(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 2 203 258 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
30.05.2012 Patentblatt 2012/22

(21) Anmeldenummer: **08844614.1**

(22) Anmeldetag: **31.10.2008**

(51) Int Cl.:
B05D 7/24 *(2006.01)*

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2008/064826

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2009/056635 (07.05.2009 Gazette 2009/19)

(54) **KRATZFESTE UND DEHNBARE KORROSIONSSCHUTZSCHICHT FÜR LEICHTMETALLSUBSTRATE**

SCRATCH-RESISTANT AND EXPANDABLE CORROSION PREVENTION LAYER FOR LIGHT METAL SUBSTRATES

COUCHE ANTICORROSION ANTIRAYURES ET EXTENSIBLE POUR SUBSTRATS EN MÉTAL LÉGER

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT RO SE SI SK TR

(30) Priorität: **31.10.2007 DE 102007000611**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.07.2010 Patentblatt 2010/27

(73) Patentinhaber:
- **Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V.**
  80686 München (DE)
- **Impreglon Beschichtungen GmbH**
  86899 Landsberg am Lech (DE)

(72) Erfinder:
- **SALZ, Dirk**
  28195 Bremen (DE)
- **VISSING, Klaus-Dieter**
  27321 Morsum (DE)

(74) Vertreter: **Eisenführ, Speiser & Partner**
Postfach 10 60 78
28060 Bremen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 0 752 483
WO-A1-00/47290
DE-A1- 19 523 444
US-A- 5 846 649
US-A- 5 900 289
US-A1- 2003 234 440

- **DATABASE INSPEC [Online] THE INSTITUTION OF ELECTRICAL ENGINEERS, STEVENAGE, GB; September 1999 (1999-09), HEGEMANN D ET AL: "Deposition of SiOx films from O2/HMDSO plasmas" XP002526553 Database accession no. 6480137 -& HEGEMANN D ET AL: "Deposition of SiOx films from O2/HMDSO plasmas" 6TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON PLASMA SURFACE ENGINEERING 14-18 SEPT. 1998 PARTENKIRCHEN, GERMANY, Bd. 116-119, September 1999 (1999-09), Seiten 1033-1036, XP002531328 Surface and Coatings Technology Elsevier Switzerland ISSN: 0257-8972**

Bemerkungen:
Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 2 203 258 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beschichten der Oberfläche eines Leichtmetallsubstrates, insbesondere Aluminium und Magnesium mit einer Schicht, die sich durch eine vorteilhafte Kombination von Kratzfestigkeit. Dehnbarkeit und Korrosionsschutzwirkung auszeichnet, sowie beschichtete Leichtmetallsubstrate.

[0002] Unbehandelte Oberflächen von Gegenständen (beispielsweise Halbzeuge) aus Leichtmetallen, insbesondere aus Aluminium (einschließlich Aluminiumlegierungen) oder Magnesium (einschließlich Magnesiumlegierungen) weisen insbesondere in bestimmten Medien, wie z.B. Laugen oder Säuren, eine starke Korrosionsanfälligkeit auf. Zudem ist ihre mechanische Stabilität vergleichsweise gering. Daher werden insbesondere Aluminiumoberflächen (ggf. durch eine chemische, elektrochemische oder mechanische Vorbehandlung veredelt) häufig durch Eloxieren (Eloxal-Verfahren. anodische Oxidation. Anodisation) behandelt. Hierdurch wird die oberste Schicht des Metalls kontrolliert in eine Oxidschicht umgewandelt. Entsprechende eloxierte Oberflächen verfügen aufgrund der Transparenz der erzeugten Oxidschicht über einen metallischen Glanz und sind gegenüber nichtbehandelten Oberflächen in gewisser Weise gegen Korrosion und Verkratzen geschützt. Eloxalschichten besitzen typischerweise eine offenporige Oberflächenstruktur. In die Poren können optional Farbstoffe eingelagert werden. Häufig werden die Öffnungen der Eloxalporen durch Verdichten verschlossen. Hierzu wird üblicherweise Aluminiumoxidhydrat in der Pore gebildet. was den Korrosionsschutz und die Langlebigkeit verbessert. Eloxalschichten bilden einen integralen Bestandteil des Aluminiums und blättern bzw. platzen daher nicht ab.

[0003] Nachteilig an Eloxalschichten ist jedoch ihre geringe Dehnbarkeit. Typisch ist eine Rissdehnung (crack-onset-strain. Dehnung bis Mikroriss) von etwa 0.4%. die somit schlechter ist als bei unbehandelten Aluminium. Dies bedeutet bei der Verarbeitung von entsprechenden Bauteilen aus Aluminium bzw. Aluminiumlegierungen (Aluminiumsubstraten). beispielsweise im Fall von Automobilzierleisten. eine starke Einschränkung. Bereits eine leichte Biegung, etwa aufgrund eines Festhaltens einer mindestens 1 m langen Zierleiste an nur einem Ende. verursacht Haarrisse in einer Eloxalschicht. Solche Risse treten auch regelmäßig auf, wenn ein solches Bauteil aus Arbeitshöhe auf den Boden fällt. Haarrisse beobachtet man auch bei einer Erwärmung auf über ca. 100°C. wie sie regelmäßig etwa beim Schweißen oder Warmbiegen auftritt. Bei einem solchen Temperaturanstieg verändert sich das Materialgefüge, was beim Eloxieren sichtbar werden und zu undekorativem Aussehen führen kann. An den Stellen, an denen Haarrisse verlaufen, versagt insbesondere die Korrosionsschutzwirkung der Eloxalschicht.

[0004] Weiterhin wird zwar durch das Eloxieren die Korrosionsbeständigkeit der Oberfläche eines Aluminiumsubstrates gegenüber dem unbehandelten Aluminiumsubstrat verbessert. jedoch ist sie nicht für alle Anwendungsgebiete ausreichend. Insbesondere gegen den Angriff von starken Basen (pH etwa 13.5 oder höher) schützen Eloxalschichten nur unzureichend. Dies hat dazu geführt. dass Eloxaloberflächen in einigen technischen Anwendungsbereichen wie z.B. der Automobilindustrie nicht mehr das aktuelle Anforderungsprofil erfüllen. Die Kratzfestigkeit einer Eloxaloberfläche ist zwar gegenüber der Oberfläche eines unbehandelten Aluminiumsubstrates erhöht, jedoch nicht in einem für alle Anwendungsgebiete ausreichenden Maße (z.B. nicht für Zierleisten. Abdeckungen. Lampen. Beschläge und Maschinenteile der Lebensmittelverarbeitung).

[0005] Ein Beispiel für eine vielfältige Oberflächenbeanspruchung. der eine durch ein Eloxalverfahren behandelte Oberfläche oftmals nicht gewachsen ist. ist wiederum im Automobilbereich zu finden, und zwar etwa im Fall von Aluminiumfelgen. Sollen derartige Felgen. um ihren metallischen Glanz zu erhalten, nach einer Politur nicht lackiert werden so ist ein Verfahren zum Erzeugen von Beschichtungen notwendig, welche das optische Erscheinungsbild kaum oder nicht verändern. einen guten Korrosionsschutz bieten, bei mechanischer Druck- und Zugbeanspruchung nicht zur Rissbildung neigen, eine hohe Kratzfestigkeit aufweisen. bei lokaler Zerstörung nicht unterwandert werden, gegenüber Laugen und Reinigungsmittel möglichst unempfindlich sind. die Oberfläche gut nachbilden sowie eine hohe Temperaturbeständigkeit und gegebenenfalls ein schmutzabweisendes Oberflächenverhalten aufweisen, so dass sich z.B. kein Bremsstaub festsetzen kann.

[0006] Dokument EP0752483A1 offenbart ein Verfahren zum Abscheiden von siliziumhaltigen, kratzfesten Schutzschichten auf Substraten. Die Abscheidung erfolgt mittels eines Plasma-CVD Verfahrens wobei die Umsetzung des siliziumhaltigen Gases (z.B. HMDSO) zu SiO_2 nicht quantitativ läuft.

[0007] Weitere Verfahren zur kratzfesten Beschichtung von Oberflächen sind aus den Dokumenten WO00/47290 und US5846649 bekannt.

[0008] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es. ein Verfahren anzugeben. mit dem auf einem Aluminiumsubstrat eine Schutzschicht erzeugt werden kann, die einige oder alle der oben beschriebenen Nachteile von Eloxalschichten nicht oder zumindest nur in verringertem Ausmaß aufweist. Insbesondere sollte eine solche Schicht eine verbesserte Rissdehnung aufweisen. Weiterhin ist eine verbesserte chemische Stabilität gegenüber alkalischen Medien sowie generell eine verbesserte Korrosionsschutzwirkung im Vergleich zu Eloxalschichten erstrebenswert. Weiterhin sollte eine solche Schicht eine im Vergleich zu Eloxalschichten verbesserte Kratzfestigkeit besitzen und in einem wirtschaftlich vorteilhaften Prozess, insbesondere mit einer verhältnismäßig hohen Geschwindigkeit, hergestellt werden können.

[0009] Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass diese Aufgabe gelöst wird durch ein Verfahren zum Beschichten

der Oberfläche eines Leichtmetallsubstrates, mit folgenden Schritten:

A. Bereitstellen des Leichtmetallsubstrates und gegebenenfalls Säubern der zu beschichtenden Substratoberfläche.
B. Beschichten der gegebenenfalls in Schritt A gesäuberten Substratoberfläche in einem Plasmapolymerisationsreaktor mittels Plasmapolymerisation, wobei

- in Schritt B als Precursor(en) für das Plasma eine oder mehrere siliciumorganische sowie (a) keine weiteren oder (b) weitere Verbindungen eingesetzt werden und
- in Schritt B das Leichtmetallsubstrat im Plasmapolymerisationsreaktor so angeordnet wird, dass es (i) sich zwischen der Zone, in der das Plasma gebildet wird, und der Kathode befindet oder (ii) als Kathode wirkt,

dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren so geführt wird, dass die durch das Verfahren hergestellte Beschichtung

- einen durch Messung mittels XPS bestimmbaren Anteil von Kohlenstoff von 5 bis 20 Atom-%, vorzugsweise 10 bis 15 Atom-%, bezogen auf die Gesamtzahl der in der Beschichtung enthaltenen Kohlenstoff-, Silicium- und Sauerstoffatome,
- einen nach ASTM D 1925 bestimmten Gelbindex (Yellow Index) von ≤ 3, vorzugsweise 2.5 und
- eine mittels Nanoindentation zu messende Härte im Bereich von 2.5 bis 6 GPa, vorzugsweise 3.1 bis 6 GPa

aufweist.

[0010] Leichtmetall im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ein metallischer Werkstoff mit einer speziellen Dichte von maximal 4.5 g/cm^3. Dazu gehören insbesondere Magnesium, Aluminium, Beryllium und Titan sowie deren Legierungen. Bevorzugte Leichtmetallsubstrate sind Magnesiumsubstrate und insbesondere Aluminiumsubstrate.

[0011] Eine nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Beschichtung zeichnet sich durch eine bisher unbekannte vorteilhafte Kombination von Eigenschaften aus, die bislang als nicht miteinander vereinbar betrachtet wurden. nämlich gute Kratz- und Korrosionsfestigkeit bei hoher Dehnbarkeit (Rissdehnung vorzugsweise größer oder gleich 1%. insbesondere größer oder gleich 1.5%). Zudem können durch das erfindungsgemäße Verfahren auch eine gute Substrathaftung. gute optische Transparenz im sichtbaren Bereich und/oder eine hohe Schichtdickenhomogenität erreicht werden.

[0012] Beschichtungen mit einem Gelbindex von 2.5 oder darunter weisen in der Regel keine für das menschliche Auge feststellbare Gelbfärbung auf. Bei Beschichtungen, die als Ersatz für Eloxalschichten vorgesehen sind, ist jedoch auch eine minimale Gelbfärbung wie bei einem Gelbindex im Bereich von über 2.5 bis 3 tolerierbar. Der Gelbindex wird weiterhin wesentlich von dem Anteil an Si-H-Bindungen in der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Beschichtung bestimmt, der wie weiter unten ausgeführt für das Erzielen von günstigen Bereichen von Härte und Elastizität und damit für das Erreichen der vorteilhaften Eigenschaftskombination entscheidend ist.

[0013] Eine weitere wichtige Kenngröße ist der Kohlenstoffanteil in der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Beschichtung, der durch den Anteil an organischen Gruppen beeinflusst wird. Dieser wiederum ist ebenso wichtig für die Härte und Elastizität der Beschichtung, die ebenfalls für das Erreichen der vorteilhaften Eigenschaftskombination erwünscht ist. Durch eine hohe Elastizität der Beschichtung kann diese z.B. zusammen mit dem beschichteten Gegenstand gedehnt werden, ohne dass es zu einer Rissbildung kommt. Bei sehr hoher Elastizität der Beschichtung kann das Substrat sogar plastisch verformt werden, ohne dass die Beschichtung geschädigt wird. Hierdurch werden Umformprozesse des beschichteten Materials in gewissem Rahmen möglich.

[0014] Bei den durch das erfindungsgemäße Verfahren herstellbaren Beschichtungen sind im Vergleich zu den für Aluminium typischen Eloxalschichten die Kratzfestigkeit, die Rissdehnung und die Korrosionsschutzeigenschaften verbessert. Die Kratzfestigkeit der Schichten ist in vielen Fällen vergleichbar mit der von Glasoberflächen. Es stellte sich erstaunlicherweise heraus, dass es durch Einsatz des erfindungsgemäßen (trockenchemischen) Verfahrens möglich ist, gänzlich auf das (nasschemische) Eloxieren zu verzichten. Dies ist vorteilhaft, da das Eloxieren wegen des hohen Energieeinsatzes ein teures und aus Umweltgesichtspunkten problematisches Verfahren ist. Zudem stellt das erfindungsgemäße Verfahren geringere Ansprüche an die Qualität des Aluminiumsubstrats. da es nicht notwendig ist. Material in Eloxalqualität einzusetzen. Es kann jedoch auch eine Eloxaloberfläche beschichtet werden, was insbesondere im Fall von gefärbten Eloxalschichten wünschenswert sein kann. Hierbei werden insbesondere die Kratzfestigkeit und die Korrosionsschutzeigenschaften verbessert. Zudem können an der Beschichtungsoberfläche schmutzabweisende (niederenergetische) Oberflächeneigenschaften eingestellt werden. Die erzielbare Schichteigenschaftsfunktion ist nicht nur als Eloxalersatz von Interesse. sondern auch für die generelle Beschichtung von Leichtmetallen.

[0015] Aus der DE 197 48 240 A1 ist ein Verfahren zur korrosionsfesten Beschichtung von Metallsubstraten, insbesondere aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen, mittels Plasmapolymerisation bekannt. Als Precursor(en) wird wenigstens eine kohlenwasserstoff- oder siliciumorganische Verbindung eingesetzt. In der DE 197 48 240 A1 finden sich keine Angaben zum Anteil der Kohlenstoffatome in den hergestellten plasmapolymeren Beschichtungen oder zu deren Gelbindex. Die dort offenbarten Schichten schützen die Oberfläche gut vor Korrosion, ohne sie optisch zu verän-

dern. Eine Einschränkung ist jedoch ihre geringe Kratzfestigkeit. Das dort offenbarte Verfahren ist aufgrund der geringen Abscheideraten nicht geeignet, wirtschaftlich höhere Schichtdicken herzustellen, wie sie für Kratzschutz-Beschichtungen notwendig sind. Außerdem stellt es sehr hohe Anforderungen an die Oberflächenrauhigkeit des Substrates.

[0016] In der WO 03/002269 A2 sind Artikel, umfassend ein Substrat und eine flächig mit dem Substrat verbundene plasmapolymere. O, C und Si umfassende Beschichtung offenbart. in der die Stoffmengenverhältnisse von O zu Si und C zu Si jeweils in bestimmten Bereichen liegen und die sich leicht reinigen lässt. Die dort offenbarten Beschichtungen besitzen jedoch mit mindestens 25 Atom-% einen höheren Kohlenstoffanteil als die durch das erfindungsgemäße Verfahren herstellbaren Beschichtungen und weisen nicht die oben genannte Kombination von günstigen Eigenschaften auf. Auch ist nichts über den einzustellenden Gelbindex gesagt.

[0017] Domingues et al. (2002) Electrochimica Acta 47, 2253-2258 offenbart eine Aluminiumlegierung mit einer plasmapolymeren Beschichtung, die einen gewissen Korrosionsschutz bewirkt (nachgewiesen durch elektrochemische Impedanzspektroskopie). Der offenbarten Beschichtung fehlt jedoch insbesondere die gute Kratzfestigkeit und die hohe Dehnbarkeit, wie sie der erfindungsgemäßen Beschichtung zu eigen sind. Weiterhin zeichnet sie sich durch eine hohe Wasseraufnahme aus, vergleichbar mit der von organischen Beschichtungen. Domingues et al. enthält keine Informationen hinsichtlich einer Gelbfärbung oder hinsichtlich des Kohlenstoffanteiles. Aufgrund der Verfahrensführung (Verhältnis der Gasflüsse von Sauerstoff zum siliciumorganischen Precursor etwa 23 : 1; Näheres zum Einfluss dieser Parameter s. unten) hat die in Domingues et al. offenbarte Beschichtung einen geringeren Kohlenstoffanteil als die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellte Beschichtung.

[0018] In der EP 0 748 259 B1 sind Beschichtungen für weiche Substrate offenbart. Es ist nicht offenbart, dass die Beschichtungen geeignet sein könnten, um Aluminiumsubstrate vor Korrosion zu schützen. Die in der EP 0 748 259 B1 offenbarten Beschichtungen, die einen Gelbindex von ≤ 3 aufweisen. haben jedoch eine Nanoindentations-Härte von unter 2.5 GPa.

[0019] Ferner wird keine Lehre gegeben die Menge an nicht stoiöchiometrischem Silizium und damit die Bildung von Si-H zu kontrollieren, um besonders harte (gut vernetzte), dehnfähige Schichten bei geringer Gelbfärbung zu erzeugen. Die optimierte Vernetzung sorgt für ein optimiertes Korrosionsschutzverhalten.

[0020] Dickschichtverfahren. z.B. der Auftrag von Lacken oder Sol-Gel-Beschichtungen, können zwar die notwendige Korrosionsbeständigkeit erzielen, jedoch verändern sie das optische Erscheinungsbild. Dieser Effekt wird im Fall von Unregelmäßigkeiten wie etwa bei mechanischer Beschädigung oder mangelnder Haftung der Dickschichten noch verstärkt.

[0021] Das erfindungsgemäße Verfahren ist in der Lage, den Bedarf an einem preiswerten Verfahren zum Erzeugen einer Dünnschicht zu decken, welche die Oberflächenfarbe des Aluminiums nicht verändert (keine Eigenfarbe und somit im sichtbaren Bereich eine hinreichend hohe Transmission besitzt), welche die Oberflächenstruktur (z.B. poliert, geschliffen, mattiert) nachbildet, so dass kein "Lackglanz" entsteht, welche neben einer hohen Korrosionsstabilität eine hohe mechanische Widerstandsfähigkeit (Kratzfestigkeit. Dehnbarkeit) besitzt und welche auch bei komplexen Geometrien eine hohe Schichtdickengleichmäßigkeit aufweist.

[0022] Durch Variation von Verfahrensparametern lassen sich die Schichteigenschaften in weiten Grenzen wie im Folgenden beschrieben einstellen.

[0023] Eine Erhöhung des Self-Bias erhöht hierbei die Härte der Schicht, ihre optische Absorption im sichtbaren Bereich (und damit den Gelbindex) und ihre Korrosionsschutzwirkung.

[0024] Durch Einstellung der Härte der durch das erfindungsgemäße Verfahren herstellbaren Beschichtungen ist es dem Fachmann möglich, hinsichtlich der Kratzfestigkeit der Beschichtung ein Optimum zu erzielen: Ist die Härte zu gering, so ist die abgeschiedene plasmapolymere Schicht nicht genügend kratzfest. Bei zu großer Härte nimmt die Kratzfestigkeit jedoch ebenfalls ab, da die Schicht dann zu spröde wird. Allgemein wird die Kratzfestigkeit der Schicht durch die geeignete Auswahl von Schichtdicke und - zusammensetzung bestimmt. Bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Verfahren, das so geführt wird, dass die durch das Verfahren hergestellte Beschichtung eine Bleistifthärte von 4H oder höher aufweist, bestimmt nach ASTM D 3362. Die Messung der Härte mittels Nanoindentation ist im Beispiel 2 erläutert.

[0025] Bei der Einstellung des Self-Bias ist auch die Zusammensetzung des Gasgemisches zu berücksichtigen. aus dem das Plasma erzeugt wird. So ist etwa bei einer hohen Molekülmasse eines Precursors im Allgemeinen ein niedrigerer Self-Bias zu wählen als bei einer geringen. Je leichter sich ein Precursor ionisieren lässt, desto geringer muss die Plasmaleistung sein. um einen bestimmten Self-Bias zu erreichen. Bei einer hohen elektrischen Leitfähigkeit des Plasmas wird eine geringe Plasmaleistung benötigt, um einen vorgegebenen Self-Bias zu erzielen.

[0026] Bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Verfahren, wobei während Schritt B eine Regelung erfolgt. so dass der Self-Bias im Bereich von 50 bis 1000 V, vorzugsweise im Bereich von 100 bis 400 V, bevorzugt im Bereich von 100 bis 300 V, liegt.

[0027] Der Self-Bias kann z.B. bei gleichbleibender Plasmaleistung verringert werden, indem die Plasmaanregungsfrequenz erhöht wird.

[0028] Eine Erhöhung des Self-Bias bewirkt auch eine Verbesserung der Schichtdickenhomogenität. So konnte in eigenen Versuchen etwa festgestellt werden, dass sich auf einem runden Substrat mit einem Durchmesser von 10 cm

die maximale Schichtdicke von der minimalen Schichtdicke bei 100 V Self-Bias um den Faktor 1,1 unterscheiden kann, während dieser Faktor bei 200 V Self-Bias 1.005 betragen kann.

[0029] Im erfindungsgemäßen Verfahren wird in Schritt B das Leichtmetallsubstrat im Plasmapolymerisationsreaktor so angeordnet. dass es sich entweder (i) zwischen der Zone. in der das Plasma gebildet wird, und der Kathode befindet oder (ii) als Kathode wirkt. Alternative (ii) ist hierbei bevorzugt. Als Kathode wirkt das Substrat dann, wenn es in direktem elektrisch leitenden Kontakt zu dem Teil der Kathode steht, der vom Leichtmetallsubstrat unterscheidbar ist oder wenn es sich in einem hinreichend kleinen Abstand dazu befindet. Hierdurch wird das Erzielen einer hohen Abscheiderate der positiv geladenen Ionen des Plasmas. die zur negativ geladenen Kathode hingezogen werden. erleichtert. Wenn das Substrat selbst als Kathode wirkt. wird die Wucht besonders erhöht. mit der die positiv geladenen Ionen auf die Oberfläche prallen. Dadurch verändert sich der Aufbau der Schicht in Richtung eines geringeren Anteils an organischen (in der Regel vorwiegend aus C und H bestehenden) Gruppen und eines dementsprechend höheren Anteils an Si und O. Der gleiche Effekt tritt auch auf (gegebenenfalls verringert), wenn das Substrat zwar nicht als Kathode wirkt, aber in der Beschleunigungsbahn der Kationen angeordnet ist.

[0030] Ohne durch eine bestimmte Theorie festgelegt sein zu wollen, wird davon ausgegangen. dass eine erhöhte Wucht wie etwa durch ein verstärktes Ionenbombardement das Abschlagen von organischen Gruppen sowohl in den schichtbildenden Ionen als auch in der entstehenden Beschichtung erleichtert, wobei die abgespaltenen Gruppen eine geringe Wahrscheinlichkeit besitzen. in die Schicht eingebaut zu werden. Außerdem wird durch die Wucht der aufprallenden Ionen die innere Spannung (Eigenspannungen) der Schicht herabgesetzt, was die Dehnung bis Mikroriss der Schicht erhöht. Zur Messung der Dehnung bis Mikroriss (Rissdehnung) vergleiche Beispiel 1.

[0031] Die gleichen Beobachtungen (höhere Abscheiderate, geringerer Anteil organischer Gruppen, geringere innere Spannung, höhere Rissdehnung) werden gemacht, wenn der Self-Bias erhöht wird. Aus diesem Grund können harte Beschichtungen eine höhere Rissdehnung als weiche aufweisen. Bei sehr niedrigem Self-Bias fehlt eine ausreichende Wucht (Impact), die die Beschichtung entspannt, was zu weichen (z.B. durch Nanoindentation zu messende Härte von 1 GPa) und gleichzeitig rissempfindlichen Beschichtungen führen kann.

[0032] Wird allerdings der Self-Bias über einen vorteilhaften Bereich (siehe dazu auch oben) hinaus erhöht, so entstehen Beschichtungen, die einen zu geringen Anteil an organischen Gruppen und einen zu hohen Anteil von Si-H-Bindungen (siehe dazu auch unten) enthalten, wodurch sie zu hart und zu spröde werden und ihre Kratzfestigkeit abnimmt. Anzustreben ist somit ein Optimum im Hinblick auf die Härte und Elastizität der durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Beschichtung bei einem akzeptablen Gelbindex (siehe dazu auch unten).

[0033] Eine Erhöhung des Self-Bias bewirkt in der entstehenden Schicht einerseits den Abbau von Eigenspannungen und damit einen die Rissdehnung erhöhenden Effekt, andererseits eine Erhöhung der Härte und des Elastizitätsmoduls und damit einen die Rissdehnung verringernden Effekt. Dadurch, dass sich zwei gegenläufige Effekte teilweise aufheben. gibt es ein Optimum der Rissdehnung in Abhängigkeit vom Self-Bias. so dass eine hervorragende Kombination von jeweils verhältnismäßig hoher Härte und hoher Rissbildung erzeugt werden kann.

[0034] Zusätzlich führt eine Erhöhung des Self-Bias zu einer erhöhten Abscheiderate und einer verbesserten Korrosionsbeständigkeit in der resultierenden Schicht.

[0035] Es handelt sich bei den mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugbaren Schichten um organisch modifizierte SiO_2-Gerüste. Die organischen Anteile lassen sich im IR-Spektrum durch Banden bei bei ca. 2950 cm^{-1} und bei ca. 1275 cm^{-1} nachweisen. Zudem können sie durch Messung der Oberflächenenergie mit Testtinten nachgewiesen werden können. Je höher der Anteil organischer Gruppen, desto geringer ist die Oberflächenenergie. Daher ist die Oberflächenenergie umso größer. je höher der Self-Bias eingestellt wird.

[0036] Im Stand der Technik ist das Anordnen des Substrats in einer Weise, dass es als Kathode wirkt. im Allgemeinen nicht bevorzugt, da dies die Gefahr des Ausbildens undefinierbarer siliciumorganischer Schichten auf dem Substrat birgt und dem Wunsch nach einem relativ hohen Anteil organischer Gruppen in der Schicht entgegenläuft. Die organische Modifikation erhöht die Flexibilität und Elastizität der erzeugten Schicht. Zudem setzt sie ihre Eigenspannungen (innere Spannung) herab, wodurch die Rissdehnung der Schicht erhöht wird.

[0037] Vorzugsweise wird in einem erfindungsgemäßen Verfahren während Schritt B des Self-Bias auf dem Substrat eingestellt. Die Abhängigkeit der Abscheiderate und der Schichteigenschaften vom Self-Bias wurde bereits erläutert. Wird der Self-Bias direkt auf dem Substrat und somit auf dem zu beschichtenden Gegenstand eingestellt. so erleichtert dies das Erzielen einer Schicht mit den gewünschten genau definierten Eigenschaften.

[0038] Vorzugsweise erfolgt in einem erfindungsgemäßen Verfahren während Schritt B eine Regelung. so dass der Self-Bias konstant ist. Hierdurch kann der Aufbau der Schicht genau kontrolliert werden. Vorteile eines möglichst konstanten Self-Bias sind ein homogener Schichtaufbau und eine einfache Prozessübertragung auf verschiedenartige Substrate oder eine Mehrzahl von Substraten. Vorzugsweise wird während Schritt B direkt der Self-Bias geregelt. Wird die Plasmaleistung geregelt, so wird in der Regel der Self-Bias nicht völlig konstant sein, sondern um einen bestimmten Wert fluktuieren. In einem solchen Fall ist es bevorzugt. wenn die Gesamtschwankungsbreite des Self-Bias maximal 5% des zeitlichen Mittelwertes ist, vorzugsweise maximal 3%.

[0039] Besonders bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Verfahren (insbesondere in Kombination mit einem oder

mehreren Merkmalen eines anderen als bevorzugt oder besonders bevorzugt beschriebenen Verfahrens), wobei während Schritt B eine Regelung erfolgt. so dass der Self-Bias auf dem Substrat im Bereich von 50 bis 1000 V, vorzugsweise im Bereich von 100 bis 400 V, weiter bevorzugt im Bereich von 100 bis 300 V, liegt, insbesondere so. dass der Self-Bias konstant ist.

[0040] Bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Verfahren, wobei sich in Schritt B das Leichtmetallsubstrat in räumlichem Kontakt befindet mit (i) der Kathode oder (ii) einem Teil der Kathode. der vom Leichtmetallsubstrat unterscheidbar ist. Alternative (ii) bezieht sich im Gegensatz zur Alternative (i) auf den Fall. dass das Substrat selbst als Kathode wirkt. Durch das Herstellen eines räumlichen Kontaktes wird die Anordnung des Substrats im Plasmapolymerisationsreaktor erleichtert.

[0041] Eine Erhöhung des Zuflusses des oder der siliciumorganischen Precursoren für das Plasma. (im Verhältnis zu gegebenenfalls ebenfalls zufließendem O_2 insbesondere unter Konstanthalten des Gesamtzuflusses) bewirkt im Allgemeinen eine Erniedrigung der Härte. eine Erhöhung der Absorption im sichtbaren Bereich (Erhöhung des Gelbindex), eine Verschlechterung der Korrosionsschutzwirkung und eine Verbesserung der Rissdehnung.

[0042] Bei einer hohen Anzahl von Si-H-Bindungen in einer erfindungsgemäßen Schicht kann im UV/Vis-Spektrum eine erhöhte Absorption von Licht des ultravioletten und blauen Spektralbereichs festgestellt werden. Diese führt zu einer unerwünschten Gelbfärbung (Erhöhung des Gelbindex). Es ist daher wünschenswert. den Anteil an Si-H-Bindungen nicht zu groß werden zu lassen. Eine Verringerung des Self-Bias verhindert die Ausbildung von Si-H-Bindungen in der Beschichtung. Ebenfalls inhibieren lässt sich die Ausbildung von Si-H-Bindungen durch eine geeignete Auswahl der Menge und/oder Art an Precursor(en). Dies wird in der Regel durch eine Verringerung des Zuflusses an siliciumorganischen Precursoren erreicht, die darüber hinaus auch den Anteil an organischen Gruppen in der Beschichtung reduziert. Das Auftreten von Si-H-Bindungen lässt sich auch im IR-Spektrum (2150 bis 2250 cm^{-1}) nachweisen.

[0043] Die Ausbildung von Si-H-Bindungen in der Beschichtung wird ebenfalls verringert, wenn dem Plasma eine hinreichende Menge an Sauerstoff zugeführt wird, was darüber hinaus auch den Anteil an organischen Gruppen in der Beschichtung reduziert. Bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Verfahren, wobei in Schritt B dem Plasma Sauerstoff (in Form von O_2) zugeführt wird und vorzugsweise alle dem Plasma in Schritt B zugeführten Stoffe vor Eintritt in den Plasmapolymerisationsreaktor gasförmig sind. Eine Verfahrensführung in der Art, dass die dem Plasma zugeführten Stoffe nicht nur unter den Bedingungen des Plasmas. sondern bereits vor dem Eintritt in den Reaktor gasförmig sind, erleichtert die genaue Abstimmung der Dosierung der Stoffe.

[0044] Eine Erhöhung des Sauerstoffzuflusses führt zu einer Erhöhung der Härte, einer Verringerung der Absorption im sichtbaren Bereich (Verringerung des Gelbindex). zu einer Verbesserung der Korrosionsschutzwirkung. zu einer Verringerung der Anteile von organischen Gruppen in der Beschichtung und zu einer Erniedrigung der Rissdehnung.

[0045] In einem bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren wird dem Plasma Sauerstoff (O_2) zugeführt. sind alle dem Plasma in Schritt B zugeführten Stoffe vor Eintritt in den Plasmapolymerisationsreaktor gasförmig und liegt das Verhältnis der dem Plasma in Schritt B zugeführten Gasflüsse von Sauerstoff und weiteren Precursor(en) (insbesondere siliziumorganischer Precursoren) im Bereich von 1:1 bis 6:1, vorzugsweise 3:1 bis 5:1. In diesem Bereich ist es erfindungsgemäß besonders einfach, den gewünschten Anteil von Kohlenstoff in der durch das Verfahren hergestellten Beschichtung einzustellen und die gewünschten Eigenschaften der Beschichtung zu erzielen.

[0046] Erhält man bei einem gegebenen Parametersatz eine gelbe Beschichtung. so kann der O_2-Flus erhöht werden. Alternativ kann der Zufluss an dem oder den siliciumorganischen Precursoren oder der Self-Bias verringert werden. Ist die Beschichtung zu hart und damit zu spröde, so kann die Self-Bias reduziert bzw. der Zufluss an dem oder den siliciumorganischen Precursoren erhöht werden.

[0047] Bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Verfahren, insbesondere in einer der als bevorzugt bezeichneten Ausgestaltungen, wobei in Schritt B als Precursor(en) für das Plasma ein oder mehrere Siloxane. gegebenenfalls Sauerstoff (O_2) sowie vorzugsweise keine weiteren Verbindungen eingesetzt werden. Siloxane. insbesondere Hexamethyldisiloxan (HMDSO), haben sich als besonders geeignete Precursoren erwiesen, um ein erfindungsgemäßes Verfahren zu führen, mit dem Beschichtungen mit der vorteilhaften Eigenschaftskombination hergestellt werden können. Vorzugsweise wird in einem erfindungsgemäßen Verfahren in Schritt B als Precursor(en) für das Plasma HMDSO. gegebenenfalls Sauerstoff sowie vorzugsweise keine weitere Verbindung eingesetzt. Eine Erhöhung des Zuflusses an HMDSO im Verhältnis zu Sauerstoff bewirkt u. a. eine Erniedrigung der Härte, eine Erhöhung der Absorption im sichtbaren Bereich und eine Verschlechterung der Korrosionsschutzwirkung.

[0048] Besonders bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Verfahren, in dem in Schritt B dem Plasma Sauerstoff zugeführt wird. alle dem Plasma in Schritt B zugeführten Stoffe vor Eintritt in den Plasmapolymerisationsreaktor gasförmig sind, das Verhältnis der dem Plasma in Schritt B zugeführten Gasflüsse von Sauerstoff und weiteren Precursor(en) im Bereich von 1:1 bis 6:1 liegt und als Precursor(en) für das Plasma HMDSO. Sauerstoff sowie insbesondere keine weitere Verbindung eingesetzt wird.

[0049] Vorzugsweise wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Plasmapolymerisation bei einer Temperatur von weniger als 200°C. bevorzugt weniger als 180°C und/oder einem Druck von weniger als 1 mbar. bevorzugt im Bereich von 10^{-3} bis 10^{-1} mbar durchgeführt. Falls der Druck während der Abscheidung zu hoch ist, kann eine uner-

wünschte Pulverbildung des abgeschiedenen Materials auftreten. Bei einer Temperatur größer als 180°C wird das Aluminium zunehmend weicher, da sich das Kristallgefüge ändert. Bei einem Druck kleiner als 10^{-3} mbar kann das Plasma nicht mehr gezündet werden.

[0050] Vorzugsweise wird in einem erfindungsgemäßen Verfahren Schritt B bis zu einer Dicke der abgeschiedenen Beschichtung von größer oder gleich 2 μm, bevorzugt größer oder gleich 4 μm durchgeführt. Eine höhere Dicke erhöht die Kratzschutzwirkung einer gegebenen Beschichtung.

[0051] Bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Verfahren. wobei in Schritt B die Abscheiderate auf einen Wert von größer oder gleich 0.2 μm/min, vorzugsweise größer oder gleich 0.3 μm/min, eingestellt wird. Es kann beispielsweise ein Wert von 0.5 μm/min gewählt werden. Hohe Abscheideraten erhöhen zum einen die Wirtschaftlichkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens und erleichtern zudem die Einstellung der gewünschten Schichteigenschaften.

[0052] Vorzugsweise ist in einem erfindungsgemäßen Verfahren das Leichtmetallsubstrat ein Aluminiumsubstrat, ausgewählt aus der Gruppe von Substraten bestehend aus: Aluminium oder Aluminiumlegierung mit gereinigter, unbeschichteter Oberfläche; Aluminium oder Aluminiumlegierung mit oberflächlicher Oxidschicht; anodisierte(s) (eloxierte (s)) Aluminium oder Aluminiumlegierung mit gefärbter oder ungefärbter, verdichteter oder unverdichteter Oxidschicht. Das Aluminium oder die Aluminiumlegierung mit gereinigter, unbeschichteter Oberfläche ist optional mechanisch und/ oder elektrisch geglänzt und/oder glanzgebeizt bzw. durch eine chemische, elektrochemische oder mechanische Vorbehandlung veredelt, beispielsweise glanzgebeizt, elektropoliert oder poliert. Darüber hinaus können auch andere Leichtmetalle, wie z.B. Magnesium und seine Legierungen als Substrate bevorzugt sein. Auch derartige Substrate können vor der erfindungsgemäßen Beschichtung durch Glättungs-. oder Konversionsverfahren modifiziert worden sein.

[0053] Es ist vorteilhaft, das erfindungsgemäße Verfahren so zu führen, dass in Schritt A die zu beschichtende Substratoberfläche mittels eines Plasmas gereinigt wird. Eine solche Plasmareinigung verbessert die Schichthaftung. Vorzugsweise wird im erfindungsgemäßen Verfahren in Schritt A dem Plasma zur Durchführung der Plasmareinigung ein Gas oder Gasgemisch zugesetzt. wobei das Gas oder Gasgemisch ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus: Argon. Argon-Wasserstoff-Gemisch. Sauerstoff.

[0054] In manchen Fällen ist es vorteilhaft. das erfindungsgemäße Verfahren so zu führen, dass im Anschluss an Schritt B innerhalb des Plasmapolymerisationsreaktors nicht fragmentierte siliciumorganische Verbindungen vorliegen, die sich mit reaktiven Stellen an der Oberfläche der Beschichtung unter Ausbildung einer hydrophoben Oberfläche umsetzen. Dies kann dadurch erreicht werden, dass der oder die unfragmentierten siliciumorganischen Precursoren nach dem Ausschalten der Plasmaquelle zunächst im Reaktor belassen werden und so die Gelegenheit bekommen. mit den Oberflächenradikalen der Plasmapolymerschicht zu reagieren. Hierdurch lassen sich Schichten erzeugen. die besonders einfach zu reinigen sind. Die Ausbildung einer oberflächennahen hydrophoben Schicht kann mittels XPS nachgewiesen werden. Bei einer solchen Verfahrensführung enthält eine mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Schicht vorzugsweise in den oberen (vom Substrat abgewandten) 5 nm einen Kohlenstoffanteil von 40-55 Atom-%, einen Siliciumanteil von 15-25 Atom-% und einen Sauerstoffanteil von 20-35 Atom-%. bezogen auf die Gesamtzahl der in der Beschichtung enthaltenen Si-. C- und O-Atome. Dem Fachmann ist dabei klar. dass dieser oberflächliche Bereich erst nach Durchführung der erfindungswesentlichen Schritte aufgebracht wird.

[0055] Im erfindungsgemäßen Verfahren wird das Plasma vorzugsweise mittels Hochfrequenz (HF) erzeugt. Plasmen, die z. B. mittels Mittelfrequenz erzeugt werden, führen häufig zu Beschichtungen, die zu spröde sind.

[0056] Für ein ganz besonders bevorzugtes erfindungsgemäßes Verfahren gilt:

- in Schritt B wird dem Plasma Sauerstoff zugeführt;
- alle dem Plasma in Schritt B zugeführten Stoffe sind vor Eintritt in den Plasmapolymerisationsreaktor gasförmig;
- das Verhältnis der dem Plasma in Schritt B zugeführten Gasflüsse von Sauerstoff und weiteren Precursor(en) im Bereich von 1:1 bis 6:1;
- während Schritt B erfolgt eine Regelung. so dass der Self-Bias auf dem Substrat im Bereich von 100 bis 400 V liegt, vorzugsweise so, dass der Self-Bias konstant ist;
- als Precursor(en) für das Plasma wird Hexamethyldisiloxan (HMDSO). Sauerstoff und vorzugsweise keine weitere Verbindung eingesetzt;
- in Schritt B befindet sich das Leichtmetallsubstrat in räumlichem Kontakt mit einem Teil der Kathode, der vom Leichtmetallsubstrat unterscheidbar ist;
- die Plasmapolymerisation wird bei einer Temperatur von weniger als 200°C und einem Druck im Bereich von 10^{-3} bis 10^{-1} mbar durchgeführt;

- in Schritt B wird die Abscheiderate auf einen Wert von größer oder gleich 0.2 μm/min eingestellt;

- Schritt B wird bis zu einer Dicke der abgeschiedenen Beschichtung von größer oder gleich 2 μm durchgeführt;

- das Leichtmetallsubstrat ist ein Aluminiumsubstrat. ausgewählt aus der Gruppe von Substraten bestehend aus: Aluminium oder Aluminiumlegierung mit gereinigter, unbeschichteter Oberfläche; Aluminium oder Aluminiumlegierung mit oberflächlicher Oxidschicht; anodisierte(s) Aluminium oder Aluminiumlegierung mit gefärbter oder ungefärbter. verdichteter oder unverdichteter Oxidschicht.

- oder das Leichtmetallsubstrat ist ein Magnesiumsubstrat, ausgewählt aus der Gruppe von Substraten bestehend aus: Magnesium oder Magnesiumlegierung mit gereinigter. unbeschichteter Oberfläche; Magnesium oder Magnesiumlegierung mit oberflächlicher Oxidschicht.

- in Schritt A wird die zu beschichtende Substratoberfläche mittels eines Plasmas gereinigt. wobei dem Plasma zur Durchführung der Plasmareinigung ein Gas oder Gasgemisch zugesetzt wird. das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus: Argon. Argon-Wasserstoff-Gemisch. Sauerstoff;

- das Plasma wird mittels Hochfrequenz erzeugt.

[0057] Gemäß einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung auch ein beschichtetes Leichtmetallsubstrat. bevorzugt ein Magnesium- oder ein Aluminiumsubstrat, herstellbar nach dem erfindungsgemäßen Verfahren. vorzugsweise in einer der vorstehend als bevorzugt bezeichneten Ausgestaltungen.

[0058] Vorzugsweise weist bei einem erfindungsgemäßen beschichteten Leichtmetallsubstrat die Beschichtung durch Messung mittels XPS bestimmbare Anteile von 5 bis 30 Atom-%. bevorzugt 10 bis 25 Atom-% Silicium und 30 bis 70 Atom-%, bevorzugt 40 bis 60 Atom-% Sauerstoff auf. bezogen auf die Gesamtzahl der in der Beschichtung enthaltenen Kohlenstoff-. Silicium- und Sauerstoffatome. In diesen Atomprozent-Bereichen ist die Einstellung der gewünschten Eigenschaftskombination besonders gut möglich. Die Abhängigkeit der Anteile an Kohlenstoff, Silicium und Sauerstoff von der Anordnung des Substrats und vom Self-Bias wurde bereits oben erläutert. Zudem können diese Anteile durch Wahl geeigneter Precursoren beeinflusst werden.

[0059] Bei einem bevorzugten erfindungsgemäßen beschichteten Leichtmetallsubstrat weist ein von der Beschichtung aufgenommenes IR-Spektrum eine oder mehrere. vorzugsweise alle der folgenden Banden (Peaks) mit einem jeweiligen Maximum in den folgenden Bereichen auf: C-H-Valenzschwingung im Bereich von 2950 bis 2970 cm^{-1}. Si-H-Schwingung im Bereich von 2150 bis 2250 cm^{-1}, Si-CH_2-Si-Schwingung im Bereich von 1350 bis 1370 cm^{-1}, Si-CH_3-Deformationschwingung im Bereich von 1250 bis 1280 cm^{-1} und Si-O-Schwingung bei größer oder gleich 1150 cm^{-1}.

[0060] Die Lage des Maximums der Si-O-Si-Schwingung gibt Aufschluss über den Vernetzungsgrad der Schicht. Je höher seine Wellenzahl, desto höher der Vernetzungsgrad. Schichten, bei denen dieses Maximum bei größer oder gleich 1200 cm^{-1}, vorzugsweise größer oder gleich 1250 cm^{-1} liegt, haben einen hohen Vernetzungsgrad, während etwa Antihaftschichten mit diesem Maximum bei typischerweise ca. 1100 cm^{-1} einen geringen Vernetzungsgrad besitzen.

[0061] Eine nachweisbare Si-CH_2-Si-Schwingungsbande zeigt an, dass zusätzlich zu Si-O-Si-Verknüpfungen. Si-CH_2-Si-Verknüpfungen in der Beschichtung vorhanden sind. Ein solches Material weist regelmäßig eine erhöhte Flexibilität und Elastizität auf.

[0062] Zur Charakterisierung der Beschichtung kann das Verhältnis der Intensität der Si-H-Bande zur Intensität der Si-CH_3-Bande dienen. Beschichtungen. bei denen dieses Verhältnis kleiner oder gleich ca. 0.2 ist, sind farblos. Bei einem Verhältnis von größer als ca. 0.3 sind die Beschichtungen gelblich. Bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes beschichtetes Leichtmetallsubstrat. wobei in einem von der Beschichtung aufgenommenen IR-Spektrum das Verhältnis der Intensität der Si-H-Bande zur Intensität der Si-CH_3-Bande kleiner oder gleich 0.3, vorzugsweise kleiner oder gleich 0.2 ist.

[0063] Bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes beschichtetes Leichtmetallsubstrat, wobei die Beschichtung eine Absorptionskonstante $k_{300\ nm}$ von kleiner oder gleich 0.05 und/oder eine Absorptionskonstante $k_{400\ nm}$ von kleiner oder gleich 0.01 aufweist. Der Zusammenhang der Anzahl von Si-H-Bindungen, welche eine Lichtabsorption im ultravioletten und blauen Bereich hervorrufen. mit dem Self-Bias, einer Sauerstoffzufuhr zum Plasma und der Menge und Art an Precursor(en) wurde bereits oben erläutert.

[0064] Vorzugsweise weist die Beschichtung eines erfindungsgemäßen beschichteten Leichtmetallsubstrats eine Oberflächenenergie im Bereich von 20 bis 40 mN/m, bevorzugt 25 bis 35 mN/m auf. Die Oberflächenenergie wird wie oben ausgeführt durch die Anteile an organischen Gruppen und somit durch den Betrag des Self-Bias bestimmt.

[0065] Wie bereits ausgeführt, können die Korrosionsschutzeigenschaften der Beschichtung durch z. B. Einstellung des Self-Bias, der Zuflüsse an dem oder den siliciumorganischen Precursoren und an Sauerstoff eingestellt werden. Vorzugsweise weist ein erfindungsgemäßes beschichtetes Leichtmetallsubstrat nach einem 15-minütigen korrosiven

Angriff von NaOH bei pH 14 und 30°C keine mit bloßem Auge sichtbaren Korrosionsspuren auf.

[0066] Wie oben ausgeführt, wird die Rissdehnung u. a. durch die Einstellung des Self-Bias bestimmt. Bei einem bevorzugten erfindungsgemäßen Leichtmetallsubstrat weist die Beschichtung eine Dehnung bis Mikroriss (Rissdehnung) von größer oder gleich 1%. vorzugsweise größer oder gleich 1.5% auf.

[0067] Der Self-Bias beeinflusst die Schichtdickenhomogenität in der oben genannten Weise. Im Fall von größeren Reaktoren sind jedoch auch die Gasflüsse von großer Bedeutung. Hierunter sind beispielsweise solche Reaktoren zu verstehen, bei denen die Reaktorkammer (Rezipient) 2 m^3 oder größer ist. Die Schichtdickenhomogenität u.a. wird durch die auf dem Substrat erzeugten elektrischen Felder definiert, d.h. eine hohe Feldstärke bedeutet eine hohe Abscheiderate. Homogenität ist nur dann zu erzielen. wenn die elektrische Feldstärke auf dem Substrat überall weitgehend gleich ist. Allgemein gilt: Die Schichtdickenhomogenität auf dem beliebigen dreidimensionalen Substrat gehorcht der Laplace-Gleichung. die die Lösung für die elektrische Feldstärke auf dem Substrat angibt. Vorzugsweise unterscheidet sich in einem erfindungsgemäßen beschichteten Leichtmetallsubstrat die maximale Schichtdicke von der minimalen Schichtdicke um den Faktor 1,1 oder geringer.

[0068] Gemäß einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung einer durch ein erfindungsgemäßes Verfahren herstellbaren Beschichtung (insbesondere in einer als bevorzugt gekennzeichneten Ausgestaltung) als Ersatz für eine Eloxalschicht.

[0069] Weitere Aspekte der vorliegenden Erfindung ergeben sich aus den nachfolgenden Beispielen. den Zeichnungen und den Ansprüchen.

Beispiele:

Beispiel 1: XPS

[0070] XPS-Messungen (ESCA-Messungen) wurden mit dem Spektrometer KRATOS AXIS Ultra der Firma Kratos Analytical durchgeführt. Die Kalibrierung des Messgerätes wurde so vorgenommen, dass der aliphatische Anteil des C 1s Peaks bei 285.00 eV liegt. Aufgrund von Aufladungseffekten wird es in der Regel notwendig sein. die Energieachse ohne weitere Modifikation auf diesen Fixwert zu verschieben. Die Analysekammer war mit einer Röntgenquelle für monochromatisierte Al K_α-Strahlung. einer Elektronenquelle als Neutralisator und einem Quadrupolmassenspektrometer ausgerüstet. Weiterhin verfügte die Anlage über eine magnetische Linse, welche die Photoelektronen über einen Eintrittsschlitz in einen Halbkugelanalysator fokussierte. Während der Messung zeigte die Oberflächennormale auf den Eintrittsschlitz des Halbkugelanalysators. Die Passenergie betrug bei der Bestimmung der Stoffmengenverhältnisse jeweils 160 eV. Bei der Bestimmung der Peak-Parameter betrug die Passenergie jeweils 20 eV.

[0071] Die genannten Messbedingungen sind bevorzugt, um eine weitgehende Unabhängigkeit vom Spektrometertyp zu ermöglichen und um erfindungsgemäße plasmapolymere Produkte zu identifizieren.

[0072] Als Referenzmaterial wurde das Polydimethylsiloxan Silikonöl DMS-T23E der Firma Gelest Inc. (Morrisville. USA) verwendet. Dieses trimethylsiloxy-terminierte Silikonöl besitzt eine kinematische Viskosität von 350 mm^2/s ($\pm$10%) und eine Dichte von 0.970 g/mL bei 25 °C sowie ein mittleres Molekulargewicht von ca. 13 650 g/mol. Das ausgewählte Material zeichnet sich durch einen extrem geringen Anteil an verdampfbaren Bestandteilen aus: nach 24 Stunden bei 125 °C und 10^{-5} Torr Vakuum wurden weniger als 0.01 % flüchtige Anteile nachgewiesen (nach ASTM-E595-85 und NASA SP-R0022A). Es wurde mit Hilfe eines Spin-Coating-Prozesses als 40 bzw. 50 nm dicke Schicht auf einen Siliziumwafer aufgetragen; dabei wurde als Lösemittel Hexamethyldisiloxan verwendet.

[0073] Mit der oben beschriebenen Vorgehensweise ergibt sich für das Silkonöl DMS-T23E folgende atomare Zusammensetzung. Die Bindungsenergien der Elektronen sind ebenfalls aufgeführt.

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung und Bindungsenergie von Silikonöl DMS-T23E

Element	Si	O	C
Konzentration [Atom-%]	24.76	25.40	49.84
Bindungsenergie [eV]	102.39	532.04	285.00

Beispiel 2: Messung der Härte mittels Nanoindentation

[0074] Die Nanoindentationshärte einer Probe wurde mit Hilfe eines Berkovich-Indenter (Hersteller: Hysitron Inc. Minneapolis, USA) bestimmt. Die Kalibrierung und Auswertung geschah nach dem etablierten Verfahren von Oliver & Pharr (J. Mater. Res. 7, 1564 (1992)). Die Maschinensteifigkeit und die Flächenfunktion des Indenters wurden vor der Messung kalibriert. Bei der Indentation wurde das "multiple partial unloading"-Verfahren (Schiffmann & Küster, Z. Metallkunde 95. 311 (2004)) benutzt, um tiefenabhängige Härtewerte zu erhalten und so einen Substrateinfluss ausschließen

zu können.

Beispiel 3: Dehnung bis Mikroriss

[0075] Ein 0.5 mm dünnes und 10 cm langes beschichtetes Aluminiumblech wird solange gedehnt. bis optisch Risse sichtbar werden. Die Rissdehnungsgrenze ist gleich dem Quotienten aus Längenänderung zur Gesamtlänge des Aluminiums.

Beispiel 4: IR-Spektroskopie und Bestimmung des Intensitätsverhältnisses zweier Banden im IR-Spektrum

[0076] Die Messungen wurden mit einem IFS 66/S IR-Spektrometer der Firma Bruker durchgeführt. Als Verfahren wurde die IRRAS-Technik eingesetzt, mit deren Hilfe auch dünnste Beschichtungen vermessen werden können. Die Spektren wurden im Wellenzahlbereich von 700 bis 4000 cm^{-1} aufgenommen. Als Substratmaterial wurden kleine Plättchen von sehr sauberem und besonders ebenem Aluminium verwendet. Der Einfallswinkel des IR-Lichts betrug bei der Messung 50°. Während sich die Probe im IR-Spektrometer befand. wurde die Probenkammer fortwährend mit trockener Luft gespült. Das Spektrum unter solchen Bedingungen aufgenommen. dass der Wasserdampfgehalt in der Probenkammer so klein war, dass im IR-Spektrum keine Rotationsbanden des Wassers zu erkennen waren. Als Referenz wurde ein unbeschichtetes Aluminiumplättchen verwendet.

[0077] Das Intensitätsverhältnis zweier Banden (Peaks) wird wie folgt bestimmt: Die Basislinie (Baseline) im Bereich eines Peaks wird durch die beiden Minima definiert. die das Maximum der Bande einschließen und entspricht der Strecke zwischen ihnen. Es wird vorausgesetzt. dass die Absorptionsbanden gaußförmig sind. Die Intensität einer Bande entspricht der Fläche zwischen Basislinie und Messkurve, begrenzt durch die beiden Minima. die das Maximum einschließen, und kann vom Fachmann nach bekannten Methoden einfach ermittelt werden. Die Bestimmung des Intensitätsverhältnisses zweier Banden erfolgt durch Bilden des Quotienten ihrer Intensitäten. Grundvoraussetzung für den Vergleich zweier Proben ist hierbei. dass die Beschichtungen die gleiche Dicke aufweisen und dass der Einfallswinkel nicht verändert wird.

Ausführungsbeispiele 1 bis 4

[0078] Eine eloxierte Aluminium-Zierleiste als Substrat wird zusätzlich mit einer transparenten, dehnfähigen kratz- und korrosionsfesten Beschichtung versehen.

[0079] Das Substrat wird auf oder in unmittelbarer Nähe der mit HF (13.56 MHz) betriebenen Kathode (Fläche ca. 15 x 15 cm) befestigt, so dass das Substrat selbst als Kathode wirkt. Nachdem der rechteckige Niederdruck-Reaktor mit einem Volumen von ca. 360 l und einer installierten Nennsaugleistung von 4500 m^3/h auf einen Druck kleiner als 0.02 mbar evakuiert worden ist. wird Sauerstoff mit einem Fluss von 280 sccm in den Reaktor eingelassen. Mit Hilfe einer Hochfrequenzplasmaentladung (13.56 MHz) wird auf dem Substrat eine Self-Bias-Spannung von 250 V eingestellt. Unter diesen Bedingungen läuft ein Sputterätzprozess ab, bei dem insbesondere organische Verunreinigungen effizient abgebaut werden. Dieser Schritt als Schritts A des erfindungsgemäßen Verfahrens hat eine Dauer von 5 min. Auf die vorgereinigte Substratoberfläche wird nun in Schritt B des erfindungsgemäßen Verfahrens die Plasmabeschichtung abgeschieden. Hierzu wird Hexamethyldisiloxan (HMDSO) mit einem Fluss von 66 sccm und Sauerstoff mit einem Fluss von 280 sccm in den Reaktor eingelassen. Die Self-Bias Spannung wird so geregelt, dass sich ein Wert von 100 V, 250 V. 300 V bzw. 400 V einstellt. Nach einer Beschichtungszeit von 20 min hat sich eine ca. 4 μm dicke Schicht auf dem Substrat abgeschieden. die die Kratzfestigkeit und die Korrosionsschutzwirkung gegenüber alkalischen Medien stark verbessert: Ein korrosiver Angriff von NaOH (pH 14. 5 min. 30°C) ruft keine mit bloßem Auge sichtbaren Korrosionsspuren hervor. Insbesondere die Beschichtungen 1 bis 3 (siehe Tabelle 2) sind im sichtbaren und UVA-Bereich transparent. Dies spiegelt sich in der sehr geringen Absorptionskonstante k bei 300 bzw. 400 nm wider. Die Absorptionskonstanten wurden aus den ellipsometrischen Daten entsprechend dem Manual des WVASE32 Spektrometer der Firma J.A. Woolam Co. Inc. berechnet.

Tabelle 2: Optische Konstanten der Beschichtung bei der Variation der BIAS-Spannung.

	Self-Bias	$n_{250\ nm}$	$n_{300\ nm}$	$n_{400\ nm}$	$k_{250\ nm}$	$k_{300\ nm}$	$k_{400\ nm}$
1	100 V	1.58	1.52	1.50	0.015	0.00	0
2	250 V	1.62	1.58	1.54	0.040	0.01	0
3	300 V	1.85	1.76	1.58	0.110	0.06	0.01
4	400 V	2.20	1.93	1.85	0.210	0.1 2	0.03

Ausführungsbeispiel 5

[0080] Ein nicht-eloxiertes Aluminiumsubstrat wurde durch Plasmapolymerisation unter den in den Ausführungsbeispiel 2 (66 sccm HMDSO und 280 sccm O_2, Self-Bias = 250 V) aufgeführten Verfahrensparametern behandelt. Die Beschichtung erwies sich kratzfester als eine verdichtete Eloxalbeschichtung mit ca. 8 μm Schichtdicke, jedoch wurde eine wesentlich höhere Rissdehnung (größer als 2%) als bei einer Eloxalbeschichtung beobachtet.

[0081] Um die Kratzfestigkeit auf dem Aluminiumsubstrat zu bestimmen, wurde ein Excentergerät (Fa. Starnberger) verwendet. Hierbei wurde mit einem Filzplättchen. das mit einem 1 kg schweren Gewicht belastet worden ist. eine ca. 8 μm dicke Eloxaloberfläche (nicht erfindungsgemäß), eine ca. 500 nm dicke, nach einem Verfahren des Stands der Technik hergestellte plasmapolymere Beschichtung (nicht erfindungsgemäß, exemplarisch hergestellt nach T.W. Jelinek. Oberflächenbehandlung von Aluminium. Eugen G. Leuze Verlag. Saulgau, 1996) und eine 4 μm dicke erfindungsgemäße plasmapolymere Beschichtung untersucht. Die Eloxaloberfläche war bereits nach ca. 300 Doppelhüben und die nicht erfindungsgemäße plasmapolymere Beschichtung nach etwa 500 Hüben optisch wahrnehmbar zerkratzt. Bei der erfindungsgemäßen plasmapolymeren Beschichtung konnten auch nach 10.000 Hüben keine optisch wahrnehmbaren Kratzer festgestellt werden.

[0082] Die guten Korrosionsschutzeigenschaften der erfindungsgemäßen mittels Plasmapolymerisation erzeugten Beschichtung gelten in sauren (20% Schwefelsäure. 45 min. 65°C) wie in basischen (NaOH. pH 14, 5 min. 30°C) Medien. Nach diesen Korrosionstests konnten keine sichtbaren Schäden bzw. an Beschichtungskanten keine Unterwanderung festgestellt werden.

[0083] Das Infrarot-Spektrum von dieser Beschichtung zeigt Figur 1. Deutlich zu erkennen sind die CH-Valenzschwingungen bei 2966 cm^{-1}, die Si-H-Schwingung bei 2238 cm^{-1}, die $SiCH_2$-Si-Schwingung bei ca. 1360 cm^{-1}, die Si-CH_3 Deformationsschwingung bei 1273 cm^{-1}, die Si-O-Schwingungen bei 1192 cm^{-1} bzw. 820 cm^{-1}. Das Bandenverhältnis (gemäß Beispiel 4) zwischen Si-H und Si-CH_3 beträgt ca. 1:5. Das IR-Spektrum zeigt einen kleinen Peak bei 1360 cm-1. Diese Bande ist mit einer Si-CH_2-Si-Schwingung korreliert. Zusätzlich zum Si-O-Si-Netzwerk liegt somit ein Si-CH_2-Si-Netzwerk in der Beschichtung vor.

[0084] Die Härte der Beschichtung wurde gemäß Beispiel 2 bestimmt. Sie beträgt 3 GPa. Die Bleistifthärte beträgt 4H.

[0085] Die Beschichtung ist in der Tiefe homogen. Die Anteile an Kohlenstoff betragen ca. 10%, an Silizium ca. 10%. an Wasserstoff ca. 30% und an Sauerstoff ca. 50%. Eine rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der Bruchkante der Plasmapolymerschicht zeigt einerseits einen muschligen Bruch, wie er für spröde Materialien (Glas) bekannt ist und andererseits kleine treppenartige Brüche, wie sie eher für kristalline Materialien erwartet werden.

Ausführungsbeispiel 6

[0086] Das Experiment wird wie in Ausführungsbeispiel 5 durchgeführt. jedoch wurde zur Steigerung der Abscheiderate und somit zur Verkürzung der Prozesszeit ein Plasmagenerator verwendet, der mit einer Frequenz von 27.12 MHz oszilliert. Bei gleichen Gasflüssen (HMDSO: 66 sccm, O_2: 280 sccm) und Self-BIAS-Spannung (250 V) wird die Abscheiderate um Faktor 1.5 erhöht. Die Beschichtungseigenschaften verändern sich nur unwesentlich und sind denen der Beschichtung aus Ausführungsbeispiel 5 sehr ähnlich.

Ausführungsbeispiel 7

[0087] Die Korrosionsschutzeigenschaften verschiedener auf technischem. gewalztem Aluminium 99.5 abgeschiedenen Beschichtungen wurden in saurem Medium (20% Schwefelsäure. 45 min. 65°C) überprüft.

a) Variation des Self-Bias (HMDSO: 45 sccm. O_2: 50 sccm)

Self-Bias	Schichtfarbe	Korrosions-beständigkeit	Bandenverhältnis Si-H/Si-CH_3
50 V	Farblos	-	0.00
100 V	Farblos	-	0.20
150 V	schwach gelb	+	0.32
300 V	Gelb	+ +	0.61

b) Variation des O_2-Husses (HMDSO: 45 sccm. Self-Bias: 300 V)

O_2-Flus	Schichtfarbe	Korrosions-beständigkeit	Bandenverhältnis Si-H/Si-CH_3
0 sccm	Gelb	o	0.61
50 sccm	Gelb	o	0, 50
100 sccm	sehr schwach gelb	+ +	0.32
150 sccm	sehr schwach gelb	+ +	0.25

[0088] Die Korrosionsbeständigkeit wurde nach der folgenden qualitativen fünfstufigen Skala bewertet:

-- schneller. flächiger korrosiver Angriff
- flächiger, korrosiver Angriff
o punktueller korrosiver Angriff
+ am Ende der Messzeit an wenigen Stellen punktueller korrosiver Angriff
+ + kein korrosiver Angriff

[0089] Es lässt sich der Kompromiss zwischen den Schichteigenschaften optimieren, wenn man eine Self-Bias-Spannung von ca. 250 V und ein Verhältnis von O_2 zu HMDSO von ca. 3 : 1 oder größer wählt. Bei einem Verhältnis von O_2 zu HMDSO von über 4:1, wie etwa in Ausführungsbeispiel 5. wird die Beschichtung vollkommen transparent.

[0090] Bei den oben unter a) und b) angegebenen Messreihen wurden zwei verschiedene Chargen von Aluminium 99.5 verwendet. Diese können sich hinsichtlich ihres Anteils an Metallen außer Aluminium (z.B. Mg. Cu) unterscheiden, was Unterschiede in der Korrosionsbeständigkeit zur Folge haben kann.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Beschichten der Oberfläche eines Leichtmetallsubstrates, mit folgenden Schritten:

A. Bereitstellen des Leichtmetallsubstrates und gegebenenfalls Säubern der zu beschichtenden Substratoberfläche,
B. Beschichten der gegebenenfalls in Schritt A gesäuberten Substratoberfläche In einem Plasmapolymerisationsreaktor mittels Plasmapolymerisation, wobei

- in Schritt B als Precursor(en) für das Plasma eine oder mehrere siliciumorganische Verbindungen eingesetzt werden und
in Schritt B das Leichtmetallsubstrat im Plasmapolymerisationsreaktor so angeordnet wird, dass es (i) sich zwischen der Zone, in der das Plasma gebildet wird, und der Kathode befindet oder (ii) als Kathode wirkt,
dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren so geführt wird, dass die durch das Verfahren hergestellte Beschichtung
- einen durch Messung mittels XPS bestimmbaren Anteil von Kohlenstoff von 5 bis 20 Atom-%, vorzugsweise 10 bis 15 Atom-%, bezogen auf die Gesamtzahl der in der Beschichtung enthaltenen Kohlenstoff-, Silicium- und Sauerstoffatome,
- einen nach ASTM D 1925 bestimmten Gelbindex (Yellow Index) von ≤ 3, vorzugsweise $\leq 2{,}5$ und
- eine mittels Nanoindentation zu messende Härte Im Bereich von 2,5 bis 6 GPa, vorzugsweise 3,1 bis 6 GPa

aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Leichtmetallsubstrat ein Aluminium- oder Magnesiumsubstrat ist.

3. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei in Schritt B dem Plasma Sauerstoff zugeführt wird und vorzugsweise alle dem Plasma in Schritt B zugeführten Stoffe vor Eintritt in den Plasmapolymerisationsreaktor gasförmig sind und das Verhältnis der dem Plasma in Schritt B zugeführten Gasflüsse von Sauerstoff und weiteren Precursor(en) im Bereich von 1:1 bis 6:1, vorzugsweise 3:1 bis 5:1 liegt.

4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei in Schritt B als Precursor(en) für das Plasma ein oder mehrere Siloxane bevorzugt Hexamethyldisiloxan (HDMSO), gegebenenfalls Sauerstoff sowie vorzugsweise keine weiteren Verbindungen eingesetzt werden.

5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei während Schritt B eine Regelung erfolgt, so dass der Self-Bias im Bereich von 50 bis 1000 V, vorzugsweise im Bereich von 100 bis 400 V, bevorzugt im Bereich von 100 bis 300 V, liegt
und/oder
wobei während Schritt B der Self-Bias auf dem Substrat eingestellt wird
und/oder
wobei während Schritt B eine Regelung erfolgt, so dass der Self-Blas konstant ist
und/oder
wobei sich in Schritt B das Leichtmetallsubstrat in räumlichem Kontakt befindet mit (i) der Kathode oder (ii) einem Teil der Kathode, der vom Aluminiumsubstrat unterscheidbar ist
und/oder
wobei die Plasmapolymerisation bei einer Temperatur von weniger als 200°C und/oder einem Druck von weniger als 1 mbar, vorzugsweise im Bereich von 10^{-3} bis 10^{-1} mbar durchgeführt wird
und/oder
wobei in Schritt B die Abscheiderate auf einen Wert von größer oder gleich 0,2 μm/min, vorzugsweise größer oder gleich 0,3 μm/min, eingestellt wird
und/oder
wobei Schritt B bis zu einer Dicke der abgeschiedenen Schicht von größer oder gleich 2 μm, vorzugsweise größer oder gleich 4 μm durchgeführt wird.

6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Leichtmetallsubstrat ein Aluminumsubstrat ist, ausgewählt aus der Gruppe von Substraten bestehend aus: Aluminium oder Aluminiumlegierung mit gereinigter, unbeschichteter Oberfläche; Aluminium oder Aluminiumlegierung mit oberflächlicher Oxidschicht; anodisierte(s) Aluminium oder Aluminiumlegierung mit gefärbter oder ungefärbter, verdichteter oder unverdichteter Oxidschicht oder ein Magnesiumsubstrat ist, ausgewählt aus der Gruppe von Substraten bestehend aus Magnesium oder Magnesiumlegierungen mit gereinigter, unbeschichteter Oberfläche, Magnesium oder Magnesiumlegierung mit oberflächlicher Oxidschicht.

7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei in Schritt A die zu beschichtende Substratoberfläche mittels eines Plasmas gereinigt wird und bevorzugt in Schritt A dem Plasma zur Durchführung der Plasmareinigung ein Gas oder Gasgemisch zugesetzt wird, wobei das Gas oder Gasgemisch ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus: Argon, Argon-Wasserstoff-Gemisch, Sauerstoff.

8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Plasma mittels Hochfrequenz erzeugt wird.

9. Beschlchtetes Leichtmetallsubstrat, herstellbar nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8.

10. Beschichtetes Leichtmetallsubstrat nach Anspruch 9, wobei die Beschichtung durch Messung mittels XPS bestimmbare Anteile von 5 bis 30 Atom-%, bevorzugt 10 bis 25 Atom-% Silicium und 30 bis 70 Atom-%, bevorzugt 40 bis 60 Atom-% Sauerstoff aufweist, bezogen auf die Gesamtzahl der in der Beschichtung enthaltenen Kohlenstoff-, Silicium- und Sauerstoffatome.

11. Beschichtetes Leichtmetallsubstrat nach Anspruch 9 oder 10, wobei ein von der Beschichtung aufgenommenes IR-Spektrum eine oder mehrere, vorzugsweise alle der folgenden Banden mit einem jeweiligen Maximum in den folgenden Bereichen aufweist: C-H-Valenzschwingung im Bereich von 2950 bis 2970 cm^{-1}, Si-H-Schwingung im Bereich von 2150 bis 2250 cm^{-1}, Si-CH_2-Si-Schwingung im Bereich von 1350 bis 1370 cm^{-1}, $SiCH_3$-Deformationschwingung im Bereich von 1250 bis 1280 cm^{-1} und Si-O-Schwingung bei größer oder gleich 1150 cm^{-1}.

12. Beschichtetes Leichtmetallsubstrat nach einem der Ansprüche 9 bis 11, wobei in einem von der Beschichtung aufgenommenen IR-Spektrum das Verhältnis der Intensität der Si-H-Bande zur Intensität der Si-CH_3-Bande kleiner oder gleich 0,3, vorzugsweise kleiner oder gleich 0,2 ist.

13. Beschichtetes Leichtmetallsubstrat nach einem der Ansprüche 9 bis 12, wobei die Beschichtung eine Absorptionskonstante $k_{300\ nm}$ von kleiner oder gleich 0,05 und/oder eine Absorptionskonstante $k_{400\ nm}$ von kleiner oder gleich 0,01 aufweist
und/oder
wobei die Beschichtung eine Oberflächenenergie im Bereich von 20 bis 40 mN/m, vorzugsweise 25 bis 35 mN/m aufweist.

14. Beschichtetes Leichtmetallsubstrat nach einem der Ansprüche 9 bis 13, das nach einem 15-minütigen korrosiven Angriff von NaOH bei pH 13,5 und 30°C keine mit bloßem Auge sichtbaren Korrosionsspuren aufweist
und/oder
wobei die Beschichtung eine Dehnung bis Mikroriss von größer oder gleich 1%, vorzugsweise größer oder gleich 1,5% aufweist
und/oder
wobei sich die maximale Schichtdicke von der minimalen Schichtdicke um den Faktor 1,1 oder geringer unterscheidet.

15. Verwendung einer durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 herstellbaren Beschichtung zur Verbesserung des Schutzes eines Leichtmetallsubstrates gegen Verkratzen.

Claims

1. A method for coating the surface of a light metal substrate, with the following steps:

A. preparing the light metal substrate and optionally cleaning the substrate surface to be coated,
B. coating the substrate surface optionally cleaned in step A in a plasma polymerisation reactor by means of plasma polymerisation, wherein

- in step B, one or more organosilicon compounds are used as precursor(s) for the plasma and
in step B the light metal substrate is arranged in the plasma polymerisation reactor in such a way that (i) it is located between the region in which the plasma is formed and the cathode or (ii) it acts as a cathode,
characterised in that the method is carried out in such a way that the coating produced by the method has

- a proportion of carbon, which can be determined by XPS measurement, of 5 to 20 atom %, preferably 10 to 15 atom %, based on the total number of carbon, silicon and oxygen atoms contained in the coating,
- a yellow index, determined in accordance with ASTM D 1925, of $\leq$ 3, preferably 2.5 and
- a hardness, to be measured by means of nanoindentation, in the range of 2,5 to 6 GPa, preferably 3.1 to 6 GPa,

2. The method according to claim 1, wherein the light metal substrate is an aluminium or magnesium substrate.

3. The method according to one of the preceding claims, wherein in step B oxygen is supplied to the plasma and preferably all of the substances supplied to the plasma in step B are gaseous before entering the plasma polymerisation reactor and the ratio of the gas flows of oxygen and further precursor(s) supplied to the plasma in step B is in the range of 1:1 to 6:1, preferably 3:1 to 5.1.

4. The method according to one of the preceding claims, wherein in step B one or more siloxanes, preferably hexamethyldisiloxane (HMDSO), optionally oxygen and preferably no further compounds are used as precursor(s) for the plasma.

5. The method according to one of the preceding claims, wherein a control is conducted during step B, so that the self-bias is in the range of 50 to 1000 V, preferably in the range of 100 to 400 V, preferably in the range of 100 to 300 V
and/or
wherein during step B the self-bias is set on the substrate
and/or
wherein during step B a control is conducted so that the self-bias is constant
and/or
wherein in step B the light metal substrate is in spatial contact with (i) the cathode or (ii) a part of the cathode that is distinguishable from the aluminium substrate
and/or
wherein the plasma polymerisation is carried out at a temperature of less than 200°C and/or a pressure of less than 1 mbar, preferably in the range of 10^{-3} to 10^{-1} mbar
and/or
wherein in step B the deposition rate is set to a value of greater than or equal to 0.2 μm/min, preferably greater than or equal to 03 μm/min

and/or
wherein step B is carried out up to a thickness of the deposited layer of greater than or equal to 2 μm, preferably greater than or equal to 4 μm.

6. The method according to one of the preceding claims, wherein the light metal substrate is an aluminium substrate selected from the group of substrates consisting of: aluminium or aluminium alloy having a cleaned, uncoated surface; aluminium or aluminium alloy having a superficial oxide layer; is anodised aluminium or aluminium alloy having a dyed or undyed, compacted or uncompacted oxide layer, or a magnesium substrate selected from the group of substrates consisting of magnesium or magnesium alloys having a cleaned, uncoated surface, magnesium or magnesium alloy having a superficial oxide layer.

7. The method according to one of the preceding claims, wherein in step A the substrate surface to be coated is cleaned by means of a plasma and preferably in step A a gas or gas mixture is added to the plasma for carrying out the plasma cleaning, the gas or gas mixture being selected from the group consisting of: argon, argon-hydrogen mixture, oxygen.

8. The method according to one of the preceding claims, wherein the plasma is generated by means of high frequency.

9. A coated light metal substrate which can be produced by a method according to one of claims 1 to 8.

10. The coated light metal substrate according to claim 9, wherein the coating has proportions, which can be determined by XPS measurement, of 5 to 30 atom %, preferably 10 to 25 atom %, of silicon and 30 to 70 atom %, preferably 40 to 60 atom %, of oxygen, based on the total number of carbon, silicon and oxygen atoms contained in the coating.

11. The coated light metal substrate according to claim 9 or 10, wherein an IR spectrum absorbed by the coating displays one or more, preferably all, of the following bands having a respective maximum in the following ranges: C-H stretching vibration in the range of 2950 to 2970 cm^{-1}, Si-H vibration in the range of 2150 to 2250 cm^{-1}, Si-CH_2-Si vibration in the range of 1350 to 1370 cm^{-1}, Si-CH_3 bending vibration in the range of 1250 to 1280 cm^{-1} and Si-O vibration at greater than or equal to 1150 cm^{-1}.

12. The coated light metal substrate according to one of claims 9 to 11, wherein, in an IR spectrum absorbed by the coating, the ratio of the intensity of the Si-H band to the intensity of the Si-CH_3 band is less than or equal to 0.3, preferably less than or equal to 0.2.

13. The coated light metal substrate according to one of claims 9 to 12, wherein the coating displays an absorption constant $k_{300\ nm}$ of less than or equal to 0.05 and/or an absorption constant $k_{400\ nm}$ of less than or equal to 0.01
and/or
wherein the coating displays a surface energy in the range of 20 to 40 mN/m, preferably 25 to 35 mN/m.

14. The coated light metal substrate according to one of claims 9 to 13 which, after a 15-minute corrosive attack by NaOH at pH 13.5 and 30°C, displays no traces of corrosion that are visible to the naked eye
and/or
wherein the coating displays a strain to microcracking of greater than or equal to 1%, preferably greater than or equal to 1.5%
and/or
wherein the maximum layer thickness differs from the minimum layer thickness by a factor of 1.1 or less.

15. Use of a coating which can be produced by a method according to one of claims 1 to 8 to improve the protection of a light metal substrate against scratching.

Revendications

1. Procédé utilisé pour recouvrir la surface d'un substrat en métal léger, qui comprend les étapes suivantes:

A) préparer le substrat en métal léger et nettoyer le cas échéant la surface du substrat à recouvrir,
B) recouvrir la surface du substrat éventuellement nettoyée à l'étape A dans un réacteur de polymérisation plasma, par polymérisation plasma, - le(s) précurseur(s) utilisé(s) pour le plasma à l'étape B étant un ou plusieurs

composés organosiliciés et

- le substrat en métal léger étant disposé dans le réacteur de polymérisation plasma à l'étape B de sorte à (i) se trouver entre la zone où le plasma est formé et la cathode ou (ii) à faire office de cathode, **caractérisé en ce que** le procédé est réalisé de sorte que le revêtement obtenu au moyen dudit procédé présente
- une proportion de carbone, pouvant être déterminée par mesure XPS, de 5 à 20 % en atomes, de préférence de 10 à 15 % en atomes, par rapport au poids total des atomes de carbone, de silicium et d'oxygène contenus dans le revêtement,
- un indice de jaune ≤3, de préférence ≤2,5, déterminé selon ASTM D1926,
- et une dureté à mesurer par nano-indentation, de l'ordre de 2,5 à 6 GPa, de préférence de l'ordre de 3,1 à 6 GPa.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le substrat en métal léger est un substrat d'aluminium ou de magnésium.

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le plasma est alimenté en oxygène à l'étape B, et de préférence toutes les substances amenées au plasma à l'étape B avant l'entrée dans le réacteur de polymérisation plasma se présente sous forme de gaz et le rapport des flux gazeux d'oxygène et d'un autre (d'autres) précurseur(s) amenés au plasma à l'étape B se trouvent dans une plage comprise entre 1:1 et 6:1, de préférence entre 3:1 et 5:1.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le(s) précurseur(s) utilisé(s) pour le plasma à l'étape B est un ou plusieurs siloxanes de préférence de l'hexaméthyldisiloxane (HDMSO), de l'oxygène le cas échéant et de préférence aucun autre composé.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel une régulation a lieu pendant l'étape B de sorte que l'auto-polarisation soit située dans une plage comprise entre 50 et 1 000 V, de préférence dans une plage comprise entre 100 et 400 V, et mieux, dans une plage comprise entre 100 et 300 V
et/ou
dans lequel l'auto-polarisation est réglée sur le substrat pendant l'étape B
et/ou
dans lequel une régulation a lieu pendant l'étape B de sorte que l'auto-polarisation soit constante
et/ou
dans lequel le substrat en métal léger se trouve, à l'étape B, en contact spatial avec (i) la cathode ou (ii) une partie de la cathode différenciable du substrat d'aluminium
et/ou
dans lequel la polymérisation plasma est effectuée à une température inférieure à 200°C et/ou à une pression inférieure à 1 mbar, de préférence de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-1} mbar
et/ou
dans lequel la vitesse de dépôt est réglée, à l'étape B, à une valeur supérieure ou égale à 0,2 μm/min, de préférence supérieure ou égale à 0,3 μm/min
et/ou
dans lequel l'étape B est poursuivie jusqu'à ce que la couche déposée atteigne une épaisseur supérieure ou égale à 2 μm, de préférence supérieure ou égale à 4 μm.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le substrat en métal léger est un substrat d'aluminium, sélectionné parmi un groupe de substrats composé de : aluminium ou alliage d'aluminium avec une surface nettoyée, non recouverte ; aluminium ou alliage d'aluminium avec une couche d'oxyde superficielle ; aluminium ou alliage d'aluminium anodisé(s) avec une couche d'oxyde colorée ou non, condensée ou non,
ou le substrat est un substrat de magnésium, sélectionné parmi un groupe de substrats composé de magnésium ou alliages de magnésium avec une surface nettoyée, non recouverte, de magnésium ou alliage de magnésium avec une couche d'oxyde superficielle.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la surface du substrat à recouvrir est nettoyée par plasma à l'étape A et de préférence un gaz ou un mélange gazeux étant ajouté au plasma à l'étape A afin d'effectuer le nettoyage au plasma, le gaz ou le mélange gazeux étant sélectionné parmi un groupe composé de : argon, mélange argon-hydrogène, oxygène.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le plasma est formé par haute fréquence.

9. Substrat en métal léger recouvert, pouvant être obtenu conformément à un procédé selon l'une des revendications 1 à 8.

10. Substrat en métal léger recouvert selon la revendication 9, dans lequel le revêtement présente des proportions, pouvant être déterminées par mesure XPS, de 5 à 30 % de silicium en atomes, de préférence de 10 à 25 %, et de 30 à 70 % d'oxygène en atomes, de préférence de 40 à 60 % par rapport au poids total des atomes de carbone, de silicium et d'oxygène contenus dans le revêtement.

11. Substrat en métal léger recouvert selon les revendications 9 ou 10, dans lequel un spectre infrarouge du revêtement présente une ou plusieurs des bandes suivantes, et de préférence toutes, avec respectivement un maximum dans les plages suivantes :

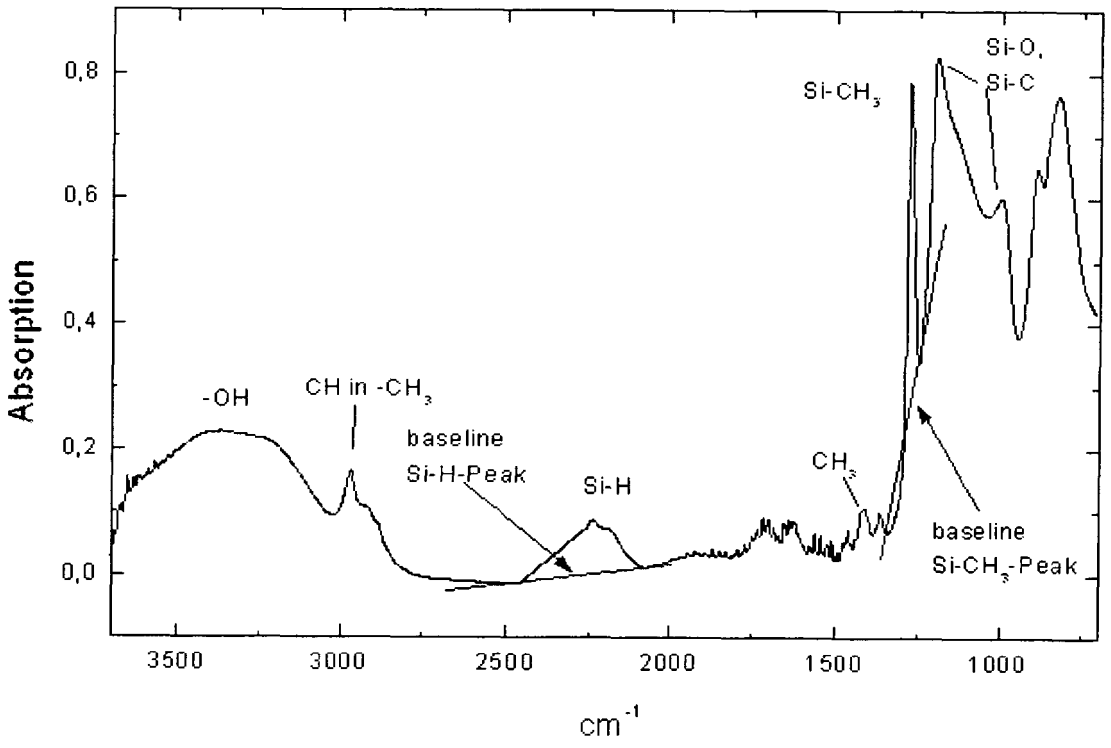
vibration de valence de C-H dans la plage comprise entre 2950 et 2970 cm^{-1}, vibration de Si-H dans la plage comprise entre 2150 et 2250 cm^{-1}, vibration de $Si-CH_2-Si$ dans la plage comprise entre 1350 et 1370 cm^{-1}, vibration de déformation de $Si-CH_3$ dans la plage comprise entre 1250 et 1280 cm^{-1} et vibration de Si-O pour 1150 cm^{-1} et plus.

12. Substrat en métal léger recouvert selon l'une des revendications 9 à 11, dans lequel le rapport entre l'intensité des bandes Si-H et l'intensité des bandes $Si-CH_3$ dans un spectre infrarouge du revêtement est inférieur ou égal à 0,3, de préférence inférieur ou égal à 0,2.

13. Substrat en métal léger recouvert selon l'une des revendications 9 à 12, dans lequel le revêtement présente une constante d'absorption $k_{300\ nm}$ inférieure ou égale à 0,05 et/ou une constante d'absorption $k_{400\ nm}$ inférieure ou égale à 0,01
et/ou
dans lequel le revêtement posséde une énergie superficielle de l'ordre de 20 à 40 mN/m, de préférence de 25 à 35 mN/m.

14. Substrat en métal léger recouvert selon l'une des revendications 9 à 13, qui ne présente aucune trace de corrosion visible à l'oeil nu après une attaque corrosive de NaOH pendant 15 minutes à un pH de 13,5 et une température de 30°C
et/ou
dans lequel le revêtement présente une extension jusqu'à la microfissure supérieure ou égale à 1 %, de préférence supérieure ou égale à 1,5 %
et/ou
dans lequel la différence entre l'épaisseur maximale de la couche et l'épaisseur minimale de la couche est égale ou inférieure au coefficient 1,1.

15. Utilisation d'un revêtement pouvant être obtenu par un procédé selon l'une des revendications 1 à 8 afin d'améliorer la protection d'un substrat en métal léger contre les éraflures.


Absorption
0,8
0,6
0,4
0,2
0,0
3500
3000
2500
2000
1500
1000
cm-1
-OH
CH in -CH3
baseline
Si-H-Peak
Si-H
CH3
Si-CH3
Si-O,
Si-C
baseline
Si-CH3-Peak

Figur 1

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 0752483 A1 **[0006]**
- WO 0047290 A **[0007]**
- US 5846649 A **[0007]**
- DE 19748240 A1 **[0015]**
- WO 03002269 A2 **[0016]**
- EP 0748259 B1 **[0018]**

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **DOMINGUES et al.** *Electrochimica Acta,* 2002, vol. 47, 2253-2258 **[0017]**
- **OLIVER ; PHARR.** *J. Mater. Res.,* 1992, vol. 7, 1564 **[0074]**
- **SCHIFFMANN ; KÜSTER.** *Z. Metallkunde,* 2004, vol. 95, 311 **[0074]**