



(11)

EP 2 424 683 B2

(12)

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Nach dem Einspruchsverfahren

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:
27.10.2021 Patentblatt 2021/43

(51) Int Cl.:
B05D 7/24 ^(2006.01) **B05D 7/14** ^(2006.01)
B05D 1/00 ^(2006.01)

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:
02.03.2016 Patentblatt 2016/09

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2010/055897

(21) Anmeldenummer: **10718958.1**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2010/125178 (04.11.2010 Gazette 2010/44)

(22) Anmeldetag: **30.04.2010**

(54) **METALLSUBSTRATE MIT KRATZFESTER UND DEHNBARER KORROSIONSSCHUTZSCHICHT UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG**

METAL SUBSTRATES HAVING A SCRATCH-PROOF AND EXTENSIBLE CORROSION PROTECTION LAYER AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

SUBSTRATS MÉTALLIQUES AVEC COUCHE ANTICORROSION RÉSISTANTE AUX RAYURES ET EXTENSIBLE ET PROCÉDÉ POUR SA FABRICATION

(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 MK MT NL NO PL PT RO SE SI SK SM TR

(30) Priorität: **30.04.2009 DE 102009002780**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.03.2012 Patentblatt 2012/10

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

(72) Erfinder:
• **SALZ, Dirk**
28195 Bremen (DE)
• **VISSING, Klaus-Dieter**
27321 Thedinghausen (Morsum) (DE)
• **OTT, Matthias**
21255 Dohren (DE)
• **BULTMANN, Uwe**
28215 Bremen (DE)

(74) Vertreter: **Eisenführ Speiser**
Patentanwälte Rechtsanwälte PartGmbH
Postfach 10 60 78
28060 Bremen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 0 570 944 **EP-A1- 0 752 483**
WO-A1-97/38850 **WO-A1-98/59089**
WO-A2-03/002269 **WO-A2-2004/063422**
WO-A2-2009/056635 **DE-A1- 19 523 442**
DE-A1- 19 824 364 **DE-A1-102004 049 111**
DE-A1-102006 032 568 **US-A- 5 679 413**
US-A1- 2004 076 837

- **HEGEMANN D ET AL:** "Deposition of SiO_x films from O₂/HMDSO plasmas" **SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY**, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL LNKD-DOI:10.1016/S0257-8972(99)00092-4, Bd. 116-119, 1. September 1999 (1999-09-01), Seiten 1033-1036, XP002531328 ISSN: 0257-8972
- **D. HEGEMANN et al.:** "Deposition rate and three-dimensional uniformity of RF plasma deposited SiO_x films", **Surface and Coatings Technology**, vol. 142-144, 2001, pages 849-855,
- **B. JACOBY et al.:** **Vakuum in Forschung und Praxis**, vol. 18, no. 4, 2006, pages 12-18,

Bemerkungen:

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

EP 2 424 683 B2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren wie in den Ansprüchen definiert zum Beschichten der Oberfläche eines Metallsubstrates, das kein Leichtmetallsubstrat ist. Das Metallsubstrat kann insbesondere Buntmetall wie z.B. Messing, Neusilber, Bronzen oder Edelmetall, wie Silber oder Goldlegierungen, aber auch Stahlwerkstoff, wie z.B. Edelstahl oder Werkzeugstahl sein. Die aufzubringende Schicht zeichnet sich durch eine vorteilhafte Kombination von Kratz- und Abrasionsfestigkeit, Dehnbarkeit, Transparenz und ggf. Korrosionsschutzwirkung aus. Weitere Schichteigenschaften sind sehr gute spezifische elektrische Isolationswirkung, chemische und thermische Stabilität, als auch Barriereigenschaften. Die Erfindung betrifft ferner beschichtete Metallsubstrate, wie in den Ansprüchen definiert

[0002] Unbehandelte Oberflächen von Gegenständen (beispielsweise Halbzeuge, Sanitärartikel, Metallbänder, insbesondere aus Stahl und Messing und Kupfer, Instrumente, insbesondere Percussion-Instrumente oder Becken, Gegenstände zur Lebensmittelverarbeitung wie Pfannen oder Backformen, (Edelstahl-)Behälter beispielsweise für die chemische Industrie, Schmuck, Beschläge) aus Nicht-Leichtmetallen, insbesondere aus Messing, Kupfer, Stahl weisen besonders in bestimmten Medien, wie z.B. Laugen oder Säuren, in wässriger Umgebung, oder in Kontakt mit Fingerschweiß eine starke Korrosionsanfälligkeit auf. Zudem ist ihre Kratzbeständigkeit vergleichsweise gering. Daher werden z. B. Messingoberflächen häufig durch Pulverlacke oder PVD-Beschichtungen veredelt. Die Kratzfestigkeit und der Korrosionsschutz von PVD-Beschichtungen auf der Basis von Siliziumoxid ist ausreichend, jedoch kann das gerichtete Beschichtungsverfahren in der Praxis keine komplex geformten 3D-Bauteile wie Türklinken oder Wasserhähne mit einer Schutzschicht ausrüsten. Pulverlacke überwinden dieses Problem, jedoch wird bei diesem Verfahren eine nicht so hohe Kratzfestigkeit erreicht wie bei vakuumgestützten Beschichtungsprozessen. Weiterhin geht der hohe Glanz des metallischen Bauteils etwas verloren. Aufgrund der aufgeführten Nachteile werden zum Beispiel im Sanitärbereich metallische Schutzschichten auf die metallischen Bauteile galvanisch aufgetragen. In Werkzeugen der Kunststoffverarbeitung, insbesondere von Spritzgusswerkzeugen, können abrasionsfeste, thermisch isolierende Beschichtungen die Beweglichkeit der Polymerschmelze an der Werkzeugoberfläche verbessern, da die Schmelze aufgrund der geringeren Wärmeübertragung nicht so schnell erstarrt.

[0003] Oft werden entsprechende Oberflächeneigenschaftsverbesserungen durch PVD-Beschichtungen erzeugt. Nachteilig an PVD-Beschichtungen ist jedoch ihre geringe Dehnbarkeit. Typisch ist eine Rissdehnung (crack-onset-strain, Dehnung bis Mikroriss) von max. 1 bis 1.5%, die somit schlechter ist als bei dem Metallsubstrat. Dies bedeutet bei der Verarbeitung von entsprechenden Halbzeugen und Bauteilen aus Nicht-Leichtmetallen beispielsweise im Fall von Metallbändern, plattenförmigen Produkten oder Strangprofilen eine starke Einschränkung. Risse oder Haarrisse beobachtet man auch bei einer Erwärmung auf über ca. 100°C, wie sie regelmäßig etwa beim Schweißen oder Warmbiegen auftreten. Zudem werden die Eigenspannungen im Grenzschichtbereich zwischen Schicht und Substrat erhöht. Die Haftung wird belastet. An den Stellen, an denen Risse bzw. Haarrisse verlaufen, versagt insbesondere die Korrosionsschutzwirkung der PVD-Beschichtung.

[0004] In anderen Fällen wird die Oberfläche beispielsweise durch keramische Spritzschichten im mechanischen Verschleißverhalten verbessert. Zusätzlich wird hierdurch eine Wärmeisolation erreicht, die für Formen der Kunststoffverarbeitung eingesetzt werden kann. Nachteilig ist jedoch ihre körnige Oberfläche, so dass keine hochwertigen Bauteile produziert werden können.

[0005] Für den Fall des Einsatzes einer Schicht aus Schutzlack kommt es bei einer Verletzung einer Oberflächenlackierung häufig zur Lackunterwanderung. Die Fehlstelle vergrößert sich rasch. Die Korrosionsschutzwirkung geht verloren. Außerdem entstehen starke optische Beeinträchtigungen.

[0006] EP 0 752 483 A1 offenbart ein Verfahren zur Beschichtung von Gegenständen aus Metall, Metall-Legierungen, Kunststoffen oder mit entsprechenden Oberflächen mit einer Schutzschicht nach vorheriger Reinigung mittels eines plasmaunterstützten CVD-Verfahrens durch eine elektrische Plasmaanregung bei vermindertem Gasdruck unter Einleitung einer Gasmischung mit reaktionsfähigen, schichtbildenden Gasen und Steuerung des Arbeitsdrucks, wobei zur Bildung einer quarzartigen Schicht als die reaktionsfähigen Gase neben Sauerstoff der Dampf einer das Element Silizium in organischer Verbindung enthaltenden, leicht verdampfbaren siliziumorganischen Verbindung oder ein siliziumhaltiges Gas eingeleitet werden, dadurch gekennzeichnet, dass die reaktionsfähigen Gase in einer solchen Mischung eingeleitet werden, dass der Anteil des reaktiven Sauerstoffs nicht zur quantitativen Umsetzung zu Siliziumdioxid ausreicht, und dass die Abscheideparameter der elektrischen Gasentladung so gesteuert werden, dass sich eine quarzähnliche Schicht bildet, die neben Silizium und Sauerstoff auch organische, plasmapolymerisierte Komponenten in homogener Verteilung enthält.

[0007] DE 195 23 442 A1 offenbart ein Verfahren zur Beschichtung von Gegenständen aus Metall oder Metall-Legierungen oder mit entsprechenden Oberflächen mit einer Schutzschicht nach vorheriger Reinigung mittels eines plasmaunterstützten CVD-Verfahrens durch eine elektrische Hochfrequenzentladung bei vermindertem Gasdruck unter Einleitung einer Gasmischung mit reaktionsfähigen, schichtbildenden Gasen und Steuerung des Arbeitsdrucks, dadurch gekennzeichnet, dass zur Bildung einer quarzartigen Schicht als die reaktionsfähigen Gase neben Sauerstoff der Dampf einer das Element Silizium in organischer Verbindung enthaltenden, leicht verdampfbaren siliziumorganischen Verbind-

dung oder ein siliziumhaltiges Gas in einer solchen Mischung eingeleitet werden, dass der Anteil des reaktiven Sauerstoffs nicht zur quantitativen Umsetzung zu Siliziumdioxid ausreicht, und dass die Self-Biassspannung der elektrischen Gasentladung so gesteuert wird, dass sich eine Schicht mit einer Mischstruktur aus Quarz mit eingelagerten organischen Strukturkomponenten bildet.

[0008] DE 10 2004 049111 A1 offenbart ein Verfahren zur Hochglanzbeschichtung von Substraten, zumindest umfassend die Schritte

- Bereitstellen eines Substrates mit einer glatten Oberfläche, insbesondere mit einer Oberflächenrauigkeit R_q von höchstens 10 nm,
- Plasmavorbereitung des Substrates im Vakuum,
- Aufbringen einer Basisschicht aus einem zumindest Silizium, Sauerstoff und Kohlenstoff umfassenden Polymer mittels Plasmapolymerisation im Vakuum,
- Aufbringen einer Glanzschicht aus einem Metall, einer Metalllegierung oder Metallverbindung mittels Sputtern im Vakuum und
- Aufbringen einer zumindest teiltransparenten, verschleißfesten Lackdeckschicht.

[0009] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren anzugeben, mit dem auf einem Metallsubstrat, das kein Leichtmetall ist, eine Schutzschicht erzeugt werden kann, die einige oder alle der oben beschriebenen Nachteile des Standes der Technik nicht oder zumindest nur in verringertem Ausmaß aufweist. Insbesondere sollte eine solche Schicht eine verbesserte Rissdehnung und geringe Eigenspannungen aufweisen, so dass eine Kalt- oder Warmverformung besser möglich ist. Weiterhin ist eine verbesserte chemische Stabilität gegenüber alkalischen Medien sowie generell eine gute Korrosionsschutzwirkung erstrebenswert. Bevorzugt sollte eine solche Schicht eine hohe Abrasions- und Kratzfestigkeit besitzen, so dass sie auch mit Schichtdicken von über 20 µm aufgetragen werden kann. Außerdem sollte das Beschichtungsverfahren wirtschaftlich, bevorzugt auch in kontinuierlichem Prozess durchführbar sein.

[0010] Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass diese Aufgabe gelöst wird durch ein Verfahren zum Beschichten der Oberfläche eines Metallsubstrates wie in Anspruch 1 definiert, mit folgenden Schritten:

A. Bereitstellen des Metallsubstrates 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 für das Plasma (a) Precursoren bestehend aus einer oder mehreren siliciumorganischen Verbindungen oder (b) Precursor(en) bestehend aus einer oder mehreren siliciumorganischen Verbindungen und weiteren Verbindungen eingesetzt werden und
- in Schritt B das Metallsubstrates im Plasmapolymerisationsreaktor so angeordnet wird, dass es als Kathode geschaltet ist,

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

- eine Dehnung bis Mikroriss von $\geq 1,5$ %, vorzugsweise $\geq 2,5$ %
- einen nach ASTM D 1925 bestimmten Gelindex (Yellow Index) von ≤ 4 , vorzugsweise ≤ 3 , weiter bevorzugt $\leq 2,5$ und
- eine mittels Nanoindentation zu messende Härte im Bereich von 2,5 bis 10 GPa, vorzugsweise 3,1 bis 10 GPa, weiter bevorzugt 3,1 bis 6 GPa,
- einen durch Messung mittels XPS bestimmbaren Anteil von Kohlenstoff von 3 bis 28 Atom-%, vorzugsweise 5 bis 28 Atom-%, weiter vorzugsweise 7 bis 28 Atom-%, bezogen auf die Gesamtzahl der in der Beschichtung enthaltenen Kohlenstoff-, Silicium- und Sauerstoffatome

sowie bevorzugt

- eine Wärmeleitfähigkeit ≤ 5 W / m²K, vorzugsweise $\leq 2,5$ W / m²K und/oder
- eine elektrische Durchschlagsfestigkeit von 10 - 100 kV/mm, vorzugsweise von ≥ 40 kV/mm

aufweist,

mit der Maßgabe, dass das Metallsubstrat kein Leichtmetallsubstrat und kein Titan ist und mit der Maßgabe, dass für den Fall

einer Dehnung bis Mikroriss der Beschichtung von $\leq 2,2$ % die mittels Nanoidentation zu messende Härte ≥ 6 GPa beträgt, wobei

- das Verhältnis der dem Plasma in Schritt B zugeführten Gasflüsse von Sauerstoff und den Precursor(en) im Bereich von 1:1 bis 6:1 liegt und
- während Schritt B eine Regelung erfolgt, so dass der Self-Bias im Bereich von 50 bis 1000 V liegt.

[0011] Metall im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ein metallischer Werkstoff mit einer Dichte von $> 4,5$ g/cm³ bei 20°C wobei Titan ausgeschlossen ist. Dazu gehören insbesondere Eisen, Nickel, Kupfer, Zink, Nickel, Blei, Chrom und Edelmetalle sowie deren Legierungen wie beispielsweise Stahl, Messing und Bronze. Bevorzugte Metallsubstrate sind Messing und Kupfersubstrate und insbesondere Stahlsubstrate. Ein Leichtmetall ist ein metallischer Werkstoff im Sinne der vorliegenden Erfindung mit einer Dichte von maximal 4,5 g/cm³ bei 20°C. Für Metallsubstrate ist die Dichte des Bereiches für die Einordnung als Leichtmetall entscheidend, auf dem die Beschichtung aufliegt.

[0012] Bevorzugt ist das Metallsubstrat ein Halbzeug, welches in weiter bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren nachfolgend noch verformt wird.

[0013] 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 2 %, insbesondere größer oder gleich 2,5 %). Zudem können durch das erfindungsgemäße Verfahren auch eine gute Substrathaftung, gute optische Transparenz im sichtbaren Bereich und/oder eine hohe Schichtdickenhomogenität erreicht werden. Darüber hinaus weist die Beschichtung bevorzugt eine Wärmeleitfähigkeit von ≤ 5 W / m²K und bevorzugt eine elektrische Durchschlagfestigkeit nach DIN 53841 von 10 - 100 kV/mm auf.

[0014] 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 transparente Schutzschichten 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. Möchte man die Härte der Beschichtung erhöhen und/oder ist eine leicht gelbliche Farbe, die letztendlich zu einem intensiven Goldton führen kann, erlaubt, so müssen Einschränkungen in der Dehnung bis Mikroriss hingenommen werden. Der Gelbindex kann bis 4 eingestellt werden ohne die Korrosionsschutzwirkung zu verlieren. Hierzu kann man die Self-Bias durch eine Leistungssteigerung erhöhen.

[0015] 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.

[0016] Bei den durch das erfindungsgemäße Verfahren herstellbaren Beschichtungen ist die Kratzfestigkeit der Schichten in vielen Fällen vergleichbar mit der von Glasoberflächen. Es stellte sich erstaunlicherweise heraus, dass es durch Einsatz des erfindungsgemäßen (trockenchemischen) Verfahrens möglich ist, z. B. gänzlich auf das (nasschemische) Verchromen (Dekorverchromung) zu verzichten. Dies ist vorteilhaft, da das Verchromen wegen des hohen Energieeinsatzes ein teures und aus Umweltgesichtspunkten problematisches Verfahren ist. Zudem können an der Beschichtungsoberfläche schmutzabweisende (niederenergetische) Oberflächeneigenschaften eingestellt werden. Die erzielbare Schichteigenschaftsfunktion ist nicht nur als Chromatierungsersatz von Interesse, sondern auch für die generelle Beschichtung von Nicht-Leichtmetallen.

[0017] Aus der DE 197 48 240 A1 ist ein Verfahren zur korrosionsfesten Beschichtung von Metallsubstraten, insbesondere aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen, mittels Plasmapolymersation 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 plasmapolymerten Beschichtungen oder zu deren Gelbindex. Die dort offenbarten Schichten schützen die Oberfläche gut vor Korrosion, ohne sie optisch zu verän-

dem. 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 Oberflächenrauigkeit des Substrates.

[0018] 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.

[0019] 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 erfindungsgemäß hergestellten 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.

[0020] In der EP 0 748 259 B1 sind Beschichtungen für weiche Substrate offenbart. Es ist nicht offenbart, dass die Beschichtungen geeignet sein könnten, um Metallsubstrate 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.

[0021] Ferner wird keine Lehre gegeben den Überschuss an Silizium und damit die Bildung von Si-H zu verringern, um besonders harte (gut vernetzte), dehnfähige Schichten bei geringer Gelbfärbung zu erzeugen. Die erfinderisch optimierte Vernetzung sorgt für ein optimiertes Korrosionsschutzverhalten.

[0022] 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.

[0023] Das erfindungsgemäße Verfahren ist in der Lage, den Bedarf an einem preiswerten Verfahren zum Erzeugen einer Dünnschicht zu decken, welche die Oberflächenfarbe des Metalls 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.

[0024] Durch Variation von Verfahrensparametern lassen sich die Schichteigenschaften in weiten Grenzen wie im Folgenden beschrieben einstellen.

[0025] Eine Erhöhung des Self-Bias erhöht hierbei die Härte der Schicht, ihre optische Absorption im sichtbaren Bereich (und damit den Gelbindex) und ihre Korrosionsschutzwirkung.

[0026] Durch Einstellung der Härte und der Dicke 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. Dies kann man beispielsweise in der mikroskopischen Beurteilung des Fehlerbildes erkennen. Allgemein wird die Kratzfestigkeit der Schicht durch die geeignete Auswahl von Schichtdicke und -zusammensetzung bestimmt.

[0027] 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.

[0028] 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.

[0029] Bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Verfahren, wobei während Schritt B eine Regelung erfolgt, so dass der Self-Bias im Bereich von 100 bis 400 V, bevorzugt im Bereich von 100 bis 300 V, liegt.

[0030] Der Self-Bias kann z.B. bei gleichbleibender Plasmaleistung verringert werden, indem die Plasmaanregungsfrequenz erhöht wird. Er kann aber alternativ und/oder bevorzugt durch Anlegen einer zusätzlichen Gleichspannung an der Elektrode eingestellt beziehungsweise beeinflusst werden, so dass er unabhängig von anderen Verfahrensparametern

tern eingestellt werden kann.

[0031] 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.

[0032] Im erfindungsgemäßen Verfahren wird in Schritt B das Metallsubstrat im Plasmapolymersisationsreaktor so angeordnet, dass es als Kathode geschaltet ist. Als Kathode wirkt das Metallsubstrat dann, wenn es in direktem elektrisch leitenden Kontakt zu dem Teil der Kathode steht, der vom Metallsubstrat unterscheidbar ist. Hierdurch wird das Erzielen einer hohen Abscheiderate der positiv geladenen Ionen des Plasmas, die zur Kathode hingezogen werden, erleichtert. Wenn das Substrat selbst als Kathode wirkt, wird die kinetische Energie 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.

[0033] Erfindungsgemäß bevorzugt wird im erfindungsgemäßen Verfahren keine separate Ionenquelle verwendet.

[0034] Ohne durch eine bestimmte Theorie festgelegt sein zu wollen, wird davon ausgegangen, dass eine erhöhte kinetische Energie der Ionen 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 hohe kinetische Energie der aufrallenden Ionen die innere Spannung (Eigenspannungen) der Schicht herabgesetzt, was die Dehnung bis Mikroriss der Schicht erhöht. Hierdurch ist es auch möglich geworden mit diesem Verfahren Schichtdickenbereiche von deutlich über 30 µm herzustellen. Zur Messung der Dehnung bis Mikroriss (Rissdehnung) vergleiche Beispiel 1.

[0035] 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.

[0036] 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).

[0037] 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.

[0038] Zusätzlich führt eine Erhöhung des Self-Bias zu einer erhöhten Abscheiderate und einer verbesserten Korrosionsbeständigkeit in der resultierenden Schicht.

[0039] Es handelt sich bei den mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugbaren Schichten um organisch modifizierte SiO₂-Gerüste. Die organischen Anteile lassen sich im IR-Spektrum durch Banden bei ca. 2950 cm⁻¹ und bei ca. 1275 cm⁻¹ nachweisen. Zudem können sie durch Messung der Oberflächenenergie mit Testtinten nachgewiesen werden. Je höher der Anteil organischer Gruppen, desto geringer ist die Oberflächenenergie. Daher ist die Oberflächenenergie umso größer, je höher der Self-Bias eingestellt wird.

[0040] 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.

[0041] 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%.

[0042] 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 100 bis 400 V, weiter

bevorzugt im Bereich von 100 bis 300 V, liegt, insbesondere so, dass der Self-Bias konstant ist.

[0043] Für ein Rolle zu Rolle Verfahren ist es bevorzugt, dass an das metallische Substrat eine Wechselspannung angelegt wird, so dass sich eine Self-Bias auf dem metallischen Band ausbildet. Dabei kann zusätzlich eine Mikrowellenentladung in räumlicher Nähe zum abgewickelten Band brennen und so die notwendige hohe Anzahl von Ionen bereit stellen.

[0044] Weiterhin besonders bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Verfahren (insbesondere in Kombination mit einem oder mehreren Merkmalen eines anderen als bevorzugt oder besonders bevorzugt beschriebenen Verfahrens), wobei der an der Elektrode anliegende Bias nicht allein durch die Plasmaprozessparameter bestimmt wird, sondern durch eine zusätzliche externe Gleichspannung erhöht oder erniedrigt wird. Dies ist insbesondere dann wichtig, wenn die Elektrodenfläche groß gewählt wird und eine Gleichspannungserhöhung aus diesem Grunde notwendig wird.

[0045] Eine Erhöhung des Zuflusses des oder der siliciumorganischen Precursoren für das Plasma, (im Verhältnis zu gegebenenfalls ebenfalls zufließendem O₂ 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.

[0046] Bei einer hohen Anzahl von Si-H-Bindungen in einer erfindungsgemäß hergestellten 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.

[0047] 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 O₂) zugeführt wird und vorzugsweise alle dem Plasma in Schritt B zugeführten Stoffen vor Eintritt in den Plasmapolymersisationsreaktor 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.

[0048] 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.

[0049] In einem bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren wird dem Plasma Sauerstoff (O₂) zugeführt, sind alle dem Plasma in Schritt B zugeführten Stoffe vor Eintritt in den Plasmapolymersisationsreaktor gasförmig und liegt das Verhältnis der dem Plasma in Schritt B zugeführten Gasflüsse von Sauerstoff und Precursor(en) (insbesondere siliciumorganischer Precursoren) im Bereich von 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.

[0050] Erhält man bei einem gegebenen Parametersatz eine gelbe Beschichtung, so kann der O₂-Fluss 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.

[0051] Die Wärmeleitfähigkeit, als auch die elektrische Leitfähigkeit wird durch die Veränderung der eigentlichen Plasmaparameter im Rahmen der beanspruchten Beschichtung nur geringfügig verändert. Lediglich die Schichtdicke ist ein wesentlicher Parameter, so dass die Möglichkeit besteht, die mechanischen Anforderungen der Beschichtung der Fragestellung möglichst gut anzupassen.

[0052] 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 (O₂) 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.

[0053] 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 Plasmapolymersisationsreaktor gasförmig sind, das Verhältnis der dem Plasma in Schritt B zugeführten Gasflüsse von Sauerstoff und 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.

[0054] Vorzugsweise wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Plasmapolymersation 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 unerwünschte Pulverbildung des abgeschiedenen Materials auftreten. Bei einem Druck kleiner als 10^{-3} mbar kann das Plasma nicht mehr gezündet werden.

[0055] 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. Für bestimmte Anwendung, wenn z.B. extreme Abrasionsfestigkeit, hohe elektrische Durchschlagsfestigkeit oder auch eine gute thermische Isolation gewünscht ist, ist eine höhere Dicke von > 4 µm, bevorzugt > 50 µm bis ca. 100 µm aufgrund der geringen Eigenspannungen der Beschichtung möglich und auch bevorzugt.

[0056] 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.

[0057] Vorzugsweise ist in einem erfindungsgemäßen Verfahren das Metallsubstrat ein Buntmetallsubstrat, ausgewählt aus der Gruppe von Substraten bestehend aus: Messing, Kupfer oder Bronze mit gereinigter, unbeschichteter Oberfläche. Die Substratoberflächen sind optional mechanisch und/oder elektrisch gegläntzt und/oder glanzgebeizt bzw. durch eine chemische, elektrochemische oder mechanische Vorbehandlung veredelt, beispielsweise glanzgebeizt, elektropoliert oder poliert.

[0058] 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 Schichthftung. 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.

[0059] In manchen Fällen ist es vorteilhaft, das erfindungsgemäße Verfahren so zu führen, dass im Anschluss an Schritt B innerhalb des Plasmapolymersisationsreaktors 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.

[0060] Hierbei werden zur Quantifizierung des Kohlenstoff-, Silicium- und Sauerstoff-Anteil die Signale C1s, Si2p und O1s herangezogen. Zur Kalibrierung der Stöchiometrie-Messwerte wird ein trimethylsiloxo-terminiertes Polydimethylsiloxan (PDMS) mit einer kinematischen Viskosität von 350 mm²/s bei 25 °C und einer Dichte von 0,970 g/mL bei 25 °C untersucht. Ein Beispiel hierfür ist das Produkt DMS-T23E der Firma Gelest. Die relativen atomaren Empfindlichkeitsfaktoren werden so angepasst, dass das ermittelte atomare stöchiometrische Verhältnis zwischen Silicium und Sauerstoff $1,00 \pm 0,05$ beträgt und das atomare stöchiometrische Verhältnis zwischen Silicium und Kohlenstoff $0,50 \pm 0,03$ beträgt.

[0061] Zu einer erfindungsgemäß bevorzugten Methode zur Durchführung der XPS-Untersuchung vergleiche Beispiel 1 weiter unten.

[0062] Bei der genannten 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.

[0063] Im erfindungsgemäßen Verfahren wird das Plasma bevorzugt nicht mittels Gleichspannung, sondern vorzugsweise mittels Hochfrequenz (HF) und in besonderen bevorzugten Fällen (s.v.) mit Mikrowellen erzeugt. Hochfrequenzplasmen führen bei gleicher Self-Bias zu höheren Abscheideraten, als niederfrequenter Plasmen.

[0064] Unter Hochfrequenz sollen Frequenzen größer/gleich 100 kHz verstanden werden.

[0065] 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 Plasmapolymersisationsreaktor gasförmig;

- das Verhältnis der dem Plasma in Schritt B zugeführten Gasflüsse von Sauerstoff und 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 Metallsubstrat im Kontakt mit einem Teil der Kathode, der vom Metallsubstrat unterscheidbar ist;
- die Plasmapolymereisation 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 mm/min eingestellt;
- Schritt B wird bis zu einer Dicke der abgeschiedenen Beschichtung von größer oder gleich 2 mm durchgeführt;
- das Metallsubstrat besteht aus Übergangsmetallen wobei Titan ausgeschlossen ist (bevorzugt Ordnungszahlen von 22 bis 30, 39 bis 42, 44 bis 48 und 57 bis 79), Gallium, Germanium, Indium, Zinn, Antimon, Bismut oder deren Legierungen; besonders bevorzugt besteht es aus Legierungen, die Titan, Eisen, Kupfer und/oder Zink enthalten
- 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.

[0066] Gemäß einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung auch ein beschichtetes Metallsubstrat wie in den Ansprüchen definiert, herstellbar nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, vorzugsweise in einer der vorstehend als bevorzugt bezeichneten Ausgestaltungen.

[0067] Ein erfindungsgemäß beschichtetes Metallsubstrat wie in Anspruch 11 definiert umfasst ein Metallsubstrat und darauf angeordnet eine plasmapolymere Beschichtung mit folgenden Merkmalen:

- eine Rissdehnung von $\geq 1,5$ %, bevorzugt $\geq 2,5$ %
- einen nach ASTM D 1925 bestimmten Gelbindex (Yellow Index) von ≤ 4 vorzugsweise ≤ 3 , weiter bevorzugt $\leq 2,5$ und
- eine mittels Nanoindentation zu messende Härte im Bereich von 2,5 bis 10 GPa, vorzugsweise 3,1 bis 10 GPa, weiter bevorzugt 3,1 bis 6 GPa
- einen durch Messung mittels XPS bestimmbaren Anteil von Kohlenstoff von 3 bis 28 Atom-% bezogen auf die Gesamtzahl der in der Beschichtung enthaltenen Kohlenstoff-, Silicium- und Sauerstoffatome sowie bevorzugt
- eine Wärmeleitfähigkeit ≤ 5 W / m°K, vorzugsweise $\leq 2,5$ W / m°K und/oder
- eine elektrische Durchschlagsfestigkeit von 10 - 100 kV/mm, vorzugsweise von ≥ 40 kV/mm,

mit der Maßgabe, dass das Metallsubstrat kein Leichtmetallsubstrat und kein Titan ist und mit der Maßgabe, dass für den Fall einer Dehnung bis Mikroriss der Beschichtung von $\leq 2,2$ % die mittels Nanoindentation zu messende Härte ≥ 6 GPa beträgt.

[0068] Bevorzugte erfindungsgemäße beschichtete Metallsubstrate umfassend die weiter oben beschriebenen als bevorzugt charakterisierten Substrate und/oder Beschichtungen.

[0069] So weist vorzugsweise bei einem erfindungsgemäßen beschichteten Metallsubstrat wie in den Ansprüchen definiert 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. Unabhängig von den genannten Atom-%-werten für Silicium und Sauerstoff, bevorzugt aber in Kombination mit diesen Werten weist die Beschichtung einen durch Messung mittels XPS bestimmbarer Anteil von Kohlenstoff von 3 bis 28 Atom-%, vorzugsweise 5 bis 28 Atom-% weiter bevorzugt 7 bis 28 Atom-% 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.

[0070] Bei einem bevorzugten erfindungsgemäßen beschichteten Metallsubstrat 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-CH₂-Si-Schwingung im Bereich von 1350 bis 1370 cm^{-1} , Si-CH₃-Deformationsschwingung im Bereich von 1250 bis 1280 cm^{-1} und Si-O-Schwingung bei größer oder gleich 1150 cm^{-1} .

[0071] 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 Antihafschichten mit diesem Maximum bei typischerweise ca. 1100 cm^{-1} einen geringen Vernetzungsgrad besitzen.

[0072] Eine nachweisbare Si-CH₂-Si-Schwingungsbande zeigt an, dass zusätzlich zu Si-O-Si-Verknüpfungen, Si-CH₂-Si-Verknüpfungen in der Beschichtung vorhanden sind. Ein solches Material weist regelmäßig eine erhöhte Flexibilität und Elastizität auf.

[0073] Zur Charakterisierung der Beschichtung kann das Verhältnis der Intensität der Si-H-Bande zur Intensität der Si-CH₃-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 Metallsubstrat, wobei in einem von der Beschichtung aufgenommenen IR-Spektrum das Verhältnis der Intensität der Si-H-Bande zur Intensität der Si-CH₃-Bande kleiner oder gleich 0,3, vorzugsweise kleiner oder gleich 0,2 ist.

[0074] Bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes beschichtetes Metallsubstrat, wobei die Beschichtung eine Absorptionskonstante $k_{300 \text{ nm}}$ von kleiner oder gleich 0,05 und/oder eine Absorptionskonstante $k_{400 \text{ nm}}$ 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. Vorzugsweise weist die Beschichtung eines erfindungsgemäßen beschichteten Metallsubstrats 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.

[0075] 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 Metallsubstrat nach einem 15-minütigen korrosiven Angriff von NaOH bei pH 14 und 30°C keine mit bloßem Auge sichtbaren Korrosionsspuren auf.

[0076] Wie oben ausgeführt, wird die Rissdehnung u. a. durch die Einstellung des Self-Bias bestimmt. Bei einem bevorzugten erfindungsgemäßen Metallsubstrat weist die Beschichtung eine Dehnung bis Mikroriss (Rissdehnung) von größer oder gleich 1,5%, vorzugsweise größer oder gleich 2,5% auf.

[0077] 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 m³ 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 Metallsubstrat die maximale Schichtdicke von der minimalen Schichtdicke um den Faktor 1,1 oder geringer.

[0078] Gemäß einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung einer durch ein erfindungsgemäßes Verfahren herstellbaren oder hergestellten Beschichtung (insbesondere in einer als bevorzugt gekennzeichneten Ausgestaltung) als Schutz- oder Funktionsschicht auf Metallen wie in Anspruch 15 definiert.

[0079] Weitere Aspekte der vorliegenden Erfindung wie in den Ansprüchen definiert ergeben sich aus den nachfolgenden Beispielen, den Zeichnungen und den Ansprüchen.

Beispiel 1: XPS

[0080] 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 Analyse kammer war mit einer Röntgenquelle für monochromatisierte AlK_{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.

[0081] Die genannten Messbedingungen sind bevorzugt, um eine weitgehende Unabhängigkeit vom Spektrometertyp zu ermöglichen und um erfindungsgemäß hergestellte plasmapolymerische Produkte zu identifizieren.

[0082] Als Referenzmaterial wurde das Polydimethylsiloxan Silikonöl DMS-T23E der Firma Gelest Inc. (Morrisville, USA) verwendet. Dieses trimethylsiloxo-terminierte Silikonöl besitzt eine kinematische Viskosität von $350 \text{ mm}^2/\text{s}$ ($\pm 10\%$) und eine Dichte von $0,970 \text{ g/mL}$ bei 25°C sowie ein mittleres Molekulargewicht von ca. $13\,650 \text{ g/mol}$. 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 Löse- bzw. Verdünnungsmittel Hexamethyldisiloxan verwendet.

[0083] Mit der oben beschriebenen Vorgehensweise ergibt sich für das Silikonöl 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

[0084] 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 (Rissdehnung)

[0085] Zur Bestimmung des Wertes der Dehnung des Mikroriss wird ein $0,5 \text{ mm}$ dünnes und 10 cm langes Stahlblech (ST 37) analog beschichtet und solange gedehnt, bis optische Risse sichtbar werden. Die Rissdehnungsgrenze ist gleich dem Quotienten aus Längendehnung zur Ursprungsgesamtlänge des Stahls.

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

[0086] 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.

[0087] 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

[0088] Ein Zinkblech wird zusätzlich mit einer transparenten, dehnfähigen kratz- und korrosionsfesten Beschichtung versehen.

[0089] 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 m³/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 Schritt 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	0,12	0.03

Ausführungsbeispiel 5

[0090] Ein Edelstahlblech (1.4544) wurde durch Plasmapolymerisation unter den in den Ausführungsbeispiel 2 (66 sccm HMDSO und 280 sccm O₂, 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 von 2,8% beobachtet. Die Rissdehnung für die Eloxalbeschichtung wies dagegen nur einen Wert von 0,5% auf.

[0091] Um die Kratzfestigkeit auf dem Substrat 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 erfindungsgemäß hergestellte 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 erfindungsgemäß hergestellten plasmapolymere Beschichtung konnten auch nach 10.000 Hüben keine optisch wahrnehmbaren Kratzer festgestellt werden.

[0092] 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.

[0093] 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 Si-CH₂-Si-Schwingung bei ca. 1360 cm⁻¹, die Si-CH₃ 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-CH₃ beträgt ca. 1:5. Das IR-Spektrum zeigt einen kleinen Peak bei 1360 cm⁻¹. Diese Bande ist mit einer Si-CH₂-Si-Schwingung korreliert. Zusätzlich zum Si-O-Si-Netzwerk liegt somit ein Si-CH₂-Si-Netzwerk in der Beschichtung vor.

[0094] Die Härte der Beschichtung wurde gemäß Beispiel 2 bestimmt. Sie beträgt 3 GPa. Die Bleistifthärte beträgt 4H.

[0095] 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

[0096] 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, O₂: 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

[0097] Die Abhängigkeit der Kratz- und Abrasionsschutzeigenschaften wurden in Abhängigkeit der Schichtdicke bestimmt. Als Substrat diente 600 µm dickes Edelstahlblech (1.4544). Die Schichtdicke wurde durch die Beschichtungszeit definiert. Der Kratzschutz wurde durch Partikelbeschuss (50 µm Korund, Geschwindigkeit 100 km/h, Zeit 3 min, Partikelfluss 33 g/min/cm²) überprüft. Die Beschichtungsparameter sind in Tabelle 3 gezeigt.

[0098] Die Beschichtungen, deren Schichtdicke kleiner 10 µm sind, werden komplett abgetragen, d.h. die Schichtdicke nach dem Kratzschutztest betrug 0 nm. Ab einer Schichtdicke von ca. 17 µm konnte kein nennenswerter Abtrag festgestellt werden, d.h. die Schichtdicke blieb unverändert.

Tabelle 3: Beschichtungsparameter für Kratz- und Abrasionsschutzbeschichtungen

Bias [V]	HMDSO [sccm]	O ₂ [sccm]	Zeit [min]	Dicke [µm]
200	60	60	5	0,7
200	60	60	10	1,6
200	60	60	20	3,4
200	60	60	40	7,7
200	60	60	80	17,5
200	60	60	160	36

Ausführungsbeispiel 8

[0099] Zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit wurden Edelstahlbleche mit einer 15µm dicken Schicht versehen. Die Plasmaparameter sind in Tabelle 4 aufgelistet.

Tabelle 4 Beschichtungsparameter für die Proben 1 und 2.

Probe	BIAS [V]	HMDSO [sccm]	O ₂ [sccm]	Zeit [min]	Dicke [µm]
1	300	60	60	80	15
2	300	60	180	80	15

[0100] Die wärmetechnischen Größen wurden durch die Flash-Methode ermittelt. Ihr Prinzip beruht darauf, die Vorderseite einer Probe durch einen kurzen Lichtpuls schlagartig zu erwärmen und danach zu messen, mit welcher Zeitverzögerung die Wärmefront die Probenrückseite erreicht. Flash-Methoden liefern als primäre Messgröße die Temperaturleitfähigkeit (α) der Probe, die bei Kenntnis von Dichte (ρ) und Wärmekapazität (C_p) in die Wärmeleitfähigkeit (λ) umgerechnet werden kann. Das Messprinzipbild ist in Fig. 2 dargestellt.

$$\lambda \text{ [W/mK]} = \alpha \text{ [mm}^2\text{/s]} \cdot C_p \text{ [J/gK]} \cdot \rho \text{ [g/cm}^3\text{]}$$

[0101] Die Methode kann auch auf mehrschichtig aufgebaute Proben angewendet werden. Hier lässt sich die Wärmeleitfähigkeit einer unbekannten Schicht bestimmen, wenn die thermophysikalischen Parameter (α , C_p , ρ) aller anderen Schichten bekannt sind.

[0102] Die Daten zur unbeschichteten Edelstahlprobe finden sich in Tabelle 5:

Tabelle 5

Dichte (Dichtewaage nach dem Auftriebsprinzip, Trägermedium: Wasser, 24 °C)	7,93 g/cm ³
Wärmekapazität (leistungskompensierte DSC, 25 °C)	0,47 J/gK
Abmessungen der Probekörper für die Flash-Messung (Bügelmessschraube)	12,7 x 12, 7 x 0,58 mm ³
Temperaturleitfähigkeit	3,85 ± 0,02 mm ² /s
(Netzsch Nanoflash LFA 447, 25 °C)	
Wärmeleitfähigkeit (25°C)	14,3 W/mK (ca. ± 10%)

[0103] Mit plasmapolymerer Beschichtung wurden die Daten der Tabelle 6 gemessen. Neben der Wärmeleitfähigkeit finden sich Angaben zur Temperaturleitfähigkeit und zum thermischen Widerstand.

Tabelle 6

Proben ID	Dicke [μm]	Temperaturleitfähigkeit [mm ² /s]	Wärmeleitfähigkeit [W/mK]	gemittelte Wärmeleitfähigkeit [W/mK]	thermischer Widerstand [mm ² K/W]
1. Probe Stelle 1	15	0,124	0,20	0,18	83
1. Probe Stelle 2		0,097	0,16		
2. Probe Stelle 1	15	0,107	0,17	0,18	83
2. Probe Stelle 2		0,110	0,18		

[0104] Die hier gemessenen Schichten eignen sich besonders für die Beschichtung von Spritzgussformen.

Beispiel 9

[0105] Ein Türgriff aus Messing wurde mit einer korrosions- und kratzfesten Beschichtung ausgerüstet. Der Türgriff ist als Kathode geschaltet worden, so dass während der Abscheidung eine konstante Self-Bias-Spannung von -250 V herrschte. Nach einer Beschichtungszeit von 20 min und einem HMDSO- bzw. O₂-Fluss von 66 sccm und 280 sccm entstand auf dem Griff eine transparente und interferenzfreie Schicht von ca. 5 μm. Der Farbeindruck des Griffes war unverändert. Die Beständigkeit der Beschichtung gegen Schweiß wurde durch 96- stündige Einlagerung in künstlichem Schweiß untersucht. Der Griff zeigte keinerlei sichtbare Veränderung, die Schichthaftung war nicht herabgesetzt.

Patentansprüche

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

- A. Bereitstellen des Metallsubstrates,
- B. Beschichten der Substratoberfläche in einem Plasmapolymersationsreaktor mittels Plasmapolymersation, wobei

- in Schritt B für das Plasma (a) Precursor(en) bestehend aus einer oder mehreren siliciumorganischen Verbindungen oder (b) Precursor(en) bestehend aus einer oder mehreren siliciumorganischen Verbindungen und weiteren Verbindungen eingesetzt werden und
- in Schritt B das Metallsubstrates im Plasmapolymerisationsreaktor so angeordnet wird, dass es als Kathode geschaltet ist,

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

- eine Dehnung bis Mikroriss von $\geq 1,5 \%$,
- einen nach ASTM D 1925 bestimmten Gelindex (Yellow Index) von ≤ 4 und
- eine mittels Nanoindentation zu messende Härte im Bereich von 2,5 bis 10 GPa,
- einen durch Messung mittels XPS bestimmbarer Anteil von Kohlenstoff von 3 bis 28 Atom-%, bezogen auf die Gesamtzahl der in der Beschichtung enthaltenen Kohlenstoff-, Silicium- und Sauerstoffatome

aufweist,

mit der Maßgabe, dass das Metallsubstrat kein Leichtmetallsubstrat und kein Titan ist und mit der Maßgabe, dass für den Fall einer Dehnung bis Mikroriss der Beschichtung von $\leq 2,2 \%$ die mittels Nanoindentation zu messende Härte ≥ 6 GPa beträgt

wobei

- das Verhältnis der dem Plasma in Schritt B zugeführten Gasflüsse von Sauerstoff und den Precursor(en) im Bereich von 1:1 bis 6:1 liegt

und

- während Schritt B eine Regelung erfolgt, so dass der Self-Bias im Bereich von 50 bis 1000 V liegt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Metallsubstrat

- ein Halbzeug ist,

und/oder

- ausgewählt ist aus der Gruppe von Substraten bestehend aus Messing oder Messinglegierungen mit gereinigter, unbeschichteter Oberfläche, Kupfer, Neusilber, Bronze, Silber, Gold oder deren Legierungen jeweils ggf. mit oberflächlicher Oxidschicht.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Verfahren so geführt wird, dass die durch das Verfahren hergestellte Beschichtung eine Bleistifthärte von 4H oder höher aufweist.

4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei in Schritt B

- als Precursor(en) für das Plasma ein oder mehrere Siloxane eingesetzt werden.

5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei während Schritt B

- eine Regelung erfolgt, so dass der Self-Bias im Bereich von 100 bis 400 V liegt

und/oder

- der Self-Bias auf dem Substrat eingestellt wird.

6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Plasmapolymerisation bei einer Temperatur von weniger als 200°C und/oder einem Druck von weniger als 1 mbar, durchgeführt wird.

7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei in Schritt B die Abscheiderate auf einen Wert von größer oder gleich $0,2 \mu\text{m}/\text{min}$ eingestellt wird.

8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei Schritt B bis zu einer Dicke der abgeschiedenen Schicht von größer oder gleich $2 \mu\text{m}$ durchgeführt wird.

9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei in Schritt A die zu beschichtende Substratoberfläche mittels eines Plasmas gereinigt wird.

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

11. Beschichtetes Metallsubstrat, umfassend ein Metallsubstrat und darauf angeordnet eine plasmapolymere Beschichtung, wobei die Beschichtung

- eine Dehnung bis Mikroriss von $\geq 1,5 \%$
- einen nach ASTM D 1925 bestimmten Gelindex (Yellow Index) von ≤ 4 und
- eine mittels Nanoindentation zu messende Härte im Bereich von $2,5$ bis 10 GPa ,
- einen durch Messung mittels XPS bestimmbaren Anteil von Kohlenstoff von 3 bis 28 Atom-\% , bezogen auf die Gesamtzahl der in der Beschichtung enthaltenen Kohlenstoff-, Silicium- und Sauerstoffatome

aufweist,

mit der Maßgabe, dass das Metallsubstrat kein Leichtmetallsubstrat und kein Titan ist und mit der Maßgabe, dass für den Fall einer Dehnung bis Mikroriss der Beschichtung von $\leq 2,2 \%$ die mittels Nanoindentation zu messende Härte $\geq 6 \text{ GPa}$ beträgt.

12. Beschichtetes Metallsubstrat nach Anspruch 11, wobei die Beschichtung eines, mehrere oder alle Merkmale aufweist aus der Gruppe bestehend aus:

- durch Messung mittels XPS bestimmbare Anteile von 5 bis 30 Atom-\% Silicium und 30 bis 70 Atom-\% Sauerstoff bezogen auf die Gesamtzahl der in der Beschichtung enthaltenen Kohlenstoff-, Silicium- und Sauerstoffatome,
- eine Absorptionskonstante $k_{300 \text{ nm}}$ von kleiner oder gleich $0,05$,
- eine Absorptionskonstante $k_{400 \text{ nm}}$ von kleiner oder gleich $0,01$,
- eine Oberflächenenergie im Bereich von 20 bis 40 mN/m
- eine maximale Schichtdicke, die sich von der minimalen Schichtdicke um den Faktor $1,1$ oder geringer unterscheidet.

13. Beschichtetes Metallsubstrat nach Anspruch 11 oder 12, wobei ein von der Beschichtung aufgenommenes IR-Spektrum eine oder mehrere 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-CH₂-Si-Schwingung im Bereich von 1350 bis 1370 cm^{-1} , Si-CH₃-Deformationsschwingung im Bereich von 1250 bis 1280 cm^{-1} und Si-O-Schwingung bei größer oder gleich 1150 cm^{-1} .

14. Beschichtetes Metallsubstrat nach einem der Ansprüche 11 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.

15. Verwendung einer durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10 herstellbaren oder hergestellten plasmapolymere Beschichtung oder einer plasmapolymere Beschichtung wie in einem der Ansprüche 11 bis 14 definiert

- als Schutz- oder Funktionsschicht auf Metallen, mit der Maßgabe, dass es sich um keine Leichtmetalle und kein Titan handelt,

und/oder

- wobei das Substrat eine Spritzgussform oder ein Teil hiervon ist.

Claims

1. Method for coating the surface of a metal substrate, comprising the following steps:

A. providing the metal substrate,

B. coating the substrate surface in a plasma polymerisation reactor by means of plasma polymerisation, wherein

- in step B, (a) precursor(s) consisting of one or more organosilicon compounds or (b) precursor(s) consisting of one or more organosilicon compounds and further compounds are used for the plasma, and
- in step B, the metal substrate is arranged in the plasma polymerisation reactor in such a way that the metal substrate is connected as a cathode,

characterised in that the method is conducted in such a way that the coating produced by the method has

- a strain to microcracking of $\geq 1.5\%$,
- a yellow index determined according to ASTM D 1925 of ≤ 4 and
- a hardness to be measured by means of nanoindentation in the range of 2.5 to 10 GPa,
- a carbon content, determinable by measurement using XPS, of 3 to 28 atom%, based on the total number of carbon, silicon and oxygen atoms contained in the coating,

with the proviso that the metal substrate is not a light metal substrate and not titanium
and with the proviso that in the case of a strain to microcracking of the coating of $\leq 2.2\%$, the hardness to be measured by means of nanoindentation is ≥ 6 GPa,
wherein

- the ratio of the gas flows of oxygen and the precursor(s) supplied to the plasma in step B lies in the range of 1:1 to 6:1

and

- during step B, a control is performed, so that the self-bias lies in the range of 50 to 1000 V.

2. Method according to claim 1, wherein the metal substrate is

- a semi-finished product,

and/or

- selected from the group of substrates consisting of brass or brass alloys with cleaned, uncoated surface, copper, nickel silver, bronze, silver, gold or their alloys in each case if necessary with a superficial oxide layer.

3. Method according to claim 1, wherein the method is conducted in such a way that the coating produced by the method has a pencil hardness of 4H or higher.

4. Method according to one of the preceding claims, wherein in step B

- one or more siloxanes are used as precursor(s) for the plasma.

5. Method according to one of the preceding claims, wherein during step B

- a control is performed, so that the self-bias lies in the range of 100 to 400 V

and/or

- the self-bias is adjusted to the substrate.

6. Method according to one of the preceding claims, wherein the plasma polymerisation is carried out at a temperature of less than 200°C and/or a pressure of less than 1 mbar.

7. Method according to one of the preceding claims, wherein in step B the deposition rate is set to a value of greater than or equal to 0.2 $\mu\text{m}/\text{min}$.

8. Method according to one of the preceding claims, wherein step B is carried out up to a thickness of the deposited layer of greater than or equal to 2 μm .

9. 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.

10. Method according to one of the preceding claims, wherein the plasma is produced by means of high frequency.

11. Coated metal substrate, comprising a metal substrate and arranged thereon a plasma polymer coating, wherein the coating has

- a strain to microcracking of $\geq 1.5\%$,
- a yellow index determined according to ASTM D 1925 of ≤ 4 and
- a hardness to be measured by means of nanoindentation in the range of 2.5 to 10 GPa,
- a carbon content, determinable by measurement using XPS, of 3 to 28 atom%, based on the total number of carbon, silicon and oxygen atoms contained in the coating,

with the proviso that the metal substrate is not a light metal substrate and not titanium
and with the proviso that in the case of a strain to microcracking of the coating of $\leq 2.2\%$, the hardness to be measured by means of nanoindentation is ≥ 6 GPa.

12. Coated metal substrate according to claim 11, wherein the coating has one, a plurality of or all the features from the group consisting of:

- oxygen contents, determinable by measurement using XPS, of 5 to 30 atom%, based on the total number of carbon, silicon and oxygen atoms contained in the coating,
- an absorption constant $k_{300\text{ nm}}$ of less than or equal to 0.05,
- an absorption constant $k_{400\text{ nm}}$ of less than or equal to 0.01,
- a surface energy in the range of 20 to 40 mN/m
- a maximum layer thickness which differs from the minimum layer thickness by a factor of 1.1 or less.

13. Coated metal substrate according to claim 11 or 12, wherein an IR spectrum taken of the coating has one or more of the following bands with 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-CH₂-Si vibration in the range of 1350 to 1370 cm^{-1} , SiCH₃ scissoring vibration in the range of 1250 to 1280 cm^{-1} and Si-O vibration at greater than or equal to 1150 cm^{-1} .

14. Coated metal substrate according to one of claims 11 to 13, which shows no signs of corrosion visible to the naked eye after a 15-minute corrosive attack of NaOH pH 13.5 and 30°C.

15. Use of a plasma polymer coating producible or produced by a method according to one of claims 1 to 10 or of a plasma polymer coating as defined in one of claims 11 to 14

- as a protective or functional layer on metals, with the proviso that the metals are not light metals and not titanium,

and/or

- wherein the substrate is an injection mould or a part thereof.

Revendications

1. Procédé servant à recouvrir la surface d'un substrat métallique, comprenant les étapes suivantes consistant à :

- A. fournir le substrat métallique ;

B. recouvrir la surface de substrat dans un réacteur de polymérisation par plasma au moyen d'une polymérisation par plasma, sachant

- qu'à l'étape B, (a) un ou des précurseurs constitués d'un ou de plusieurs composés organosiliciés ou (b) un ou des précurseurs constitués d'un ou de plusieurs composés organosiliciés et d'autres composés sont employés pour le plasma, et
- qu'à l'étape B, le substrat métallique est disposé dans le réacteur de polymérisation par plasma de telle manière qu'il est installé en tant que cathode,

caractérisé en ce que le procédé est conduit de telle sorte que le revêtement fabriqué par le procédé présente

- une déformation à la micro-fissure $\geq 1,5 \%$,
- un indice de jaune (yellow index) déterminé selon la norme ASTM D 1925 ≤ 4 , et
- une dureté à mesurer au moyen d'une nano-indentation située dans la plage allant de 2,5 à 10 GPa,
- une proportion de carbone pouvant être déterminée par une mesure XPS allant de 3 à 28 % en atome, par rapport au nombre total des atomes de carbone, de silicium et d'oxygène contenus dans le revêtement,

à condition que le substrat métallique ne soit pas un substrat en métal léger et pas de titane, et à condition que dans le cas d'une déformation à la micro-fissure du revêtement $\leq 2,2 \%$, la dureté à mesurer au moyen de la nano-indentation présente une valeur ≥ 6 GPa, sachant

- que le rapport des flux de gaz d'oxygène et du ou des précurseurs amenés au plasma à l'étape B est compris dans la plage allant 1:1 à 6:1

et

- qu'un réglage est effectué au cours de l'étape B de sorte que l'auto-polarisation est comprise dans la plage allant de 50 à 1000 V.

2. Procédé selon la revendication 1, sachant que le substrat en métal

- est un semi-produit,

et/ou

- est choisi parmi le groupe de substrats constitués de laiton ou d'alliages de laiton présentant une surface nettoyée sans revêtement, de cuivre, de maillechort, de bronze, d'argent, d'or ou d'alliages de ces derniers respectivement le cas échéant comprenant une couche d'oxyde superficielle.

3. Procédé selon la revendication 1, sachant que le procédé est conduit de telle sorte que le revêtement fabriqué par le procédé présente une dureté crayon de 4 H ou plus.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, sachant qu'à l'étape B

- un ou plusieurs siloxanes sont employés en tant que précurseurs pour le plasma.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, sachant qu'au cours de l'étape B,

- un réglage est effectué de sorte que l'auto-polarisation est comprise dans la plage allant de 100 à 400 V

et/ou

- l'auto-polarisation est ajustée sur le substrat.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, sachant que la polymérisation par plasma est réalisée à une température inférieure à 200 °C et/ou à une pression inférieure à 1 mbar.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, sachant qu'à l'étape B le taux de dépôt est ajusté sur une valeur supérieure ou égale à 0,2 $\mu\text{m}/\text{min}$.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, sachant que l'étape B est réalisée jusqu'à parvenir à une épaisseur de la couche déposée supérieure ou égale à 2 μm .

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, sachant qu'à l'étape A, la surface de substrat à recouvrir est nettoyée au moyen d'un plasma.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, sachant que le plasma est produit au moyen d'une fréquence élevée.

11. Substrat en métal recouvert, comprenant un substrat en métal et, disposé sur ce dernier, un revêtement en polymère plasma, sachant que le revêtement présente

- une déformation à la micro-fissure $\geq 1,5 \%$,
- un indice de jaune (yellow index) déterminé selon la norme ASTM D 1925 ≤ 4 , et
- une dureté à mesurer au moyen d'une nano-indentation située dans la plage allant de 2,5 à 10 GPa,
- une proportion de carbone pouvant être déterminée par une mesure XPS allant de 3 à 28 % en atome, par rapport au nombre total des atomes de carbone, de silicium et d'oxygène contenus dans le revêtement,

à condition que le substrat métallique ne soit pas un substrat en métal léger et pas de titane, et à condition que dans le cas d'une déformation à la micro-fissure du revêtement $\leq 2,2 \%$, la dureté à mesurer au moyen de la nano-indentation présente une valeur ≥ 6 GPa.

12. Substrat en métal revêtu selon la revendication 11, sachant que le revêtement présente une, plusieurs ou toutes les caractéristiques issues du groupe comprenant :

- des proportions d'oxygène pouvant être déterminées par une mesure XPS allant de 5 à 30 % en atome, par rapport au nombre total des atomes de carbone, de silicium et d'oxygène contenus dans le revêtement,
- une constante d'absorption $k_{300 \text{ nm}}$ inférieure ou égale à 0,05,
- une constante d'absorption $k_{400 \text{ nm}}$ inférieure ou égale à 0,01,
- une énergie superficielle comprise dans la plage allant de 20 à 40 mN/m,
- une épaisseur de couche maximale, qui se distingue de l'épaisseur de couche minimale du facteur de 1,1 ou moins.

13. Substrat en métal recouvert selon la revendication 11 ou 12, sachant qu'un spectre IR enregistré sur le revêtement présente un ou plusieurs des groupes suivants avec un maximum respectif compris dans les plages suivantes : une oscillation de valence C-H située dans la plage allant de 2950 à 2970 cm^{-1} , une oscillation Si-H située dans la plage allant de 2150 à 2250 cm^{-1} , une oscillation Si-CH₂-Si située dans la plage allant de 1350 à 1370 cm^{-1} , une oscillation de déformation Si-CH₃ située dans la plage allant de 1250 à 1280 cm^{-1} et une oscillation Si-O de l'ordre d'une valeur supérieure ou égale à 1150 cm^{-1} .

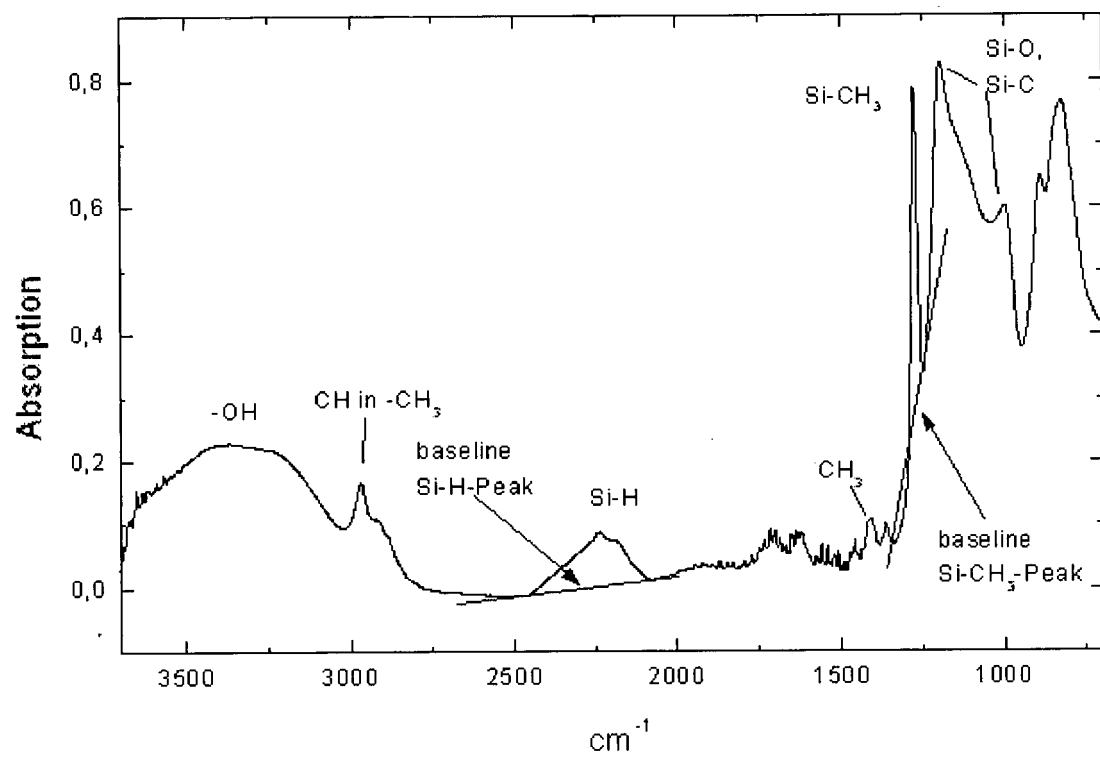
14. Substrat en métal revêtu selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, qui ne présente aucune trace de corrosion visible à l'œil nu après une attaque corrosive pendant 15 minutes de NaOH à une valeur pH de 13,5 et à 30 °C.

15. Utilisation d'un revêtement polymère plasma pouvant être fabriqué ou fabriqué par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 ou d'un revêtement polymère plasma tel que défini dans l'une des revendications 11 à 14

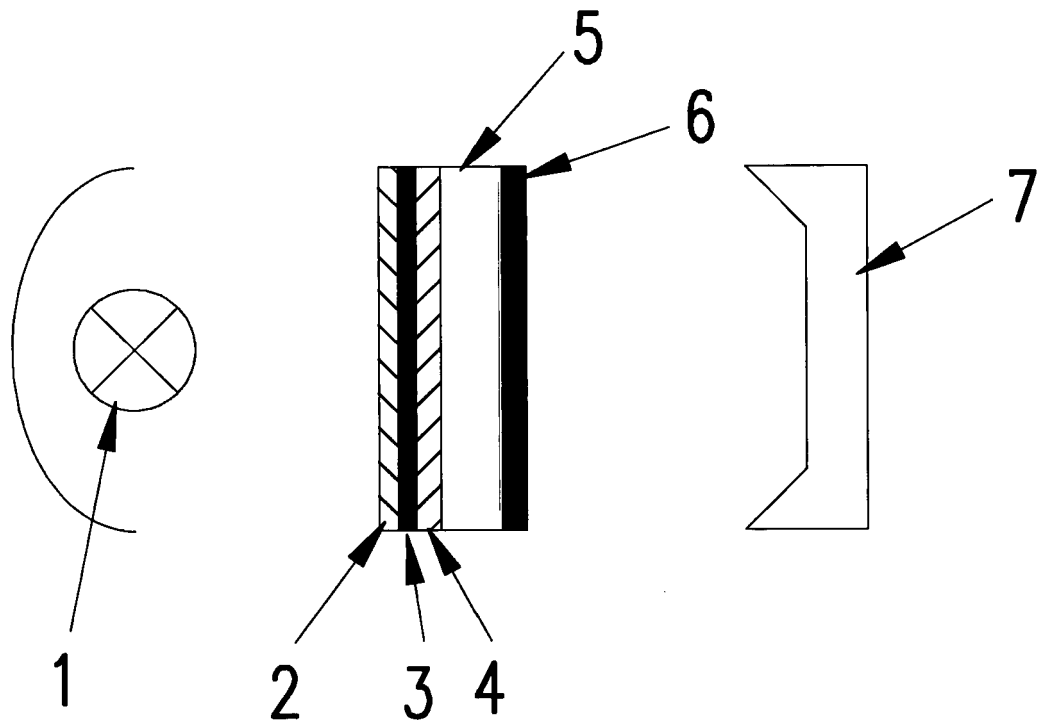
- en tant que couche de protection ou fonctionnelle sur des métaux à la condition qu'il ne s'agisse pas d'un métal léger et pas de titane

et/ou

- sachant que le substrat est un moule de coulée par injection ou une partie de ce dernier.



Figur 1



- 1 = Blitzlampe
- 2 = Graphit (0.18 mg/cm^3)
- 3 = Gold (110 nm)
- 4 = Beschichtung
- 5 = Edelstahl
- 6 = Graphit (0.18 mg/cm^3)
- 7 = Infrarot-Detektor zur Temperaturmessung

Fig. 2

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]
- DE 19523442 A1 [0007]
- DE 102004049111 A1 [0008]
- DE 19748240 A1 [0017]
- WO 03002269 A2 [0018]
- EP 0748259 B1 [0020]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **DOMINGUES et al.** *Electrochimica Acta*, 2002, vol. 47, 2253-2258 [0019]
- **OLIVER ; PHARR.** *J. Mater. Res.*, 1992, vol. 7, 1564 [0084]
- **SCHIFFMANN ; KÜSTER.** *Z. Metallkunde*, 2004, vol. 95, 311 [0084]
- **T.W. JELINEK.** *Oberflächenbehandlung*. Leuze Verlag, 1996 [0091]