



- (51) Internationale Patentklassifikation:
C23C 16/34 (2006.01) C23C 28/04 (2006.01)
C23C 16/36 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/073766
- (22) Internationales Anmeldedatum:
28. November 2012 (28. 11.2012)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 201 1 087 715.0
5. Dezember 2011 (05. 12.2011) DE
- (71) Anmelder: FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG
E.V. [DE/DE]; Hansastr. 27c, 80686 München (DE).
- (72) Erfinder: ENDLER, Ingolf; Friedewaldstraße 15a, 01640
Coswig (DE). SCHOLZ, Sebastian; Teplizer Str. 65,
01219 Dresden (DE).

(74) Anwalt: RAUSCHENBACH, Dieter; 27 01 75,
Bienertstraße 15, 01187 Dresden (DE).

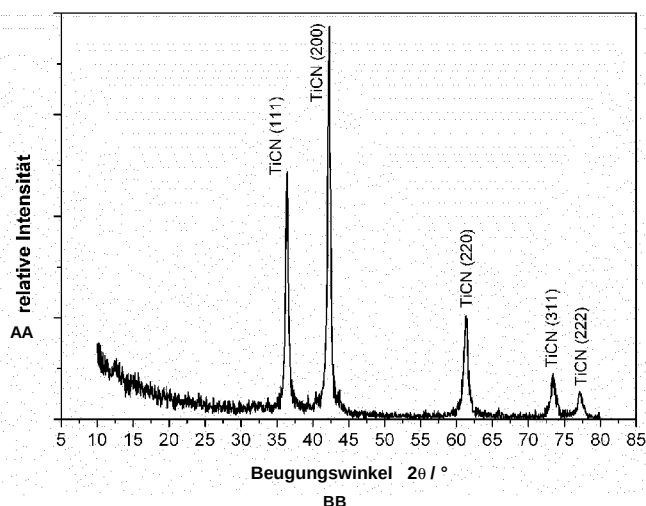
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: HARD-MATERIAL-COATED BODIES COMPOSED OF METAL, CEMENTED HARD MATERIAL, CERMET OR CERAMIC AND PROCESSES FOR PRODUCING SUCH BODIES

(54) Bezeichnung : HARTSTOFFBESCHICHTETE KÖRPER AUS METALL, HARTMETALL, CERMET ODER KERAMIK SOWIE VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DERARTIGER KÖRPER



AA Relative Intensity
BB Diffraction angle 2θ

Abb. 1

(57) Abstract: The invention relates to hard-material-coated bodies composed of metal, cemented hard material, cermet or ceramic, coated with a TiSiCN composite layer or with a multilayer layer system which contains at least one TiSiCN composite layer, where the TiSiCN composite layer is, according to the invention, a nanocomposite layer which has been produced by means of a thermal CVD process without additional plasma excitation and contains a nanocrystalline phase composed of TiC_xNi_{1-x} having a crystallite size in the range from 5 nm to 150 nm and a second phase composed of amorphous SiC_xNy . The layer according to the invention is characterized by a high hardness, a high oxidation and heat resistance and a high adhesive strength. To produce this TiSiCN nanocomposite layer, the invention comprises a process in which the layer is deposited from a gas mixture containing one or more titanium halides, one or more silicon-containing precursors, hydrogen and reactive compounds having carbon and nitrogen atoms and/or nitrogen compounds and/or hydrocarbons and/or inert noble gases by means of a thermal CVD process at temperatures in the range from 700°C to 1100°C and pressures

in the range from 10 Pa to 101.3 kPa without additional plasma excitation, where the molar ratio of the titanium halides to the silicon-containing precursors is selected so that an atomic ratio of Si to Ti of greater than 1 is present in the gas mixture. The process of the invention also permits inexpensive production of such coatings under industrial conditions.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, **Veröffentlicht:**

GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— mit internationaler *Recherchenbericht* (Artikel 21 Absatz V

Gegenstand der Erfindung sind hartstoffbeschichtete Körper aus Metall, Hartmetall, Cermet oder Keramik, beschichtet mit einer TiSiCN-Kompositschicht oder mit einem mehrlagigen Schichtsystem, das mindestens eine TiSiCN-Kompositschicht enthält, wobei die TiSiCN-Kompositschicht erfindungsgemäß eine mittels thermischem CVD-Verfahren ohne zusätzliche Plasmaanregung hergestellte Nanokompositschicht ist, die eine nanokristalline Phase aus TiC_xNi_y mit einer Kristallitgröße zwischen 5 nm und 150 nm und eine zweite Phase aus amorphem SiC_xN_y enthält. Die erfindungsgemäße Schicht zeichnet sich durch eine hohe Härte, eine hohe Oxidations- und Temperaturbeständigkeit sowie eine hohe Haftfestigkeit aus. Zur Herstellung dieser TiSiCN-Nanokompositschicht beinhaltet die Erfindung ein Verfahren, bei dem die Schicht in einer Gasmischung, die ein oder mehrere Titanhalogenide, einen oder mehrere siliciumhaltige Precursoren, Wasserstoff, sowie reaktive Verbindungen mit Kohlenstoff- und Stickstoffatomen und/oder Stickstoffverbindungen und/oder Kohlenwasserstoffen und/oder inerte Edelgase enthält, mit einem thermischen CVD-Prozess bei Temperaturen zwischen 700 °C und 1100 °C und bei Drücken zwischen 10 Pa und 101,3 kPa ohne zusätzliche Plasmaanregung abgeschieden wird, wobei das Molverhältnis der Titanhalogenide und der siliciumhaltigen Precursoren so gewählt wird, dass in der Gasmischung ein Atomverhältnis von Si zu Ti größer 1 vorliegt. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht auch unter industriellen Bedingungen eine kostengünstige Erzeugung derartiger Beschichtungen.

5

10 **Hartstoffbeschichtete Körper aus Metall, Hartmetall, Cermet oder Keramik
sowie Verfahren zur Herstellung derartiger Körper**

TECHNISCHES GEBIET

15 Die Erfindung betrifft hartstoffbeschichtete Körper aus Metall, Hartmetall, Cermet
oder Keramik, beschichtet mit einer TiSiCN-Schicht oder einem Schichtsystem, das
mindestens eine TiSiCN-Schicht enthält, sowie ein Verfahren zur Herstellung
derartiger Körper. Die auf den Körpern erzeugte erfindungsgemäße Hartstoffschicht
zeichnet sich durch eine hohe Härte, hohe Oxidations- und Temperaturbeständigkeit
20 sowie eine hohe Haftfestigkeit aus und ist als Verschleißschicht auf vielen
Hartmetall- und Keramikwerkzeugen einsetzbar.

STAND DER TECHNIK

25 Viele Hartmetall- und Keramikwerkzeuge weisen heute Verschleißschutz-
beschichtungen auf, die die Standzeit entscheidend erhöhen. Durch ihre besonderen
Eigenschaften, wie z.B. hohe Härte, gute Oxidations- und Temperaturbeständigkeit,
wird das Werkzeug geschützt und die Leistungsfähigkeit deutlich erhöht.

30 So sind unter anderem Ti-basierte Hartstoffschichten, wie TiN und TiCN, bekannt.
Derartige Hartstoffschichten weisen jedoch eine unzureichende
Oxidationsbeständigkeit auf, so dass diese bei der Zerspanung aufgrund der hohen
Temperaturen an der Schneidkante nicht ohne Kühlschmierstoff eingesetzt werden
können.

35

Die Oxidationsbeständigkeit und die Härte dieser Schichten kann durch den Einbau
weiterer Elemente wie Aluminium oder Silicium verbessert werden. Ein Weg ist die

Entwicklung von siliciumhaltigen Nanokompositschichten, die aus einer nanokristallinen TiCN-Phase und einer amorphen siliciumhaltigen Phase bestehen.

Komposite oder Nanokomposite des Systems Ti-Si-C-N können bereits mit verschiedenen physikalischen und plasmaunterstützten chemischen Gasphasenabscheidungsverfahren abgeschieden werden. Diese Schichten zeichnen sich durch eine hohe Härte und verringerte Reibwerte aus (siehe J.-H. Jeon, S.R. Choi, W.S. Chung, K.H. Kim, Surface & Coatings Technology 188-189 (2004) 415 und R. Wei, C. Rincon, E. Langa, Journal of Vacuum Science and Technology A 28 (2010) 1126).

Bei den PVD-Techniken werden Magnetronsputterverfahren oder Arc-Prozesse angewendet, wie in DE 381 1907 C1, WO 2008/130316 A1 und von J.-H. Jeon, S.R. Choi, W.S. Chung, K.H. Kim, Surface & Coatings Technology 188-189 (2004) 415 beschrieben. Durch die Anwendung der plasmaunterstützten CVD (PECVD) können ebenfalls TiSiCN-Schichten mit oder ohne Nanokompositstruktur hergestellt werden (siehe D. Ma, S. Ma, H. Dong, K. Xu, T. Bell, Thin Solid Films 496 (2006) 438 und P. Jedrzejowski, J.E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, Surface & Coatings Technology 188-189 (2004) 371). Die mittels PECVD hergestellten TiSiCN-Nanokompositschichten weisen ähnlich hohe Härten und Eigenschaften wie die PVD-Schichten auf.

Bisher gab es nur wenige Versuche Hartstoffschichten im System Ti-Si-C-N mittels der thermischen chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) herzustellen. Kuo et. al. haben in drei wissenschaftlichen Publikationen über ihre diesbezüglichen Untersuchungen berichtet (siehe D.-H. Kuo, K.-W. Huang, Thin Solid Films 394 (2001) 72 sowie D.-H. Kuo, K.-W. Huang, Thin Solid Films 394 (2001) 81 und D.-H. Kuo, W.-C. Liao, Thin Solid Films 419 (2002) 11). Sie konnten aber bei Temperaturen bis 800°C nur TiSiCN-Kompositschichten mit einem Kohlenstoffgehalt kleiner als 8 At.% herstellen. Bei der kristallinen Phase handelt es sich um TiN oder $\text{TiN}_{0,3}$ aber nicht um $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$. Bei Temperaturen zwischen 800 °C und 1100 °C wurden keine Kompositschichten, sondern einphasige (Ti,Si)(C,N)-Schichten mit Härten zwischen 10 GPa und 27,5 GPa erzeugt. Die Härte dieser Schichten ist also

vergleichsweise gering, im Gegensatz zu den oben erwähnten superharten Nanokompositschichten, die mittels PVD- und PECVD-Verfahren hergestellt wurden.

Aus der US 2008/0261 058 A 1 ist auch bereits eine Schicht bekannt, die aus TiC, TiN oder Ti(C,N) und den Legierungselementen Si, Cr, V besteht. Die Schicht besteht entweder aus einer kristallinen Mischphase mit den Legierungselementen oder einer Kompositschicht aus zwei oder mehr Phasen. Dabei liegt eine Phase in Form von TiCN-Körnern im Mikrometerbereich vor und die andere Phase besteht aus Nitriden und Karbiden der Legierungselemente Si, Cr, V.

Nachteilig bei der vorgestellten Kompositschicht ist, dass diese nur eine geringe Härte und eine unzureichende Oxidationsbeständigkeit aufweist.

DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, für Körper aus Metall, Hartmetall, Cermet oder Keramik ein Schichtsystem zu entwickeln, das ein- oder mehrlagig ist und das mindestens eine TiSiCN-Hartstoffschicht enthält, die sich durch eine hohe Härte, eine hohe Oxidations- und Temperaturbeständigkeit sowie eine hohe Haftfestigkeit auszeichnet. Eingeschlossen in diese Aufgabe ist die Entwicklung eines Verfahrens, das auch unter industriellen Bedingungen kostengünstig eine Erzeugung derartiger Beschichtungen ermöglicht.

Diese Aufgabe wird mit den Merkmalen der Patentansprüche gelöst, wobei die Erfindung auch Kombinationen der einzelnen abhängigen Ansprüche im Sinne einer UND-Verknüpfung mit einschließt.

Gegenstand der Erfindung sind hartstoffbeschichtete Körper aus Metall, Hartmetall, Cermet oder Keramik, beschichtet mit einer TiSiCN-Kompositschicht oder mit einem mehrlagigen Schichtsystem, das mindestens eine TiSiCN-Kompositschicht enthält, wobei die TiSiCN-Kompositschicht erfindungsgemäß eine mittels thermischem CVD-Verfahren ohne zusätzliche Plasmaanregung hergestellte Nanokompositschicht ist, die eine nanokristalline Phase aus $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ mit einer Kristallitgröße zwischen 5 nm und 150 nm und eine zweite Phase aus amorphem SiC_xN_y enthält.

Dabei sind die nanokristalline Phase aus $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ mit einem Anteil von 60 Ma.% bis 99 Ma.% und die amorphe SiC_xN_y -Phase mit einem Anteil von 1 Ma.% bis 40 Ma.% enthalten.

5

Die Zusammensetzung der nanokristallinen $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ -Phase liegt im Bereich von $0,1 \leq x \leq 0,99$ und die der amorphen SiC_xN_y -Phase im Bereich von $0,1 \leq x \leq 0,95$ und $0,05 \leq y \leq 0,9$.

10 Der Kohlenstoff-Gehalt der TiSiCN-Nanokompositschicht beträgt vorteilhaft mehr als 8 At.%.

Die TiSiCN-Nanokompositschicht kann erfindungsgemäß als weiteren Bestandteil bis zu 5 Ma.% amorphen Kohlenstoff enthalten.

15

Die erfindungsgemäße TiSiCN-Nanokompositschicht weist vorteilhaft einen Halogengehalt < 1 At.% und einen Sauerstoffgehalt < 4 At.% auf.

20 Erfindungsgemäß kann die TiSiCN-Nanokompositschicht aus TiSiCN-Einzellagen mit unterschiedlichen Titan/Silicium-Verhältnissen bestehen und/oder einen Gradienten hinsichtlich des Silicium- und Titan-Gehaltes aufweisen.

25 Nach weiteren Merkmalen der Erfindung kann die TiSiCN-Nanokompositschicht in einem mehrlagigen Schichtsystem mit einer oder mehreren Deckschichten und/oder Anbindungsschichten zum Substratkörper kombiniert sein, wobei diese Schichten aus einem oder mehreren Nitriden, Carbiden, Carbonitriden, Oxynitriden, Oxycarbiden, Oxycarbonitriden, Oxiden von Ti, Hf, Zr, Cr und/oder Al oder aus Mischphasen mit diesen Elementen bestehen.

30 Der mittels thermischer CVD hergestellte erfindungsgemäße Verbund einer nanokristallinen Phase aus $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ mit einer amorphen SiC_xN_y -Phase stellt eine neue Kombination dar. Durch die Kombination dieser beiden Phasen tritt ein Synergieeffekt ein, der zu unerwartet sehr guten Schichteigenschaften führt, nämlich

zu einer hohen Haftfestigkeit, einer hohen Oxidations- und Temperaturbeständigkeit und einer hohen Härte von bis über 4000 HV[0.01].

5 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen TiSiCN-Nanokompositschicht beinhaltet die Erfindung ein Verfahren, bei dem die Schicht in einer Gasmischung, die ein oder mehrere Titanhalogenide, einen oder mehrere siliciumhaltige Precursoren, Wasserstoff, sowie reaktive Verbindungen mit Kohlenstoff- und Stickstoffatomen und/oder Stickstoffverbindungen und/oder Kohlenwasserstoffen und/oder inerte Edelgase enthält, mit einem thermischen CVD-Prozess bei Temperaturen zwischen
10 700 °C und 1100 °C und bei Drücken zwischen 10 Pa und 10^{1,3} kPa ohne zusätzliche Plasmaanregung abgeschieden wird, wobei das Molverhältnis der Titanhalogenide und der siliciumhaltigen Precursoren so gewählt wird, dass in der Gasmischung ein Atomverhältnis von Si zu Ti größer 1 vorliegt.

15 Als reaktive Verbindungen mit Kohlenstoff- und Stickstoffatomen können dabei vorteilhaft ein oder mehrere Nitrile, vorzugsweise Acetonitril, oder Amine verwendet werden.

Ein Vorteil der erfindungsgemäßen Schichten gegenüber mittels PVD hergestellten
20 Schichten ist die höhere Haftfestigkeit. Ein weiterer, erheblicher Vorteil bei der Nutzung ist die Einbeziehung dieser Schicht in komplexere, mehrlagige CVD-Schichtsysteme.

Gegenüber der im Stand der Technik erwähnten plasmagestützten CVD (PECVD) ist
25 das thermische CVD-Verfahren ein einfacheres und in der Industrie etabliertes Verfahren. PECVD-Verfahren spielen in der Werkzeugbeschichtung außer für die Herstellung harter Kohlenstoffschichten keine Rolle. PECVD-Schichten erreichen auch nicht die hohen Haftfestigkeiten der mittels thermischer CVD hergestellten Schichten.

30

BEISPIELE ZUR AUSÜHRUNG DER ERFINDUNG

Nachstehend ist die Erfindung an Ausführungsbeispielen und den zugehörigen Abbildungen näher erläutert. Die Abbildungen zeigen:

Abb. 1: das Röntgendiffraktogramm der mittels CVD hergestellten TiSiCN-Nanokompositschicht gemäß Ausführungsbeispiel 1,

Abb. 2: eine REM-Aufnahme des Querschliffs eines Schichtsystems aus zwei TiN-Schichten (C) und (B) und der TiSiCN-Nanokompositschicht (A) gemäß Ausführungsbeispiel 3.

Beispiel 1

Auf WC/Co-Hartmetallwendeschneidplatten, die mit einem 5 μm dicken TiN/TiCN/TiN-Schichtsystem vorbeschichtet sind, wird eine TiSiCN-Nanokompositschicht mittels des erfindungsgemäßen thermischen CVD-Verfahrens als Deckschicht abgeschieden.

Dazu wird für die Abscheidung der TiSiCN-Nanokompositschicht in einen horizontalen Heißwand-CVD-Reaktor mit einem Innendurchmesser von 75 mm eine Gasmischung von 4,2 ml/min TiCl_4 , 20,4 ml/min SiCl_4 , 7,9 ml/min Acetonitril (CH_3CN) und 2400 ml/min Wasserstoff bei 800 °C und 6 kPa eingeleitet. Nach einer Beschichtungszeit von 120 min zeigt sich eine graue Beschichtung, welche eine Schichtdicke von 4,3 μm aufweist.

Bei der im streifenden Einfall durchgeführten röntgenographischen Dünnschichtanalyse wird nur das kristalline $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ gefunden (siehe Röntgendiffraktogramm in Abb. 1). Silicium ist in einer zweiten, amorphen SiC_xN_y -Phase enthalten, analog der im Beispiel 3 durchgeführten XPS-Analyse. Die mittlere Korngröße der nanokristallinen Phase des $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ wurde mittels Rietveld-Analyse auf $19 \pm 0,4$ nm bestimmt.

Die Elementanalyse mittels WDX ergab folgende Elementgehalte:

36,86 At.% Ti,
11,74 At.% Si,
27,39 At.% C,
20,82 At.% N,
0,39 At.% Cl und
2,80 At.% O.

Für diese TiSiCN-Nanokompositschicht wurde eine Mikrohärtigkeit von 4080 HV[0,01] gemessen.

Beispiel 2

- 5 Auf einer mit 1 μm TiN und 3 μm TiCN vorbeschichteten WC/Co-Wendeschnidplatte wird zunächst eine weitere TiN-Schicht mit einer Dicke von 0,5 μm aufgebracht, gefolgt von der erfindungsgemäßen TiSiCN-Nanokompositschicht.

- 10 Dazu wird in den im Beispiel 1 genannten CVD-Reaktor eine Gasmischung aus 8,3 ml/min TiCl_4 , 10 ml/min Si_2Cl_6 , 10,6 ml/min CH_3CN und 2400 ml/min Wasserstoff bei 850 °C und 6 kPa eingeleitet. Nach einer Beschichtungszeit von 90 min wird eine graue Beschichtung erhalten, die eine Schichtdicke von 7,6 μm aufweist.

- Bei der im streifenden Einfall durchgeführten röntgenographischen
15 Dünnschichtanalyse wird ebenso wie beim Beispiel 1 nur das kristalline $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ gefunden. Silicium ist in einer zweiten, amorphen SiC_xN_y -Phase enthalten, analog der im Beispiel 3 durchgeführten XPS-Analyse. Mittels Rietveld-Analyse wurde eine mittlere Korngröße für die nanokristallinen $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ -Phase von 39 ± 2 nm erhalten.

- 20 Die WDX-Analyse ergab folgende Elementgehalte:

- 41,70 At.% Ti,
4,30 At.% Si,
28,07 At.% C,
23,15 At.% N,
25 0,01 At.% Cl und
2,77 At.% O.

Für diese TiSiCN-Nanokompositschicht wurde eine Mikrohärtigkeit von 3840 HV[0,01] gemessen.

30

Beispiel 3

Auf einer mit 3 μm TiN vorbeschichteten WC/Co-Wendeschnidplatte wird zunächst eine weitere TiN-Schicht mit einer Dicke von 0,5 μm aufgebracht, gefolgt von der erfindungsgemäßen Nanokompositschicht aus TiSiCN.

Dazu wird in den im Beispiel 1 genannten CVD-Reaktor eine Gasmischung aus 4,2 ml/min TiCl_4 , 10 ml/min Si_2Cl_6 , 10,6 ml/min CH_3CN und 2400 ml/min Wasserstoff bei 850 °C und 6 kPa eingeleitet. Nach einer Beschichtungsdauer von 90 min wurde eine graue Beschichtung abgeschieden, welche eine Schichtdicke von 3,5 μm

5 aufweist.

Bei der im streifenden Einfall durchgeführten röntgenographischen Dünnschichtanalyse wird ebenso wie in Beispiel 1 nur das kristalline $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ gefunden. Eine kristalline siliciumhaltige Phase ist röntgenographisch nicht

10 nachweisbar. Durch die XPS-Analyse der TiSiCN-Schicht wurden nach Auswertung des Si2p-Spektrums jedoch eindeutig Si-N-Bindungen bei 101,8 eV und Si-C-Bindungen bei 100,7 eV nachgewiesen, die das Vorhandensein einer amorphen SiC_xN_y -Phase anzeigen.

15 Die mittlere Korngröße der nanokristallinen Phase des $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ wurde mittels Rietveld-Analyse bestimmt und ein Wert von 12 ± 4 nm erhalten. Die Nanokompositstruktur ist aus dem Querschliff in Abb. 2 ersichtlich. Die TiSiCN-Deckschicht (A) zeigt eine Nanokompositstruktur, bei der hellere nanokristalline $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ -Kristallite in einer dunkleren amorphen Matrix eingebettet sind. Unterhalb

20 der TiSiCN-Deckschicht sind die mikrokristallinen Anbindungsschichten TiN (C) und (B) zu sehen.

Die WDX-Analyse der TiSiCN-Deckschicht ergab folgende Elementgehalte:

25 32,75 At.% Ti,
12,72 At.% Si,
27,15 At.% C,
23,62 At.% N,
0,51 At.% Cl und
3,25 At.% O.

30 Für diese TiSiCN-Nanokompositschicht wurde eine Mikrohärtigkeit von 3610 HV[0,01] gemessen.

5

ANSPRÜCHE

1. Hartstoffbeschichtete Körper aus Metall, Hartmetall, Cermet oder Keramik, beschichtet mit einer TiSiCN-Kompositschicht oder mit einem mehrlagigen Schichtsystem, das mindestens eine TiSiCN-Kompositschicht enthält, **dadurch gekennzeichnet**, dass die TiSiCN-Kompositschicht eine mittels thermischem CVD-Verfahren ohne zusätzliche Plasmaanregung hergestellte Nanokompositschicht ist, die eine nanokristalline Phase aus $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ mit einer Kristallitgröße zwischen 5 nm und 150 nm und eine zweite Phase aus amorphem SiC_xN_y enthält.
2. Hartstoffbeschichtete Körper nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die nanokristalline Phase aus $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ mit einem Anteil von 60 Ma.% bis 99 Ma.% und die amorphe SiC_xN_y -Phase mit einem Anteil von 1 Ma.% bis 40 Ma.% enthalten sind.
3. Hartstoffbeschichtete Körper nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die nanokristalline $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ -Phase mit $0,1 \leq x \leq 0,99$ und die amorphe SiC_xN_y -Phase mit $0,1 \leq x \leq 0,95$ und $0,05 \leq y \leq 0,9$ in der Nanokompositschicht enthalten sind.
4. Hartstoffbeschichtete Körper nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Kohlenstoff-Gehalt der TiSiCN-Kompositschicht mehr als 8 At.% beträgt.
5. Hartstoffbeschichtete Körper nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die TiSiCN-Nanokompositschicht als weiteren Bestandteil bis zu 5 Ma.% amorphen Kohlenstoff enthält.

6. Hartstoffbeschichtete Körper nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die TiSiCN-Nanokompositschicht einen Halogengehalt $< 1 \text{ At.}\%$ und einen Sauerstoffgehalt $< 4 \text{ At.}\%$ aufweist.
- 5 7. Hartstoffbeschichtete Körper nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die TiSiCN-Nanokompositschicht aus TiSiCN-Einzellagen mit unterschiedlichen Titan/Silicium-Verhältnissen besteht.
- 10 8. Hartstoffbeschichtete Körper nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die TiSiCN-Nanokompositschicht einen Gradienten hinsichtlich des Silicium- und Titan-Gehaltes aufweist.
- 15 9. Hartstoffbeschichtete Körper nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die TiSiCN-Nanokompositschicht in einem mehrlagigen Schichtsystem mit einer oder mehreren Deckschichten und/oder Anbindungsschichten zum Substratkörper kombiniert ist, wobei diese Schichten aus einem oder mehreren Nitriden, Carbiden, Carbonitriden, Oxynitriden, Oxycarbiden, Oxycarbonitriden, Oxiden von Ti, Hf, Zr, Cr und/oder Al oder aus Mischphasen mit diesen Elementen bestehen.
- 20 10. Verfahren zur Herstellung hartstoffbeschichteter Körper aus Metall, Hartmetall, Cermet oder Keramik beschichtet mit einer TiSiCN-Kompositschicht oder mit einem mehrlagigen Schichtsystem, das mindestens eine TiSiCN-Kompositschicht enthält, wobei die TiSiCN-Kompositschicht eine Nanokompositschicht ist, die
- 25 eine nanokristalline Phase aus $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ mit einer Kristallitgröße zwischen 5 nm und 150 nm und eine zweite Phase aus amorphem SiC_xN_y enthält, nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die TiSiCN-Nanokompositschicht in einer Gasmischung, die ein oder mehrere Titanhalogenide, einen oder mehrere siliciumhaltige Precursoren, Wasserstoff, sowie reaktive Verbindungen mit
- 30 Kohlenstoff- und Stickstoffatomen und/oder Stickstoffverbindungen und/oder Kohlenwasserstoffen und/oder inerte Edelgase enthält, mit einem thermischen CVD-Prozess bei Temperaturen zwischen 700°C und 1100°C und bei Drücken zwischen 10 Pa und 101,3 kPa ohne zusätzliche Plasmaanregung auf dem Körper abgeschieden wird, wobei das Molverhältnis der Titanhalogenide und der

siliciumhaltigen Precursoren so gewählt wird, dass in der Gasmischung ein Atomverhältnis von Si zu Ti größer 1 vorliegt.

5 11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass als reaktive Verbindungen mit Kohlenstoff- und Stickstoffatomen ein oder mehrere Nitrile oder Amine verwendet werden.

12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass als reaktive Verbindung mit Kohlenstoff- und Stickstoffatomen Acetonitril eingesetzt wird.

10

13. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Stickstoffverbindungen N_2 und/oder NH_3 und als Kohlenwasserstoffe C_2H_4 und/oder C_2H_2 verwendet werden.

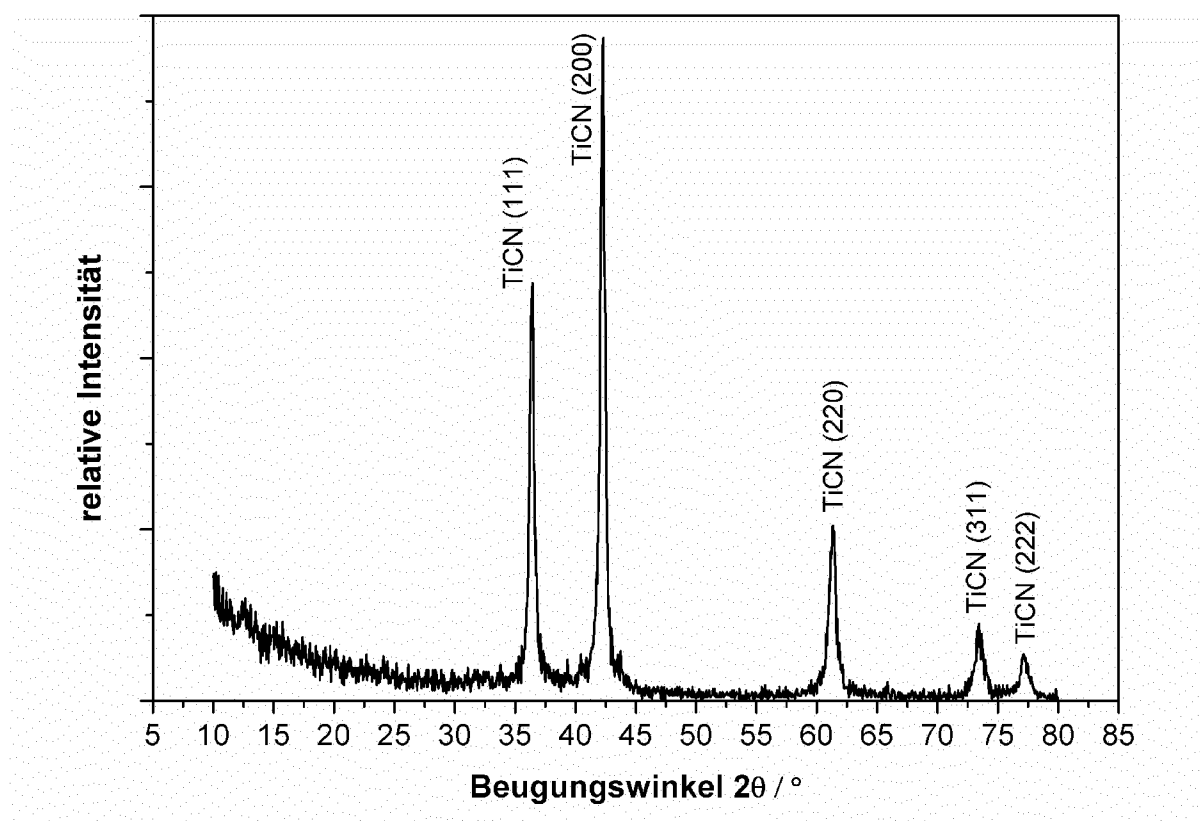


Abb. 1



Abb. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/073766

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C23C16/34 C23C16/36 C23C28/04
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) onto both national Classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (Classification System followed by Classification Symbols)
C23C

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

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

EPO-Internal , INSPEC, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
X	MA ET AL: "Synthesis and characterization of super hard, self-lubricating Ti-Si-C-N nanocomposite coatings", ACTA MATERIALIA, ELSEVIER, OXFORD, GB, vol. 55, no. 18, 10 October 2007 (2007-10-10) , pages 6350-6355, XP022294961, ISSN: 1359-6454, DOI: 10.1016/J.ACTAMAT.2007.07.046 page 6352; figures 3,4,5,6 page 6354 ----- -/-	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general State of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 March 2013

Date of mailing of the international search report

15/03/2013

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schuhmacher, Jörg

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/073766

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
X	WEI ET AL: "Plasma enhanced magnetron sputter deposition of Ti-Si -C-N based nanocomposite coatings", SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol . 203 , no. 5-7 , 25 December 2008 (2008-12-25) , pages 538-544, XP025656869 , ISSN: 0257-8972 , DOI : 10.1016/J.SURFCOAT.2008.05.019 [retrieved on 2008-05-22] page 540 page 542 ; table 1 figure 4	1-9
X	KUO D-H ET AL: "A new class of Ti-Si -C-N coatings obtained by chemical vapor deposition, Part II: low-temperature process ", THIN SOLID FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol . 419 , no. 1-2 , 1 November 2002 (2002-11-01) , pages 81-89 , XP05505550, page 12 - page 14	10, 13
Y		11, 12
A	DE 38 11 907 Cl (KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE) 3 August 1989 (1989-08-03) cited in the application page 2, line 64 - line 65	7, 8
Y	wo 97/07260 AI (WIDIA GMBH [DE] ; TABERSKY RALF [DE] ; WESTPHAL HARTMUT [DE] ; BERG HENDR) 27 February 1997 (1997-02-27) claim 8	11, 12
A	DE 10 2005 049393 AI (KENNAMETAL WIDIA PROD GMBH [DE]) 19 April 2007 (2007-04-19) claim 1	11, 12
A	US 2010/215951 AI (SHIBATA AKIHI KO [JP] ET AL) 26 August 2010 (2010-08-26) claim 1	7-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/073766

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3811907	Cl	03-08-1989	DE 3811907 Cl 03-08-1989
		EP 0337007 Al	18-10-1989
		JP 1306550 A	11-12-1989
		JP 2825521 B2	18-11-1998
		US 5182238 A	26-01-1993

Wo 9707260	Al	27-02-1997	AT 206772 T 15-10-2001
		DE 59607891 D1	15-11-2001
		EP 0845053 Al	03-06-1998
		JP 4028891 B2	26-12-2007
		JP H11510856 A	21-09-1999
		US 5981078 A	09-11-1999
		Wo 9707260 Al	27-02-1997

DE 102005049393	Al	19-04-2007	CN 101305112 A 12-11-2008
			DE 102005049393 Al 19-04-2007
			EP 1934382 Al 25-06-2008
			JP 2009511283 A 19-03-2009
			US 2009042059 Al 12-02-2009
			wo 2007045209 Al 26-04-2007

US 2010215951	Al	26-08-2010	AT 520489 T 15-09-2011
			CN 101678466 A 24-03-2010
			EP 2156912 Al 24-02-2010
			JP 4576638 B2 10-11-2010
			KR 20100007925 A 22-01-2010
			US 2010215951 Al 26-08-2010
			wo 2008146727 Al 04-12-2008

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C23C16/34 C23C16/36 C23C28/04
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfung (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C23C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfung gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, INSPEC, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	MA ET AL: "Synthesis and characterization of super hard, self-lubricating Ti-Si-C-N nanocomposite coatings", ACTA MATERIALIA, ELSEVIER, OXFORD, GB, Bd. 55, Nr. 18, 10. Oktober 2007 (2007-10-10), Seiten 6350-6355, XP022294961, ISSN: 1359-6454, DOI: 10.1016/j.actamat.2007.07.046 Seite 6352; Abbildungen 3,4,5,6 Seite 6354 ----- -/-	1-6



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. März 2013

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15/03/2013

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schuhmacher, Jörg

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WEI ET AL: "Plasma enhanced magnetron sputter deposition of Ti-Si-C-N based nanocomposite coatings", SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 203, Nr. 5-7, 25. Dezember 2008 (2008-12-25), Seiten 538-544, XP025656869, ISSN: 0257-8972, DOI: 10.1016/J.SURFCOAT.2008.05.019 [gefunden am 2008-05-22] Seite 540 Seite 542; Tabelle 1 Abbildung 4 -----	1-9
X	KUO D-H ET AL: "A new class of Ti-Si-C-N coatings obtained by chemical vapor deposition, Part II: low-temperature process", THIN SOLID FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, Bd. 419, Nr. 1-2, 1. November 2002 (2002-11-01), Seiten 81-89, XP05505550, Seite 12 - Seite 14 -----	10, 13
Y		11, 12
A	DE 38 11 907 Cl (KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE) 3. August 1989 (1989-08-03) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 64 - Zeile 65 -----	7, 8
Y	wo 97/07260 AI (WIDIA GMBH [DE]; TABERSKY RALF [DE]; WESTPHAL HARTMUT [DE]; BERG HENDR) 27. Februar 1997 (1997-02-27) Anspruch 8 -----	11, 12
A	DE 10 2005 049393 AI (KENNAMETAL WIDIA PROD GMBH [DE]) 19. April 2007 (2007-04-19) Anspruch 1 -----	11, 12
A	US 2010/215951 AI (SHIBATA AKIHI KO [JP] ET AL) 26. August 2010 (2010-08-26) Anspruch 1 -----	7-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/073766

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3811907 Cl	03-08-1989	DE 3811907 Cl	03-08-1989
		EP 0337007 Al	18-10-1989
		JP 1306550 A	11-12-1989
		JP 2825521 B2	18-11-1998
		US 5182238 A	26-01-1993

Wo 9707260 Al	27-02-1997	AT 206772 T	15-10-2001
		DE 59607891 D1	15-11-2001
		EP 0845053 Al	03-06-1998
		JP 4028891 B2	26-12-2007
		JP H11510856 A	21-09-1999
		US 5981078 A	09-11-1999
		Wo 9707260 Al	27-02-1997

DE 102005049393 Al	19-04-2007	CN 101305112 A	12-11-2008
		DE 102005049393 Al	19-04-2007
		EP 1934382 Al	25-06-2008
		JP 2009511283 A	19-03-2009
		US 2009042059 Al	12-02-2009
		wo 2007045209 Al	26-04-2007

US 2010215951 Al	26-08-2010	AT 520489 T	15-09-2011
		CN 101678466 A	24-03-2010
		EP 2156912 Al	24-02-2010
		JP 4576638 B2	10-11-2010
		KR 20100007925 A	22-01-2010
		US 2010215951 Al	26-08-2010
		wo 2008146727 Al	04-12-2008
