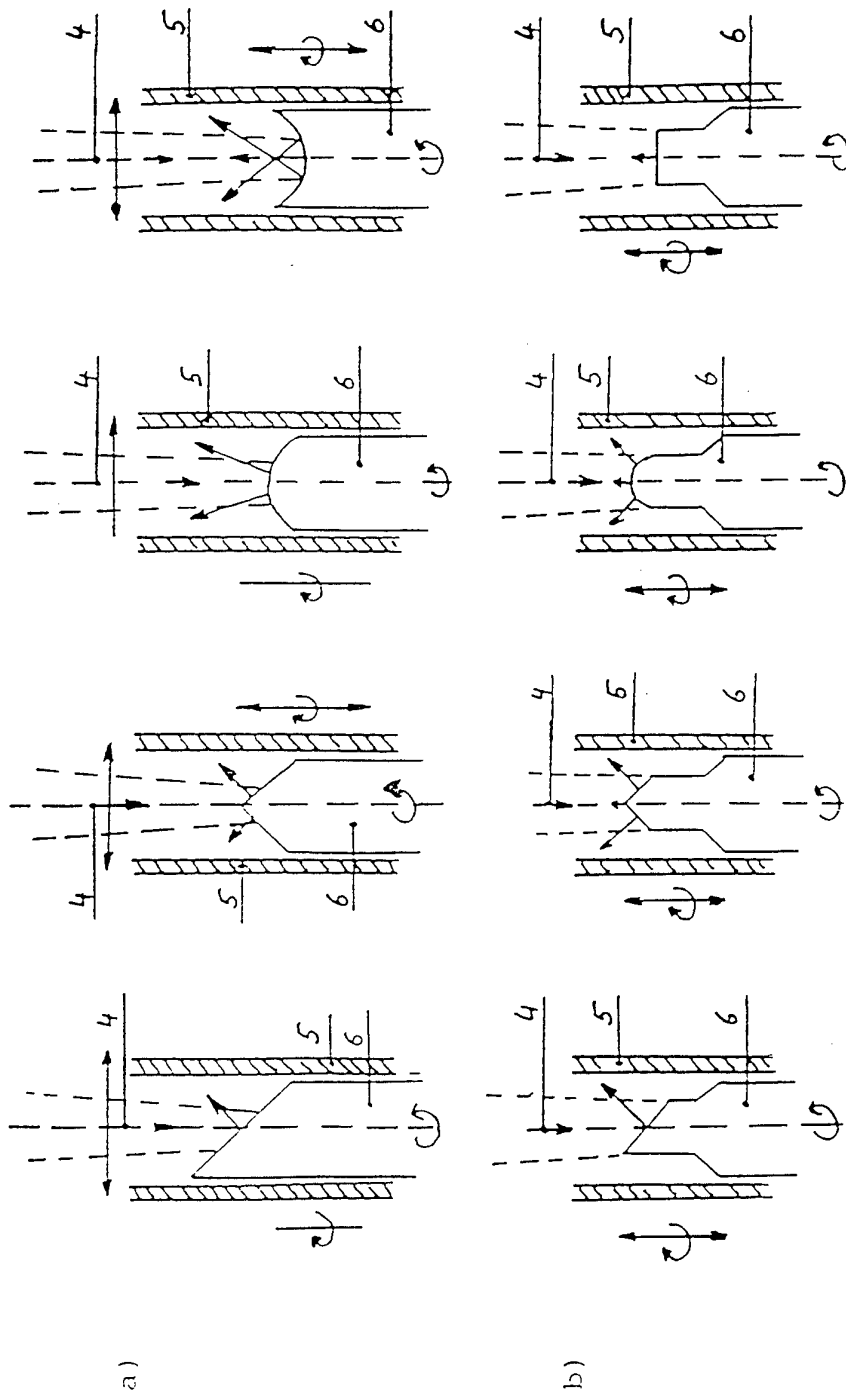


Abb.02: Beeinflussung der Ausbreitungsrichtung der Plasmafackel und der Leistungsdichte auf dem Target durch die Geometrie der Targetspitze
 a) über die Targetspitze rasterbar
 b) ohne Rasterung

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/DE 94/01285

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC6: C23C 14/28

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)

IPC6: C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, CLAIMS, JAPIO

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR, A1, 2607830 (UNIVERSITE DE LIMOGES), 10 June 1988 (10.06.88), figures 1,3,4, claims 1-6,19, abstract	1-3,6-12
Y	Page 5, ligne 25 - page 6, ligne 27; page 7, ligne 30 - page 8, ligne 8, page 8, ligne 31 - page 9, ligne 4, figures 1,2, claims 1,6,19	2,4,5,7,10, 11,13-22
Y	Patent Abstracts of Japan, volume 12, No 47, C-475, abstract of JP, A, 62-192578 (MITSUBISHI ELECTRIC CORP), 24 August 1987 (24.08.87), & JP 62-192578	2,4,5,11, 14-16,18-22
Y	Patent Abstracts of Japan, volume 12, No 47, C-475, abstract of JP, A, 62-192579 (MITSUBISHI ELECTRIC CORP), 24 August 1987 (24.08.87), & JP 62-192579	2,4,5,11, 14-16,18-22



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 January 1995

Date of mailing of the international search report

16.02.95

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer

INGRID GRUNDFELT

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/DE 94/01285

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE, A1, 3800680 (LEYENDECKER, TONI), 27 July 1989 (27.07.89), column 2, ligne 53 - ligne 59; column 4, ligne 34 - ligne 43; column 6, ligne 18 - ligne 56, column 7, ligne 11 - ligne 17, figure 2, claims 12,27,28,29 --	4,5,10,13, 14,15,17,19, 20
Y	DD, A1, 252845 (TECHNISCHE HOCHSCHULE KARL-MARX-STADT), 30 December 1987 (30.12.87), figure 1, claim 2, abstract --	7,16
X,E	US, A, 5372862 (JAYARAM KRISHNASWAMY), 13 December 1994 (13.12.94), column 2, ligne 33 - column 6, ligne 8, figure 1, claim 5, abstract -----	1-3,6-12,21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

31/12/94

International application No.

PCT/DE 94/01285

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A1- 2607830	10/06/88	NONE	
DE-A1- 3800680	27/07/89	NONE	
DD-A1- 252845	30/12/87	NONE	
US-A- 5372862	13/12/94	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 94/01285

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPC6: C23C 14/28

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPC6: C23C

Recherte, 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)

WPI, CLAIMS, JAPIO

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FR, A1, 2607830 (UNIVERSITE DE LIMOGES), 10 Juni 1988 (10.06.88), Figuren 1,3,4, Ansprüche 1-6,19, Zusammenfassung	1-3,6-12
Y	Seite 5, Zeile 25 - Seite 6, Zeile 27; Seite 7, Zeile 30 - Seite 8, Zeile 8, Seite 8, Zeile 31 - Seite 9, Zeile 4, Figuren 1,2, Ansprüche 1,6,19	2,4,5,7,10, 11,13-22
Y	Patent Abstracts of Japan, Band 12,Nr 47, C-475, abstract of JP, A, 62-192578 (MITSUBISHI ELECTRIC CORP), 24 August 1987 (24.08.87), & JP A 62-192578	2,4,5,11, 14-16,18-22
Y	Patent Abstracts of Japan, Band 12,Nr 47, C-475, abstract of JP, A, 62-192579 (MITSUBISHI ELECTRIC CORP), 24 August 1987 (24.08.87), & JP A 62-192579	2,4,5,11, 14-16,18-22

☒ 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		"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	
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden	
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)		"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	
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht		"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist	
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist			
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
24 Januar 1995		16.02.95	
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde		Bevollmächtigter Bediensteter	
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentamt 2 NL-1280 HV Postbus 1204 Tel. (+31-70) 340-3040, Tlx 31 651 epo nl Fax (+31-70) 340-3016		INGRID GRUNDFELT	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 94/01285

C (Fortsetzung). ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE, A1, 3800680 (LEYENDECKER, TONI), 27 Juli 1989 (27.07.89), Spalte 2, Zeile 53 - Zeile 59; Spalte 4, Zeile 34 - Zeile 43; Spalte 6, Zeile 18 - Zeile 56, Spalte 7, Zeile 11 - Zeile 17, Figur 2, Ansprüche 12,27,28,29 --	4,5,10,13, 14,15,17,19, 20
Y	DD, A1, 252845 (TECHNISCHE HOCHSCHULE KARL-MARX-STADT), 30 Dezember 1987 (30.12.87), Figur 1, Anspruch 2, Zusammenfassung --	7,16
X,E	US, A, 5372862 (JAYARAM KRISHNASWAMY), 13 Dezember 1994 (13.12.94), Spalte 2, Zeile 33 - Spalte 6, Zeile 8, Figur 1, Anspruch 5, Zusammenfassung -- -----	1-3,6-12,21

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT
 Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören
 31/12/94

Internationales Aktenzeichen
 PCT/DE 94/01285

Im Recherchenbericht angefurtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR-A1- 2607830	10/06/88	KEINE	
DE-A1- 3800680	27/07/89	KEINE	
DD-A1- 252845	30/12/87	KEINE	
US-A- 5372862	13/12/94	KEINE	