(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. Januar 2007 (11.01.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/003648 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C23C 16/34 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/063881

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. Juli 2006 (04.07.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2005 032 860.1 4. Juli 2005 (04.07.2005) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.** [DE/DE]; Hansastr. 27c, 80686 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **ENDLER, Ingolf** [DE/DE]; Friedewaldstr. 15a, 01640 Coswig (DE).

(74) Anwalt: **RAUSCHENBACH, Dieter**; Bienertstrasse 15, 01187 Dresden (DE).

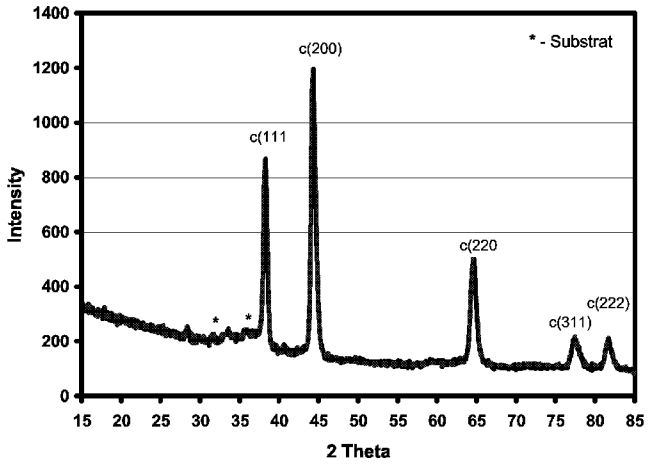
(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** HARD-COATED BODY AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) **Bezeichnung:** HARTSTOFFBESCHICHTETE KÖRPER UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG



(57) **Abstract:** The invention relates to hard-coated bodies with a single- or multi-layer system containing at least one $Ti_{1-x}Al_xN$ hard layer and a method for production thereof. The aim of the invention is to achieve a significantly improved wear resistance and oxidation resistance for such hard-coated bodies. Said hard-coated bodies are characterised in that the bodies are coated with at least one $Ti_{1-x}Al_xN$ hard layer, generated by CVD without plasma stimulation present as a single-phase layer with cubic NaCl structure with a stoichiometric coefficient $x > 0.75$ to $x = 0.93$ and a lattice constant a_{fcc} between 0.412 nm and 0.405 nm, or as a multi-phase layer, the main phase being $Ti_{1-x}Al_xN$ with a cubic NaCl structure with a stoichiometric coefficient $x > 0.75$ to $x = 0.93$ and a lattice constant a_{fcc} between 0.412 nm and 0.405 nm, with $Ti_{1-x}Al_xN$ with a wurtzite structure and/or as TiN_x with NaCl structure as further phase. Another feature of said hard layer is that the chlorine content is in the range of only 0.05 to 0.9 atom %. The invention further relates to a method for production of the body, characterised in that the body is coated in a reactor at temperatures from 700 °C to 900 °C by means of CVD without plasma stimulation with titanium halides, aluminium halides and reactive nitrogen compounds as precursors, mixed at elevated temperatures. Said coating can be applied to tools made from steel, hard metals, cermets and ceramics, such as drills, millers and indexable inserts.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2007/003648 A1

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht*
— *mit geänderten Ansprüchen*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft hartstoffbeschichtete Körper mit einem ein- oder mehrlagigen Schichtsystem, das mindestens eine $Ti_{1-x}Al_xN$-Hartstoffschicht enthält, und ein Verfahren zu deren Herstellung. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, bei derartig hartstoffbeschichteten Körpern eine wesentlich verbesserte Verschleißfestigkeit und Oxidationsbeständigkeit zu erreichen. Die erfindungsgemäßen hartstoffbeschichteten Körper sind dadurch gekennzeichnet, dass die Körper mit mindestens einer mittels CVD ohne Plasmaanregung erzeugten $Ti_{1-x}Al_xN$-Hartstoffschicht beschichtet sind, die als einphasige Schicht in der kubischen NaCl-Struktur mit einem Stöchiometriekoeffizienten $x > 0,75$ bis $x = 0,93$ und einer Gitterkonstante a_{fcc} zwischen 0,412 nm und 0,405 nm vorliegt oder eine mehrphasige Schicht ist, deren Hauptphase aus $Ti_{1-x}Al_xN$ mit kubischer NaCl-Struktur mit einem Stöchiometriekoeffizienten $x > 0,75$ bis $x = 0,93$ und einer Gitterkonstante a_{fcc} zwischen 0,412 nm und 0,405 nm besteht, wobei als weitere Phase $Ti_{1-x}Al_xN$ in Wurtzitstruktur und/oder als TiN_x in NaCl-Struktur enthalten sind. Ein weiteres Merkmal dieser Hartstoffschicht besteht darin, dass der Chlorgehalt im Bereich von nur 0,05 bis 0,9 At.% liegt. Zur Herstellung der Körper beinhaltet die Erfindung ein Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Körper in einem Reaktor bei Temperaturen im Bereich von 700 °C bis 900 °C mittels CVD ohne Plasmaanregung beschichtet werden, wobei als Precursoren Titanhalogenide, Aluminiumhalogenide und reaktive Stickstoffverbindungen Verwendung finden, die bei erhöhter Temperatur gemischt werden. Die erfindungsgemäße Beschichtung kann insbesondere bei Werkzeugen aus Stahl, Hartmetallen, Cermets und Keramiken eingesetzt werden, wie Bohrern, Fräsern und Wendeschneidplatten.

Hartstoffbeschichtete Körper und Verfahren zu deren Herstellung

Technisches Gebiet

Die Erfindung betrifft hartstoffbeschichtete Körper mit einem ein- oder mehrlagigen Schichtsystem, das mindestens eine $Ti_{1-x}Al_xN$-Hartstoffschicht enthält, und ein Verfahren zu deren Herstellung. Die erfindungsgemäße Beschichtung kann insbesondere bei Werkzeugen aus Stahl, Hartmetallen, Cermets und Keramiken eingesetzt werden, wie Bohrern, Fräsern und Wendeschneidplatten. Die erfindungsgemäß beschichteten Körper weisen eine verbesserte Verschleißfestigkeit und Oxidationsbeständigkeit auf.

Stand der Technik

Die Herstellung von Verschleißschutzschichten in bestimmten Bereichen des Materialsystems Ti-Al-N ist entsprechend der WO 03/085152 A2 bereits bekannt. Dabei ist es möglich, monophasige TiAlN-Schichten mit der NaCl-Struktur bei AlN-Gehalten bis 67% herzustellen. Diese Schichten, die mittels PVD erzeugt werden, weisen Gitterkonstanten a_{fcc} zwischen 0,412 nm und 0,424 nm auf (R. Cremer, M. Witthaut, A. von Richthofen, D. Neuschütz, Fresenius J. Anal. Chem. 361 (1998) 642-645). Solche kubischen TiAlN-Schichten besitzen eine relativ hohe Härte und Verschleißfestigkeit. Bei AlN-Gehalten > 67% entsteht allerdings ein Gemisch aus kubischem und hexagonalem TiAlN und bei einem AlN-Anteil > 75% nur noch die weichere und nicht verschleißfeste hexagonale Wurtzitstruktur.

Es ist auch bekannt, dass die Oxidationsbeständigkeit von kubischen TiAlN-Schichten mit steigendem AlN-Gehalt zunimmt (M. Kawate, A. Kimura, T. Suzuki, Surface and Coatings Technology 165 (2003) 163-167). Aus der wissenschaftlichen Literatur zur TiAlN-Herstellung mittels PVD ergibt sich jedoch die Ansicht, dass oberhalb von 750°C praktisch keine einphasigen kubischen TiAlN-Schichten mit hohem AlN-Anteil mehr entstehen können, beziehungsweise dass bei $Ti_{1-x}Al_xN$-

Phasen mit x > 0,75 immer die hexagonale Wurtzitstruktur vorliegt (K. Kutschej, P.H. Mayrhofer, M. Kathrein, C. Michotte, P. Polcik, C. Mitterer, Proc. 16th Int. Plansee Seminar, May 30 – June 03, 2005, Reutte, Austria, Vol. 2, p. 774 – 788).

Es wurde auch bereits gefunden, dass mittels Plasma-CVD einphasige $Ti_{1-x}Al_xN$-Hartstoffschichten mit x bis 0,9 herstellbar sind (R. Prange, Diss. RTHW Aachen, 1999, Fortschritt-Berichte VDI, 2000, Reihe 5, Nr. 576 sowie O. Kyrylov et al., Surface and Coating Techn. 151-152 (2002) 359-364). Nachteilig hierbei sind jedoch die unzureichende Homogenität der Schichtzusammensetzung und der relativ hohe Chlorgehalt in der Schicht. Außerdem ist die Verfahrensdurchführung kompliziert und aufwändig.

Für die Herstellung der bekannten $Ti_{1-x}Al_xN$-Hartstoffschichten werden nach dem Stand der Technik PVD- oder Plasma-CVD-Verfahren eingesetzt, die bei Temperaturen unter 700°C betrieben werden (A. Hörling, L. Hultman, M. Oden, J. Sjölen, L. Karlsson, J. Vac. Sci. Technol. A 20 (2002)5, 1815 – 1823 sowie D. Heim, R. Hochreiter, Surface and Coatings Technology 98 (1998) 1553 – 1556). Nachteilig bei diesen Verfahren ist, dass die Beschichtung komplizierter Bauteilgeometrien Schwierigkeiten bereitet. PVD ist ein sehr gerichteter Prozess und Plasma-CVD erfordert eine hohe Plasmahomogenität, da die Plasmaleistungsdichte direkten Einfluss auf das Ti/Al-Atomverhältnis der Schicht hat. Mit den industriell fast ausschließlich eingesetzten PVD-Verfahren ist es nicht möglich, einphasige kubische $Ti_{1-x}Al_xN$-Schichten mit x > 0,75 herzustellen.

Da es sich bei kubischen TiAlN-Schichten um eine metastabile Struktur handelt, ist eine Herstellung mit konventionellen CVD-Verfahren bei hohen Temperaturen ≥ 1000°C prinzipiell nicht möglich, weil bei Temperaturen oberhalb 1000°C ein Gemisch aus TiN und hexagonalem AlN entsteht.

Entsprechend der US 6,238,739 B1 ist es auch bekannt, dass durch einen thermischen CVD-Prozess ohne Plasmaunterstützung $Ti_{1-x}Al_xN$-Schichten mit x zwischen 0,1 und 0,6 im Temperaturbereich zwischen 550°C und 650°C erhältlich sind, wenn eine Gasmischung von Aluminium- und Titanchloriden sowie NH_3 und H_2 verwendet wird. Der Nachteil dieses speziellen thermischen CVD-Verfahrens besteht

ebenfalls in der Eingrenzung auf eine Schichtstöchiometrie $x \leq 0,6$ und der Beschränkung auf Temperaturen unter 650°C. Die geringe Beschichtungstemperatur führt zu hohen Chlorgehalten in der Schicht bis 12 At.%, die für die Anwendung schädlich sind (S. Anderbouhr, V. Ghetta, E. Blanquet, C. Chabrol, F. Schuster, C. Bernard, R. Madar, Surface and Coatings Technology 115 (1999) 103 – 110).

Offenbarung der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, bei hartstoffbeschichteten Körpern mit einem ein- oder mehrlagigen Schichtsystem, das mindestens eine $Ti_{1-x}Al_xN$-Hartstoffschicht enthält, eine wesentlich verbesserte Verschleißfestigkeit und Oxidationsbeständigkeit zu erreichen.

Diese Aufgabe wird mit den Merkmalen der Patentansprüche gelöst.

Die erfindungsgemäßen hartstoffbeschichteten Körper sind dadurch gekennzeichnet, dass sie mit mindestens einer mittels CVD ohne Plasmaanregung erzeugten $Ti_{1-x}Al_xN$-Hartstoffschicht beschichtet sind, die als einphasige Schicht in der kubischen NaCl-Struktur mit einem Stöchiometriekoeffizienten $x > 0,75$ bis $x = 0,93$ und einer Gitterkonstante a_{fcc} zwischen 0,412 nm und 0,405 nm vorliegt oder die eine mehrphasige $Ti_{1-x}Al_xN$-Hartstoffschicht ist, deren Hauptphase aus $Ti_{1-x}Al_xN$ mit kubischer NaCl-Struktur mit einem Stöchiometriekoeffizienten $x > 0,75$ bis $x = 0,93$ und einer Gitterkonstante a_{fcc} zwischen 0,412 nm und 0,405 nm besteht, wobei als weitere Phase $Ti_{1-x}Al_xN$ in Wurtzitstruktur und/oder als TiN_x in NaCl-Struktur enthalten sind.Ein weiteres Merkmal dieser $Ti_{1-x}Al_xN$-Hartstoffschicht besteht darin, dass deren Chlorgehalt im Bereich zwischen nur 0,05 und 0,9 At.% liegt. Vorteilhafterweise liegt der Chlorgehalt der $Ti_{1-x}Al_xN$-Hartstoffschicht(en) im Bereich von nur 0,1 bis 0,5 At.% und der Sauerstoffgehalt im Bereich von 0,1 bis 5 At.%.

Der Härtewert der $Ti_{1-x}Al_xN$-Hartstoffschicht(en) liegt im Bereich von 2500 HV bis 3800 HV.

Erfindungsgemäß können in der $Ti_{1-x}Al_xN$-Hartstoffschicht(en) bis zu 30 Masse% amorphe Schichtbestandteile enthalten sein.

Die auf den Körpern erfindungsgemäß vorhandene Schicht weist mit ihrer hohen Härte zwischen 2500 HV bis 3800 HV und mit einer gegenüber dem Stand der Technik deutlich verbesserten Oxidationsbeständigkeit, die durch den hohen AlN-Anteil in der kubischen $Ti_{1-x}Al_xN$-Phase erreicht wird, eine bisher nicht erreichte Kombination von Härte und Oxidationsbeständigkeit auf, die insbesondere bei hohen Temperaturen eine sehr gute Verschleißbeständigkeit ergibt.

Zur Herstellung der Körper beinhaltet die Erfindung ein Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Körper in einem Reaktor bei Temperaturen im Bereich von 700°C bis 900°C mittels CVD ohne Plasmaanregung beschichtet werden, wobei als Precursoren Titanhalogenide, Aluminiumhalogenide und reaktive Stickstoffverbindungen Verwendung finden, die bei erhöhter Temperatur gemischt werden.

Als reaktive Stickstoffverbindungen können erfindungsgemäß NH_3 und/oder N_2H_4 eingesetzt werden.

Die Precursoren werden in vorteilhafter Weise im Reaktor unmittelbar vor der Abscheidungszone gemischt.

Die Mischung der Precursoren wird erfindungsgemäß bei Temperaturen im Bereich von 150°C bis 900°C durchgeführt.

Die Beschichtung wird vorteilhaft bei Drücken im Bereich von 10^2 Pa bis 10^5 Pa durchgeführt.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, durch einen vergleichsweise einfachen thermischen CVD-Prozess bei Temperaturen zwischen 700°C und 900°C und Drücken zwischen 10^2 Pa und 10^5 Pa $Ti_{1-x}Al_xN$-Schichten mit der NaCl-Struktur herzustellen. Mit dem Verfahren sind sowohl die bisher bekannten $Ti_{1-x}Al_xN$-Schichtzusammensetzungen mit $x < 0,75$ als auch die neuartigen Zusammensetzungen mit $x > 0,75$ erhältlich, die mit keinem anderen Verfahren herstellbar sind. Das Verfahren erlaubt die homogene Beschichtung auch komplizierter Bauteilgeometrien.

Ausführungsformen der Erfindung

Nachfolgend ist die Erfindung an Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Auf WC/Co-Hartmetallwendeschneidplatten wird eine $Ti_{1-x}Al_xN$-Schicht mittels des erfindungsgemäßen thermischen CVD-Verfahrens abgeschieden. Dazu wird in einem Heißwand-CVD-Reaktor mit einem Innendurchmesser von 75 mm eine Gasmischung aus 20 ml/min $AlCl_3$, 3,5 ml/min $TiCl_4$, 1400 ml/min H_2, 400 ml/min Argon bei einer Temperatur von 800°C und einem Druck von 1 kPa eingeleitet.

Über eine zweite Gaszuführung wird ein Gemisch aus 100 ml/min NH_3 und 200 ml/min N_2 in den Reaktor geführt. Die Vermischung beider Gasströme erfolgt in einem Abstand von 10 cm vor dem Substratträger. Nach einer Beschichtungszeit von 30 Minuten wird eine grauschwarze Schicht mit einer Dicke von 6 µm erhalten.

Mittels der im streifenden Einfall durchgeführten röntgenographischen Dünnschichtanalyse wird nur die kubische $Ti_{1-x}Al_xN$-Phase gefunden (siehe Röntgendiffraktogramm Abb. 1).

Die ermittelte Gitterkonstante beträgt a_{fcc} = 0,4085 nm. Das mittels WDX bestimmte Atomverhältnis Ti:Al beträgt 0,107. Die ebenfalls bestimmten Gehalte an Chlor und Sauerstoff betragen 0,1 At.% für Cl und 2,0 At.% für O.

Die Berechnung des Stöchiometriekoeffizienten ergibt x = 0,90. Mittels Vickersindenter wird eine Härte der Schicht von 3070 HV[0,05] gemessenen. Die $Ti_{1-x}Al_xN$-Schicht ist an Luft oxidationsbeständig bis 1000°C.

Beispiel 2

Auf Wendeschneidplatten aus Si_3N_4-Schneidkeramik wird zunächst eine 1 µm dicke Titannitridschicht mittels eines bekannten Standard-CVD-Prozesses bei 950°C

aufgebracht. Danach wird mit dem erfindungsgemäßen CVD-Verfahren unter Verwendung der im Beispiel 1 beschriebenen Gasmischung, einem Druck von 1 kPa und einer Temperatur von 850°C eine grauschwarze Schicht abgeschieden.

Die röntgenographische Dünnschichtanalyse ergibt, dass hier ein heterogenes Gemisch von $Ti_{1-x}Al_xN$ mit der NaCl-Struktur und AlN mit der Wurtzitstruktur vorliegt. Im ermittelten Röntgendiffraktogramm von Abb. 2 sind die Reflexe des kubischen $Ti_{1-x}Al_xN$ mit c und die des hexagonalen AlN (Wurtzitstruktur) mit h gekennzeichnet. Der Anteil des kubischen $Ti_{1-x}Al_xN$ in der Schicht überwiegt.

Die ermittelte Gitterkonstante der kubischen Phase beträgt a_{fcc} = 0,4075 nm. Die zweite, hexagonale AlN-Phase hat Gitterkonstanten von a = 0,3107 nm und c = 0,4956 nm. Die mittels Vickersindenter bestimmte Härte der Schicht beträgt 3150 HV[0,01]. Die zweiphasige $Ti_{1-x}Al_xN$-Schicht ist an Luft oxidationsbeständig bis 1050°C.

Patentansprüche

1. Hartstoffbeschichtete Körper mit einem ein- oder mehrlagigen Schichtsystem, das mindestens eine mittels CVD ohne Plasmaanregunng erzeugte$Ti_{1-x}Al_xN$-Hartstoffschicht enthält, wobei die $Ti_{1-x}Al_xN$-Hartstoffschicht als einphasige Schicht in der kubischen NaCl-Struktur mit einem Stöchiometriekoeffizienten $x > 0,75$ bis $x = 0,93$ und einer Gitterkonstante a_{fcc} zwischen 0,412 nm und 0,405 nm vorliegt, oder wobei die $Ti_{1-x}Al_xN$-Hartstoffschicht eine mehrphasige Schicht ist, deren Hauptphase aus $Ti_{1-x}Al_xN$ mit kubischer NaCl-Struktur mit einem Stöchiometriekoeffizienten $x > 0,75$ bis $x = 0,93$ und einer Gitterkonstante a_{fcc} zwischen 0,412 nm und 0,405 nm besteht und als weitere Phase $Ti_{1-x}Al_xN$ in Wurtzitstruktur und/oder als TiN_x in NaCl-Struktur enthalten sind, und wobei der Chlorgehalt der $Ti_{1-x}Al_xN$-Hartstoffschicht im Bereich von 0,05 bis 0,9 At.% liegt.

2. Hartstoffbeschichtete Körper nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Chlorgehalt der $Ti_{1-x}Al_xN$-Hartstoffschicht(en) im Bereich von 0,1 bis 0,5 At.% liegt.

3. Hartstoffbeschichtete Körper nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Sauerstoffgehalt der $Ti_{1-x}Al_xN$-Hartstoffschicht(en) im Bereich von 0,1 bis 5 At.% liegt.

4. Hartstoffbeschichtete Körper nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Härtewert der $Ti_{1-x}Al_xN$-Hartstoffschicht(en) im Bereich von 2500 HV bis 3800 HV liegt.

5. Hartstoffbeschichtete Körper nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die $Ti_{1-x}Al_xN$-Hartstoffschicht(en) 0 bis 30 Masse% amorphe Schichtbestandteile enthält bzw. enthalten.

6. Verfahren zur Herstellung hartstoffbeschichteter Körper mit einem ein- oder mehrlagigen Schichtsystem, das mindestens eine $Ti_{1-x}Al_xN$-Hartstoffschicht enthält, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Körper in einem Reaktor bei Temperaturen im Bereich von 700°C bis 900°C mittels CVD ohne Plasmaanregung beschichtet werden, wobei als Precursoren Titanhalogenide, Aluminiumhalogenide und reaktive Stickstoffverbindungen Verwendung finden, die bei erhöhter Temperatur gemischt werden.

7. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass als reaktive Stickstoffverbindungen NH_3 und/oder N_2H_4 eingesetzt werden.

8. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Precursoren im Reaktor unmittelbar vor der Abscheidungszone gemischt werden.

9. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Mischung der Precursoren bei Temperaturen im Bereich von 150°C und 900°C durchgeführt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Beschichtung bei Drücken im Bereich von 10^2 Pa bis 10^5 Pa durchgeführt wird.

GEÄNDERTE ANSPRÜCHE
beim Internationalen Büro eingegangen am 30 October 2006 (30.10.2006)

6. Verfahren zur Herstellung hartstoffbeschichteter Körper mit einem ein- oder mehrlagigen Schichtsystem, das mindestens eine $Ti_{1-x}Al_xN$-Hartstoffschicht enthält, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Körper in einem Reaktor bei Temperaturen im Bereich von 700°C bis 900°C mittels CVD ohne Plasmaanregung beschichtet werden, wobei als Precursoren Titanhalogenide, Aluminiumhalogenide und reaktive Stickstoffverbindungen Verwendung finden, die bei erhöhter Temperatur gemischt werden.

7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass als reaktive Stickstoffverbindungen NH_3 und/oder N_2H_4 eingesetzt werden.

8. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Precursoren im Reaktor unmittelbar vor der Abscheidungszone gemischt werden.

9. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Mischung der Precursoren bei Temperaturen im Bereich von 150°C und 900°C durchgeführt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Beschichtung bei Drücken im Bereich von 10^2 Pa bis 10^5 Pa durchgeführt wird.

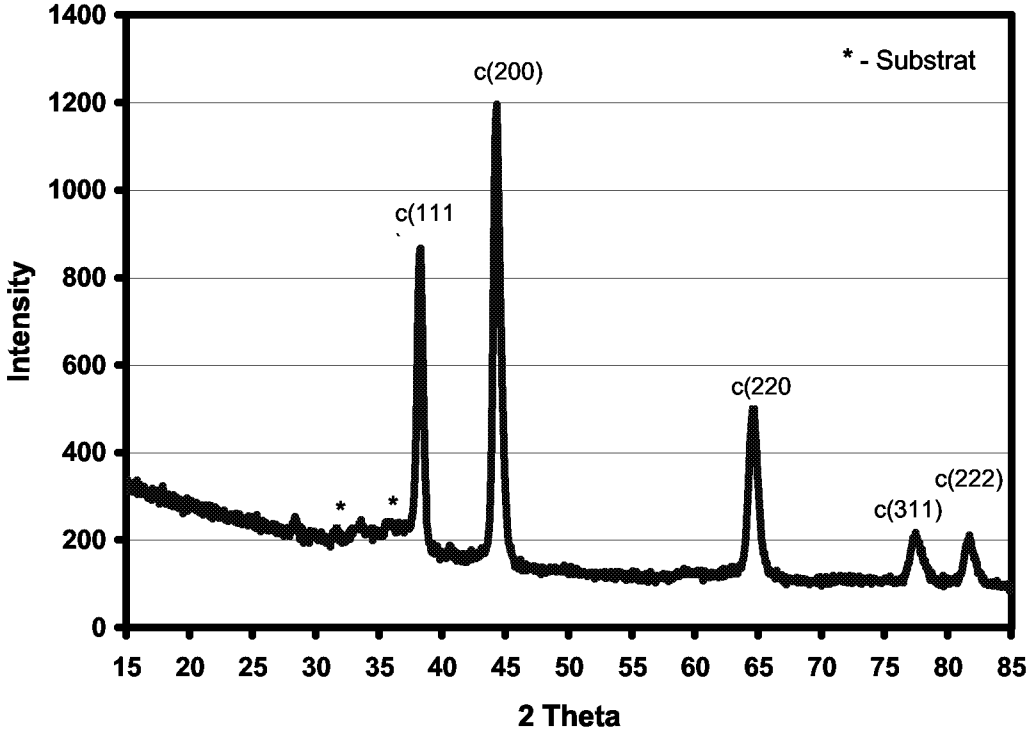

1400
1200
1000
800
600
400
200
0
Intensity
* - Substrat
c(200)
c(111
c(220
c(222)
c(311)
*
*
15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85
2 Theta

Abb. 1

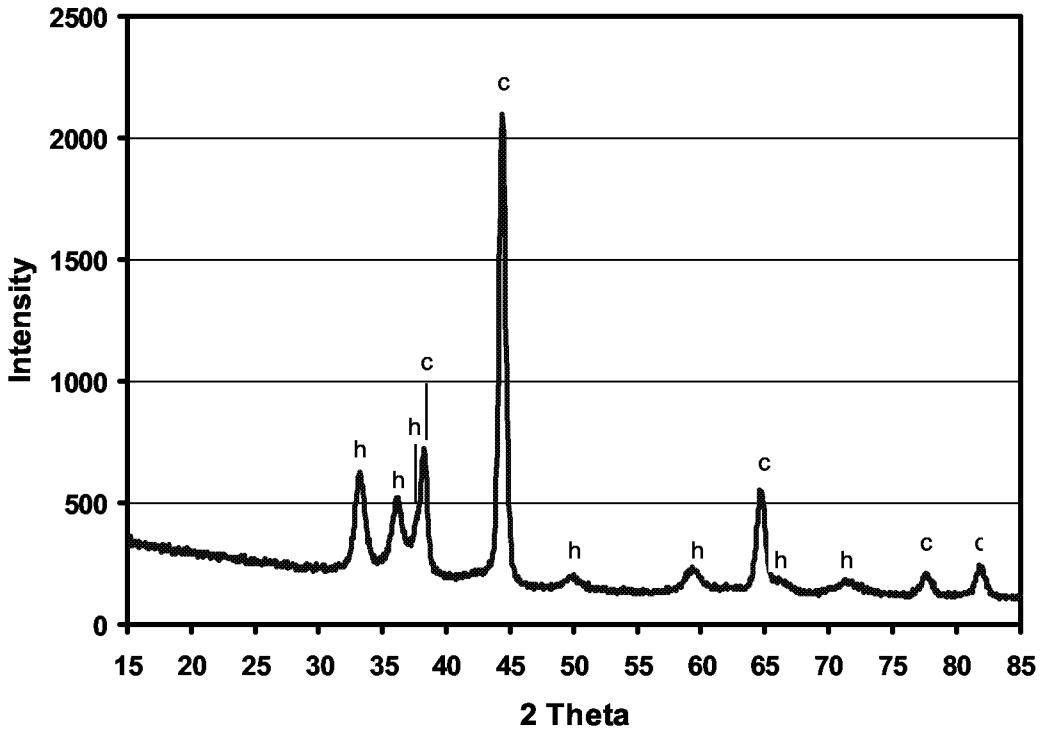

2500
2000
1500
1000
500
0
Intensity
c
c
h
h
h
h
h
h
h
c
c
c
15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85
2 Theta

Abb. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/063881

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C23C16/34

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)
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 practical, search terms used)
EPO-Internal, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 238 739 B1 (MADAR ROLAND ET AL) 29 May 2001 (2001-05-29)	6,7,9,10
A	column 2, line 47 - line 69; claims 1-5 column 4, line 7 - line 11	8
A	WO 03/085152 A (CEMECON AG; CREMER, RAINER; ERKENS, GEORG; LEYENDECKER, ANTONIUS) 16 October 2003 (2003-10-16) cited in the application page 3, line 15 - line 29; claims 1,9; figure 4; example 2	1-5

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] 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	Date of mailing of the international search report
28 August 2006	15/09/2006

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Teppo, K-M

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/063881

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	LEE S-H ET AL: "(TI1-XALX)N COATINGS BY PLASMA-ENHANCED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION" JOURNAL OF VACUUM SCIENCE AND TECHNOLOGY: PART A, AVS /AIP, MELVILLE, NY, US, vol. 12, no. 4, 1 July 1994 (1994-07-01), pages 1602-1607, XP000608885 ISSN: 0734-2101 page 1604, paragraph B abstract	1-5
A	WAHLSTROM U ET AL: "CRYSTAL GROWTH AND MICROSTRUCTURE OF POLYCRYSTALLINE TI1-XALXN ALLOY FILMS DEPOSITION BY ULTRA-HIGH-VACUUM DUAL-TARGET MAGNETRON SPUTTERING" THIN SOLID FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 235, no. 1/2, 25 November 1993 (1993-11-25), pages 62-70, XP000408749 ISSN: 0040-6090 page 66, left-hand column; figures 2,5b abstract	1-5
A	HÖRLING A ET AL: "Thermal stability of arc evaporated high aluminum-content Ti1-xAlxN thin films" JOURNAL OF VACUUM SCIENCE AND TECHNOLOGY A. VACUUM, SURFACES AND FILMS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, NEW YORK, NY, US, vol. 20, no. 5, September 2002 (2002-09), pages 1815-1823, XP012006202 ISSN: 0734-2101 the whole document	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2006/063881

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6238739 B1	29-05-2001	DE 69701129 D1	17-02-2000
		DE 69701129 T2	21-09-2000
		EP 0883698 A1	16-12-1998
		FR 2745299 A1	29-08-1997
		WO 9732057 A1	04-09-1997
		JP 2000505507 T	09-05-2000
WO 03085152 A	16-10-2003	AU 2003227598 A1	20-10-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/063881

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C23C16/34

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C23C

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

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X A	US 6 238 739 B1 (MADAR ROLAND ET AL) 29. Mai 2001 (2001-05-29) Spalte 2, Zeile 47 - Zeile 69; Ansprüche 1-5 Spalte 4, Zeile 7 - Zeile 11	6,7,9,10 8
A	WO 03/085152 A (CEMECON AG; CREMER, RAINER; ERKENS, GEORG; LEYENDECKER, ANTONIUS) 16. Oktober 2003 (2003-10-16) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 15 - Zeile 29; Ansprüche 1,9; Abbildung 4; Beispiel 2	1-5

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] 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" älteres Dokument, 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 anderen 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
28. August 2006	15/09/2006

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Teppo, K-M

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	LEE S-H ET AL: "(TI1-XALX)N COATINGS BY PLASMA-ENHANCED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION" JOURNAL OF VACUUM SCIENCE AND TECHNOLOGY: PART A, AVS /AIP, MELVILLE, NY, US, Bd. 12, Nr. 4, 1. Juli 1994 (1994-07-01), Seiten 1602-1607, XP000608885 ISSN: 0734-2101 Seite 1604, Absatz B Zusammenfassung	1-5
A	WAHLSTROM U ET AL: "CRYSTAL GROWTH AND MICROSTRUCTURE OF POLYCRYSTALLINE TI1-XALXN ALLOY FILMS DEPOSITION BY ULTRA-HIGH-VACUUM DUAL-TARGET MAGNETRON SPUTTERING" THIN SOLID FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, Bd. 235, Nr. 1/2, 25. November 1993 (1993-11-25), Seiten 62-70, XP000408749 ISSN: 0040-6090 Seite 66, linke Spalte; Abbildungen 2,5b Zusammenfassung	1-5
A	HÖRLING A ET AL: "Thermal stability of arc evaporated high aluminum-content Ti1-xAlxN thin films" JOURNAL OF VACUUM SCIENCE AND TECHNOLOGY A. VACUUM, SURFACES AND FILMS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, NEW YORK, NY, US, Bd. 20, Nr. 5, September 2002 (2002-09), Seiten 1815-1823, XP012006202 ISSN: 0734-2101 das ganze Dokument	1-5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/063881

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6238739 B1	29-05-2001	DE 69701129 D1	17-02-2000
		DE 69701129 T2	21-09-2000
		EP 0883698 A1	16-12-1998
		FR 2745299 A1	29-08-1997
		WO 9732057 A1	04-09-1997
		JP 2000505507 T	09-05-2000
WO 03085152 A	16-10-2003	AU 2003227598 A1	20-10-2003