



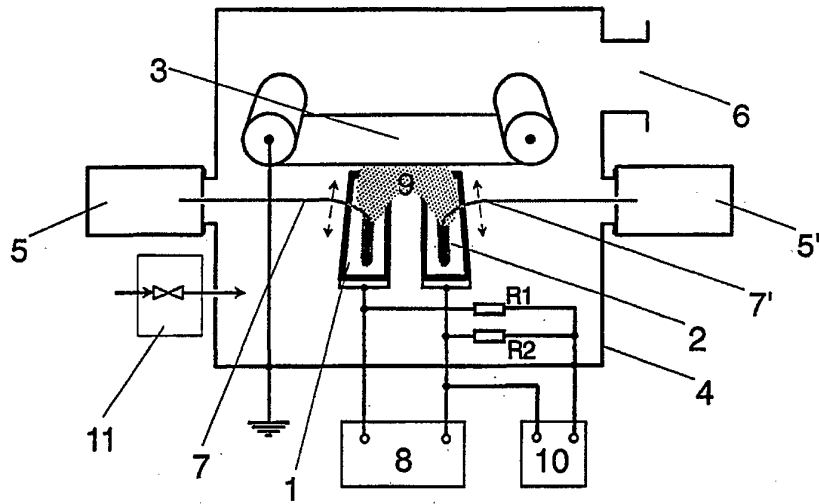
(51) Internationale Patentklassifikation⁶ : C23C 14/30, 14/32	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/12005 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. Mai 1995 (04.05.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE94/01207 (22) Internationales Anmeldedatum: 11. Oktober 1994 (11.10.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 36 681.3 27. Oktober 1993 (27.10.93) 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). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GOEDICKE, Klaus [DE/DE]; Pfeifferhannsstrasse 18, D-01307 Dresden (DE). SCHEFFEL, Bert [DE/DE]; Bautzner Landstrasse 66, D-01324 Dresden (DE). RESCHKE, Jonathan [DE/DE]; Weiße Gasse 5, D-01067 Dresden (DE). SCHILLER, Siegfried [DE/DE]; Platteite 17, D-01324 Dresden (DE). KIRCHHOFF, Volker [DE/DE]; Wetroer Strasse 7, D-01324 Dresden (DE). WERNER, Torsten [DE/DE]; Donndorfstrasse 16, D-01217 Dresden (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: 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: PROCESS AND SYSTEM FOR PLASMA-ACTIVATED ELECTRON-BEAM VAPORISATION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND EINRICHTUNG ZUM PLASMAAKTIVIERTEN ELEKTRONENSTRAHLVERDAMPFEN

(57) Abstract

A process and system for plasma-activated electron-beam vaporisation are disclosed. Known processes are not suitable to achieve very high coating rates under an intensive plasma influence. The spectrum of materials capable of being deposited should be very large, even in the case of insulating layers. The efficiency of the process should be high. According to the invention, the material to be vaporised is vaporised by means of electron beams (7') from at least two vaporisation crucibles (1; 1). An electric voltage is applied to the vaporisation crucibles, so that their vapour-generating areas act as electrodes of an electric discharge. The material to be vaporised acts as a cathode or anode. The vaporisation crucibles (1; 1) are connected to earth potential through ohmic resistances (R1; R2). This process and system are preferably suitable for reactive coating large surfaces, as well as for reactive coating components, tools and steel strips (substrate 3).



(57) Zusammenfassung

Die bekannten Verfahren sind nicht geeignet, sehr hohe Beschichtungsraten bei intensiver Plasmaeinwirkung zu erreichen. Das Spektrum der abscheidbaren Materialien soll sehr groß sein, auch für isolierende Schichten. Der Wirkungsgrad des Verfahrens soll hoch sein. Erfindungsgemäß wird das Verdampfungsgut aus mindestens zwei Verdampfertiegeln (1; 2) mit Elektronenstrahlen (7¹) verdampft. An die Verdampfertiegel wird eine elektrische Spannung angelegt, so daß die dampfabgebenden Bereiche als Elektroden einer elektrischen Entladung dienen. Das Verdampfungsgut wirkt als Katode oder Anode. Die Verdampfertiegel (1; 2) sind über die Ohmschen Widerstände (R1; R2) mit Massepotential verbunden. Das Verfahren und die Einrichtung ist vorzugsweise zum reaktiven Beschichten großer Flächen sowie zum reaktiven Beschichten von Bauteilen, Werkzeugen und Bandstahl (Substrat 3).

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

**VERFAHREN UND EINRICHTUNG ZUM PLASMAAKTIVIERTEN ELEKTRONENSTRAHL-
VERDAMPFEN**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Verdampfen von Materialien im Vakuum aus zwei oder mehreren Tiegeln mittels Elektronenstrahl und die Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens. Das Verfahren ist vorzugsweise zum Bedampfen großer Flächen geeignet und findet insbesondere Anwendung zum reaktiven Beschichten von Bauteilen, Werkzeugen und Bandstahl.

Beim Elektronenstrahlverdampfen wird ein hochenergetischer Elektronenstrahl mittels elektrischer oder magnetischer Felder abgelenkt und fokussiert und direkt auf die Oberfläche des zu verdampfenden Materials gerichtet. Ein entscheidender Vorteil des Elektronenstrahlverdampfens liegt darin begründet, daß die dampfabgebende Oberfläche direkt beheizt wird, ohne daß die Energiezufuhr über den Tiegel bzw. das Verdampfungsmaterial erfolgt. Das ermöglicht auch die Verwendung von wassergekühlten Kupfer-Tiegeln, wodurch Reaktionen zwischen Tiegelwand und Verdampfungsgut unterbunden werden. Ein weiterer wichtiger Grund für den Einsatz dieses Verfahrens ist die gute örtliche und zeitliche Steuerbarkeit des Elektronenstrahls, wodurch die Verwendung von großflächigen Verdampfertiegeln möglich wird. Mit entsprechend leistungsfähigen Elektronenstrahlkanonen vom Axialtyp werden höchste Verdampfungsraten realisiert.

Zur Abscheidung von Misch- und Legierungsschichten ist es bekannt, aus zwei oder mehreren Tiegeln, die mit unterschiedlichen Materialien gefüllt sind, gleichzeitig zu verdampfen. Die Verdampfungsraten aus den einzelnen Tiegeln werden durch Steuerung der Strahlleistung und Ablenkung so eingestellt, daß Schichten mit der erforderlichen Schichtzusammensetzung abgeschieden werden. Die Tiegel werden im zeitlichen Wechsel von einer oder mehreren Elektronenkanonen beaufschlagt. Mehrere Verdampfertiegel werden auch zur Beschichtung von sehr großen Substratflächen und zur Beschichtung mit sehr hoher Beschichtungsrate bei begrenzter Verdampfungsrate je Tiegel eingesetzt.

Ein Nachteil des Elektronenstrahlverdampfens besteht in dem relativ geringen Anteil von angeregten und ionisierten Teilchen und der geringen Energie der verdampften Teilchen. Der Grund dafür ist die relativ geringe Temperatur an der dampfabgebenden Oberfläche. Ein weiterer Grund ist, daß der Wirkungsquerschnitt für den Stoß zwischen hochenergetischen Strahlelektronen und Dampfteilchen und damit die Ionisierungswahrscheinlichkeit im Dampf sehr gering ist. Wesentliche Voraussetzungen für die Abscheidung qualitativ hochwertiger, dichter Schichten - besonders bei niedriger Substrattemperatur und zur Herstellung von Verbindungsschichten durch reaktive Prozeßführung - ist jedoch gerade ein hoher Anregungs- und Ionisierungsgrad des Dampfes.

Es sind viele Verfahren zur plasmagestützten Schichtabscheidung bekannt, die die obengenannten Nachteile vermeiden sollen. Eines der bekanntesten ist die ionengestützte reaktive Verdampfung, bei welcher die auf der Schmelzbadoberfläche durch den primären energiereichen Elektronenstrahl erzeugten Streu- und Sekundärelektronen durch eine zusätzliche Elektrode beschleunigt werden. Die Elektrode wird auf ein geringes, positives Potential (20...100 V) gelegt und in der Verdampfungszone so angeordnet, daß auf dem Weg der Elektronen zur Anode möglichst viele Stöße zwischen Elektronen, Dampf- und Reaktivgasteilchen erfolgen können. Es bildet sich eine Glimmentladung aus, und ein Ionenstrom erreicht das Substrat. Die Energie der positiv ionisierten Teilchen kann zusätzlich durch eine an das Substrat gelegte negative Bias-Spannung erhöht werden (US 3,791,852). Dieses Verfahren hat sich bisher jedoch technisch nicht durchgesetzt, da Versuche, den Prozeß großtechnisch durch den Einsatz von großen Verdampfertiegeln mit hohen Verdampferaten zu nutzen, gescheitert sind. Ein Hauptgrund dafür ist die vergleichsweise geringe Ionenstromdichte am Substrat.

Weiterhin ist eine Einrichtung bekannt, welche das obengenannte Prinzip dahingehend verbessern soll, daß stöchiometrische Schichten aus chemischen Verbindungen auch bei höheren Beschichtungsraten abgeschieden werden können. Diese Einrichtung ist dadurch gekennzeichnet, daß der Verdampfertiegel von einer Kammer umgeben ist, die in Richtung auf das Substrat eine Blendenöffnung auf-

weist. Außerhalb der Kammer ist eine positiv vorgespannte Elektrode angeordnet, welche die in der Innenkammer erzeugten Ladungsträger absaugt, wobei eine im Bereich von Blendenöffnung und Elektrode brennende Glimmentladung erzeugt wird (DE 36 27 151 A 1). Die Nachteile des Verfahrens liegen darin begründet, daß das Reaktivgas in die Innenkammer eingelassen wird und darin ein erhöhter Druck entsteht. Die angestrebten Wechselwirkungen zwischen Elektronenstrahl und Reaktivgas führen jedoch bei höheren Beschichtungsraten und den damit erforderlichen höheren Gasmengen zu einer starken Streuung des Elektronenstrahls. Der mit dieser Anordnung erreichbare Ionisierungsgrad ist für viele reaktive Beschichtungsprozesse zu niedrig. Außerdem schlägt sich ein großer Anteil des verdampften Materials auf der Wandung der Innenkammer ungenutzt nieder.

Weiterhin wurden, um diese Mängel zu beseitigen, effektive Elektronenquellen entwickelt, die mit geringen Beschleunigungsspannungen arbeiten. Dazu zählen die Niedervoltbogen-Verdampfer und Hohlkatoden-Elektronenstrahl-Verdampfer mit geheizter oder kalter Katode. Charakteristisch für diese Verfahren ist die Ausbildung des Tiegels als Anode einer elektrischen Entladung und der Einlaß eines Arbeitsgases (z. B. Argon) in einer separaten Katodenkammer. Da in der Beschichtungskammer ein geringer Gasdruck notwendig ist, müssen Druckstufen zwischen Katoden- und Beschichtungskammer angeordnet werden. Dazu ist auch ein Verfahren zum Verdampfen von Metallen beschrieben, bei welchem ein Elektronenstrahl eines Transverseverdampfers und ein Niedervoltbogen auf den als Anode geschalteten Tiegel gerichtet werden (DE 28 23 876 C 2). Gegenüber den Einzelverfahren können damit Verdampfungsrate und Ionisierung bzw. Anregung unabhängiger voneinander eingestellt werden. Die Plasmaaktivierung ist bei diesen Prozessen sehr intensiv, diese Verfahren sind technisch etabliert und liefern in der Praxis Schichten mit guten Eigenschaften. Beschichtungsraten über 1 $\mu\text{m/s}$ wurden mit diesen Verfahren jedoch nicht erreicht. Die Übertragung dieser Verfahren auf ausgedehnte Tiegel zur Beschichtung großer Flächen wurde bisher nicht gelöst.

Es ist auch bekannt, Vakuumbogen-Verdampfer - auch Bogenverdampfer genannt - für Beschichtungsaufgaben einzusetzen (DE 31 52 736; US 4,673,477; DE 40 06 456). Ein Lichtbogen wird auf der Katode des Bogenverdampfers gezündet. Der Lichtbogen brennt im selbsterzeugten Dampf zwischen Katode und Anode, wobei sich die Entladung auf der Katodenseite in sogenannten Katodenflecken mit sehr hohen Stromdichten ($j=10^5 \dots 10^8 \text{ A/cm}^2$) zusammenschnürt. Die Katodenflecke, in denen sich die Aufschmelzung und Verdampfung des Targetmaterials vollzieht, bewegen sich stochastisch und sprunghaft über die Katodenoberfläche. Die mittlere Driftgeschwindigkeit und die Richtung dieser Bewegung werden vom Targetmaterial, vom Bogenstrom, äußeren magnetischen Feldern und der Anwesenheit zusätzlich eingebrachter Gase beeinflusst. Der entscheidende Vorteil dieses Verfahrens liegt in dem sehr hohen Ionisierungsgrad der erzeugten Dampf Wolke (10...90 %) mit einem hohen Anteil an mehrfach ionisierten Teilchen. Mit diesem Verfahren aufgebrauchte Schichten sind sehr dicht und weisen eine hohe Haftfestigkeit auf.

Diese Vorteile werden jedoch bei vielen Anwendungen durch den unerwünschten Einbau von zahlreichen Mikropartikeln bis ca. 50 μm Größe, den sogenannten Droplets, stark eingeschränkt. Diese Droplets werden aufgrund der überaus hohen Stromdichte in den Schmelzkratern an der Katodenoberfläche herausgeschleudert. Häufigkeit und Größe dieser Droplets können durch verschiedene Maßnahmen reduziert werden. Dazu zählen Methoden zur nachträglichen Filterung der Droplets mittels magnetischer oder elektrischer Umlenkfelder für geladene Partikel. Auch die Beschränkung der hohen Eigendynamik des katodischen Bogenfußpunktes durch Magnetfelder zum gleichmäßigen Abtragen der Targetoberfläche unterdrückt oder vermeidet die Droplets. Das gleiche erreicht ein Elektronenstrahl zur Führung und Stabilisierung des Katodenfußpunktes. Die Bogenentladung wird dabei in einem Bereich betrieben, in dem ein wesentlicher Teil des Bogenstromes durch kleine Flecken auf der Targetoberfläche fließt und das Target als Katode geschaltet ist. Der Elektronenstrahl erzeugt eine lokale Dampf Wolke über dem Target. Der Katodenfußpunkt wird in der lokalen Dampf Wolke konzentriert und kann durch Ablenkung von Laser- bzw. Elektronenstrahl über die Targetoberfläche geführt werden.

Diese genannten Verfahren zum Bogenverdampfen führen zu keiner vollständigen Verhinderung der Dropletbildung und nennenswerten Erhöhung der Verdampfungsrate. Zur Aufrechterhaltung der elektrischen Entladung zur Plasmaaktivierung sind zusätzliche Elektroden erforderlich, die bei reaktiver Prozeßführung durch Bedeckung mit isolierenden Schichten unbrauchbar werden. Außerdem geht ein Teil der elektrischen Leistung der Entladung in diesen Elektroden verloren.

Schließlich ist auch eine Bogenentladung für Beschichtungszwecke bekannt, bei welcher die Anode als thermisch isolierter Tiegel ausgebildet ist und mit dem Elektronenstrom eines Bogens aufgeheizt wird, welcher auf einer separaten, kalten Katode brennt (DE 34 13 891 C 2). Auf dem heißen Verdampfungsgut der Anode konzentriert sich der Bogen zu sogenannten Anodenflecken und führt zu dessen intensiver Verdampfung, Anregung und Ionisierung. Der Bogen brennt vorwiegend im Dampf des anodischen Verdampfungsgutes. Diese Form der Bogenverdampfung vermeidet zwar die Entstehung von Droplets, aber die Nachteile sind die geringere Ionisierung des Dampfes, die Schwierigkeit, die gleichzeitig entstehenden Dämpfe von Anode und Katode zu trennen, und der notwendige Energieverbrauch zur Verdampfung von Katodenmaterial, das nicht zur Schichtbildung beiträgt.

Es ist auch ein Verfahren zum Verdampfen von Material im Vakuum bekannt, bei welchem das zu verdampfende Material in dem Verdampfertiegel mit hochenergetischen Elektronenstrahlen beaufschlagt wird und gleichzeitig das Material mit Elektronen aus einer Niedervoltbogenentladung zwischen einer Katode und einer in der Verdampfungskammer befindlichen Anode beschossen wird (DE 32 06 882 A 1). Mit diesem Verfahren werden zwar einige Mängel der bekannten Verfahren beseitigt, aber die Beschichtungsrate ist bei intensiver Plasmaeinwirkung zum Beschichten großer Substratflächen zu gering. Dieser Mangel ist auch dadurch begründet, daß die Energie der abgeschiedenen Teilchen unzureichend steuerbar ist, was letztendlich die Qualität der aufbrachten Schicht mindert.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum plasmaaktivierten Elektronenstrahlverdampfen und die Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens zu schaffen, mit dem eine sehr hohe Beschichtungsrate bei intensiver Plasmaeinwirkung erreicht wird. Es sollen ein hoher Ionisierungs- und Anregungsgrad des erzeugten Dampfes möglich und das Spektrum der abscheidbaren Materialien sehr groß sein. Das Verfahren soll insbesondere eine reaktive Prozeßführung, auch zur Abscheidung von elektrisch isolierenden Schichten, ermöglichen. Dabei sollen keine zusätzlichen Elektroden verwendet werden, welche während des Beschichtungsprozesses mit isolierenden Schichten bedeckt und dadurch unwirksam werden. Das Verfahren soll einen guten Wirkungsgrad hinsichtlich der umgesetzten elektrischen Leistung haben. Die Beschichtung großer Substratflächen soll durch große Verdampferflächen möglich sein, und dabei sollen sich die Beschichtungsrate, die Ionenstromdichte am Substrat und die mittlere Energie der abgeschiedenen Teilchen gut steuern lassen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe nach den Merkmalen des Patentanspruches 1 und 14 gelöst. Weitere Ausgestaltungen des Verfahrens zeigen die Patentansprüche 2 bis 13.

Das erfindungsgemäße Verfahren nutzt die Besonderheiten dieser speziellen elektrischen Entladung, aus denen sich die Vorteile des Verfahrens ergeben. Die Entladung brennt im Dampf des Verdampfungsmaterials und dient damit unmittelbar der Aktivierung des Dampfes. Zur Aufrechterhaltung der Entladung wird kein zusätzliches Prozeßgas benötigt. Deshalb ist das Verfahren zur plasmagestützten Abscheidung sehr reiner Schichten besonders geeignet. Es kann für bestimmte Anwendungsfälle zweckmäßig sein, bis zu einem bestimmten Druck zusätzliches Inertgas, vorzugsweise Argon, in die Verdampfungszone einzulassen, wodurch die Entladungsbedingungen und die Schichtbildung beeinflusst werden. Weiterhin ist dieses Verfahren hervorragend zur reaktiven Prozeßführung geeignet. In diesem Fall wird in bekannter Weise ein Reaktivgas (z. B. N_2 , O_2) in den Rezipienten eingelassen. Die Bogenentladung erzeugt eine solche hohe Plasmadichte, daß verstärkt Reaktionen zwischen Reaktivgasteilchen und abgeschiedenen Dampfteilchen sowohl am Substrat als auch in der Verdampfungszone

erfolgen. Es können stöchiometrische Schichten abgeschieden werden, wenn Verdampfungsrate und Reaktivgaseinlaß geeignet aufeinander abgestimmt sind. Diese Schichten aus chemischen Verbindungen, welche sich natürlich auch auf allen anderen Oberflächen im Verdampfungsraum niederschlagen, können auch elektrisch isolierend (z. B. oxidisch) sein. Solche isolierenden Schichten können die beschriebene Entladungsform nicht beeinträchtigen, da beide Elektroden heiß und dampfabgebend sind und durch den Elektronenstrahl und die Entladung selbst ständig freigehalten werden. Das Problem der Kontamination der Elektroden während des Prozesses, das eine Prozeßunterbrechung herbeiführt, tritt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht auf.

Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß die gesamte elektrische Leistung der Bogenentladung im Prozeß genutzt wird. Für die elektrische Entladung wirken ausschließlich Elektroden, welche direkt am Prozeß der Verdampfung und Plasmaaktivierung beteiligt sind. Sowohl der katodische als auch der anodische Bogenansatz sind auf die heißen und verdampfenden Bereiche der Oberfläche des Verdampfungsgutes konzentriert. Wärmeenergie, die durch die elektrodennahen Prozesse in die Anode bzw. die Katode übergeht, führt damit zu einer noch intensiveren Verdampfung der Elektroden. Der Anteil der elektrischen Leistung der Bogenentladung, der in der Plasmazone umgesetzt wird, hält die Ionisierungs- und Anregungsprozesse im Dampf aufrecht.

Mit dem Verfahren werden dropletfreie und dichte Schichten abgeschieden. Die Dropletmission von Bogenentladungen ist eng an Katodenmechanismen mit sehr hohen Stromdichten gekoppelt. Durch bestimmte Betriebsbedingungen, die mit einer sehr hohen Dampfdichte und hoher Katodentemperatur verbunden sind, läßt sich die Ausbildung von Katodenflecken verhindern. Es bildet sich ein intensives, über den heißen und verdampfenden Teilen der Katodenoberfläche weitgehend gleichmäßig verteiltes Plasma aus. Der Bogenansatz im Bereich der Katode hat in diesem Fall diffusen Charakter, verbunden mit relativ geringen Stromdichten ($j = 10 \dots 1000 \text{ A/cm}^2$). Die für Vakuum-Bogenentladungen sonst typischen nichtstationären Erscheinungen wie stochastische Katodenfleckbewegung, häufiges Verlöschen der Entladung, starke Schwankungen

von Brennspannung und Plasmaintensität werden bei diesem erfindungsgemäßen Verfahren weitgehend vermieden.

Weitere besondere Vorteile des Verfahrens hängen damit zusammen, daß der Elektronenstrahl sehr schnell abgelenkt werden kann und innerhalb gewisser Grenzen beliebige lineare und flächige Figuren auf dem Verdampfungsgut zeichnen kann, die den Fußpunktbereich für den diffusen Bogen bilden. Zur Erzielung einer bestimmten Leistungsdichte kann der Elektronenstrahl fokussiert oder defokussiert werden. Damit können der Ort sowie die Fläche und folglich die Stromdichte des katodischen Ansatzes der diffusen Bogenentladung gesteuert werden. Es lassen sich vor allem auch großflächig ausgedehnte Plasmabereiche erzeugen, während das Problem von flächenhaft ausgedehnten Plasmaquellen bisher meistens durch eine Aneinanderreihung mehrerer einzelner Plasmaquellen mit zugehörigen separaten Stromversorgungen gelöst wurde. Das Verfahren läßt es überraschenderweise zu, den Bogen auf der Katodenoberfläche in mehrere räumlich voneinander getrennte Gebiete zu teilen, indem durch den Elektronenstrahl verschiedene Gebiete der Oberfläche nacheinander, aber durch eine hohe Wechselfrequenz bedingt quasi gleichzeitig beheizt werden. Auch auf dem anodisch wirkenden Verdampfungsgut lassen sich durch Elektronenstrahlableitung mehrere verschiedene Gebiete beheizen. Somit können auch räumlich ausgedehnte, große Verdampfertiegel für die Beschichtung von großflächigen Substraten verwendet werden. Mehrere getrennte Gebiete auf der Oberfläche des Verdampfungsgutes können durch ein einziges Verdampfersystem (Elektronenkanone mit Ablensystem) und ein gemeinsames Plasma-Stromversorgungssystem aktiviert werden.

Zur Verdampfung von Metallen und Legierungen oder zur Abscheidung von Verbindungsschichten mittels reaktiver Verdampfung eines Metalls werden die Verdampfertiegel mit dem gleichen Verdampfungsgut gefüllt. Zur Abscheidung von Misch- oder Legierungsschichten durch Ko-Verdampfung werden die beteiligten Verdampfertiegel mit unterschiedlichen Verdampfungsmaterialien gefüllt. Durch unabhängige Einstellung von Elektronenstrahlleistung, Ablenkung und Fokussierung für jeden der beteiligten Tiegel kann die Schichtzusammensetzung gezielt beeinflusst werden. Die elek-

trische Entladung kann bei entsprechender Dampfdichte auch über die sich durchdringenden Dampfwolken unterschiedlicher Materialien betrieben werden.

Die anodischen und katodischen Prozesse liefern unterschiedliche Beiträge zur Plasmaaktivierung und Verdampfung. Bei den meisten Materialien findet in Katodennähe die intensivere Plasmaerzeugung statt. Eine vorteilhafte Ausgestaltung des Verfahrens besteht vor allem darin, daß jeder Verdampfertiegel abwechselnd als Anode oder Katode geschaltet wird. Im Wechselspannungsbetrieb ergibt sich der Vorteil, daß die jeweils beteiligten Verdampfertiegel im zeitlichen Mittel gleichartig wirken. Die Verdampfertiegel sind gleichermaßen an den Prozessen zur Plasmaaktivierung beteiligt, was besonders bei der Verdampfung aus mehreren mit unterschiedlichen Materialien gefüllten Verdampfertiegeln von Bedeutung ist. Gegenüber der Gleichstrom-Variante des Verfahrens ergibt sich im Wechselspannungsbetrieb außerdem eine weitaus symmetrische Plasmaverteilung im Verdampfungsraum zwischen den Verdampfertiegeln. Im einfachsten Fall wird eine sinusförmige Wechselspannung zwischen zwei Verdampfertiegeln angelegt. Die Bogenstromversorgung wird vorzugsweise als bipolare Pulsstromversorgung ausgelegt. Damit sind beliebige Pulsformen, Pulsamplituden und unterschiedliche Pulslängen und Pulspausen für positive und negative Polung möglich. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, Verdampfungsparameter (Verdampfungsrate durch Elektronenstrahl-Leistung, Fokussierung und Ablenkung) und Plasmaparameter (Ionisierung- und Anregungsgrad durch Bogenentladung) weitgehend unabhängig voneinander und für jeden Verdampfertiegel getrennt einzustellen und den energetischen und reaktionskinetischen Bedingungen des jeweiligen Beschichtungsprozesses anzupassen.

Zur Energieerhöhung der auf das Substrat treffenden Ionen wird in an sich bekannter Weise an das Substrat eine gegenüber den Verdampfertiegeln negative Bias-Spannung angelegt. Bei sehr großen Substratflächen erreicht der dadurch erzeugte Bias-Strom Werte von z. B. 100 A. Aufladungen können unter bestimmten Bedingungen dazu führen, daß sich der Strom zum Substrat spontan zu einer Bogenentladung mit Katodenflecken auf dem Substrat zusammenschürt. Um solche Erscheinungen zu verhindern oder

entstandene Bögen sofort wieder zu löschen, wird auch die Bias-Stromversorgung gepulst ausgeführt. Wird die Entladung zwischen den Tiegeln mit Wechselstrom betrieben, so ist es zweckmäßig, die Biasspannung mit der doppelten Frequenz gegenüber der Frequenz der Wechselstromentladung mit zeitsynchronen Nulldurchgängen beider Spannungen zu betreiben.

An drei Ausführungsbeispielen wird die Erfindung näher erläutert. Die zugehörigen Zeichnungen zeigen:

In Fig. 1 ist die einfachste Variante des Verfahrens dargestellt. Es soll durch plasmagestützte Abscheidung eine dichte und korrosionsbeständige Titanschicht auf Stahlblech mit einer Gleichstromentladung erzeugt werden. Es werden zwei Verdampfertiegel 1; 2 verwendet, die mit Ti als Verdampfungsgut gefüllt sind. Der Elektronenstrahl (100 kW bei 40 kV) beheizt wechselweise das Verdampfungsgut von Verdampfertiegel 1 und 2 mit einer Verweilzeit von je 20 ms. Der Elektronenstrahl überstreicht durch schnelle Ablenkung auf beiden Verdampfertiegeln 1; 2 eine Fläche von je ca. 30 cm². Die Verdampfertiegel 1; 2 sind über die Widerstände R 1 und R 2 jeweils mit dem Massepotential verbunden und dienen der Ableitung des Elektronenstrahlstroms. Die Größe der Widerstände R 1 und R 2 muß zwei Bedingungen erfüllen: Erstens muß der Spannungsabfall, der am Widerstand durch den abgeleiteten Elektronenstrahlstrom I(ES) entsteht, klein gegenüber der Elektronenstrahl-Beschleunigungsspannung U(ES) sein; d. h. $R 1 = R 2 \ll U(ES) / I(ES)$. Zweitens soll der Verluststrom durch die Widerstände R 1 und R 2, der nach Anlegen der Bogenspannung U(arc) an die Verdampfertiegel 1; 2 entsteht, klein gegenüber dem Bogenstrom I(arc) sein, d. h. $(R 1 + R 2) \gg U(arc) / I(arc)$. Die Größe der Widerstände R 1; R 2 wurde zu jeweils 20 Ω gewählt. Zwischen den Verdampfertiegeln 1; 2 wird die Bogen-Gleichspannung U(arc) mit dem negativen Pol am Verdampfertiegel 1 angelegt. Der Verdampfertiegel 1 dient also als Katode, Verdampfertiegel 2 als Anode der Entladung. Zwischen Verdampfertiegel 1 und dem Substrat 3 liegt die Biasspannung U(bias) mit dem negativen Pol am Substrat 3; dem Stahlblech. Gegenüber dem Verdampfertiegel 2 ist die Biasspannung des Substrates 3 um die Bogenspannung U(arc) erhöht. Das Substrat 3 kann wahlweise auch

auf Massepotential gelegt werden (gestrichelte Linie). Die Bogenentladung wird bei einer Stromstärke von 600 A betrieben, hat auf der Katodenseite einen diffusen Bogenansatz auf einer Fläche von ca. 30 cm² und brennt ausschließlich im Titandampf. Das Substrat 3 wird in einem Abstand von 30 cm über die Verdampfungszone bewegt. Es entsteht eine dichte und gut haftfeste Titan-Schicht.

Anhand von Fig. 2 wird eine Verfahrensvariante zur plasmagestützten Abscheidung von Titanoxid-Schichten auf Stahlblech mit einer durch einen Sinus-Wechselstrom gespeisten Entladung erläutert. Es werden zwei Verdampfertiegel 1; 2 mit Titan gefüllt. Der Elektronenstrahl beheizt wechselweise das Verdampfungsgut von Verdampfertiegel 1 und 2 mit einer Verweilzeit von je 10 ms durch schnelle Ablenkung auf einer Fläche von je ca. 30 cm². Die zwei Verdampfertiegel 1; 2 sind über die Widerstände R 1 und R 2 jeweils mit dem Massepotential verbunden und dienen der Ableitung des Elektronenstrahlstroms. Die Dimensionierung der Widerstände R 1; R 2 erfolgt wie im Beispiel 1. Die Stromversorgungseinheit S 1 überträgt eine sinusförmige Wechselspannung an die Verdampfertiegel 1 und 2. Sie dienen damit abwechselnd mit der Frequenz der Sinusspannung von 1000 Hz als Anode bzw. Katode der Bogenentladung. Die Biasspannung ist mittels der Stromversorgungseinheiten S 2 und S 3 gepulst ausgeführt. Als Speisespannung wird dafür dieselbe Wechselspannung wie zur Speisung der Bogenstromversorgungseinheit S 1 verwendet. Sie wird mit der Stromversorgungseinheit S 2 transformiert und mit der Stromversorgungseinheit S 3 gleichgerichtet. Die entstandenen Sinus-Halbwellen-Impulse (negative Polarität am Substrat) mit gegenüber der Eingangssinusspannung doppelter Frequenz werden auf eine Mittelanzapfung des Ausgangsübertragers der Stromversorgungseinheit S 1 geschaltet. Diese Schaltungsanordnung hat den Vorteil, daß Bias-Impulsspannung und Bogen-Wechselspannung genau miteinander synchronisiert sind, d. h. die Nullstellen von Bias- und Bogen-Spannung treffen zeitlich aufeinander. Zur Stützung der Entladung wird in die Verdampfungszone Argon bei einem Druck von ca. 0,2 Pa eingelassen. Die Bogenentladung wird bei einer Stromstärke von 600 A betrieben und hat auf dem Verdampfungsgut beider Tiegel 1; 2 einen diffusen Ansatz. Außerdem wird Sauerstoff bis zu einem

Totaldruck von 1 Pa in die Verdampfungszone eingelassen, wodurch eine stöchiometrische Schicht aus Titanoxid auf dem Substrat 3 entsteht.

Anhand von Fig. 3 wird eine Einrichtung zur Beschichtung von Bandstahl (Substrat 3) mit Titanoxid aus zwei großen rechteckförmigen Verdampfertiegeln erläutert. An einem Rezipienten 4, der über den Vakuum-Pumpstutzen 6 bis zu einem Druck von 10^{-3} Pa evakuiert wird, sind zwei Elektronenkanonen 5; 5' angeflanscht. Die Elektronenkanonen 5; 5' beheizen jeweils einen von zwei wassergekühlten Verdampfertiegeln 1 und 2 der Abmessungen 500 mm x 200 mm mit einer Elektronenstrahlleistung von jeweils 200 kW. Zwei unabhängige Magnetsysteme (nicht dargestellt) erzeugen statische Magnetfelder, welche die horizontal eingeschossenen Elektronenstrahlen 7; 7' auf die Verdampfertiegel ablenken. Ablenkensysteme in den Elektronenkanonen 5; 5' ermöglichen die programmierte Ablenkung der Elektronenstrahlen 7; 7' über die gesamte Tiegellänge. Die Verdampfertiegel 1; 2 sind über die ohmschen Widerstände R 1; R 2 mit Massepotential verbunden. Zwischen diese Verdampfertiegel 1; 2 wird eine Wechsel-Pulsspannung von 100 Hz gelegt, die von der Stromversorgung 8 geliefert wird. Bei einem Abstand von 5 cm sind die Verdampfertiegel 1; 2 ausreichend nahe nebeneinander angeordnet, so daß sich ihre Dampfwolken durchdringen. Es zündet ohne zusätzliche Zündeinrichtung und ohne Einlaß eines Prozeßgases eine stromstarke Bogenentladung, die bei ca. 50 V Brennspannung und einer Stromstärke von 2000 A betrieben wird. Ein intensiv leuchtendes diffuses Plasma 9 bildet sich über beiden Verdampfertiegeln 1; 2 gleichermaßen aus und erfüllt den Verdampfungsraum zwischen der Tiegelebene und der 40 cm höher gelegenen Substratebene. Zwischen einem der Verdampfertiegel 1; 2 und dem Substrat 3 wird eine gepulste Bias-Spannung mit einer Amplitude von 300 V gelegt, die von der Stromversorgung 10 geliefert wird. Diese gegenüber Masse positive Bias-Spannung hat die doppelte Frequenz wie die Bogen-Wechselspannung. Über das Gaseinlaßsystem 11 wird Sauerstoff in die Verdampfungszone eingelassen. Das Substrat 3 befindet sich auf Massepotential und wird mit energiereichen Ionen und Neutralteilchen aus der Verdampfungszone beschossen, die mit den Sauer-

stoffteilchen reagieren und eine dichte Titanoxid-Schicht auf dem Substrat 3 bilden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum plasmaaktivierten Elektronenstrahlverdampfen, indem Verdampfungsgut aus mindestens zwei Verdampfertiegeln durch Einwirkung von Elektronenstrahlen verdampft wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß an die Verdampfertiegel eine elektrische Spannung gelegt wird, so daß die durch die Elektronenstrahlen geheizten und dampfabgebenden Bereiche des Verdampfungsgutes als Elektroden einer elektrischen Entladung wirken und dabei das Verdampfungsgut mindestens eines Verdampfertiegels als Katode und das Verdampfungsgut mindestens eines weiteren Verdampfertiegels als Anode geschaltet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß an das Verdampfungsgut der Verdampfertiegel als Entladungsspannung eine Wechselspannung beliebiger Pulsform derart angelegt wird, daß Katode und Anode ständig gewechselt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Amplitude, Form und Dauer der Pulse sowie die Pulspausenzeiten der Wechselspannung für jede Polarität der Pulse getrennt gesteuert werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Energiedichte auf dem Verdampfungsgut so hoch eingestellt wird, daß die Entladung eine Bogenentladung mit diffusem Katodenansatz ohne Katodenflecke ist.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß auf dem Verdampfungsgut innerhalb eines Verdampfertiegels die Elektronenstrahlen derart programmiert abgelenkt werden, daß auf dem Verdampfungsgut mehrere quasi gleichzeitig beheizte Bereiche entstehen und über jeden Bereich ein Teil des Entladungsstromes fließt.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Stützung der Entladung ein Anteil eines inerten Gases, vorzugsweise Argon, in den Entladungsraum eingebracht wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Verdampfertiegel mit gleichem oder unterschiedlichem Material gefüllt werden.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Herstellung von Verbindungsschichten während des Verdampfungsprozesses ein Reaktivgas eingelassen wird.
9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Verhältnis der elektrischen Leistung der Elektronenstrahlen zur Leistung der elektrischen Entladung frei wählbar eingestellt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß an die zu bedampfenden Substrate ein frei wählbares Potential angelegt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß an die zu bedampfenden Substrate gegenüber den Verdampfertiegeln eine negative Gleichspannung angelegt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß an die zu bedampfenden Substrate gegenüber den Verdampfertiegeln eine gepulste negative Gleichspannung mit einstellbarer Pulsform, Pulsamplitude, Pulsdauer und Pulspausenzeit angelegt wird.
13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Entladungswechselspannung und die gepulste Substratspannung auf zeitgleiche Nulldurchgänge synchronisiert werden und die Frequenz der Substratspannung doppelt so groß wie die Frequenz der Entladungswechselspannung eingestellt wird.
14. Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, bestehend aus einem Rezipienten mit mindestens zwei darin angeordneten Verdampfertiegeln, mindestens einer an den Rezipienten angeordneten Elektronenkanone und mindestens einem Magnetsystem zur Ablenkung des Elektronenstrahles, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Verdampfertiegel (1; 2) einzeln über definierte ohmsche

Widerstände (R 1; R 2) mit dem Rezipienten (4), der sich auf Massepotential befindet, verbunden sind, daß das Verdampfungsgut über die Tiegelwandung oder durch zusätzliche Elektroden im Verdampfertiegel (1; 2) kontaktiert ist und daß der Abstand der Verdampfertiegel (1; 2) so gewählt ist, daß sich deren Dampfwohlen durchdringen.

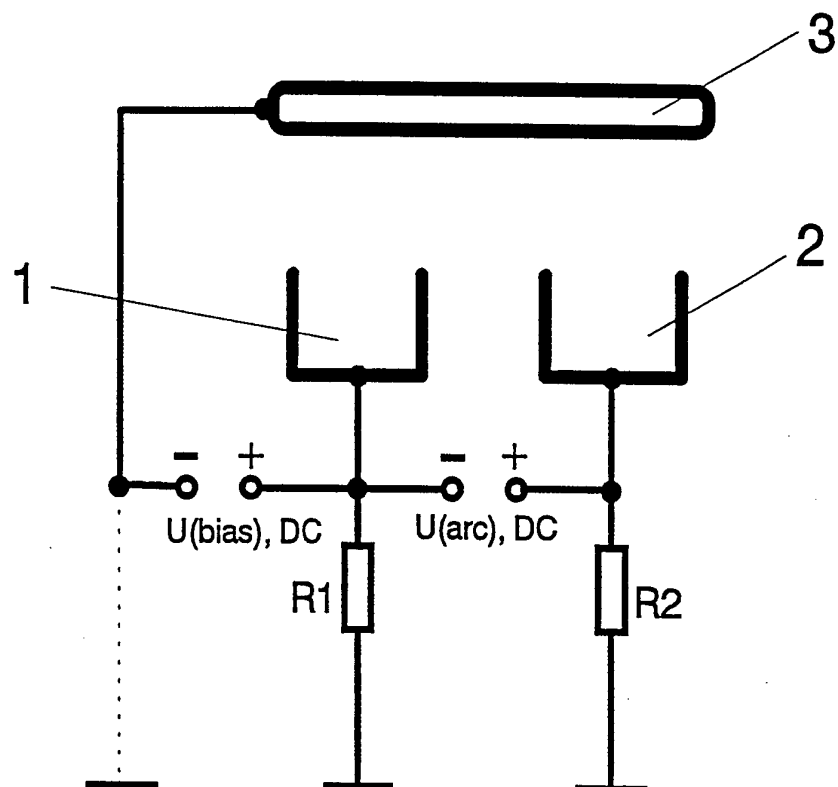


Fig 1

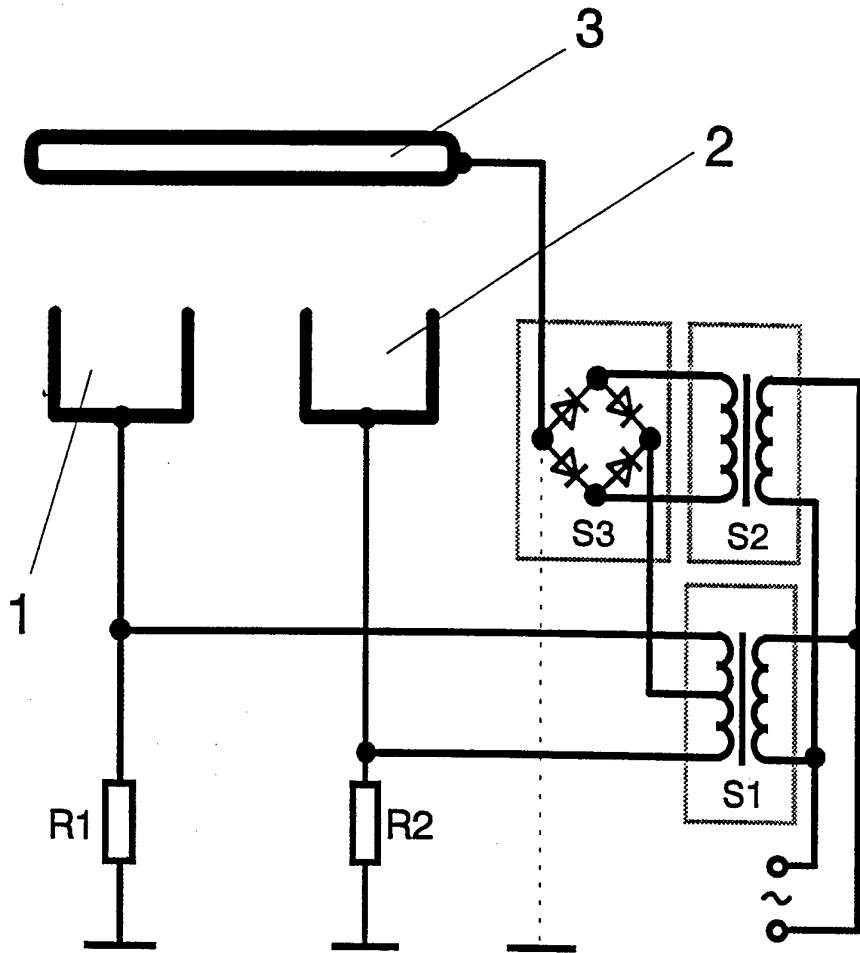


Fig 2

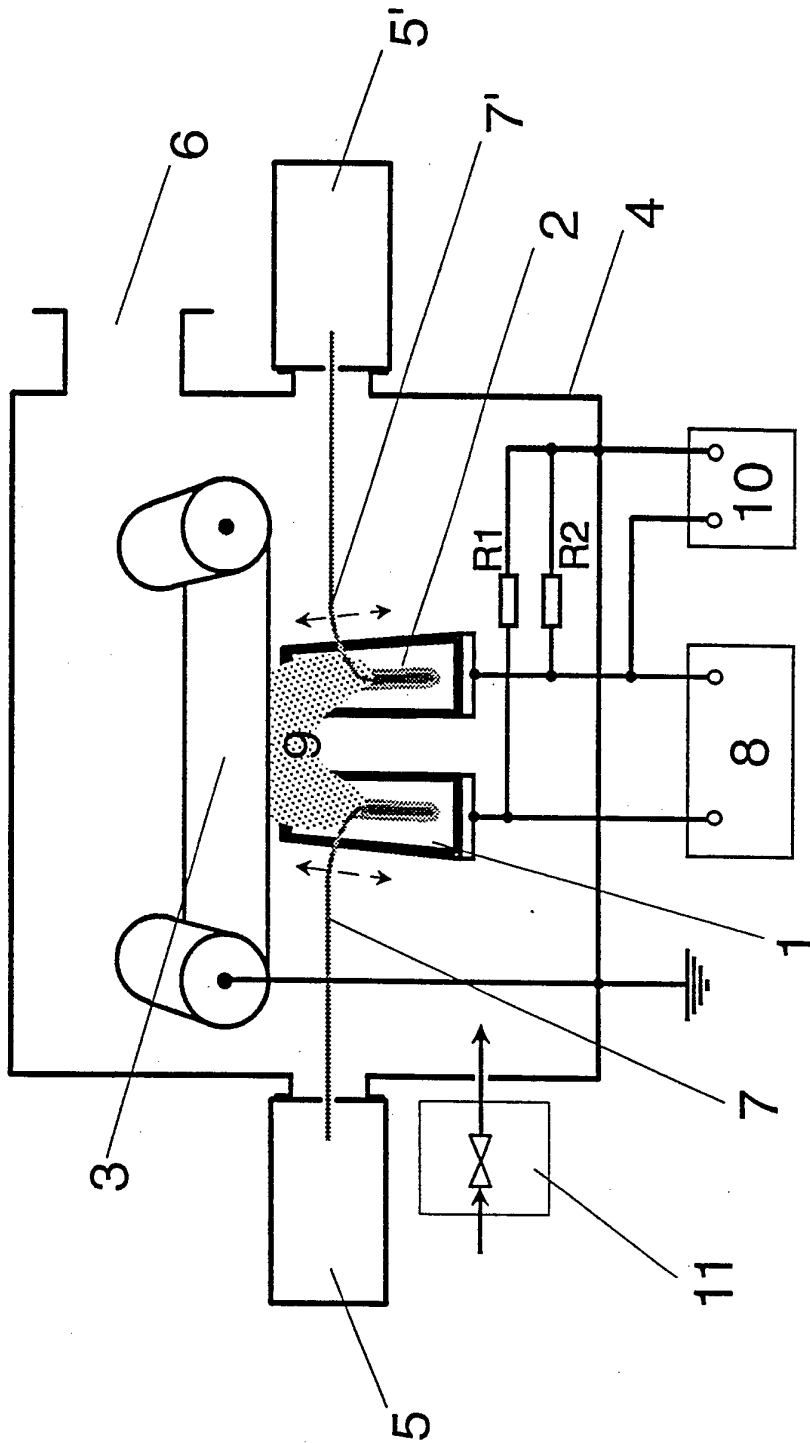


Fig 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/DE 94/01207

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC6: C23C 14/30, C23C 14/32

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, H01J

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)

WPIL

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, A1, 0384617 (OPTICAL COATING LABORATORY, INC.), 29 August 1990 (29.08.90), page 9, line 15 - line 22, Figure 6	1-14
A	DE, A1, 4217450 (NKK CORP.), 26 August 1993 (26.08.93), page 4, line 26 - line 50, Figure 3, Claim 15, Abstract	1-14
A	DE, A1, 4007523 (TECHNISCHE UNIVERSITÄT KARL-MARX-STADT), 12 September 1991 (12.09.91), Column 1, line 11 - line 23, Figure 1, Claims 1,3, Abstract	1-14
A	Patent Abstract of Japan, vol 12, Nr.223, C-507; abstract of JP, A, 63-20465 (NIPPON KOKAN K.K.), 28 January 1988 (28.01.88)	1-14

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

12 December 1994 (12.12.94)

Date of mailing of the international search report

10 February 1995 (10.02.95)

Name and mailing address of the ISA/

EUROPEAN PATENT OFFICE

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 Information on patent family members

26/11/94

International application No.
 PCT/DE 94/01207

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A1- 0384617	29/08/90	DE-D,T- 69009078 JP-A- 2290965 US-A- 4951604	08/09/94 30/11/90 28/08/90
DE-A1- 4217450	26/08/93	JP-A- 5230654 US-A- 5227203 JP-A- 5239630	07/09/93 13/07/93 17/09/93
DE-A1- 4007523	12/09/91	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 94/01207

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPC6: C23C 14/30, C23C 14/32

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPC6: C23C, H01J

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)

WPIL

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP, A1, 0384617 (OPTICAL COATING LABORATORY, INC.), 29 August 1990 (29.08.90), Seite 9, Zeile 15 - Zeile 22, Figur 6 --	1-14
A	DE, A1, 4217450 (NKK CORP.), 26 August 1993 (26.08.93), Seite 4, Zeile 26 - Zeile 50, Figur 3, Anspruch 15, Zusammenfassung --	1-14
A	DE, A1, 4007523 (TECHNISCHE UNIVERSITÄT KARL-MARX-STADT), 12 September 1991 (12.09.91), Spalte 1, Zeile 11 - Zeile 23, Figur 1, Ansprüche 1,3, Zusammenfassung --	1-14

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von
Feld C zu entnehmen. Siehe Anhang Patentfamilie.

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:	"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
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	"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
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchen- bericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)	"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
"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	


Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12 Dezember 1994

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10 FEB 1995

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde



Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentkanal 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

INGRID GRUNDFELT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE 94/01207

C (Fortsetzung). ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	Patent Abstracts of Japan, Band 12, Nr 223, C-507, abstract of JP, A, 63-20465 (NIPPON KOKAN K.K.), 28 Januar 1988 (28.01.88) -- -----	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHTAngaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören
26/11/94

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 94/01207

Im Recherchenbericht angefurtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A1- 0384617	29/08/90	DE-D, T- 69009078 JP-A- 2290965 US-A- 4951604	08/09/94 30/11/90 28/08/90
DE-A1- 4217450	26/08/93	JP-A- 5230654 US-A- 5227203 JP-A- 5239630	07/09/93 13/07/93 17/09/93
DE-A1- 4007523	12/09/91	KEINE	