

(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. März 2006 (16.03.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/027106 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C23C 14/08 (2006.01) C23C 14/32 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/009129

(22) Internationales Anmeldedatum:

24. August 2005 (24.08.2005)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2004 042 650.3

3. September 2004 (03.09.2004) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHEFFEL, Bert**

[DE/DE]; Postaer Strasse 18, 01796 Pirna (DE). **MET-ZNER, Christoph** [DE/DE]; Birkenstrasse 9, 01328 Dresden (DE). **ZYWITZKI, Olaf** [DE/DE]; Kyffhäuserstrasse 19, 01309 Dresden (DE). **KIRCHHOFF, Volker** [DE/DE]; Wetzer Strasse 7, 01324 Dresden (DE). **MODES, Thomas** [DE/DE]; Troppauer Strasse 19, 01279 Dresden (DE).

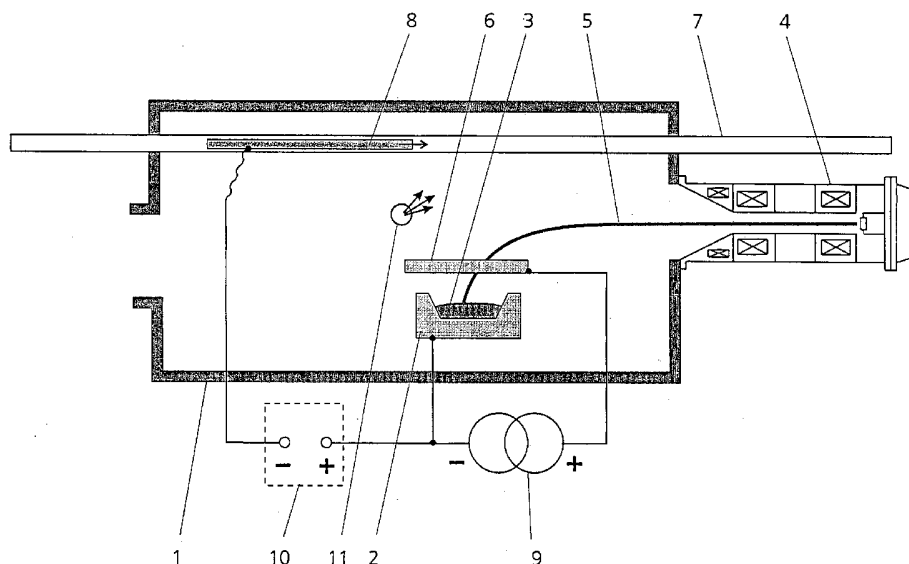
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK,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

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR DEPOSITING PHOTOCATALYTIC TITANIUM OXIDE LAYERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM ABSCHIEDEN VON PHOTOKATALYTISCHEN TITANOXID-SCHICHTEN



(57) Abstract: The invention relates to a method for depositing a photocatalytic titanium oxide layer on at least one object, by means of high-speed electron beam evaporation in a vacuum chamber. According to the invention, an atmosphere containing oxygen is created in said vacuum chamber, a material comprising, predominately, Ti-components is evaporated by means of an electron beam, the deposition is supported by a plasma, the latter being generated on the surface of the material which is to be evaporated as a cathode by means of a diffuse arc discharge, the coating rate is at least 20 nm/s, the object temperature is maintained at between 100 °C and 500 °C during the deposition process and the titanium oxide layer is deposited as crystalline and, predominately, as an anatase-phase.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2006/027106 A1



GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Abscheiden einer photokatalytischen Titanoxid-Schicht auf mindestens einem Objekt mittels Hochrate-Elektronenstrahlbedampfung in einer Vakuumkammer, wobei in der Vakuumkammer eine sauerstoffhaltige Atmosphäre erzeugt wird; ein überwiegend Ti-Bestandteile aufweisendes Material mittels eines Elektronenstrahls verdampft wird; das Abscheiden von einem Plasma unterstützt wird, wobei das Plasma mittels diffuser Bogenentladung auf der Oberfläche des als Kathode geschalteten zu verdampfenden Materials erzeugt wird; die Beschichtungsrate mindestens 20 nm/s beträgt; die Objekttemperatur während des Abscheidens zwischen 100 °C und 500 °C gehalten wird und die Titanoxid-Schicht kristallin und überwiegend als Anatas-Phase abgeschieden wird.

Verfahren zum Abscheiden von photokatalytischen Titanoxid-Schichten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Abscheiden von photokatalytischen Titanoxid-Schichten auf Objekten. Der photokatalytische Effekt von Titanoxid-Schichten ist seit Jahren
5 bekannt und wird in der Industrie ausgenutzt, um Oberflächen von Objekten beispielsweise mit selbstreinigenden Eigenschaften auszustatten. Bei UV-Einstrahlung besitzt photokatalytisches Titanoxid unter Anwesenheit von Sauerstoff und Wasser u. a. die Eigenschaft, OH-Radikale zu bilden, die zum Zersetzen organischer Schmutzbestandteile beitragen.

10 Unter UV-Einstrahlung ist bei Titanoxid-Schichten neben dem Zersetzen organischer Bestandteile eine weitere Wirkung zu beobachten. Mit zunehmender UV-Bestrahlung einer Titanoxid-Schicht verändert diese auch ihre Eigenschaft bezüglich der Benetzbarkeit mit Wasser in Richtung einer sehr hydrophilen Oberfläche. Das Zersetzen von organischen Bestandteilen einerseits und deren Unterspülen und Wegspülen aufgrund der Hydrophilie
15 andererseits verleihen einer aus photokatalytischem Titanoxid bestehenden Objekt-oberfläche somit selbstreinigende Eigenschaften.

In der Literatur wird der Umfang des Begriffes Photokatalyse im Zusammenhang mit Titanoxid-Schichten unterschiedlich beschrieben. In einigen Schriften umfasst der Begriff
20 Photokatalyse nur das Zersetzen organischer Bestandteile, bei anderen Autoren hingegen werden auch die hydrophilen Effekte unter dem Begriff Photokatalyse beschrieben. Es sei daher an dieser Stelle darauf verwiesen, dass die Begriffe „photokatalytisch“ bzw. „Photokatalyse“ im Erfindungssinn sowohl das Zersetzen organischer Bestandteile als auch die hydrophilen Effekte umfassen.

25 Um verwertbare photokatalytische Wirkungen zu zeigen, darf eine Titanoxid-Schicht nicht beliebig ausgebildet sein. Hierzu ist es erforderlich, dass die Titanoxid-Schicht kristallin ist und als Anatas- und/oder Rutil-Phase ausgebildet ist.

30 Die photokatalytischen Wirkungen von Titanoxid-Schichten sind jedoch untrennbar mit einer UV-Bestrahlung gekoppelt, d. h. es ist erst eine bestimmte UV-Bestrahlungszeit bzw. UV-Bestrahlungsdosis erforderlich, bis eine Titanoxid-Schicht sinnvoll verwertbare photokatalytische Wirkungen zeigt. Titanoxid-Schichten können diese Wirkungen auch nur einen bestimmten Zeitraum (Relaxationszeit) nach Beendigung einer UV-Bestrahlung aufrecht-
35 erhalten.

Es wird daher angestrebt, photokatalytische Titanoxid-Schichten derart auszubilden, dass diese einerseits eine möglichst kurze UV-Bestrahlungszeit benötigen, um photokatalytische Wirkungen zu zeigen und andererseits eine lange Relaxationszeit aufweisen.

- 5 Es sind verschiedene Verfahren zum Abscheiden von photokatalytischen Titanoxid-Schichten bekannt. Zu einer ersten Gruppe gehören die so genannten Sol-Gel-Verfahren (DE 199 62 055 A1, DE 102 35 803 A1). Hierbei wird zunächst eine Titanoxid-Bestandteile aufweisende Flüssigkeit bzw. Dispersion auf ein zu beschichtendes Objekt aufgetragen. Das Auftragen der Flüssigkeit/Dispersion kann beispielsweise durch Spritzen, Tauchen oder
10 Streichen erfolgen. Daran anschließend wird die flüssige Schicht ausgetrocknet und bei Bedarf zusätzlich gehärtet. Mit Sol-Gel-Verfahren lassen sich hohe Beschichtungsraten erzielen. Nachteile ergeben sich daraus, dass derart hergestellte Schichten neben Titanoxid weitere Bestandteile aus der Flüssigkeit/Dispersion stammend aufweisen. Der Konzentrationsverlust von Titanoxid-Bestandteilen ist auch mit eingeschränkten photo-
15 katalytischen Eigenschaften der abgeschiedenen Titanoxid-Schicht verbunden.

- Eine weitere bekannte Verfahrensgruppe zum Herstellen von photokatalytischen Titanoxid-Schichten bilden CVD-Verfahren. Aus WO 98/06675 ist ein drei Schritte umfassendes CVD-Verfahren zum Beschichten von Glasobjekten bekannt. In einem ersten Schritt wird ein
20 Gasmisch hergestellt, welches neben Titan-tetrachlorid eine sauerstoffhaltige organische Komponente umfasst. Nachfolgend wird dieses Gasmisch auf eine Temperatur erhitzt, die unterhalb der Schwellentemperatur liegt, bei der sich das Titan aus dem Titan-tetrachlorid mit dem Sauerstoff aus der organischen Komponente zu Titanoxid verbindet. In einer Beschichtungskammer wird dieses Gasmisch über die Schwellentemperatur erhitzt,
25 wobei sich Titanoxid auf dem zu beschichtenden Glasobjekt abscheidet.

- Zum Abscheiden von photokatalytischen Titanoxid-Schichten sind ebenfalls Magnetron-Zerstäubungsverfahren bekannt [„Structure and properties of crystalline titanium oxide layers deposited by reactive pulse magnetron sputtering“, O. Zywitzki et. al, Surface and
30 Coatings Technology, 180-181 (2004) 538-543]. Gegenüber CVD-Verfahren und Sol-Gel-Verfahren lassen sich mit Magnetron-Zerstäubungsverfahren bessere photokatalytische Eigenschaften bei Titanoxid-Schichten realisieren. Ein Nachteil besteht jedoch in den geringen Beschichtungsraten, die unterhalb von 5 nm/s angesiedelt sind.

Allen bekannten Verfahren zum Herstellen photokatalytischer Titanoxid-Schichten ist gemein, dass diese zu geringe Beschichtungsraten aufweisen und/oder Titanoxid-Schichten mit nur eingeschränkten photokatalytischen Wirkungen realisieren.

- 5 Der Erfindung liegt daher das technische Problem zugrunde ein Verfahren zu schaffen, mit dem photokatalytische Titanoxid-Schichten mit einer Beschichtungsrate von mindestens 20 nm/s abgeschieden werden können. Die abgeschiedenen Titanoxid-Schichten sollen gegenüber dem Stand der Technik eine bessere photokatalytische Wirkung erzielen, eine kürzere UV-Bestrahlungszeit zum Auslösen der photokatalytischen Wirkung benötigen.
- 10 sowie eine längere Relaxationszeit der photokatalytischen Wirkung nach einer UV-Bestrahlung aufweisen.

- Die Lösung des technischen Problems ergibt sich durch die Gegenstände mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1. Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung ergeben
- 15 sich aus den Unteransprüchen.

- Erfindungsgemäß wird eine photokatalytische Titanoxid-Schicht auf mindestens einem Objekt mittels Hochrate-Elektronenstrahlbedampfung in einer Vakuumkammer abgeschieden, indem in der Vakuumkammer eine sauerstoffhaltige Atmosphäre erzeugt wird; ein
- 20 überwiegend Ti-Bestandteile aufweisendes Material mittels eines Elektronenstrahls verdampft wird; das Abscheiden von einem Plasma unterstützt wird, wobei das Plasma mittels diffuser Bogenentladung auf der Oberfläche des als Kathode geschalteten zu verdampfen- den Materials erzeugt wird; die Beschichtungsrate mindestens 20 nm/s beträgt; die Objekttemperatur während des Abscheidens zwischen 100 °C und 500 °C gehalten wird und die
- 25 Titanoxid-Schicht kristallin und überwiegend als Anatas-Phase abgeschieden wird.

- Unter photokatalytischen Titanoxid-Schichten im Erfindungssinn sind nicht nur reine Titanoxid-Schichten zu verstehen, sondern auch Dotierungselemente aufweisende Titanoxid-Schichten. Objekte, die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren beschichtet
- 30 werden können, bestehen beispielsweise aus Glas (Architekturglasscheiben, Displays), Metall (Fassadenelemente, Halbzeuge in Band- oder Plattenform), Keramik (Fliesen, Kacheln) oder Kunststoff (Kunststoffverglasungen, Folien). Zu beschichtende Objekte können aber auch aus anderen Materialien bestehen und Oberflächenschichten aus mindestens einer der zuvor beispielhaft genannten Materialien aufweisen.

- Ein wesentlicher Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens ist das Erzeugen eines Plasmas mittels diffuser Bogenentladung. Dabei wird ein auf der Oberfläche des Ti-Verdampfungs- materials auftreffender hochenergetischer Elektronenstrahl derart schnell und hochfrequent periodisch abgelenkt, dass zumindest ein Teil der Oberfläche des zu verdampfenden Ti- Materials quasi gleichmäßig erhitzt und letztendlich verdampft wird. Gleichzeitig wird das zu verdampfende Ti-Material, welches sich beispielsweise in einem Tiegel befindet, als Kathode einer stromstarken Bogenentladung geschaltet. Es bildet sich ein sogenannter diffuser Bogen aus, der im Wesentlichen im Bereich der vom Elektronenstrahl erhitzten Oberfläche des Verdampfungsmaterials brennt. Gegenüber einer Kaltkathoden-Bogen- entladung, bei welcher ein noch nicht einmal 1 mm² großer Fußpunkt mit extrem hoher Stromdichte ausgebildet wird, hat eine diffuse Bogenentladung eine diffuse und flächenmäßige Ausdehnung auf dem Verdampfungsgut, welche im Wesentlichen der quasi gleichmäßig erhitzten Oberfläche des Verdampfungsgutes entspricht. Dadurch wird ein wesentlicher Anteil des erzeugten Ti-Metaldampfes ionisiert und somit insgesamt ein hoher Ionisierungsgrad erreicht, was zum Ausbilden einer photokatalytischen Titanoxid-Schicht mit gegenüber dem Stand der Technik verbesserten Eigenschaften beiträgt. Der Einsatz der diffusen Bogenentladung hat weiterhin den Vorteil, dass diese keine Spritzer emittiert und somit für eine großflächige plasmaaktivierte Bedampfung besonders geeignet ist.
- Vorteilhaft ist es auch, wenn Sauerstoff derart in eine Vakuumkammer eingelassen wird, dass stöchiometrische Titanoxid-Schichten abgeschieden werden, weil diese Schichten die kristallinen Phasen Anatas und/oder Rutil in hohen Konzentrationen aufweisen. Hierfür ist ein Sauerstoffpartialdruck innerhalb der Vakuumkammer von 5×10^{-4} mbar bis 1×10^{-2} mbar geeignet.
- Bei einer weiteren Ausführungsform erfolgt das Abscheiden einer Titanoxidschicht vorzugsweise bei einer Objekttemperatur in einem Bereich von 200 °C bis 300 °C, weil die Titanoxidschicht bei diesen Temperaturen überwiegend als Anatas-Phase abgeschieden wird.
- Auch das Anlegen einer negativen Biasspannung in einem Bereich von 50 V bis 300 V an ein zu beschichtendes Objekt, durch welche ionisierte Ti-Dampf- bzw. Sauerstoffteilchen zur Oberfläche des Objekts hin beschleunigt werden, wirkt sich vorteilhaft auf die Schichteigenschaften wie Dichte, Brechungsindex und chemische Beständigkeit einer Titanoxid-Schicht aus. Diese negative Biasspannung kann beispielsweise gegenüber einem Tiegel, in welchem sich das zu verdampfende Ti-Material befindet, oder gegenüber einer Anode

geschaltet werden. Als Biasspannung kann eine Gleichspannung bzw. eine mittelfrequente oder hochfrequente gepulste Spannung an das zu beschichtende Objekt angelegt werden. Die Anwendung von Pulsbias wirkt sich besonders vorteilhaft für die Stabilität der Prozessführung aus.

5

Um ein Mindestmaß an Plasmaaktivierung zu erwirken, ist ein Bogenstrom der diffusen Bogenentladung zur Oberfläche des Verdampfungsmaterials von mindestens 100 A auszubilden. Während beim Abscheiden von photokatalytischen Titanoxid-Schichten beispielsweise mittels Magnetron-Sputtern maximale Abscheideraten von etwa 5 nm/s erzielbar sind, ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren Abscheideraten von mehreren hundert

10 nm/s. Sehr gute Schichteigenschaften werden bei Abscheideraten in einem Bereich von 30 nm/s bis 120 nm/s und bei Schichtdicken von 10 nm bis 1 µm, vorzugsweise 20 nm bis 100 nm erzielt.

15

Beim Beschichten von Substratmaterialien, wie beispielsweise Glas, kann es zur Diffusion von Elementen aus dem Substrat in die Titanoxid-Schicht kommen, so dass die Titanoxid-Schicht derart verändert wird, dass die photokatalytischen Eigenschaften der Titanoxid-Schicht beeinträchtigt werden. Deshalb wird bei einer weiteren Ausführungsform zwischen einem zu beschichtenden Objekt und der darauf aufzutragenden Titanoxid-Schicht mindestens eine zusätzliche Schicht abgeschieden, die als Diffusionsbarriere wirkt. Auf diese Weise

20 kann die Diffusion von Elementen aus dem Substrat (beispielsweise Kalium bei einem Glassubstrat) in die Titanoxid-Schicht wirksam unterbunden werden. Derartige als Diffusionsbarriere wirkende Schichten bestehen vorteilhafter Weise aus SiO₂ und weisen eine Schichtdicke in einem Bereich von 10 nm bis 200 nm auf.

25

Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines bevorzugten Ausführungsbeispiels näher erläutert.

30

Die einzige Figur zeigt schematisch eine Einrichtung, mit welcher das erfindungsgemäße Verfahren ausgeführt werden kann. In einer Vakuumkammer 1 ist ein Verdampfertiegel 2 angeordnet, in welchem als Verdampfungsmaterial 3 Titan verdampft werden soll. Angeschlossen an die Vakuumkammer 1 ist eine Hochleistungs-Axial-Elektronenstrahlkanone 4, welche einen Elektronenstrahl 5 erzeugt, der mittels einer nicht dargestellten elektromagnetischen Umlenkeinrichtung auf die Oberfläche des im Verdampfertiegel 2 befindlichen Verdampfungsmaterials 3 abgelenkt wird und somit das Verdampfungsmaterial 3

35

erhitzt und letztendlich verdampft. Über dem Verdampfertiegel 3 ist eine Elektrode 6 angeordnet, die den Dampfraum umschließt und gegenüber dem Verdampfertiegel 3 auf eine positive Spannung gelegt werden kann. Ein über der Elektrode 6 auf einer Transporteinrichtung 7 bewegtes Objekt 8 aus Glas wird mit dem verdampften Material beschichtet.

5

Mittels der Elektronenstrahlkanone 4 wird der hochenergetische Elektronenstrahl 5 mit einer Leistung von etwa 50 kW schnell, hochfrequent und periodisch derart abgelenkt, dass zumindest ein Teil der Oberfläche des Verdampfungsmaterials 3 quasi gleichmäßig erhitzt und verdampft wird. Eine zwischen Elektrode 6 und Verdampfertiegel 2 mittels einer Stromversorgungseinrichtung 9 angelegte Gleichspannung von etwa 30 V bewirkt das Ausbilden einer so genannten diffusen Bogenentladung mit einem Strom von etwa 300 A, welche im Wesentlichen auf der mittels Elektronenstrahl 5 quasi gleichmäßig erhitzten Oberfläche des Verdampfungsmaterials 3 brennt. Dadurch wird ein hoher Ionisierungsgrad des Dampfes erzielt. Eine mittels Stromversorgungseinrichtung 10 an das Objekt 8 angelegte Biassspannung von -100 V bewirkt das Beschleunigen der ionisierten Dampfteilchen zur Oberfläche des Objekts 8.

10

15

Durch Einlass von Sauerstoff mittels eines Gaseinlasssystems 11 in die Vakuumkammer 1 während der Titanverdampfung wird eine 400 nm dicke, stöchiometrische TiO_2 -Schicht auf dem Objekt 8 mit einer stationären Beschichtungsrate von etwa 70 nm/s abgeschieden. Das Objekt 8 wird dabei auf einer Temperatur von etwa 250 °C gehalten.

20

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren auf dem Objekt 8 abgeschiedene TiO_2 -Schicht weist gegenüber photokatalytischen TiO_2 -Schichten, die nach bekannten Verfahren hergestellt wurden, deutlich verbesserte photokatalytische Eigenschaften auf. Dies wurde durch Versuchsanordnungen messtechnisch bestätigt.

25

Bei einer ersten Versuchsanordnung, bei der hydrophile Eigenschaften untersucht wurden, standen folgende drei Glasproben, die jeweils mit einer photokatalytischen TiO_2 -Deckschicht versehen waren, zum Vergleich:

30

- Probe 1 eine im Handel erworbene Glasscheibe mit einer nach einem CVD-Verfahren hergestellten photokatalytischen TiO_2 -Schicht,
- Probe 2 eine Glasscheibe mit einer photokatalytischen TiO_2 -Schicht, die mittels Magnetron-Zerstäuben abgeschieden wurde,

Probe 3 eine Glasscheibe mit einer nach dem erfindungsgemäßen Verfahren abgeschiedenen photokatalytischen TiO_2 -Schicht.

Zum Charakterisieren der photoinduzierten Hydrophilität wurde der Kontaktwinkel eines Wassertropfens, der jeweils mit einer feinen Kanüle auf die Proben aufgebracht wurde, gemessen. Aus der Breite und der Höhe eines Wassertropfens kann unter Annahme eines Kugelsegments der Kontaktwinkel mit der Oberfläche einer Probe berechnet werden. Je kleiner ein ermittelter Kontaktwinkel ist, umso besser sind die hydrophilen Eigenschaften einer Probenoberfläche. Ein Kontaktwinkel von 0° entspricht einer vollständigen Benetzbarkeit einer Probenoberfläche, welche somit optimale hydrophile Eigenschaften aufweist.

Zu Beginn wurden alle drei Proben, die mehrwöchig im Dunkeln lagerten, einer gründlichen Reinigung unterzogen. Anschließend wurde bei allen drei Proben eine Kontaktwinkelmessung durchgeführt und somit ein Ausgangswert ermittelt. Mit einer UV-A-Lampe mit einem Wellenlängenbereich von 315 bis 380 nm wurden die drei Proben unter gleichen Bedingungen bestrahlt. Dabei ergab sich an den Proben eine Bestrahlungsstärke von $0,5 \text{ mW/cm}^2$.

Nach ausgewählten Zeitabständen wurden an den Proben erneut Kontaktwinkelmessungen durchgeführt. Die Messergebnisse der Kontaktwinkel sind in Tab. 1 dargestellt.

	Kontaktwinkel-Ausgangswert	Kontaktwinkel nach einer UV-A-Bestrahlungsdauer von		
		15 min	30 min	45 min
Probe 1	30°	$12,6^\circ$	$4,8^\circ$	0°
Probe 2	30°	$3,9^\circ$	0°	0°
Probe 3	$29,5^\circ$	0°	0°	0°

Tab. 1

Aus Tab. 1 ist ersichtlich, dass bei TiO_2 -Schichten, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurden, bereits bei einer Messung nach einer 15-minütigen Bestrahlung mit UV-A optimale hydrophile Eigenschaften ermittelt wurden, wohingegen bei der mittels CVD-Verfahren hergestellten Probe 1 diese optimalen Eigenschaften erst bei einer Messung nach 45 min Bestrahlung nachgewiesen werden konnten.

- Des Weiteren wurde das Relaxationsverhalten der hydrophilen Eigenschaften der Glasprobenoberflächen untersucht. Nach einer einheitlichen UV-A-Bestrahlungsdauer, nach der alle drei Proben einen Kontaktwinkel von 0° aufwiesen, wurden die Proben im Dunkeln gelagert und nach bestimmten Zeitabständen abermals ein zugehöriger Kontaktwinkel und somit das hydrophile Verhalten der Proben ermittelt. Die Ergebnisse dieser Kontaktwinkel-
5. messungen sind in Tab. 2 dargestellt.

	Relaxations-Kontaktwinkel nach einer Lagerung im Dunkeln von						
	1h	2h	3h	4h	6h	10h	72h
Probe 1	0°	0°	$6,2^\circ$	$14,1^\circ$	$14,8^\circ$	$19,6^\circ$	$27,3^\circ$
Probe 2	0°	0°	0°	0°	$7,4^\circ$	$12,1^\circ$	$35,7^\circ$
Probe 3	0°	0°	0°	0°	0°	$5,8^\circ$	$29,8^\circ$

Tab. 2

10

Während Probe 1 schon nach 3 h und Probe 2 nach 6 h keine optimalen hydrophilen Eigenschaften mehr aufwiesen, wurden bei Probe 3, die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurde, erst nach einer Relaxationszeit von 10 h ein Kontaktwinkel größer 0° ermittelt.

15

Bei einer zweiten Versuchsanordnung wurde beim Abscheiden einer photokatalytischen TiO_2 -Schicht mittels Vakuumverdampfen der Einfluss der diffusen Bogenentladung auf Eigenschaften der abgeschiedenen TiO_2 -Schicht untersucht. Gegenstand der Untersuchung war hierbei zum einen die Fähigkeit einer TiO_2 -Schicht, bei UV-Bestrahlung organische

20 Substanzen zu zersetzen und zum anderen die Schichteigenschaften Dichte und Brechungsindex.

Bei der zweiten Versuchsanordnung standen folgende zwei Glasproben, die jeweils mit einer photokatalytischen TiO_2 -Deckschicht versehen waren, zum Vergleich:

25

- Probe 4 eine Glasscheibe, die mittels Vakuumbedampfen ohne Unterstützung einer diffusen Bogenentladung beschichtet wurde,
- Probe 5 eine Glasscheibe, die mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens beschichtet wurde.

Untersuchungen bezüglich der Dichte der abgeschiedenen TiO_2 -Schichten erbrachten bei Probe 4 Werte von $3,0 \text{ g/cm}^3$ und bei Probe 5 Werte von $3,85 \text{ g/cm}^3$. Für den Brechungsindex wurden bei Probe 4 Werte von 2,1 und bei Probe 5 von 2,5 ermittelt.

- 5 Des Weiteren wurden beide Proben jeweils mit einem Tropfen einer Lösung benetzt, die eine Konzentration von $0,01 \text{ mmol/l}$ der Substanz „Methylen blau“ aufwies. Anschließend wurden beide Proben unter gleichen Bedingungen mit einer UV-A-Lampe gemäß der ersten Versuchsanordnung bestrahlt. Der Zersetzungsprozess der organischen Bestandteile der Versuchslösung konnte aufgrund der Färbung der Lösung mit bloßem Auge verfolgt
10 werden.

- Bei Probe 4 wurde das vollständige Zersetzen der organischen Bestandteile nach 72 Stunden beobachtet, bei Probe 5 bereits nach 48 Stunden. Es konnte somit nachgewiesen werden, dass sich beim Abscheiden einer photokatalytischen TiO_2 -Schicht mittels Vakuum-
15 verdampfen eine Plasmaunterstützung basierend auf einer diffusen Bogenentladung positiv auf Eigenschaften der abgeschiedenen TiO_2 -Schicht auswirkt.

- Die wesentlichen Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens sind somit zum einen die aus dem Vakuumbedampfen herrührenden hohen Beschichtungsraten und zum anderen die
20 gegenüber dem Stand der Technik verbesserten Eigenschaften von Titanoxid-Schichten. Dies betrifft sowohl die photokatalytischen Eigenschaften wie die Fähigkeit des Zersetzens organischer Partikel und die Hydrophilie als auch andere Schichteigenschaften wie beispielsweise Dichte, Brechungsindex und chemische Beständigkeit.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Abscheiden einer photokatalytischen Titanoxid-Schicht auf mindestens einem Objekt (8) mittels Hochrate-Elektronenstrahlbedampfung in einer Vakuumkammer (1), **dadurch gekennzeichnet**, dass
 - in der Vakuumkammer (1) eine sauerstoffhaltige Atmosphäre erzeugt wird;
 - ein überwiegend Ti-Bestandteile aufweisendes Material (3) mittels eines Elektronenstrahls (5) verdampft wird;
 - das Abscheiden von einem Plasma unterstützt wird, wobei das Plasma mittels diffuser Bogenentladung auf der Oberfläche des als Kathode geschalteten zu verdampfenden Materials (3) erzeugt wird;
 - die Beschichtungsrate mindestens 20 nm/s beträgt;
 - die Objekttemperatur während des Abscheidens zwischen 100 °C und 500 °C gehalten wird und
 - die Titanoxid-Schicht kristallin und überwiegend als Anatas-Phase abgeschieden wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Sauerstoffkonzentration in der Vakuumkammer (1) derart eingestellt wird, dass eine stöchiometrische Titanoxid-Schicht auf dem Objekt (8) abgeschieden wird.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass an das Objekt (8) eine negative Biasspannung von 50 V bis 300 V angelegt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Biasspannung als Gleichspannung oder als mittelfrequent oder hochfrequent gepulste Spannung angelegt wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass in der Vakuumkammer (1) ein Sauerstoffpartialdruck von 5×10^{-4} mbar bis 1×10^{-2} mbar erzeugt wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass bei der Plasmaaktivierung ein Bogenstrom von mindestens 100 A eingestellt wird.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass Beschichtungsraten in einem Bereich von 30 nm/s bis 120 nm/s ausgebildet werden.
- 5 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Objekttemperatur während des Abscheidens vorzugsweise zwischen 200 °C und 300 °C gehalten wird.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**,
10 dass Schichtdicken von 10 nm bis 1 µm und vorzugsweise von 20 nm bis 100 nm abgeschieden werden.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**,
15 dass zwischen dem Objekt und der photokatalytischen Titanoxid-Schicht eine Zwischenschicht als Diffusionsbarriere abgeschieden wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Diffusionsbarriere eine SiO₂-Schicht abgeschieden wird.

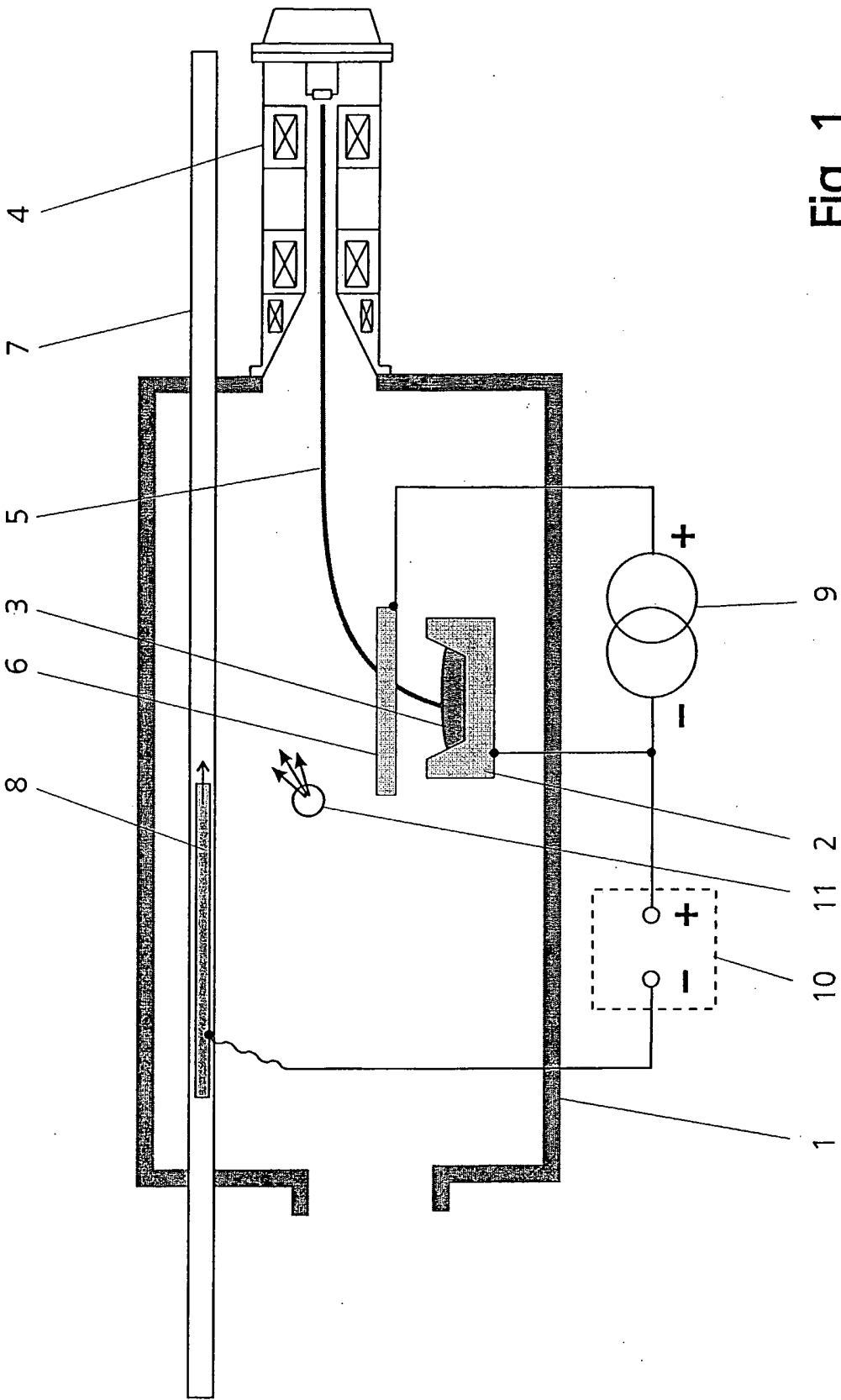


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/009129

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C14/08 C23C14/32

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)

C23C

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

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

EPO-Internal, INSPEC, COMPENDEX, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 958 194 A (GLAZIER ET AL) 28 September 1999 (1999-09-28) column 4, lines 8-11,53 - column 5, line 3 -----	1-11
Y	METZNER C ET AL: "Plasma-activated electron beam deposition with diffuse cathodic vacuum arc discharge (SAD): a technique for coating strip steel" SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 86-87, no. 1-3, 15 December 1996 (1996-12-15), pages 769-775, XP002330053 ISSN: 0257-8972 page 770; figures 1,2; table 1 -----	1-11
A	US 2002/107144 A1 (FUJISHIMA AKIRA ET AL) 8 August 2002 (2002-08-08) paragraphs '0027!, '0199!, '0200! -----	10,11



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in 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

29 November 2005

Date of mailing of the international search report

07/12/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hoyer, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/009129

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5958194	A	28-09-1999	NONE	
US 2002107144	A1	08-08-2002	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/009129

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

C23C14/08 C23C14/32

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C23C

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

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

EPO-Internal, INSPEC, COMPENDEX, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 5 958 194 A (GLAZIER ET AL) 28. September 1999 (1999-09-28) Spalte 4, Zeilen 8-11,53 - Spalte 5, Zeile 3	1-11
Y	METZNER C ET AL: "Plasma-activated electron beam deposition with diffuse cathodic vacuum arc discharge (SAD): a technique for coating strip steel" SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 86-87, Nr. 1-3, 15. Dezember 1996 (1996-12-15), Seiten 769-775, XP002330053 ISSN: 0257-8972 Seite 770; Abbildungen 1,2; Tabelle 1	1-11



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" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

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

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

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

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

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

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

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. November 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/12/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Hoyer, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/009129

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2002/107144 A1 (FUJISHIMA AKIRA ET AL.) 8. August 2002 (2002-08-08) Absätze '0027!, '0199!, '0200! -----	10, 11

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/009129

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5958194	A	28-09-1999	KEINE	
US 2002107144	A1	08-08-2002	KEINE	