

(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
20. Februar 2003 (20.02.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/014415 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C23C 16/515**,
16/30, 16/40, B65D 65/42

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/08853

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. August 2002 (07.08.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 39 305.9 7. August 2001 (07.08.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
AU, GB, IE, IL, IN, JP, KP, KR, NZ, SG, US, ZA): **SCHOTT
GLAS** [DE/DE]; Hattenbergstrasse 10, 55122 Mainz (DE).

(71) Anmelder (nur für AU, BB, BF, BJ, BZ, CF, CG, CI, CM,
GA, GB, GD, GE, GH, GM, GN, GQ, GW, IE, IL, IN, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, MG, ML, MN, MR,
MW, MZ, NE, NZ, SD, SG, SN, SZ, TD, TG, TT, TZ, UG,
VN, ZA, ZW): **CARL-ZEISS-STIFTUNG TRADING AS
SCHOTT GLAS** [DE/DE]; Hattenbergerstrasse 10, 55122
Mainz (DE).

(71) Anmelder (nur für BB, BF, BJ, BZ, CF, CG, CI, CM, GA,
GD, GE, GH, GM, GN, GQ, GW, JP, KE, KG, KZ, LC,
LK, LR, LS, MG, ML, MN, MR, MW, MZ, NE, SD, SL, SN,
SZ, TD, TG, TT, TZ, UG, VN, ZM, ZW): **CARL-ZEISS-
STIFTUNG** [DE/DE]; 89518 Heidenheim an der Brenz
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BEHLE, Stephan**

[DE/DE]; Hintere-Land-Strasse 13, 55278 Hahnheim
(DE). **KLIPPE, Lutz** [DE/DE]; Gabelsbornstrasse 48,
65187 Wiesbaden (DE). **BICKER, Matthias** [DE/DE];
Ulmenstrasse 18, 55126 Mainz (DE). **WALTHER,
Marten** [DE/DE]; Hausener Strasse 1, 55270 Engelstadt
(DE).

(74) Anwalt: **HERDEN, Andreas**; Blumbach, Kramer & Part-
ner, Alexandrastrasse 5, 65187 Wiesbaden (DE).

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

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

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

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.

(54) Title: COMPOSITE MATERIAL MADE FROM A SUBSTRATE MATERIAL AND A BARRIER LAYER MATERIAL

(54) Bezeichnung: VERBUNDMATERIAL AUS EINEM SUBSTRATMATERIAL UND EINEM BARRIERESCHICHTMATE-
RIAL

(57) Abstract: The invention relates to a composite material with a substrate material and at least one barrier coating on one side of the substrate material. The invention is characterised in that the barrier coating is applied to the substrate material by means of plasma impulse chemical vapour deposition (PICVD) and the barrier layer comprises at least one of the following materials: SiO_x with x∈[0.2], TiO_x with x∈[0.2], amorphous hydrocarbons, electrically conducting layers, SnO_x with x∈[0.2], Si_xN_y with x∈[0.3], y∈[0.4], Nb_xO_y with x∈[0.2], y∈[0.5], Al_xO_y with x∈[0.2], y∈[0.3].

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verbundmaterial mit einem Substratmaterial und wenigstens einer Barrierebe-
schichtung auf einer Seite des Substratmaterials. Die Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Barrierebeschichtung auf das
Substratmaterial mittels chemischer Plasma-Impuls-Bedampfung (PICVD) aufgebracht wird und die Barrierebeschichtung wenig-
stens eines der nachfolgenden Materialien umfasst: SiO_x mit x∈[0, 2], TiO_x mit x∈[0, 2], amorphe Kohlenwasserstoffe, elektrisch
leitfähige Schichten, SnO_x mit x∈[0, 2], Si_xN_y mit x∈[0, 3], y∈[0, 4], Nb_xO_y mit x∈[0, 2], y∈[0, 5], Al_xO_y mit x∈[0, 2], y∈[0, 3].

WO 03/014415 A1

Verbundmaterial aus einem Substratmaterial und einem
Barriereschichtmaterial

Die Erfindung betrifft ein Verbundmaterial mit einem
5 Substratmaterial und wenigstens einer auf einer Seite des
Substratmaterials aufgetragenen Barrierebeschichtung sowie
ein Verfahren zum Herstellen eines Verbundmaterials,
umfassend ein Substratmaterial und wenigstens eine
Barrierebeschichtung.

10

Um im Bereich von Kunststoffverpackungen für eine Reduktion
der Permeation von Gasen und Flüssigkeiten zu sorgen sowie
das Kunststoffmaterial gegen chemische Angriffe oder UV-
Strahlung zu schützen, ist es vorteilhaft,

15

Substratmaterialien, insbesondere Kunststoffsubstrate, mit
einer Barrierebeschichtung zu versehen. Durch
Barrierebeschichtungen können mit kostengünstigen
Massenkunststoffen dieselben Eigenschaften wie bei teuren
Spezialkunststoffen erreichen und den Ersatz von

20

beispielsweise Glas im Bereich der Pharmaverpackungen durch
derartige Massenkunststoffe ermöglichen. Aufbringen von
Barrierebeschichtungen auf ein Kunststoffsubstrat sind aus
nachfolgenden Anmeldungen bekanntgeworden:

25

US 5,798,139

US 5,833,752

US 6,001,429

Die US 5,798,139 beschreibt die Herstellung von Plastikbehältern mit einer Kohlenstofffilmbeschichtung. Der Kohlenstofffilm soll eine Gasbarriere darstellen und das Problem der Sorption aus dem Kunststoffmaterial lösen.

Aus der US 5,833,752 ist ein System bekanntgeworden, bei dem die Barrierebeschichtung aus einem Plasma aufgebracht wird. Die Energie zur Aufrechterhaltung des Plasmas wird durch Einrichtungen aufgebracht, die sich dadurch auszeichnen, daß die Energie in das Innere der zu beschichtenden Behältern über eine Außenelektrode eingebracht wird.

Aus der US 6,001,429 ist wiederum das Aufbringen einer Sperrschicht auf die Innenfläche eines Kunststoffsubstrates bekanntgeworden, wobei HMDSO als Monomer-Gas zusammen mit einem Sauerstoffträger-Gas in das Innere des zu beschichtenden Artikels geleitet wird.

Es ist nunmehr Aufgabe der Erfindung, ausgehend von der US 5,833,752 bzw. US 6,001,429, ein Verbundmaterial anzugeben sowie ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Verbundmaterials, das sich durch eine verbesserte Barrierewirkung und eine verbesserte Haftung auf dem Kunststoffmaterial auszeichnet.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch ein Verbundmaterial gemäß Anspruch 1 sowie ein Verfahren gemäß Anspruch 18 gelöst. Die Erfinder haben herausgefunden, daß durch den Einsatz eines Plasma-unterstützten CVD-Verfahrens, eines sogenannten PICVD-Verfahrens, die erforderliche gute Haftung erreicht wird, ebenso eine hervorragende Barrierewirkung gegen Stoffe aus der Atmosphäre, in Kunststoff enthaltenen

oder hieraus abgespaltenen Substanzen sowie Stoffen, die in Kontakt mit der Oberfläche des Verbundmaterials stehen. Insbesondere ermöglicht der Einsatz eines PICVD-Verfahrens Oberflächentemperaturen von typischerweise 50 bis 150°C, d.h. ohne Schädigung der Kunststoffoberfläche können thermisch empfindliche Kunststoffe mit einer ausgezeichneten Barrierebeschichtung versehen werden. Mit Hilfe der PICVD-Verfahren können sehr dünne Schichten auf ein Substratmaterial, bis herab zu monomolekularen Schichten, aufgebracht werden, die Barriereigenschaften aufweisen. Hierdurch ist eine erhebliche Materialersparnis möglich. Des weiteren zeichnen sich derartige Schichten durch eine hohe Flexibilität aus.

- Die Verwendung eines PICVD-Verfahrens ermöglicht auch den Einsatz auf Mehrplatzanlagen, was insbesondere einen hohen Durchsatz zur Folge hat.

Gemäß der Erfindung umfaßt die Barrierebeschichtung wenigstens eines der nachfolgenden Materialien: SiO_x mit $x \in [0,2]$, TiO_x mit $x \in [0,2]$, amorphe Kohlenwasserstoffe, elektrisch leitfähige Schichten, SnO_x mit $x \in [0,2]$, Si_xN_y mit $x \in [0,3]$ oder $x \in [0,1]$, $y \in [0,4]$, Nb_xO_y mit $x \in [0,2]$, $y \in [0,5]$, Al_xO_y mit $x \in [0,2]$, $y \in [0,3]$.

Besonders gute Barrierewirkungen lassen sich außerdem mit einer Barrierebeschichtung auf wenigstens einer Seite des Substratmaterials erzielen, die mittels chemischer Plasma-Impuls-Bedampfung (PICVD) aufgebracht wird und wenigstens eines der nachfolgenden Materialien umfaßt: SiO_x mit $x < 2$, insbesondere mit $1,7 \leq x < 2$; SiO_x mit $x > 2$, insbesondere mit $2 < x \leq 2,5$;

- TiO_x mit $x < 2$, insbesondere mit $1,7 \leq x < 2$;
TiO_x mit $x > 2$, insbesondere mit $2 < x \leq 2,5$.
SnO_x mit $x < 2$, insbesondere mit $1,7 \leq x < 2$;
SnO_x mit $x > 2$, insbesondere mit $2 < x \leq 2,5$.
5 Si₃N_y mit $y < 4$, insbesondere mit $3,5 < y < 4$
Si₃N_y mit $y > 4$, insbesondere mit $4 < y < 4,5$
Nb₂O_y mit $y < 5$, insbesondere mit $4 < y < 5$
Nb₂O_y mit $y > 5$, insbesondere mit $5 < y < 6$
Al₂O_y mit $y < 3$, insbesondere mit $2,5 < y < 3$
10 Al₂O_y mit $y > 3$, insbesondere mit $3 < y < 3,5$.

Solche leicht unter- oder überstöchiometrischen
Schichtzusammensetzungen ergeben sehr dichte und kompakte
Schichtstrukturen mit langen Diffusionswegen.

15

- Die Barrierebeschichtung kann auch besonders vorteilhaft eine
senkrecht zur beschichteten Oberfläche des Substrats
variierende Zusammensetzung oder Struktur aufweisen. Die
Variation kann dabei stetig oder stufenweise sein. Eine
20 stufenweise Variation ergibt eine mehrschichtige
Barrierebeschichtung. Beispielsweise kann die unterste
Schicht, die mit der Oberfläche des Substrats in Kontakt ist,
als Haftvermitlerschicht für die darauffolgenden
Beschichtungen dienen. Solche Schichten können zum Beispiel
25 durch kontinuierliche oder stufenweise Änderung des
Precursor-Anteils im Prozeßgas während der Beschichtung
hergestellt werden.

- Solche Barrierebeschichtungen können beispielsweise
30 Wechselschichten, wie etwa eine TiO_x/SiO_x-Wechselschicht
umfassen. Bevorzugt ist dabei die TiO_x-Schicht mit dem
Substrat in Kontakt. Beispielsweise können die einzelnen

Schichten der Wechselschicht mit einer Dicke von 5 nm bis 100nm hergestellt werden. Mit einer etwa 100 nm dicken Schicht kann eine besonders hohe Barrierewirkung erreicht werden. Um einen großen Durchsatz und damit eine bessere Wirtschaftlichkeit zu erreichen, sind aber ebenso auch Beschichtungen mit niedrigeren Schichtdicken vorteilhaft.

Besonders gute Beschichtungseigenschaften lassen sich dabei auch mit Mehrfach-Wechselschichten erreichen. Eine solche Mehrfach-Wechselschicht kann beispielsweise eine $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x/\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ -Wechselschicht umfassen. Derartige Wechselschichten können besonders vorteilhaft für die Beschichtung von Folien, auch für eine beidseitige Beschichtung verwendet werden. Folien besitzen aufgrund der im allgemeinen nur geringen Materialstärke nur eine schlechte Barrierewirkung, so daß die gute Barrierewirkung der Wechselschichten dennoch für geringe Diffusionsraten durch die Folie sorgt.

Das Kunststoffsubstrat umfaßt bevorzugt eines oder mehrere der nachfolgenden Materialien:
polycyclische Kohlenwasserstoffe, Polycarbonate, Polyethylenterphthalate, Polystyrol, Polyethylen, insbesondere HDPE, Polypropylen, Polymethylmetacrylat, PES. Insbesondere ist es möglich, durch das Aufbringen mittels eines PICVD-Verfahrens polyzyklische Kohlenwasserstoffe, wie COC, die bereits selbst einen hochdichten Barrierekunststoff darstellen, derart zu beschichten, daß dieser hochdichte Barrierekunststoff vor einem Angriff durch organische Stoffe, insbesondere Fetten, geschützt wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist die

Barrierebeschichtung eine Dicke < 1000 nm, bevorzugt < 300 nm auf. Derartige Barrierschichten weisen neben guten Barriereigenschaften auch eine hohe Flexibilität auf. Des weiteren können bei derartig dünnen Schichten insbesondere auch intrinsische Spannungen, die zu einem Abplatzen der Barrierschicht führen können, vermieden werden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform hat die Barrierschicht noch weitere zusätzliche Funktionen, beispielsweise optische oder elektrische Funktionen oder Antikratz- oder Antireflexfunktionen. Beispielsweise kann eine optische Interferenzbeschichtung, die gleichzeitig als Barrierschicht wirkt, in organischen LEDs, sogenannten OLEDs, zum Einsatz gelangen oder aber im Bereich von Photovoltaik-Zellen.

Es ist mit der Erfindung aber auch möglich, noch sehr viel dünnere Schichten herzustellen. Solche Barrierebeschichtungen können Dicken ab 5 nm, bevorzugt ab 15 nm, insbesondere ab 20 nm aufweisen.

Neben dem Verbundmaterial stellt die Erfindung auch ein Verfahren zum Herstellen eines derartigen Verbundmaterials zur Verfügung, das sich dadurch auszeichnet, daß in einem Beschichtungsreaktor mittels eines Pulses ein Plasma erzeugt wird, wodurch in den Reaktor eingeleitete Precursor-Gase mit der Gasatmosphäre im Beschichtungsreaktor reagieren und auf dem Substratmaterial einer Barrierebeschichtung abgeschieden werden. Transparente Barrierschichten ergeben sich bei Verwendung nachfolgender Precursor-Materialien: HMDSN, HMDSO, PMS, Silan in N_2 , $TiCl_4$ in einer Atmosphäre aus O_2 , N_2 , N_2+NH_3 . Mit derartigen Materialien können TiO_2 , SiO_2 sowie Si_xN_y -Barrierschichten auf verschiedenen Kunststoffmaterialien abgeschieden werden. Eine TiO_2 -Barrierschicht wird beispielsweise bei Verwendung eines $TiCl_4$ -Precursor-Gases in einer O_2 -Atmosphäre abgeschieden, eine SiO_2 -Barrierschicht

aus einem HMDSN-Precursor-Gas in O₂-Atmosphäre, eine Si-N-Barriereschicht bei Verwendung eines SiH₄ bzw. TMS-Precursors in N₂+NH₃-Atmosphäre.

5 Vorteilhaft wird dabei der Beschichtungsreaktor evakuiert, nachdem das Substratmaterial in den Beschichtungsreaktor eingebracht wird und bevor Precursor-Gase eingeleitet werden. Damit kann eine Einschleusung der zu beschichtenden Substrate von Atmosphärendruck in einen evakuierten Reaktor entfallen.

10

Das zu beschichtende Substratmaterial kann auch insbesondere einen Hohlkörper umfassen. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann so eine Beschichtung auf der Innenseite und/oder der Außenseite des Hohlkörpers abgeschieden werden.

15 Vorteilhaft ist bei einer Innenbeschichtung auch, vor der Beschichtung die Umgebung des Hohlkörpers auf einen Druck kleiner als 200mbar, bevorzugt zwischen 10 und 100mbar und gleichzeitig den Innenraum des Hohlkörpers auf einen Basisdruck kleiner als 1mbar, bevorzugt zwischen 0,3 und 0,05
20 mbar zu evakuieren, so daß auf den Wandungen des Hohlkörpers keine großen Druckunterschiede wirken, die bei dünnwandigem Material zur Verformung des Hohlkörpers führen könnten. Ferner ist für die ausschließliche Innenbeschichtung der Außendruck vorteilhaft so gewählt, dass im Außenraum kein
25 Plasma gezündet wird. Um bereits während des Abpumpens große Druckunterschiede zu vermeiden, kann dabei vorteilhaft zunächst gleichmäßig so abgepumpt werden, daß der obengenannte Außendruck erreicht ist und dann anschließend nur innenseitig bis zu einem Basisdruck kleiner als 1mbar,
30 bevorzugt zwischen 0,05 und 0,3 mbar abgepumpt werden.

Die O₂-Durchlässigkeit wird gemäß der DIN 53380 bestimmt, deren Offenbarungsgehalt vollumfänglich in die vorliegende

Anmeldung mitaufgenommen wird. Gemäß der DIN 53380 wird bei Folien der Probekörper zwischen die beiden Teile der Permeationskammer gasdicht eingespannt. Durch den einen Kammerteil strömt langsam Stickstoff, durch den anderen Kammerteil strömt langsam Sauerstoff. Der durch die Folie in das Stickstoff-Trägergas wandernde Sauerstoff wird zu einem elektrochemischen Sensor transportiert, wo der Sauerstoff eine elektrische Stromstärke bewirkt, die proportional dem Sauerstoff-Stoffmengenstrom ist.

10

Werden Hohlkörper untersucht, dann wird der Stickstoff-Trägergasstrom direkt durch den Hohlkörper geleitet. Der Sauerstoff wirkt von außen auf den Hohlkörper ein.

15 Insbesondere die TiO_2 -Barrierschicht und die SiO_2 -Barrierschicht, die mittels eines PICVD-Verfahrens nach der zuvor beschriebenen Art und Weise hergestellt wurden, zeichnen sich durch besonders gute Barriereigenschaften aus. So ist die Sauerstoff-Permeation sowie die Wasserdampf-Permeation der beschichteten Materialien, wie nachfolgende
20 Tabelle zeigt, durch die Barrierebeschichtung gegenüber den unbeschichteten Substratmaterial wesentlich erhöht. Ebenso zeigt die Beschichtung von SiO_2 auf Polycarbonat eine erhöhte Lösungsmittelbeständigkeit. Die Barrierewirkung wird in
25 Tabelle 1 in BIF angegeben. BIF ist dabei der Quotient aus der gemessenen O_2 - bzw. Wasserdampfdurchlässigkeit des unbeschichteten Körpers/ O_2 - bzw. Wasserdampfdurchlässigkeit des beschichteten Körpers.

30 Die Wasserdampfdurchlässigkeit des unbeschichteten und des beschichteten Körpers wird gemäß DIN 53122 bestimmt, deren Offenbarungsgehalt vollumfänglich in die vorliegende Anmeldung mitaufgenommen wird. Gemäß der DIN 53122 wird eine

Schale mit Absorptionsmittel durch die Probe mittels Wachs verschlossen und in einem Feuchtklima gelagert.

Die Wasserdampfmenge, die durch die Probe hindurchtritt, wird
 5 aus der Gewichtszunahme der Schale errechnet, sobald diese
 Zunahme linear mit der Zeit verläuft.

Der für qualitativ gute Beschichtungen günstige Bereich der
 Mikrowellenleistung liegt dabei zwischen 300W und 12 kW,
 10 insbesondere zwischen 600W und 11 kW Pulsleistung.

Die Erfindung soll nachfolgend anhand der
 Ausführungsbeispiele und der Figuren näher erläutert werden.

15 Es zeigen:

Figur 1: einen PICVD-Beschichtungsplatz für einen
 Hohlkörper

20 Figur 2: einen PICVD-Beschichtungsplatz für eine Folie

Tabelle 1: Wirkung der Barrierebeschichtung

Material	Beschichtung	Dicke [nm]	Wasserdampf- beständigkeit [BIF]	O ₂ - Beständigkeit [BIF]	Lösungsmittel- Beständigkeit
COC	SiO ₂	20 - 100	3	>10	
PC	SiO ₂	20 - 100	3	>24	Azeton > 10 min

PET	SiO ₂	20 - 100	2	>20	
	SiO ₂	20 - 100	>50		
	2xTiO ₂	20 - 100	>10 ²	>10 ²	
PES	2xSiO ₂	20 - 100	>6 x 10 ²	>6 x 10 ²	
HDPE		20 - 100	>10		
PP	SiO ₂	20 - 100		>2	

Nachfolgend soll ein Ausführungsbeispiel der Erfindung
 gegeben werden, wobei Polycarbonat als Substratmaterial in
 Form eines Hohlkörpers gewählt wurde. Der Polycarbonat-
 5 Hohlkörper wurde mit einer O₂/H₂O-Barriereschicht gemäß der
 Erfindung versehen. Die Flaschen wurden auf einem PICVD-
 Beschichtungsplatz für Glasflaschen, wie beispielsweise in
 ähnlicher Form in der US 5736207 beschrieben, deren
 Offenbarungsgehalt in vorliegender Anmeldung mitaufgenommen
 10 wird, beschichtet. Die für die Beschichtungen verwendete
 Vorrichtung unterscheidet sich von der in der US 5736207
 offenbarten Vorrichtung hinsichtlich der Größe der
 aufnehmbaren, zu beschichteten Substrate. In der für die
 erfindungsgemäße Beschichtung verwendeten Vorrichtung können
 15 Substrate mit einem Volumen von bis zu 5000 ml aufgenommen
 und beschichtet werden. Eine Ausführungsform eines derartigen
 Beschichtungsplatzes für 3D-Körper, beispielsweise Fläschchen
 oder Ampullen, ist in Figur 1 gezeigt. Der Beschichtungsplatz
 gemäß Figur 1 umfaßt eine Vakuumapparatur 1, einen
 20 Gaserzeuger 3 sowie einem Mikrowellenerzeuger 5 zur Erzeugung
 von Mikrowellen, die wiederum im Beschichtungsreaktor, der
 vorliegend von dem zu beschichtenden 3D-Hohlkörper 7
 ausgebildet wird, für eine vorbestimmte Zeit ein Plasma
 erzeugen. Des weiteren umfaßt der Beschichtungsplatz eine
 25 Aufnahmeverrichtung 9 zur Halterung der innen zu
 beschichtenden 3D-Hohlkörper 7. Die 3D-Hohlkörper 7 können in
 einer ersten Ausführung nur innen evakuiert werden. Um

mechanische Verformungen während der Beschichtung zu vermeiden, besteht auch die Möglichkeit, den Raum außerhalb des zu beschichtenden Hohlkörpers zu evakuieren. Hierfür ist um den 3D-Hohlkörper 7 ein evakuierbarer Rezipient 11
5 angeordnet. Ein derartiger Aufbau gibt die Möglichkeit, alternativ oder gleichzeitig zur Innenbeschichtung eine Außenbeschichtung durchzuführen.

Die Evakuierung von 3D-Hohlkörper bzw. Rezipient geschieht
10 mit Vakuumpumpeinrichtungen gemäß dem Stand der Technik. Das vom Hohlkörper umschlossene und zu evakuierende Volumen liegt dabei vorzugsweise in einem Bereich von 10 ml bis 5000 ml, insbesondere in einem Bereich von 50 ml bis 2000 ml.

15 Die Evakuierung des 3D-Hohlkörpers wird über Vakuumleitung 13 vorgenommen, die des Rezipienten 11 über Vakuumleitung 15. Um den Rezipienten 11 optional zusätzlich zum Innenraum des 3D-Hohlkörpers evakuieren zu können, ist ein Ventil 17 vorgesehen. Wie zuvor erwähnt bildet in vorliegendem
20 Ausführungsbeispiel die Innenwand 19 des 3D-Hohlkörpers 7 selbst die eigentliche Beschichtungskammer. Anschließend an die Evakuierung des Inneren des 3D-Hohlkörpers 7 wird das Innere des Hohlkörpers über Zuleitung 21 mit einem Precursor-Gas, beispielsweise mit einem Gemisch HMDSN oder HMDSO sowie
25 Sauerstoff gefüllt, wobei die Konzentration von HMDSO/HMDSN beispielsweise im Bereich zwischen 1 bis 10 % des Sauerstoffflusses liegt. Optional zur Einleitung des Precursor-Gases und Sauerstoff in das Innere des zu beschichtenden 3D-Hohlkörpers 7 kann über Zuleitung 23
30 Precursor-Gas und Sauerstoff zur Außenbeschichtung in den Rezipienten 11 geleitet werden. In der Zuleitung 23 ist wiederum ein Ventil 25 angeordnet. Der Druck im Beschichtungsreaktor liegt nach Befüllung zwischen 1,2 und

0,2 mbar. Nach der Evakuierung wird Mikrowellenleistung in den zu beschichtenden 3D-Hohlkörper 7 bzw. den Rezipienten 11 eingekoppelt. Das Einkoppeln der Mikrowellenleistung vom Mikrowellenerzeuger 5, der beispielsweise ein Magentron sein kann, in den Rezipienten bzw. 3D-Hohlkörper wird über ein oberhalb des 3D-Hohlkörpers 7 angeordnetes dielektrisches Fenster 27 vorgenommen. Andere Arten der Einkopplung, beispielsweise über Antennen, wären möglich. Mit Hilfe der zugeführten Mikrowellenleistung, die bevorzugt zeitmoduliert ist, wird ein gepulstes Plasma innerhalb des Hohlkörpers erzeugt. Typische Pulsdauern liegen zwischen 0,1 und 20ms, die Pulspause im Bereich von 5 bis 400ms. Die Vorteile der erfindungsgemäßen Beschichtung mit Hilfe von Pulsen liegt in der geringen Wärmebelastung des Kunststoffsubstrats. Des weiteren kann innerhalb der Pulspausen ein vollständiger Gasaustausch durchgeführt werden, so daß zu Beginn des nächsten Mikrowellenpulses stets eine ideale Gaszusammensetzung vorliegt. Die oben genannten Parameterbereiche für Pulspause und Pulsdauer erweisen sich dabei als besonders günstig, um einen guten Gasaustausch bei gleichzeitig niedriger Wärmebelastung und schnellem Schichtwachstum zu gewährleisten. Die Ergebnisse der nach zuvor beschriebenen Verfahren beschichteten Hohlkörper sind in nachfolgender Tabelle zusammengefaßt:

25

Tabelle 2: Innenbeschichtete Polycarbonat-Flaschen mit O₂/H₂O-Barriere, Schichtdicke: 100 nm

Druck [mBar]	O ₂ -Fluß	HMDSN [sccm]	Puls- dauer [ms]	Puls- pause [ms]	Mitt- lere MW- Leis- tung	Bar- riere- ver- besser- ungs-	Bar- riere- ver- besser- ungs-

					(Puls- leis- tung)	faktor H ₂ O	faktor O ₂
1 - 0,3	200 - 50	5 - 0,1	2,0 - 0,5	50 - 10	100W - 200W (2,0kW - 4,0kW)	3	2 - 20

Alternativ zur Beschichtung von 3D-Hohlkörpern ist gemäß der Erfindung auch die Beschichtung von flächenförmigen Substraten, beispielsweise von Folien, oder von Platten
 5 möglich. Plattenförmige Substrate können beispielsweise Displayabdeckungen für LCD-Displays sein. In diesem Zusammenhang können die Barrierebeschichtungen auch andere funktionelle Eigenschaften, wie beispielsweise eine Entspiegelung oder eine Antikratzbeschichtung bereitstellen.

10

Eine Beschichtungsvorrichtung für derartige Körper zeigt Figur 2. Gleiche Bauteile wie in Figur 1 sind mit denselben Bezugsziffern belegt. Im Gegensatz zu Figur 1 bildet der zu beschichtende Gegenstand nicht selbst die
 15 Beschichtungskammer, sondern wird in einem Rezipienten 11 mittels einer Halterung 30 gehalten. Die Halterung 30 umfaßt Gasauslässe 32, aus denen Precursor-Gas und Sauerstoff in den Rezipienten 11 geleitet wird, nachdem der Rezipient über Leitung 34 evakuiert wurde. Mittels der beidseits des
 20 Rezipienten über dielektrische Fenster 27.1, 27.2 eingekoppelten Mikrowellenleistung wird innerhalb des Rezipienten 11 ein Plasma gezündet und das Substrat 36 beschichtet. Vorzugsweise wird die Mikrowellenleistung gepulst.

Der Vorteil der Plasmaanregung mit Hilfe von Mikrowellen, d.h. einer Frequenz von 90 - 3000 MHz, insbesondere 300 - 2500MHz, gegenüber einer Anregung mit Hochfrequenz (HF) wie
5 im Stand der Technik, ist insbesondere, die bei Anregung mit Mikrowellen dünnere Randschicht. In einer dünnen Randschicht können die Ionen des Plasmas nur wenig Energie aufnehmen, so daß sie nur mit geringer kinetischer Energie auf das zu beschichtende Substrat treffen und dort nur geringe
10 Zerstörungen, beispielsweise aufgrund von Hitzeintrag oder Aufladung, auslösen können. Aufgrund dieser Vorteile kann das Plasma bei Mikrowellen mit wesentlich höheren Leistungen und höheren Drücken als im Stand der Technik betrieben werden, wodurch sich beispielsweise Vorteile in der Abscheiderate
15 ergeben.

Auch eine Anregung mit gepulster Hochfrequenz kann jedoch von Vorteil für verschiedene Anwendungen sein, um beispielsweise bei langer Wellenlänge homogenere Feldverteilungen im Plasma
20 und damit besonders gleichmäßige Beschichtungen zu erzeugen. Geeignet ist dabei der Frequenzbereich unterhalb von 90 MHz, insbesondere im Bereich von 10 MHz bis 90 MHz.

25 Durch die Erfindung wird erstmals ein Verbundmaterial mit verbesserten Barriereigenschaften sowie ein Herstellverfahren für ein derartiges Material zur Verfügung gestellt.

30 Nachfolgend soll die Erfindung anhand der Ausführungsbeispiele näher erläutert werden:

Ausführungsbeispiel 1:

Eine Flasche aus Polyethylenterephthalat (PET) mit einem Füllvolumen von 0,5 l wird gleichzeitig außenseitig auf einen Druck von 85 mbar evakuiert und innenseitig zunächst auf einen Basisdruck niedriger als 0,09 mbar abgepumpt.
Anschließend wird in den Innenraum der Flasche bei einem Druck von 0,3 mbar ein Gemisch aus Sauerstoff und Hexamethyldisilazan (HMDSN) geleitet. Dann wird gepulste Mikrowellenenergie mit einer Pulsleistung von 5 kW und einer Frequenz von 2,45GHz eingekoppelt und ein Plasma im Behälter gezündet. Die Beschichtung wird mit einer Wachstumsrate von etwa 0,89 nm Schichtdickenzuwachs pro Sekunde vorgenommen.

a) Sauerstoff- und Wasserdampfbarriere:

Während einer Zeit von 90 Sekunden wird der Behälter innenseitig mit 80 nm SiO_x beschichtet. Dies entspricht einer Wachstumsrate von 0,89 nm/s. Unmittelbar darauf wird die Flasche begast und ausgebaut. Messungen der Wasserdampf-Permeation nach DIN 53122, Blatt 1 mit einem gravimetrischen Meßverfahren ergeben für die beschichtete Flasche einen Wert von 14,3 mg/(Probe x Tag), während für die unbeschichtete Flasche eine Wasserdampf-Permeation von 28,0 gm/(Probe x Tag) gemessen wird. Daraus berechnet sich ein Barriereverbesserungsfaktor (BIF = Barrier Improvement Factor) von 2,0. Messungen der Sauerstoffdurchlässigkeit nach DIN 53380-3 mit einem elektrochemischen Sensor ergeben für die beschichtete Flasche einen Wert von 0,018 cm^3 /(Probe x Tag x bar) und für die unbeschichtete Flasche einen Wert von 0,15 cm^3 /(Probe x Tag x bar), so daß der O_2 -BIF 8,3 beträgt.

b) Sauerstoff- und Wasserdampfbarriere in kurzer Beschichtungszeit:

Eine Innenbeschichtung von SiO_x mit einer Schichtdicke von 20
5 nm erfolgt in 18 Sekunden, was einer Abscheiderate von etwa
1,1 nm/s entspricht. Der Behälter wird anschließend mit Gas
geflutet und aus der Apparatur entnommen. Messungen der
Wasserdampf-Permeation ergeben für die beschichtete Flasche
einen Wert von 25,3 mg/(Probe x Tag). Daraus berechnet sich
10 ein H_2O -BIF von 1,1. Messungen der Sauerstoffdurchlässigkeit
ergeben einen Wert von 0,036 cm^3 /(Probe x Tag x bar), so daß
der O_2 -BIF 4 beträgt.

c) Sauerstoffbarriere in sehr kurzer Beschichtungszeit,
15 geringe Erwärmung:

In 9 Sekunden wird die Flasche innenseitig mit SiO_x mit einer
Schichtdicke von 10 nm beschichtet. Der Behälter wird
anschließend mit Gas geflutet und aus der Aparatur entnommen.
20 Messungen der Sauerstoffdurchlässigkeit ergeben einen Wert
von 0,062 cm^3 /(Probe x Tag x bar) und damit einen O_2 -BIF von
2. Durch die kurze Beschichtungszeit wird die Probe nur
geringfügig erwärmt.

25 d) Kontrolle der Heizrate durch Pulsdauer und Pulspause:

Durch geeignete Wahl von Pulsdauer und Pulspause kann die
Erwärmung der Proben während der Beschichtung gezielt
beeinflußt werden. Es können bei 1000 W Mikrowellenleistung,
30 bei Pulsdauern von 0,5 ms und Pulspausen von 200 ms Heizraten
von kleiner als 0,3° C/s erzielt werden. Gerade für die
Beschichtung von Kunststoffen ist dieses von Vorteil, weil
viele Kunststoffe, wie zum Beispiel PET, schon bei

Temperaturen oberhalb von 80° C sich verformen und kristallisieren, wodurch Rißbildung in der Schicht entstehen kann oder die Schicht vom Kunststoffsubstrat abplatzen kann.

5 Ausführungsbeispiel 2:

Hohe Sauerstoffbarriere bei niedriger Mikrowellenleistung:

10 Eine 0,5 l-Flasche aus Polyethylenterephthalat (PET) wird gleichzeitig außenseitig auf einen Druck von 85 mbar evakuiert und innenseitig zunächst auf einen Basisdruck niedriger als 0,09 mbar abgepumpt. Anschließend wird in den Innenraum der Flasche bei einem Druck von 0,4 mbar ein Gemisch aus Sauerstoff und Hexamethyldisilazan (HMDSN)
15 geleitet. Dann wird gepulste Mikrowellenenergie mit einer Pulsleistung von 1000 W und einer Frequenz von 2,45 GHz eingekoppelt und damit ein Plasma im Behälter gezündet.

Es wird eine 100 nm dicke SiO_x-Einzelschicht in 98,4 Sekunden
20 aufgebracht, was einer Abscheiderate von etwa 1 nm/s entspricht. Anschließend wird die Probe mit Stickstoff geflutet und ausgebaut. Messungen der Wasserdampf-Permeation ergeben einen Wert von 18,7 mg/(Probe x Tag) für eine beschichtete und 22,5 mg/(Probe x Tag) für eine
25 unbeschichtete Flasche. Daher beträgt der H₂O-BIF 1,2. Die Sauerstoff-Permeation beträgt 0,0015 cm³/(Probe x Tag x bar) für eine beschichtete und 0,18 cm³/(Probe x Tag x bar) für eine unbeschichtete Flasche. Daraus ergibt sich ein O₂-BIF von 82.

30

Ausführungsbeispiel 3: Doppelschicht mit verbesserter Haftung:

1. Variante:

Ein Substrat, beispielsweise eine 0,5 l-Flasche aus Polyethylenterephthalat (PET) wird gleichzeitig außenseitig auf einen Druck von 85 mbar evakuiert und innenseitig zunächst auf einen Basisdruck niedriger als 0,09 mbar abgepumpt. Anschließend wird in den Innenraum der Flasche bei einem Druck von 0,4 mbar zunächst ein Gemisch aus Sauerstoff und Hexamethyldisilazan (HMDSN) mit einem hohen Precursor-Anteil, der 10 % des O₂-Flusses beträgt, eingeleitet. Dann wird gepulste Mikrowellenenergie mit einer Pulsleistung von 1000 W und einer Frequenz von 2,45 GHz eingekoppelt und damit ein Plasma im Behälter gezündet. Es wird eine Schicht mit einer Dicke von 5 - 25 nm aufgebracht, die als Haftvermittler zwischen Kunststoff und Barrierschicht wirkt, welche aber auch eine geringe Sperrwirkung gegen Gase aufweisen kann. Unmittelbar darauf strömt in den Behälter ein Gemisch aus Sauerstoff und Hexamethyldisilazan (HMDSN) mit einem niedrigen Precursor-Anteil ein, der ≤ 2 % des Sauerstoff-Durchflusses beträgt. Es wird wiederum ein gepulstes Mikrowellenplasma gezündet und eine zweite Schicht mit einer Dicke zwischen 25 und 45 nm aufgebracht. Diese Schicht besitzt eine hohe Barrierewirkung gegen Gase.

2. Variante, Innenbeschichtung einer 0,5l PET-Flasche (Wandstärke 0,5 mm) mit einem Haftvermittler-Barriereverbund mit verbesserter Haftung:

Eine Flasche aus Polyethylenterephthalat (PET) mit einem Füllvolumen von 0,5l wird gleichzeitig außenseitig auf einen Druck von 85 mbar evakuiert und innenseitig zunächst auf einen Basisdruck niedriger als 0,1 mbar abgepumpt. Anschließend wird in den Innenraum der Flasche bei einem

Druck von 0,3 mbar ein Gemisch aus Sauerstoff und Hexamethyldisilazan (HMDSN) geleitet. Dann wird gepulste Mikrowellenenergie mit einer Puls-Leistung von 1000 Watt und einer Frequenz von 2,45 GHz eingekoppelt und ein Plasma im Behälter gezündet.

i) Zunächst wird analog zur 1. Variante eine organische Haftvermittler-Schicht, aber mit einer Dicke von 100nm bei einer hohen HMDSN-Konzentration aufgebracht.

ii) Anschließend erfolgt ein schneller Gaswechsel auf eine niedrigere HMDSN-Konzentration von 2% und es wird innerhalb von 26 Sekunden eine anorganische Barrierschicht mit einer Schichtdicke von 50nm aufgebracht, was einer Rate von 1,9nm/s entspricht.

Durch die Beschichtung kann ein Haftvermittler-Barriereverbund mit einem hohen O₂-Barriere-Verbesserungsfaktor (O₂-BIF) von deutlich größer 40 hergestellt werden.

Die Permeation der unbeschichteten Flasche beträgt 0,125 cm³/(ProbexTagxbar) und die der beschichteten Flasche liegt deutlich unterhalb von 0,003 cm³/(Probex Tagxbar).

Die Auflösungsgrenze des verwendeten Mocon-Oxtran Messgerätes ist dabei erreicht worden.

3. Variante, Innenbeschichtung einer 0,4l PET-Flasche (Wandstärke: 0,4mm) mit einem Haftvermittler-Barriereverbund,

Vergleich zwischen Barriere-Haftvermittler-Verbund und reiner Barrierschicht:

- Eine Flasche aus Polyethylenterephthalat (PET) mit einem Füllvolumen von 0,4l wird gleichzeitig außenseitig auf einen Druck von 85 mbar evakuiert und innenseitig zunächst auf einen Basisdruck niedriger als 0,1 mbar abgepumpt. Anschließend wird in den Innenraum der Flasche bei einem Druck von 0,3 mbar ein Gemisch aus Sauerstoff und Hexamethyldisilazan (HMDSN) geleitet. Dann wird gepulste Mikrowellenenergie mit einer Pulsleistung von 1000 Watt und einer Frequenz von 2,45 GHz eingekoppelt und ein Plasma im Behälter gezündet.
- i) Haftvermittler-Barriereverbund:
- Zunächst wird analog zur 2. Variante eine organische Haftvermittler-Schicht, aber mit einer Dicke von 10nm bei einer hohen HMDSN-Konzentration aufgebracht.
- Anschließend erfolgt ein schneller Gaswechsel auf eine niedrigere HMDSN-Konzentration von 1,5% und es wird innerhalb von 11,4 Sekunden eine anorganische Barrierschicht mit einer Schichtdicke von 15nm aufgebracht.
- Durch die Beschichtung kann ein Haftvermittler-Barriereverbund mit einem hohen O₂-Barriere-Verbesserungsfaktor (O₂-BIF) von 18,7 hergestellt werden, wie sich aus folgenden Daten ergibt:
- Die Permeation der unbeschichteten Flasche beträgt 0,196 cm³/(ProbexTagxbar) und die der beschichteten Flasche liegt unterhalb von 0,0104 cm³/(ProbexTagxbar).

Ausführungsbeispiel 4:Gradientenschicht mit verbesserter Haftung

5 Eine 0,5 l-Flasche aus Polyethylterephthalat (PET) wird gleichzeitig außenseitig auf einen Druck von 85 mbar evakuiert und innenseitig zunächst auf einen Basisdruck niedriger als 0,09 mbar abgepumpt. Anschließend wird in den Innenraum der Flasche bei einem festen Druck von zum Beispiel
10 0,4 mbar ein Gemisch aus Sauerstoff und Hexamethyldisilazan (HMDSN) oder Hexamethyldisiloxan (HMDSO) eingeleitet und ein gepulstes Mikrowellenplasma gezündet. Es wird auf dem Substrat eine Gradientenschicht aufgebracht, die entweder, wie in EP 0718418A1, deren Offenbarungsgehalt vollumfänglich
15 in die vorliegende Anmeldung mit aufgenommen wird, durch kontinuierliche Änderung von mindestens einem der Parameter Pulsdauer und/oder Pulspause und während des Schichtwachstums hergestellt werden können. Alternativ kann die Gradientenschicht durch kontinuierliche oder schrittweise
20 Veränderung von mindestens einem der Beschichtungsparameter Mikrowellenleistung, Pulsdauer, Pulspause, Sauerstoff- oder Precursor-Durchfluß hergestellt werden. Durch die Gradientenschicht wird eine verbesserte Haftung bei gleichzeitig hoher Barrierewirkung erreicht. Das Aufbringen
25 solcher Gradientenschichten kann ebenso auch auf einem beliebiges anderes Substrat erfolgen. Diese so hergestellten Gradientenschichten weisen eine stöchiometrische oder strukturelle Variation in Richtung senkrecht zu Oberfläche auf.

30

Ausführungsbeispiel 5:

HDPEVariante 1

Ein Hohlkörper aus hochdichtem Polyethylen (HDPE), Volumen 70 ml, wird auf einen Druck unterhalb 0,1 mbar evakuiert.
5 Anschließend wird bei einem Druck von 0,6 mbar ein Gemisch aus Sauerstoff und Hexamethyldisilazan (HMDSN) in den Behälter geleitet und gepulste Mikrowellenenergie mit einer Pulsleistung von 2,7 kW eingekoppelt. Es wird ein Plasma gezündet und eine SiOx-Schicht mit einer Dicke von a) 80 nm
10 in 70 Sekunden, entsprechend einer Abscheiderate von 1,14 nm/s und b) 300 nm in 270 Sekunden, entsprechend einer Abscheiderate von 1,11 nm/s abgeschieden.

Eine unbeschichtete Probe hat eine O₂-Permeation von 0,86
15 cm³/(Probe x Tag x bar), die 80 nm dicke Probe von 0,62 cm³/(Probe x Tag x bar) und die 300 nm dicke Probe von 0,33 cm³/(Probe x Tag x bar).

Variante 2

20 Ein Hohlkörpers aus hoch dichtem Polyethylen (HDPE), Volumen 500ml, wird auf einen Druck unterhalb 0,1mbar evakuiert. Anschließend wird bei einem Druck von 0,3 mbar ein Gemisch aus Sauerstoff und Hexamethyldisilazan (HMDSN) in den Behälter geleitet und gepulste Mikrowellenenergie mit einer
25 Pulsleistung von 1000 W eingekoppelt. Es wird ein Plasma gezündet und bei hoher HMDSN-Konzentration a) eine Haftvermittler-Schicht mit einer Dicke von 20nm abgeschieden. Auf dieser Haftvermittler-Schicht wird eine Barriere-Schicht bei mit einer Dicke von 10nm in 12 Sekunden aufgebracht, b)
30 eine Haftvermittler-Schicht mit einer Dicke von 20nm abgeschieden. Auf dieser Haftvermittler-Schicht wird eine Barriere-Schicht mit einer Dicke von 80nm in 71,2 Sekunden aufgebracht.

Eine unbeschichtete Probe hat eine O_2 -Permeation von $3,04 \text{ cm}^3/(\text{ProbexTagxbar})$, die entsprechend Verfahren a) hergestellte Probe $0,80 \text{ cm}^3/(\text{ProbexTagxbar})$ und die entsprechend Verfahren b) hergestellte Probe von

5 $0,55 \text{ cm}^3/(\text{ProbexTagxbar})$. Daraus ergibt sich ein O_2 -BIF von a) 3,8 und b) 5,5.

Ausführungsbeispiel 6:

10 PET-Folie

Eine $100 \text{ }\mu\text{m}$ dicke PET-Folie wird in einen Rezipienten eingebaut und evakuiert. Anschließend wird ein Gemisch aus Sauerstoff und a) Titanchlorid, b) Hexamethyldisilazan in den

15 Reaktor geleitet und ein Druck von $0,2 \text{ mbar}$ eingestellt. Darauf wird von einer Seite Mikrowellenenergie mit einer Pulsleistung von 11 kW in den Reaktor eingekoppelt und ein Plasma gezündet.

20 a) Eine 100 nm dicke TiO_x -Schicht wird auf einer Folienseite abgeschieden. Anschließend wird der Reaktor begast und die Folie entnommen. Eine Messung der Wasserdampf-Permeation nach DIN 53122, Blatt 1 ergibt für die beschichtete Folie einen Wert von $0,020 \text{ g}/(\text{m}^2/\text{Tag})$, während

25 für eine unbeschichtete Folie eine H_2O -Permeation von $1,96 \text{ g}/(\text{m}^2/\text{Tag})$ bestimmt wird. Der H_2O -BIF liegt damit bei 98.

b) Eine 100 nm dicke SiO_x -Schicht wird abgeschieden. Eine Messung der Wasserdampf-Permeation ergibt einen Wert von $0,4$

30 $\text{g}/(\text{m}^2/\text{tag})$ und somit einen H_2O -BIF von 4,9.

Ausführungsbeispiel 7:PES-Folie, beidseitig beschichtet

5 Eine 25 μm dicke Folie aus Polyethersulfon (PES) wird in einen Rezipienten eingebaut und evakuiert. Anschließend wird ein Gemisch aus Sauerstoff und a) Titanchlorid, b) Hexamethyldisilazan in den Reaktor geleitet und ein Druck von 0,2 mbar eingestellt. Darauf wird jeweils von einer Seite in
10 den Reaktor Mikrowellenenergie eingekoppelt und ein Plasma gezündet.

a) Bei einer Pulsleistung von jeweils 11 kW wird beidseitig eine 20 nm dicke TiO_x -Schicht abgeschieden. Eine
15 Messung der Sauerstoff-Permeation nach DIN 53380-3 ergibt für die beschichtete Folie einen Wert von $15,7 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \times \text{Tag} \times \text{bar})$, während für eine unbeschichtete Folie eine O_2 -Permeation von $940 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \times \text{Tag} \times \text{bar})$ bestimmt wird. Der O_2 -BIF liegt damit bei 60.

20

b) Bei einer Pulsleistung von jeweils 4 KW wird beidseitig eine 100 nm dicke SiO_x -Schicht abgeschieden. Eine Messung der Sauerstoff-Permeation ergibt einen Wert von $1,51 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \times \text{Tag} \times \text{bar})$ und somit einen O_2 -BIF von 620.

25

Ausführungsbeispiel 8:

Eine Folie aus 1) Polystyrol (PS), 25 μm dick, 2) Polycarbonat (PC), 20 μm dick, 3) Polyethersulfon (PES), 25 μm dick, 4)
30 Hartpolyethylen (HDPE), 10 μm dick, 5) Polypropylen (PP), 30 μm dick und 6) fluoriertes Ethylen-Propylen-Copolymer (FEP), 25 μm dick, wird in einen Rezipienten eingebaut und evakuiert. Anschließend wird ein Gemisch aus Sauerstoff und

a) Titanchlorid, b) Hexamethyldisilazan in den Reaktor geleitet und ein Druck von 0,2 mbar eingestellt. Darauf wird von einer Seite in den Reaktor Mikrowellenenergie mit einer Pulsleistung von a) 11 kW für die Herstellung von TiO_x und b) 4 kW zur Herstellung von SiO_x eingekoppelt und ein Plasma gezündet.

1a) Es wird eine 50 nm dicke TiO_x -Schicht abgeschieden. Eine Messung der Wasserdampf-Permeation ergibt für die beschichtete PS-Folie einen Wert von $0,76 \text{ g}/(\text{m}^2 \times \text{Tag})$, während für eine unbeschichtete PS-Folie eine H_2O -Permeation von $91 \text{ g}/(\text{m}^2 \times \text{Tag})$ bestimmt wird. Der H_2O -BIF liegt damit bei 120.

1b) Es wird einseitig eine 200 nm dicke SiO_x -Schicht abgeschieden. Eine Messung der Wasserdampf-Permeation ergibt einen Wert von $0,2 \text{ g}/(\text{m}^2 \times \text{Tag})$ und somit einen H_2O -BIF von 455.

2a) Es wird einseitig eine 50 nm dicke TiO_x -Schicht abgeschieden. Eine Messung der Wasserdampf-Permeation ergibt für die beschichtete PC-Folie einen Wert von $0,5 \text{ g}/(\text{m}^2 \times \text{Tag})$, während für eine unbeschichtete PC-Folie eine H_2O -Permeation von $11,5 \text{ g}/(\text{m}^2 \times \text{Tag})$ bestimmt wird. Der H_2O -BIF liegt damit bei 22.

2b) Es wird einseitig eine 50 nm dicke SiO_x -Schicht abgeschieden. Eine Messung der Wasserdampf-Permeation ergibt einen Wert von $0,62 \text{ g}/(\text{m}^2 \times \text{Tag})$ und somit einen H_2O -BIF von 18.

3a) Es wird einseitig eine 100 nm dicke TiO_x -Schicht abgeschieden. Eine Messung der Wasserdampf-Permeation ergibt

für die beschichtete PES-Folie einen Wert von $3,69 \text{ g}/(\text{m}^2 \times \text{Tag})$, während für eine unbeschichtete PES-Folie eine H_2O -Permeation von $234,35 \text{ g}/(\text{m}^2 \times \text{Tag})$ bestimmt wird. Der H_2O -BIF liegt damit bei 63.

5

3b) Es wird einseitig eine 50 nm dicke SiO_x -Schicht abgeschieden. Eine Messung der Wasserdampf-Permeation ergibt einen Wert von $4,13 \text{ g}/(\text{m}^2 \times \text{Tag})$ und somit einen H_2O -BIF von 56.

10

4a) Es wird einseitig eine 50 nm dicke TiO_x -Schicht abgeschieden. Eine Messung der Wasserdampf-Permeation ergibt für die beschichtete HDPE-Folie einen Wert von $1,11 \text{ g}/(\text{m}^2 \times \text{Tag})$, während für eine unbeschichtete HDPE-Folie eine H_2O -Permeation von $6,63 \text{ g}/(\text{m}^2 \times \text{Tag})$ bestimmt wird. Der H_2O -BIF liegt damit bei 6.

15

4b) Es wird einseitig eine 200 nm dicke SiO_x -Schicht abgeschieden. Eine Messung der Wasserdampf-Permeation ergibt einen Wert von $1,04 \text{ g}/(\text{m}^2 \times \text{Tag})$ und somit einen H_2O -BIF von 6,3.

20

5a) Es wird einseitig eine 50 nm dicke TiO_x -Schicht abgeschieden. Eine Messung der Wasserdampf-Permeation ergibt für die beschichtete PP-Folie einen Wert von $0,32 \text{ g}/(\text{m}^2 \times \text{Tag})$, während für eine unbeschichtete PP-Folie eine H_2O -Permeation von $0,42 \text{ g}/(\text{m}^2 \times \text{Tag})$ bestimmt wird. Der H_2O -BIF liegt damit bei 1,3.

25

5b) Es wird einseitig eine 50 nm dicke SiO_x -Schicht abgeschieden. Eine Messung der Wasserdampf-Permeation ergibt einen Wert von $0,33 \text{ g}/(\text{m}^2 \times \text{Tag})$ und somit einen H_2O -BIF von 1,3.

30

6a) Bei einer Pulsleistung von jeweils 11 kW wird einseitig eine 50 nm dicke TiO_x -Schicht abgeschieden. Eine Messung der Wasserdampf-Permeation ergibt für die beschichtete FEP-Folie
5 einen Wert von $0,55 \text{ g}/(\text{m}^2 \times \text{Tag})$, während für eine unbeschichtete FEP-Folie eine H_2O -Permeation von $3,64 \text{ g}/(\text{m}^2 \times \text{Tag})$ bestimmt wird. Der H_2O -BIF liegt damit bei 6,5.

6b) Bei einer Pulsleistung von jeweils 4 kW wird einseitig
10 eine 50 nm dicke SiO_x -Schicht abgeschieden. Eine Messung der Wasserdampf-Permeation ergibt einen Wert von $1,18 \text{ g}/(\text{m}^2 \times \text{Tag})$ und somit einen H_2O -BIF von 3.

Ausführungsbeispiel 9:

15

PET-Folie mit $\text{SiO}_x/\text{TiO}_x$ -Wechselschichten:

Eine $23 \mu\text{m}$ dicke PET-Folie wird in einen Rezipienten eingebaut und evakuiert. Anschließend werden im mehrfachen
20 Wechsel die folgenden Prozesse 1) und 2) durchlaufen:

- 1) Ein Gemisch aus Sauerstoff und Titanchlorid wird in den Reaktor geleitet und ein Druck von 0,2 mbar eingestellt. Darauf wird von einer Seite Mikrowellenenergie mit einer
25 Pulsleistung von 11 kW in den Reaktor eingekoppelt und ein Plasma gezündet.
- 2) Nach Abscheidung der TiO_x -Schicht wird unmittelbar darauf der Reaktor mit einem Gasgemisch aus Sauerstoff und Hexamethyldisilazan (HMDSN) gespült und im Anschluß daran bei
30 gleichen Druck, aber einer Pulsleistung von 4 kW, ein Plasma gezündet und eine SiO_x -Schicht abgeschieden.

a) Die Prozesse 1) und 2) werden einmal durchlaufen und eine Wechselschicht aus 100 nm TiO_x und 100 nm SiO_x wird abgeschieden. Anschließend wird der Rezipient begast und die Probe ausgebaut. Messungen der Wasserdampf-Permeation der beschichteten Folie ergeben einen Wert von $0,055 \text{ g}/(\text{m}^2 \times \text{Tag})$ und für eine unbeschichtete Folie einen Wert von $10,87 \text{ g}/(\text{m}^2 \times \text{Tag})$. Der H_2O -BIF liegt somit beim Faktor 199.

b) Die Prozesse 1) und 2) werden zweifach durchlaufen und eine 4-fach-Wechselschicht mit Rezipient begast und die Probe ausgebaut. Messungen der Wasserdampf-Permeation der beschichteten Folie ergeben einen Wert von $0,04 \text{ g}/(\text{m}^2 \times \text{Tag})$ und für eine unbeschichtete Folie einen Wert von $10,87 \text{ g}/(\text{m}^2 \times \text{Tag})$. Der H_2O -BIF liegt somit beim Faktor 270.

15

Ausführungsbeispiel 10:

Eine 10 ml Flasche aus Topas (COC: Cycloolefincopolymer) wird innenseitig zunächst auf einen Basisdruck niedriger als 0,09 mbar abgepumpt. Anschließend wird in den Innenraum der Flasche bei einem Druck von 0,5 mbar ein Gemisch aus Sauerstoff und Hexamethyldisilazan (HMDSN) geleitet. Dann wird gepulste Mikrowellenenergie mit einer Pulsleistung von 3,5 kW und einer Frequenz von 2,45 GHz eingekoppelt, ein Plasma im Behälter gezündet und der Behälter wird innenseitig mit 125 nm SiO_x beschichtet. Unmittelbar darauf wird die Flasche begast und ausgebaut. Messungen der Wasserdampf-Permeation ergeben für die beschichtete Flasche einen Wert von $0,14 \text{ mg}/(\text{Probe} \times \text{Tag})$, während für die unbeschichtete Flasche eine Wasserdampf-Permeation von $0,29 \text{ mg}/(\text{Probe} \times \text{Tag})$ gemessen wird. Daraus berechnet sich ein Barriereverbesserungsfaktor (BIF = Barrier Improvement Factor) von 2. Messungen der Sauerstoffdurchlässigkeit

ergeben für die beschichtete Flasche einen Wert von 0,047 $\text{cm}^3/(\text{Probe} \times \text{Tag} \times \text{bar})$ und für die unbeschichtete Flasche einen Wert von 0,15 $\text{cm}^3/(\text{Probe} \times \text{Tag} \times \text{bar})$, so daß der O_2 -BIF 3,1 beträgt.

5

Ausführungsbeispiel 11:

Eine 10 ml Flasche aus Polycarbonat (PC) wird innenseitig zunächst auf einen Basisdruck niedriger als 0,09 mbar
10 abgepumpt. Anschließend wird in den Innenraum der Flasche bei einem Druck von 1,0 mbar ein Gemisch aus Sauerstoff und Hexamethyldisilazan (HMDSN) geleitet. Dann wird gepulste Mikrowellenenergie mit einer Pulsleistung von 2,8 kW und einer Frequenz von 2,45 GHz eingekoppelt und ein Plasma im
15 Behälter gezündet. Innerhalb einer Zeit von 40,3 Sekunden wird der Behälter innenseitig mit 100 nm SiO_x beschichtet, was einer Abscheiderate von 2,48 nm/s entspricht. Unmittelbar darauf wird die Flasche begast und ausgebaut. Messungen der Wasserdampf-Permeation ergeben für die beschichtete Flasche
20 einen Wert von 2,3 $\text{mg}/(\text{Probe} \times \text{Tag})$, während für die unbeschichtete Flasche eine Wasserdampf-Permeation von 6,6 $\text{mg}/(\text{Probe} \times \text{Tag})$ gemessen wird. Daraus berechnet sich ein Barriereverbesserungsfaktor (BIF = Barrier Improvement Factor) von 2,8. Messungen der Sauerstoffdurchlässigkeit
25 ergeben für die beschichtete Flasche einen Wert von 0,008 $\text{cm}^3/(\text{Probe} \times \text{Tag} \times \text{bar})$ und für die unbeschichtete Flasche einen Wert von 0,158 $\text{cm}^3/(\text{Probe} \times \text{Tag} \times \text{bar})$, so daß der O_2 -BIF 19 beträgt.

Patentansprüche

- 5 1. Verbundmaterial mit
einem Substratmaterial und wenigstens
einer Barrierebeschichtung auf einer Seite des
Substratmaterials, dadurch gekennzeichnet, daß
die Barrierebeschichtung auf das Substratmaterial
10 mittels chemischer Plasma-Impuls-Bedampfung (PICVD)
aufgebracht wird und
die Barrierebeschichtung wenigstens eines der
nachfolgenden Materialien umfaßt:
 SiO_x mit $x \in [0,2]$
15 TiO_x mit $x \in [0,2]$
amorphe Kohlenwasserstoffe
elektrisch leitfähige Schichten
 SnO_x mit $x \in [0,2]$
 Si_xN_y mit $x \in [0,3]$, $y \in [0,4]$.
20 Nb_xO_y mit $x \in [0,2]$, $y \in [0,5]$,
 Al_xO_y mit $x \in [0,2]$, $y \in [0,3]$,
2. Verbundmaterial, insbesondere nach Anspruch 1, mit
einem Substratmaterial und wenigstens einer
25 Barrierebeschichtung auf einer Seite des Substratmaterials,
dadurch gekennzeichnet, daß
- die Barrierebeschichtung auf das Substratmaterial mittels
chemischer Plasma-Impuls-Bedampfung (PICVD) aufgebracht wird
und
30 -die Barrierebeschichtung wenigstens eines der nachfolgenden
Materialien umfaßt:
 SiO_x mit $x < 2$, insbesondere mit $1,7 \leq x < 2$;

- SiO_x mit $x > 2$, insbesondere mit $2 < x \leq 2,5$;
TiO_x mit $x < 2$, insbesondere mit $1,7 \leq x < 2$;
TiO_x mit $x > 2$, insbesondere mit $2 < x \leq 2,5$.
SnO_x mit $x < 2$, insbesondere mit $1,7 \leq x < 2$;
5 SnO_x mit $x > 2$, insbesondere mit $2 < x \leq 2,5$
Si₃N_y mit $y < 4$, insbesondere mit $3,5 < y < 4$
Si₃N_y mit $y > 4$, insbesondere mit $4 < y < 4,5$
Nb₂O_y mit $y < 5$, insbesondere mit $4 < y < 5$
Nb₂O_y mit $y > 5$, insbesondere mit $5 < y < 6$
10 Al₂O_y mit $y < 3$, insbesondere mit $2,5 < y < 3$
Al₂O_y mit $y > 3$, insbesondere mit $3 < y < 3,5$.

3. Verbundmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß
15 das Substrat ein Kunststoffsubstrat ist.

4. Verbundmaterial nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß
das Kunststoffsubstrat eines oder mehrere der nachfolgenden
20 Materialien
polycyclische Kohlenwasserstoffe
Polycarbonate
Polyethylenterphthalate
Polystyrol
25 Polyethylen, insbesondere HDPE
Polypropylen
Polymethylmetacrylat
PES
umfaßt.

5. Verbundmaterial gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß

der polyzyklische Kohlenstoff COC ist.

6. Verbundmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet, daß
5 das Substratmaterial beidseitig beschichtet ist.
7. Verbundmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, daß
die Barrierebeschichtung eine Dicke < 1000 nm, insbesondere $<$
10 300 nm, besonders bevorzugt < 50 nm aufweist.
8. Verbundmaterial nach Anspruch 7, dadurch
gekennzeichnet, daß
die Barrierebeschichtung wenigstens eine geschlossene
15 monomolekulare Schicht umfaßt.
9. Verbundmaterial nach Anspruch 8, dadurch
gekennzeichnet, daß
die Dicke der Barrierebeschichtung > 5 nm, bevorzugt größer 15
20 nm, insbesondere > 20 nm ist.
10. Verbundmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet, daß
die Barrierebeschichtung eine Barriere gegen Stoffe aus der
25 Atmosphäre und/oder Stoffe, die in direktem Kontakt mit dem
Verbundmaterial stehen und/oder im Substratmaterial enthalten
oder aus diesem abgespalten werden, bildet.
11. Verbundmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 10,
30 dadurch gekennzeichnet, daß
das Verbundmaterial eine optische oder elektrische
Funktionsschicht umfaßt.

12. Verbundmaterial nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Barrierebeschichtung derart aufgebaut ist, daß sie die Funktionsschicht integriert.

13. Verbundmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Barrierebeschichtung eine Gradientenschicht umfaßt.

14. Verbundmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Barrierebeschichtung eine stufenweise Änderung der Stöchiometrie und/oder der Struktur in einer Richtung senkrecht zur Oberfläche des Verbundmaterials aufweist.

15. Verbundmaterial nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Barrierebeschichtung eine $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ -Wechselschicht umfaßt, insbesondere eine Wechselschicht, bei welcher die TiO_x -Schicht mit dem Substrat in Kontakt ist.

16. Verbundmaterial nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Wechselschicht eine $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x/\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ -Wechselschicht umfaßt.

17. Verbundmaterial nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichten der Wechselschicht eine Dicke in einem Bereich von 5 nm bis 100 nm aufweisen.

18. Verfahren zum Herstellen eines Verbundmaterials, umfassend ein Substratmaterial und wenigstens eine Barrierebeschichtung mit nachfolgenden Schritten:
- das Substratmaterial wird in einen Beschichtungsreaktor mit

einer Gasatmosphäre eingebracht,

- in den Beschichtungsreaktor werden Precursor-Gase
eingeleitet,

- im Beschichtungsreaktor wird mittels eines Pulses ein
5 Plasma erzeugt, wodurch die Precursor-Gase mit der
Gasatmosphäre im Beschichtungsreaktor reagieren und auf dem
Substrat eine Barrierebeschichtung abgeschieden wird.

19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß
10 die Pulse Mikrowellenpulse oder Hochfrequenzpulse einer
PICVD-Anlage sind.

20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß
die Mikrowellenpulse oder Hochfrequenzpulse über
15 dielektrische Fenster oder Antennen eingekoppelt werden.

21. Verfahren nach Anspruch 19 oder 20, dadurch
gekennzeichnet, daß
die Mikrowellenpulse im Frequenzbereich 90 - 3000 MHz,
20 insbesondere 300 - 2500 MHz, liegen.

22. Verfahren nach Anspruch 19 oder 20, dadurch
gekennzeichnet, daß die Hochfrequenzpulse im Frequenzbereich
unterhalb 90 MHz, insbesondere im Frequenzbereich 10 MHz bis
25 90 MHz liegen.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 22, dadurch
gekennzeichnet, daß
die Precursor-Gase eine oder mehrere der nachfolgenden
30 Substanzen umfassen:
HMDSN, HMDSO, TMS, Silan in N₂, TiCl₄.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 24, dadurch

gekennzeichnet, daß
die Gasatmosphäre eine
O₂-Atmosphäre,
N₂-Atmosphäre,
5 N₂ + NH₃-Atmosphäre umfaßt.

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 24, dadurch
gekennzeichnet, daß mindestens einer der Parameter Pulsdauer
Pulspause, Mikrowellenleistung, Sauerstoffdurchfluß und
10 Precursor-Durchfluß kontinuierlich oder stufenweise geändert
wird.

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 25, dadurch
gekennzeichnet, daß die Beschichtung mit einer
15 Mikrowellenleistung in einem Bereich von 300 W bis 12 kW,
bevorzugt in einem Bereich von 600 W bis 11 kW vorgenommen
wird.

27. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 26, dadurch
20 gekennzeichnet, daß die Beschichtung mit Pulsdauern von 0,1
bis 20 ms, insbesondere von 0,5ms bis 10,0ms und mit
Pulspausen von 5ms bis 400ms, insbesondere Pulspausen von
10ms bis 200ms vorgenommen wird.

25 28. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 27, dadurch
gekennzeichnet, daß der Beschichtungsreaktor evakuiert wird,
nachdem das Substratmaterial in den Beschichtungsreaktor
eingebracht wird und bevor Precursor-Gase eingeleitet werden.

30 29. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 28, wobei das
Substratmaterial einen Hohlkörper umfaßt, dadurch
gekennzeichnet, daß die Beschichtung auf der Innenseite
und/oder der Außenseite des Hohlkörpers abgeschieden wird.

30. Verfahren nach Anspruch 29, wobei der Hohlkörper vor der Beschichtung gleichzeitig innen und außen evakuiert wird, bis ein Außendruck kleiner als 200mbar, bevorzugt zwischen 10
5 und 100mbar erreicht ist und wobei anschließend nur innenseitig bis zu einem Basisdruck kleiner als 1mbar, bevorzugt zwischen 0,05 und 0,3 mbar abgepumpt wird.

31. Hohlkörper, insbesondere hergestellt mit einem
10 Verfahren gemäß einem der Ansprüche 18 bis 30, umfassend ein Verbundmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 17.

32. Hohlkörper nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß
15 die Barrierebeschichtung auf die Innenseite des Hohlkörpers aufgebracht ist.

33. Hohlkörper nach Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, daß
20 die Barrierebeschichtung auf die Innen- und Außenseite des Hohlkörpers aufgebracht ist.

34. Hohlkörper nach einem der Ansprüche 31 bis 33, dadurch gekennzeichnet, daß das vom Hohlkörper umschlossene Volumen
25 in einem Bereich von 10 ml bis 5000 ml, vorzugsweise in einem Bereich von 50 ml bis 2000 ml liegt.

35. Flächenförmiges Substrat, insbesondere eine Folie, insbesondere hergestellt mit einem Verfahren gemäß einem der
30 Ansprüche 18 bis 34, umfassend ein Verbundmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 17.

36. Substrat nach Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, daß

das Substrat eine Platte, insbesondere eine Displayabdeckung umfaßt.

Fig. 1

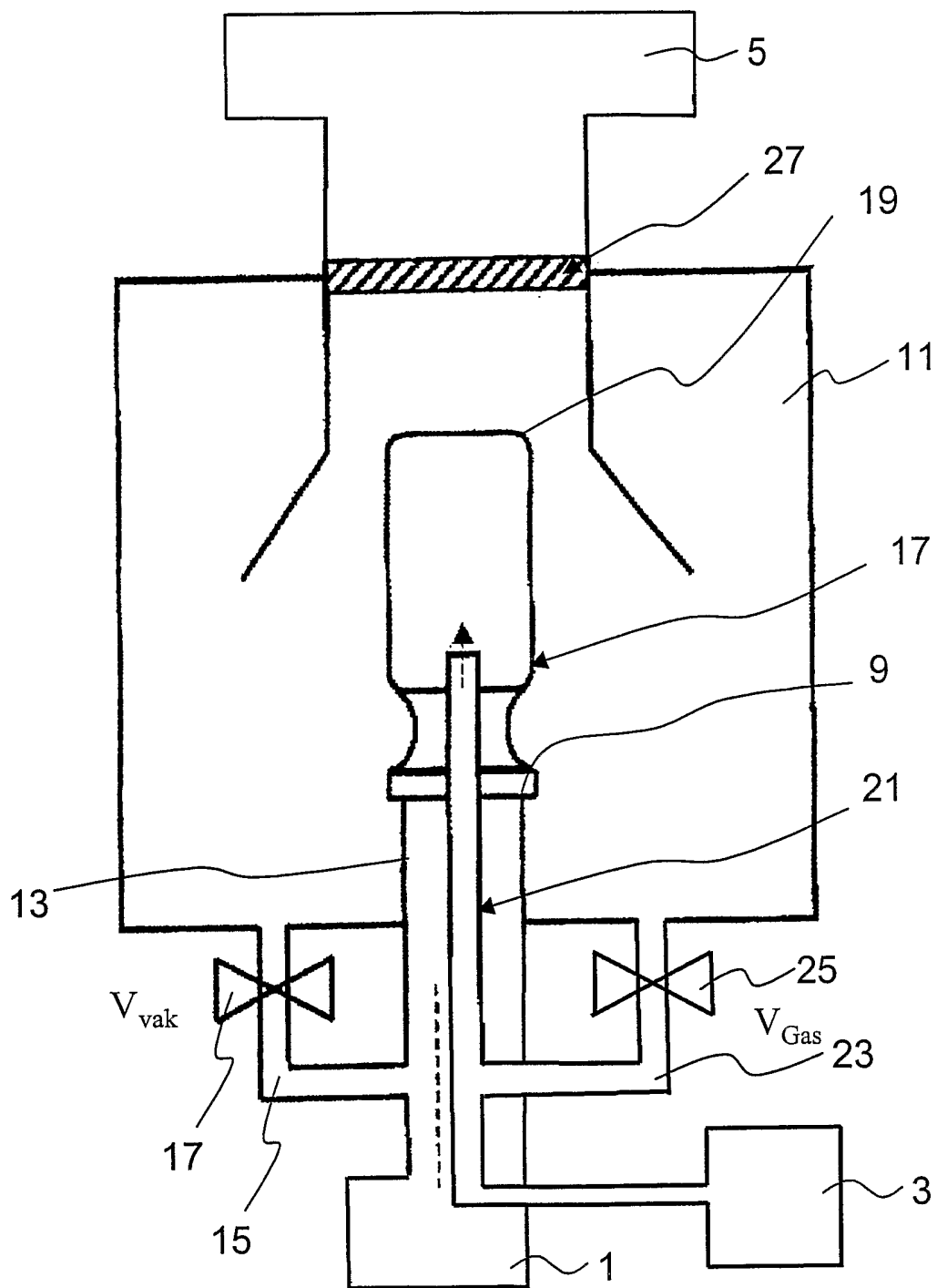
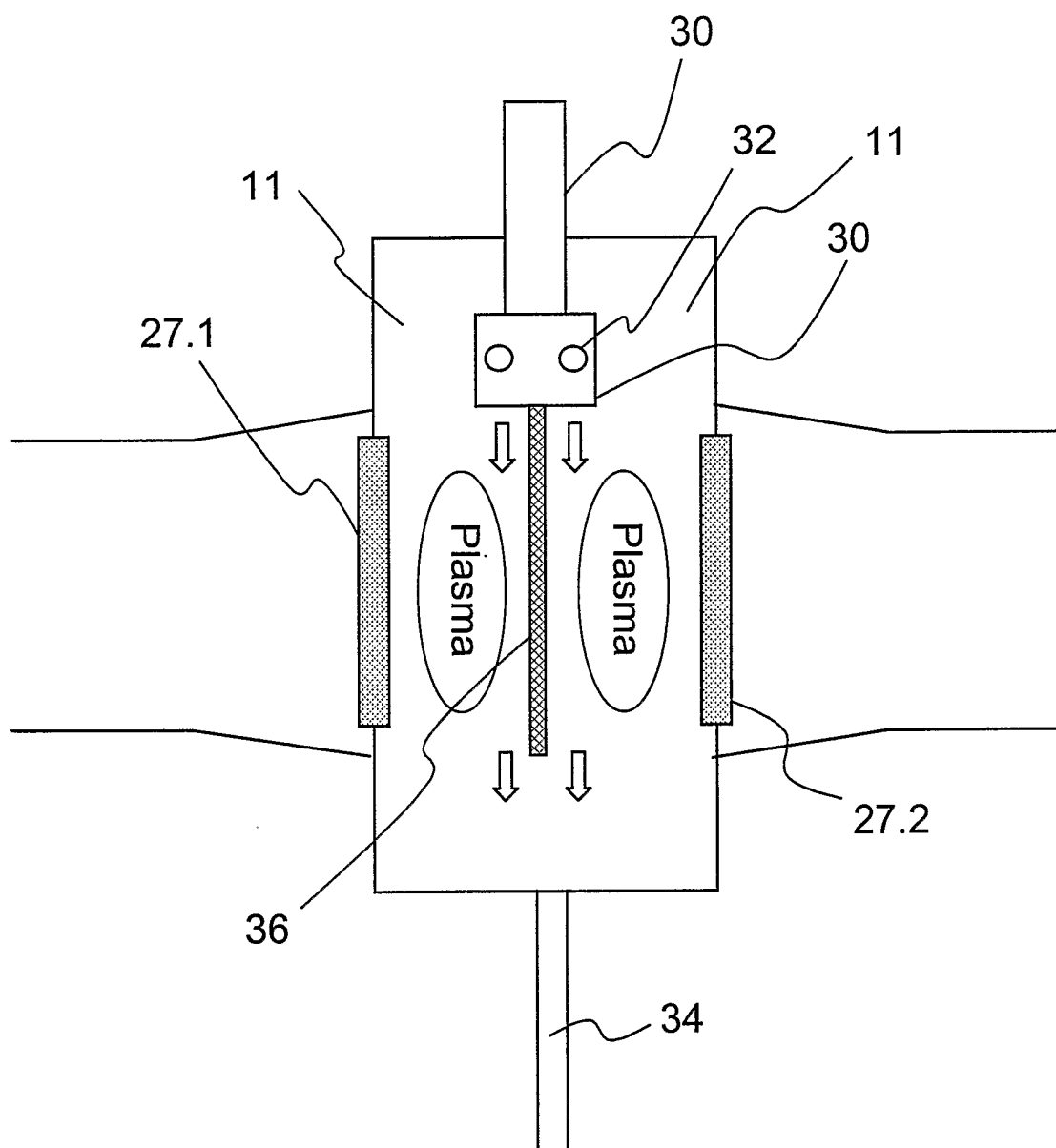


Fig. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No
PCT/EP 02/08853

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C23C16/515 C23C16/30 C23C16/40 B65D65/42

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)

IPC 7 C23C B65D

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, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96 33098 A (XMX CORP) 24 October 1996 (1996-10-24) page 3, paragraph 3 page 17, line 11 -page 19, line 13 page 24, paragraph 2 - paragraph 3 ---	1-4,6,7, 10-12, 18-24, 28,29, 31-36
X	DE 196 34 795 A (SCHOTT GLASWERKE) 5 March 1998 (1998-03-05) example 2 --- -/--	1-3,10, 18-21, 23,24,35



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

16 December 2002

Date of mailing of the international search report

23/12/2002

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

Patterson, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No
PCT/EP 02/08853

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 709 485 A (ZEISS STIFTUNG ;SCHOTT GLASWERKE (DE)) 1 May 1996 (1996-05-01) examples ---	1-4,7, 10, 15-21, 23,24, 29,31-34
X	EP 1 022 354 A (LEYBOLD SYSTEMS GMBH) 26 July 2000 (2000-07-26) column 3, line 43 - line 54; claims; example ---	1-4,7, 10,11, 13,14, 18-21, 23-26, 35,36
X	US 6 136 386 A (DOI AKIRA ET AL) 24 October 2000 (2000-10-24) column 12, line 38 - line 51 column 15, line 64 -column 16, line 54 -----	1,3,4, 10,18, 19,22, 24,27, 31,35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/08853

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9633098	A	24-10-1996	AU 5257696 A	07-11-1996
			WO 9633098 A2	24-10-1996
			US 5679412 A	21-10-1997
			US 2002041942 A1	11-04-2002
DE 19634795	A	05-03-1998	DE 19634795 A1	05-03-1998
			WO 9808998 A1	05-03-1998
			EP 0922122 A1	16-06-1999
			JP 2000517000 T	19-12-2000
			US 6177148 B1	23-01-2001
EP 0709485	A	01-05-1996	DE 4438359 A1	02-05-1996
			AT 172754 T	15-11-1998
			CA 2161362 A1	28-04-1996
			DE 59504059 D1	03-12-1998
			DK 709485 T3	12-07-1999
			EP 0709485 A1	01-05-1996
			ES 2123872 T3	16-01-1999
			JP 8318590 A	03-12-1996
			US 5736207 A	07-04-1998
			US 5900285 A	04-05-1999
EP 1022354	A	26-07-2000	DE 19901834 A1	20-07-2000
			EP 1022354 A2	26-07-2000
			JP 2000212312 A	02-08-2000
			US 6426144 B1	30-07-2002
US 6136386	A	24-10-2000	JP 10018037 A	20-01-1998
			JP 10030679 A	03-02-1998
			JP 10025575 A	27-01-1998
			JP 10053870 A	24-02-1998
			JP 10060648 A	03-03-1998
			CA 2208718 A1	27-12-1997
			EP 0821077 A2	28-01-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/08853

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C23C16/515 C23C16/30 C23C16/40 B65D65/42

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C23C B65D

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	WO 96 33098 A (XMX CORP) 24. Oktober 1996 (1996-10-24) Seite 3, Absatz 3 Seite 17, Zeile 11 -Seite 19, Zeile 13 Seite 24, Absatz 2 - Absatz 3 ---	1-4,6,7, 10-12, 18-24, 28,29, 31-36
X	DE 196 34 795 A (SCHOTT GLASWERKE) 5. März 1998 (1998-03-05) Beispiel 2 --- -/-	1-3,10, 18-21, 23,24,35

☒ 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

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Dezember 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23/12/2002

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

Patterson, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 709 485 A (ZEISS STIFTUNG ;SCHOTT GLASWERKE (DE)) 1. Mai 1996 (1996-05-01) Beispiele ----	1-4,7, 10, 15-21, 23,24, 29,31-34
X	EP 1 022 354 A (LEYBOLD SYSTEMS GMBH) 26. Juli 2000 (2000-07-26) Spalte 3, Zeile 43 - Zeile 54; Ansprüche; Beispiel ----	1-4,7, 10,11, 13,14, 18-21, 23-26, 35,36
X	US 6 136 386 A (DOI AKIRA ET AL) 24. Oktober 2000 (2000-10-24) Spalte 12, Zeile 38 - Zeile 51 Spalte 15, Zeile 64 -Spalte 16, Zeile 54 -----	1,3,4, 10,18, 19,22, 24,27, 31,35

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/08853

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9633098	A	24-10-1996	AU	5257696 A	07-11-1996
			WO	9633098 A2	24-10-1996
			US	5679412 A	21-10-1997
			US	2002041942 A1	11-04-2002
DE 19634795	A	05-03-1998	DE	19634795 A1	05-03-1998
			WO	9808998 A1	05-03-1998
			EP	0922122 A1	16-06-1999
			JP	2000517000 T	19-12-2000
			US	6177148 B1	23-01-2001
EP 0709485	A	01-05-1996	DE	4438359 A1	02-05-1996
			AT	172754 T	15-11-1998
			CA	2161362 A1	28-04-1996
			DE	59504059 D1	03-12-1998
			DK	709485 T3	12-07-1999
			EP	0709485 A1	01-05-1996
			ES	2123872 T3	16-01-1999
			JP	8318590 A	03-12-1996
			US	5736207 A	07-04-1998
			US	5900285 A	04-05-1999
EP 1022354	A	26-07-2000	DE	19901834 A1	20-07-2000
			EP	1022354 A2	26-07-2000
			JP	2000212312 A	02-08-2000
			US	6426144 B1	30-07-2002
US 6136386	A	24-10-2000	JP	10018037 A	20-01-1998
			JP	10030679 A	03-02-1998
			JP	10025575 A	27-01-1998
			JP	10053870 A	24-02-1998
			JP	10060648 A	03-03-1998
			CA	2208718 A1	27-12-1997
			EP	0821077 A2	28-01-1998