

(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  
16. Mai 2013 (16.05.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2013/068080 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation:  
*H01J 37/34* (2006.01) *C23C 14/34* (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/004498
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
26. Oktober 2012 (26.10.2012)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
10 2011 117 994.5  
9. November 2011 (09.11.2011) DE
- (71) Anmelder: **OERLIKON TRADING AG, TRÜBBACH**  
[CH/CH]; Hauptstrasse 1A, CH-9477 Trübbach (CH).
- (72) Erfinder: **KRASSNITZER, Siegfried**; Runastrasse 40A,  
A-6800 Feldkirch (AT). **LECHTHALER, Markus**;  
Mutterstrasse 64/19, A-6800 Feldkirch (AT).
- (74) Anwalt: **KEMPKENS, Anke**; Vordere Mühlgasse 187,  
86899 Landsberg a. Lech (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,  
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

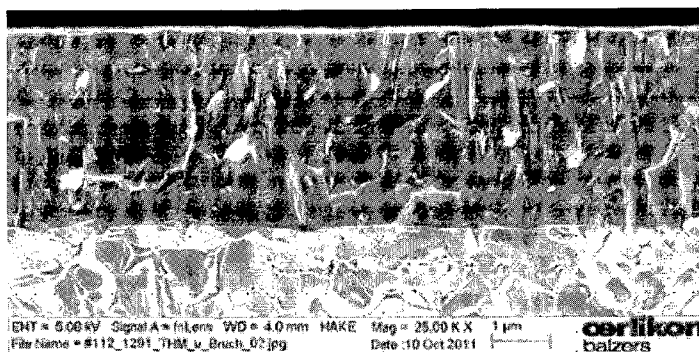
**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: HIPIMS LAYERING

(54) Bezeichnung : HIPIMS-SCHICHTEN

Figur 3



(57) **Abstract:** The present invention relates to a method for the vapour deposition of PVD layer systems by means of sputtering on at least one substrate, wherein the layer system comprises at least a first layer, characterized in that, at least in one step of the method, a HIPIMS method is used with a power density of at least 250 W/cm<sup>2</sup>, wherein a pulse length with a duration of at least 5 ms is used while a substrate bias is applied to the substrate.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Abscheiden von PVD- Schichtsystemen aus der Gasphase mittels zerstäuben auf zumindest einem Substrat, wobei das Schichtsystem zumindest eine erste Schicht umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest in einem Schritt des Verfahrens ein HIPIMS Verfahren angewandt wird mit einer Leistungsdichte von zumindest 250W/cm<sup>2</sup>, wobei eine Pulslänge mit zumindest 5ms Dauer zum Einsatz kommt währenddessen am Substrat ein Substratbias anliegt.

## HIPIMS-Schichten

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Hartstoffschichten, welche mittels physikalischer Beschichtung aus der Gasphase (PVD = Physical Vapor Deposition) und zwar dem  
5 Magnetron unterstützten Zerstäuben (MS = Magnetron Sputtering) auf Werkstücke abgeschieden werden.

Zwei wesentliche Prozessvarianten des Magnetron Sputterns sind das klassische DC-MS und das HIPIMS Verfahren.

Beim HIPIMS wird dem das Zerstäubungsmaterial liefernde Target eine sehr hohe  
10 Entladungsstromdichte aufgezwungen, so dass im Plasma eine hohe Elektronendichte generiert wird und die zerstäubten Teilchen zu einem hohen Grad ionisiert werden. Dabei kommen Leistungsdichten zwischen 250W/cm<sup>2</sup> und 2000W/cm<sup>2</sup> zum Einsatz und an den die Leistung liefernden Generator sind somit besondere Anforderungen gestellt. Insbesondere ist es nicht möglich dauerhaft eine solche Leistung auf das Target einwirken  
15 zu lassen, da dieses überhitzen und somit Schaden nehmen würde. Die Leistung muss daher gepulst werden. Innerhalb des Leistungspulses kommt es zu den sehr hohen, gewünschten Entladungsdichten und das Target erhitzt sich und während der Pulspause kann das Target wieder abkühlen. Pulsdauer und Pulspause müssen so aufeinander abgestimmt sein, dass die mittlere auf das Target eingebrachte Leistung nicht einen  
20 Schwellenwert übersteigt. Für HIPIMS werden daher Generatoren benötigt, welche in der Lage sind gepulst sehr hohe Leistungen abzugeben.

Meist kommen bei HIPIMS daher spezielle Generatoren zum Einsatz, die auf dem Prinzip der Entladung von Kondensatoren beruhen, was zu einem Entladestrom führt der sich während des Pulses verändert. Ein kontrollierter Prozess betreffend des Strom-Spannungs  
25 Verlaufes ist auf diese Weise nicht zu erzielen. Gemäss einem anderen Ansatz wird das Plasma zunächst vorionisiert um dann im Rahmen des hohen Leistungspulses die Pulsdauer verlängern zu können. Der Entladestrom wird dabei durch Modulation der angelegten Spannung gesteuert. Auf diese Weise können Pulse bis zu 4ms aufrechterhalten bleiben.

30 Völlig anders sieht die Situation aus, wenn mit einer niedrigen Leistungsdichte zerstäubt wird, also beispielsweise zwischen 5W/cm<sup>2</sup> und 50W/cm<sup>2</sup>. In diesem Fall kann das Target dauerhaft mit Leistung beaufschlagt werden. Es können einfache Generatoren zum Einsatz kommen, da weder hohe Leistungen abgegeben werden müssen noch muss die

Leistungsabgabe gepulst sein. In einem solchen Fall handelt es sich um das klassische DC-MS.

Vergleicht man HIPIMS-Schichten mit DC-MS Schichten so fallen grosse strukturelle Unterschiede auf. Am Beispiel von TiAlN Beschichtungen wachsen diese bei DC-MS im Wesentlichen in einer kolumnaren Struktur auf (siehe Figur 1). Beim HIPIMS Verfahren dagegen kann im Wesentlichen ohne den Einbau von Arbeitsgasen in die Schicht eine feine Schichtstruktur durch die Ionisation des verdampften Metalls erzielt werden, denn im Falle eines an das Substrat angelegten negativen Bias werden die ionisierten Metallatome selbst auf das Substrat hin beschleunigt. . Vorteilhaft kommt dabei hinzu, dass bei HIPIMS-Schichten ein negativer Substratbias als Folge des hohen Ionenanteils im zerstäubten Material zu einer starken Verdichtung der Schichten führt.

Die feinen HIPIMS—Schichten sind zwar härter und dichter als die grob-kolumnaren DC-MS-Schichten, zeigen aber auch Nachteile betreffend der Schichthaftung und der mechanischen Eigenschaften. Solche feinen HIPIMS-Schichten zeigen zwar im Vergleich zu den DC-MS Schichten ein verbessertes Verschleissverhalten, was eine längere Standzeit zur Folge hat. Nachteilig ist allerdings, dass sich die Abnutzung, d.h. das Ende der Lebensdauer der Schicht nicht ankündigt, sondern, vermutlich aufgrund der mechanischen Eigenschaften sehr rasch in Erscheinung tritt, beispielsweise in Form einer Abplatzung. Dem Anwender fällt es somit sehr schwer abzuschätzen, wann die beschichteten Werkzeuge auszuwechseln sind.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, Schichten zu offenbaren welche die für die HIPIMS-Technologie typische Härten aufweisen, deren Abnutzung sich aber in der Anwendung beispielsweise durch eine mit der Zeit auftretende geringere Bearbeitungseffizienz dem Anwender ankündigen, so dass dieser die Möglichkeit hat, die entsprechenden Werkzeuge auszuwechseln.

Wie oben geschildert sind derzeit HIPIMS-Generatoren bekannt, mit welchen eine Pulsdauer von maximal bis zu 4ms ermöglicht wird. Aufgrund eines neuen Verfahrens zur Bereitstellung von Pulsen hoher Leistung ist es aber nun ohne weiteres möglich Pulsdauern von 25ms und mehr zu realisieren.

Bei dem Verfahren wird so vorgegangen, dass eine PVD-Zerstäubungskathode, die eine erste Teilkathode und eine zweite Teilkathode umfasst betrieben wird, wobei für die Teilkathoden eine maximale mittlere Leistungsbeaufschlagung vorgegeben ist und wobei die

Dauer der Leistungspulsintervalle vorgegeben werden und das Verfahren folgende Schritte umfasst

- a) Bereitstellen eines Generators mit vorgegebener vorzugsweise zumindest nach Anschalten und nach Ablauf eines Leistungsaufbauintervalls konstanter Leistungsabgabe
- b) Anschalten des Generators
- c) Anschluss der ersten Teilkathode an den Generator, so dass die erste Teilkathode mit Leistung vom Generator beaufschlagt wird
- d) Trennung des Generators von der ersten Teilkathode nach Ablauf eines vorgegebenen der ersten Teilkathode entsprechenden ersten Leistungspulsintervalls
- e) Anschluss der zweiten Teilkathode an den Generator so dass die zweite Teilkathode mit Leistung vom Generator beaufschlagt wird
- f) Trennung des Generators von der zweiten Teilkathode nach Ablauf eines vorgegebenen der zweiten Teilkathode entsprechenden zweiten Leistungspulsintervalls

wobei das erste Leistungspulsintervall zeitlich vor dem zweiten Leistungspulsintervall beginnt und das erste Leistungspulsintervall zeitlich vor dem zweiten Leistungspulsintervall endet, und wobei die Schritte d) und e) so ausgeführt werden dass sich erstes Leistungspulsintervall und zweites Leistungspulsintervall zeitlich überlappen und alle Leistungspulsintervalle zusammen eine erste Gruppe bilden, so dass die Leistungsabgabe vom Generator durchgehend ohne Unterbrechung vom Anfang des ersten Leistungspulsintervalls bis zum Ende des zweiten Leistungspulsintervalls bestehen bleibt und es nicht zu einem zweiten Leistungsaufbauintervall kommt.

In der Anwendung dieses Verfahrens haben die Erfinder zu ihrem Erstaunen festgestellt, dass Werkzeuge, welche mit HIPIMS-Schichten die mit einer Pulsdauer von 5ms oder mehr beschichtet wurden gegen Ende der Lebensdauer des beschichteten Werkzeugs ein signifikant anderes Verhalten zeigen als Werkzeuge welche mit HIPIMS-Schichten die mit kürzeren Pulsdauern beschichtet wurden. Interessanterweise zeigen SEM-Bilder von Bruchkanten der mit den langen Pulsen aufgetragenen Schichten eine gröber ausgeprägte Morphologie, wie dies in Figur 3 deutlich sichtbar ist. Dabei kann dieser Unterschied in der Schichtmorphologie rein durch die Variation der Pulslänge erzielt werden ohne weitere Einflussparameter zu verändern.

Die mit einer Pulsdauer von 5ms oder mehr abgeschiedenen erfindungsgemässen Schichten weisen im Vergleich zu den mit kurzen Pulsen aufgetragenen Schichten ein erhöhtes E- Modul sowie eine grössere Härte auf.

Beispielsweise wurden von den Erfindern TiAlN-Schichten mittels des HIPIMS-Verfahrens einerseits mit einer Pulslänge von 250µs und andererseits mit einer Pulslänge von 25000 µs abgeschieden. Die mit Pulslänge 250µs abgeschiedenen Schichten zeigten ein E-Modul von ca. 425GPa und hatten eine Härte von 2900HV während die mit Pulslänge 25000µs abgeschiedenen Schichten ein E-Modul von 475GPa zeigten und eine Härte hatten von mehr als 3100HV.

Da sich mit dem oben geschilderten Verfahren der Bereitstellung von Leistungspulsen in sehr einfacher Weise die Pulslänge einstellen und auch variieren lässt, ist es möglich, innerhalb einer Beschichtung ein Schichtsystem aufzubauen, in welchem sich HIPIMS-Schichten mit einer feineren und einer gröberen Morphologie abwechseln. Dies wird in einfacher Weise dadurch realisiert, dass zum Abscheiden abwechselnd eine kurze und eine lange Pulsdauer gewählt wird. Da für beide Abscheidungsarten in etwa dieselben Schichtspannungen gemessen wurden, wird ein solches Wechselschichtsystem erwartungsgemäss sehr gute Eigenschaften hinsichtlich Verschleissverminderung aufweisen. Das Wechselschichtsystem kann dabei abrupte Übergänge zeigen so dass sich regelrechte Grenzflächen zwischen feinkörniger Schicht und grobkörniger Schicht bilden. Es ist aber auch möglich einen oder mehrere graduelle Übergänge zu realisieren, indem die Pulsdauer nicht abrupt sondern kontinuierlich variiert wird.

Es wird darauf hingewiesen, dass im selben Beschichtungsgang natürlich auch die Höhe des Leistungspulses variiert werden kann. Insbesondere kann zeitweise eine so geringe Pulshöhe gewählt werden, dass sich Schichtbereiche mit dem für DC-MS typischen kolumnaren Wachstum ergeben. Es ist auf diese Weise auch ein Wechselschichtsystem aus HIPIMS-Schichten und DC-MS realisierbar, was aufgrund der unterschiedlichen Schichtspannungen zur Stabilität des Schichtsystems beitragen kann.

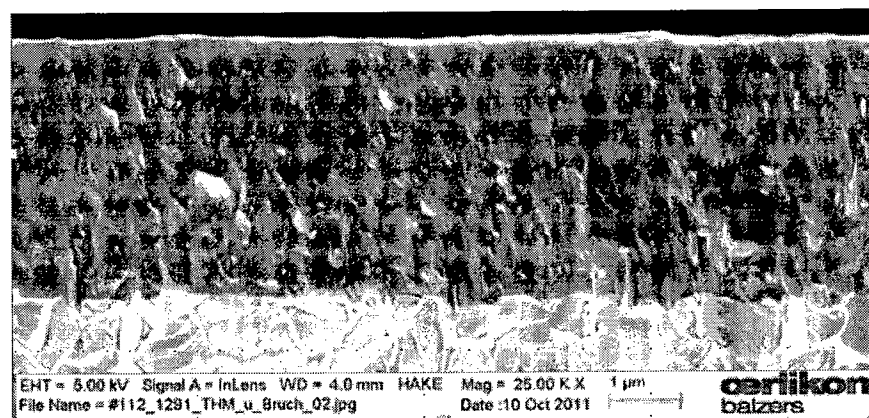
## Ansprüche:

1. Verfahren zum Abscheiden von PVD-Schichtsystemen aus der Gasphase mittels zerstäuben auf zumindest einem Substrat, wobei das Schichtsystem zumindest eine erste Schicht umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest in einem Schritt des Verfahrens  
5 ein HIPIMS Verfahren angewandt wird mit einer Leistungsdichte von zumindest  $250\text{W}/\text{cm}^2$ , wobei eine Pulslänge mit zumindest 5ms Dauer zum Einsatz kommt währenddessen am Substrat ein Substratbias anliegt, dergestalt dass die während diesem Schritt entstehende Schicht eine Morphologie aufweist, die im Rasterelektronenmikroskop sichtbar gröber ist, als die Morphologie einer vergleichbaren Schicht, welche bei einer Pulslänge von  $250\mu\text{s}$  unter  
10 ansonsten gleichen Bedingungen abgeschieden wurde.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Leistungsdichte  $2000\text{W}/\text{cm}^2$  nicht übersteigt.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich zur mindestens einer ersten Schicht zumindest eine zweite Schicht bei  
15 Betragsmässig niedrigerem Bias aufgebracht wird.
4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Pulslänge während des Verfahrens variiert wird wodurch ein Schichtsystem mit HIPIMS-Schichten unterschiedlicher Morphologie entsteht.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Pulslänge variiert wird  
20 dergestalt, dass der Übergang zwischen den Schichten unterschiedlicher Morphologie zumindest einmal ein gradueller Übergang ist.

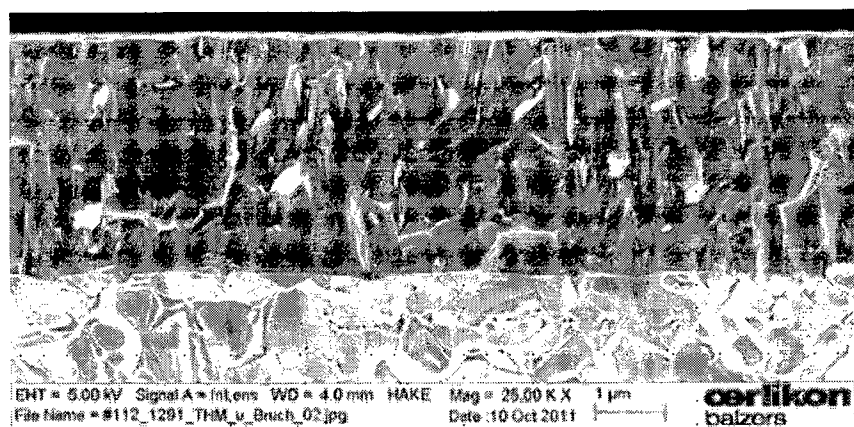
Figur 1:



Figur 2:



Figur 3



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2012/004498

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                               |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>INV. H01J37/34 C23C14/34<br>ADD.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                               |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                               |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>H01J 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)<br>EPO-Internal, WPI Data                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                               |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                               |
| Category*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                             | Relevant to claim No.                                                                                                         |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | DE 20 2010 001497 U1 (HAUZER TECHNO<br>COATING B V [NL])<br>22 April 2010 (2010-04-22)<br>figure 1<br>paragraph [0001]<br>paragraph [0012]<br>paragraph [0028]<br>paragraph [0036] - paragraph [0042]<br><div style="text-align: center;">-----<br/>-/--</div> | 1-5                                                                                                                           |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.</span> <span><input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.</span> </div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                               |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </div> </div> |                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                               |
| Date of the actual completion of the international search<br><br><div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">25 February 2013</div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                | Date of mailing of the international search report<br><br><div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">04/03/2013</div> |
| Name and mailing address of the ISA/<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                | Authorized officer<br><br><div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Hochstrasser, M</div>                            |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/004498

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                       |
|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Category*                                            | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | Relevant to claim No. |
| A                                                    | <p>LIN J ET AL: "Ion energy and mass distributions of the plasma during modulated pulse power magnetron sputtering",<br/> SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL,<br/> vol. 203, no. 24,<br/> 15 September 2009 (2009-09-15), pages 3676-3685, XP026284332,<br/> ISSN: 0257-8972, DOI: 10.1016/J.SURFCOAT.2009.05.048<br/> [retrieved on 2009-06-10]<br/> the whole document</p> <p>-----</p> | 1-5                   |
| A                                                    | <p>EHIASARIAN A ET AL: "Influence of high power impulse magnetron sputtering plasma ionization on the microstructure of TiN thin films",<br/> JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US,<br/> vol. 109, no. 10, 23 May 2011 (2011-05-23), pages 104314-104314, XP012146923,<br/> ISSN: 0021-8979, DOI: 10.1063/1.3579443<br/> the whole document</p> <p>-----</p>                 | 1-5                   |
| A                                                    | <p>DE 10 2008 028140 B3 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE])<br/> 3 December 2009 (2009-12-03)<br/> the whole document</p> <p>-----</p>                                                                                                                                                                                                                                                                              | 1-5                   |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/004498

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---------------------|----------------------------|---------------------|
| DE 202010001497 U1                        | 22-04-2010          | DE 202010001497 U1         | 22-04-2010          |
|                                           |                     | EP 2529386 A1              | 05-12-2012          |
|                                           |                     | WO 2012089286 A1           | 05-07-2012          |
| -----                                     |                     |                            |                     |
| DE 102008028140 B3                        | 03-12-2009          | CA 2727650 A1              | 17-12-2009          |
|                                           |                     | DE 102008028140 B3         | 03-12-2009          |
|                                           |                     | EP 2300631 A1              | 30-03-2011          |
|                                           |                     | JP 2011522967 A            | 04-08-2011          |
|                                           |                     | KR 20110033191 A           | 30-03-2011          |
|                                           |                     | RU 2011100811 A            | 20-07-2012          |
|                                           |                     | US 2011168547 A1           | 14-07-2011          |
|                                           |                     | WO 2009149888 A1           | 17-12-2009          |
| -----                                     |                     |                            |                     |

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. H01J37/34 C23C14/34  
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 H01J 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, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                                                                                          | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| X          | DE 20 2010 001497 U1 (HAUZER TECHNO<br>COATING B V [NL])<br>22. April 2010 (2010-04-22)<br>Abbildung 1<br>Absatz [0001]<br>Absatz [0012]<br>Absatz [0028]<br>Absatz [0036] - Absatz [0042]<br>-----<br>-/-- | 1-5                |



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

25. Februar 2013

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04/03/2013

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

Hochstrasser, M

| C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                    |
|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| Kategorie*                                            | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | Betr. Anspruch Nr. |
| A                                                     | <p>LIN J ET AL: "Ion energy and mass distributions of the plasma during modulated pulse power magnetron sputtering",<br/> SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL,<br/> Bd. 203, Nr. 24,<br/> 15. September 2009 (2009-09-15), Seiten 3676-3685, XP026284332,<br/> ISSN: 0257-8972, DOI: 10.1016/J.SURFCOAT.2009.05.048<br/> [gefunden am 2009-06-10]<br/> das ganze Dokument</p> <p>-----</p> | 1-5                |
| A                                                     | <p>EHIASARIAN A ET AL: "Influence of high power impulse magnetron sputtering plasma ionization on the microstructure of TiN thin films",<br/> JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US,<br/> Bd. 109, Nr. 10, 23. Mai 2011 (2011-05-23), Seiten 104314-104314, XP012146923,<br/> ISSN: 0021-8979, DOI: 10.1063/1.3579443<br/> das ganze Dokument</p> <p>-----</p>                | 1-5                |
| A                                                     | <p>DE 10 2008 028140 B3 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE])<br/> 3. Dezember 2009 (2009-12-03)<br/> das ganze Dokument</p> <p>-----</p>                                                                                                                                                                                                                                                                             | 1-5                |

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/004498

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|----------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| DE 202010001497 U1                                 | 22-04-2010                    | DE 202010001497 U1                | 22-04-2010                    |
|                                                    |                               | EP 2529386 A1                     | 05-12-2012                    |
|                                                    |                               | WO 2012089286 A1                  | 05-07-2012                    |
| -----                                              |                               |                                   |                               |
| DE 102008028140 B3                                 | 03-12-2009                    | CA 2727650 A1                     | 17-12-2009                    |
|                                                    |                               | DE 102008028140 B3                | 03-12-2009                    |
|                                                    |                               | EP 2300631 A1                     | 30-03-2011                    |
|                                                    |                               | JP 2011522967 A                   | 04-08-2011                    |
|                                                    |                               | KR 20110033191 A                  | 30-03-2011                    |
|                                                    |                               | RU 2011100811 A                   | 20-07-2012                    |
|                                                    |                               | US 2011168547 A1                  | 14-07-2011                    |
|                                                    |                               | WO 2009149888 A1                  | 17-12-2009                    |
| -----                                              |                               |                                   |                               |