

(19)



(11)

EP 2 527 048 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

28.11.2012 Patentblatt 2012/48

(51) Int Cl.:

B05D 3/14 (2006.01)

B05D 3/00 (2006.01)

B05D 3/06 (2006.01)

B05D 5/08 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **12181651.6**

(22) Anmeldetag: **30.04.2008**

(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: **30.04.2007 DE 102007020655**

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en)
nach Art. 76 EPÜ:

08749932.3 / 2 144 714

(71) Anmelder: **Fraunhofer-Gesellschaft zur**

Förderung der

angewandten Forschung e.V.

80686 München (DE)

(72) Erfinder:

- **Vissing, Klaus-Dieter**
27321 Thedinghausen (Morsum) (DE)
- **Ott, Matthias**
21255 Dohren (DE)
- **Dölle, Christopher**
27749 Delmenhorst (DE)

(74) Vertreter: **Eisenführ, Speiser & Partner**

Postfach 10 60 78

28060 Bremen (DE)

Bemerkungen:

Diese Anmeldung ist am 24-08-2012 als
Teilanmeldung zu der unter INID-Code 62 erwähnten
Anmeldung eingereicht worden.

(54) **Verfahren zum Herstellen dünner Schichten und entsprechende Schicht**

(57) Die Erfindung betrifft ein Beschichtungsverfahren, umfassend die Schritte

- a) Bereitstellen einer Mischung oder eines Reinstoffs, umfassend oder bestehend aus reaktionsträgen, flüssigen Precursoren,
- b) Aufbringen einer flüssigen Schicht aus der Mischung oder dem Reinstoff auf eine zu beschichtende Oberfläche,
- c) Vernetzen der flüssigen Precursoren mittels Strahlung mit einer Wellenlänge von ≤ 250 nm, so dass aus der Mischung eine feste Schicht entsteht und die Schicht

≥ 10 Atom-% C umfasst, bezogen auf die Menge der in der Schicht enthaltenen Atome ohne H und F, und so dass der in der Schicht enthaltene C zu maximal 50 Atom-% des C, bezogen auf die Menge der in der Schicht enthaltenen C-Atome, Bestandteil einer Methoxygruppe ist.

Sie betrifft ferner mittels dieses Verfahrens herstellbare oder erzeugte Schichten und deren Verwendungen sowie entsprechende beschichtete Gegenstände und deren Verwendungen.

EP 2 527 048 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Beschichtungsverfahren, umfassend die Schritte

- a) Bereitstellen einer Mischung oder eines Reinstoffs, umfassend oder bestehend aus reaktionsträgen, flüssigen Precursoren,
- b) Aufbringen einer flüssigen Schicht aus der Mischung oder dem Reinstoff auf eine zu beschichtende Oberfläche,
- c) Vernetzen der flüssigen Precursoren mittels Strahlung mit einer Wellenlänge von ≤ 250 nm, so dass aus der Mischung eine feste Schicht entsteht und die Schicht ≥ 10 Atom-% C umfasst, bezogen auf die Menge der in der Schicht enthaltenen Atome ohne H und F,

und so dass der in der Schicht enthaltene C zu maximal 50 Atom-% des C, bezogen auf die Menge der in der Schicht enthaltenen C-Atome, Bestandteil einer Methoxygruppe ist.

[0002] Sie betrifft ferner mittels dieses Verfahrens herstellbare oder erzeugte Schichten und deren Verwendungen sowie entsprechende beschichtete Gegenstände und deren Verwendungen.

Inhaltsverzeichnis

[0003]

1. Glossar (Definitionen)	4
2. Allgemeiner Überblick	8
2.1 Stand der Technik	8
2.1.1 Strahlenchemie / Elektronenstrahlhärtung, EB-Curing, EB-Crosslinking...	8
2.1.2 Verfahren zur Bildung dünner Schichten aus dem Stand der Technik.	11
2.2 Beschreibung der Erfindung	14
2.2.1 Allgemeine Beschreibung der Erfindung	14
2.2.2 Allgemeine Schichteigenschaften:	23
2.2.3 Verfahrenstechnische Vorteile	24
2.3 Abgrenzung gegen den Stand der Technik	27
3. Einsetzbare Precursoren	38
3.1 Silikonverbindungen	38
3.2 Teil- und vollfluorierte Kohlenstoffverbindungen	38
3.3 Halogenfreie, organische Flüssigkeiten	38
4. Einsetzbare Füllstoffe und Additive	39
5. Beschichtungsverfahren	41
6. Substrate/Oberflächen	43
7. Allgemeine Hinweise zur Verfahrensführung	44
8. Anwendungen	60
8.1 Erfindungsgemäß vernetzte Beschichtung mit dispergierten feinteiligen Feststoffen	60
8.2 PDMS-artige Beschichtung:	63
8.3 Antimikrobielle, vorzugsweise nicht zytotoxische Beschichtung	78
8.4 Korrosionsschutz und Anlaufschutz	80
8.5 Trennschichten	84
8.6 Easy-to-clean-Schichten	87
8.6.1 Leicht zu reinigende Oberflächen durch geeignete Oberflächenchemie	87

8.6.2 Leicht zu reinigende Oberflächen durch Glättung bzw. Verschließen von Oberflächenunebenheiten

	8.7 Einbau von Feststoffpartikeln	90	
5	8.8 Haftvermittler-, Primerschichten, funktionalisierte Oberflächen		92
	8.9 Elektrische Isolationsschichten	96	
	8.10 Ortslokale Beschichtungen	97	
	8.11 Optische Funktionsschichten	99	
	8.12 Antifingerprintbeschichtungen	102	
10	8.13 Glättende und versiegelnde Beschichtungen		104
	8.14 Strukturierende, Topografie gebende Beschichtungen		107
	9. Allgemeine Hinweise	110	
15	10. Beispiele	111	

1. Glossar (Definitionen)

[0004] Reaktionsträge Precursoren: Precursoren, die keine Silan-, Peroxo-, Halogen-, Acrylat-, Methacrylat-, Isocyanat- und Epoxid-Gruppen sowie mit den vorgenannten Gruppen vergleichbar chemisch reaktive Gruppen enthalten, bevorzugt solche, die zudem auch keine Carbonsäure-, Säureester-, Säureanhydrid- und stickstoffhaltige funktionelle Gruppen enthalten. Bevorzugte reaktionsträge-Precursoren sind Silikonöle, gesättigte Kohlenwasserstoffe, Mineralöle, fluororganische/teilverfluorierte Öle und als Ausnahme von dem Vorgenannten je nach Anwendung Fettsäuren, Triglyceride und Polyether.

[0005] Excimerlampe: Excimer, Kurzform von "excited Dimer". Ein Excimer bezeichnet eine kurzlebige Bindung zweier Moleküle bzw. Atome, welche nur im angeregten Zustand existiert (bei ungleichen Partnern wird auch von einem "Exiplex" gesprochen). Nach dem Zerfall der Verbindung wird die Bindungsenergie in Form von Licht frei. Gasmischungen, welche Komponenten beinhalten, die fähig sind Excimerkomplexe zu bilden, sind Ausgangspunkt für so genannte Excimerlichtquellen. In der Regel wird dem Gas durch ein elektrisches Feld Energie zugeführt und somit die Grundlage für die Bildung von Excimeren geschaffen. Excimerlaser strahlen das nach Zerfall der Excimere freiwerdende Licht kohärent aus, Excimerlampen stellen eine nicht kohärent strahlende Lichtquelle dar. Beispiele: KrF (248nm), Xe₂ (172nm), F₂ (155nm), ArF (193nm) KrCl (222nm) usw.

[0006] Linienstrahler/Bandenstrahler: Lichtquellen, deren Emissionsspektrum eine oder mehrere diskrete Frequenzen umfassen bzw. daraus bestehen. Linien-/Bandenstrahler basieren auf der Anregung diskreter Energieniveaus wie z.B. Atom- oder Molekülenenergieniveaus oder elektronischen Bandenübergängen für Halbleiter. Die Wellenlänge des emittierten Lichts entspricht der Energiedifferenz zwischen dem angeregtem Energieniveau und dem nach Lichtemission angenommenen Endenergieniveau, häufig Grundzustand oder Relaxationsniveau. Entsprechend der Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den Energieniveaus umfasst das Emissionsspektrum zudem um die Emissionswellenlänge herum einen zusätzlichen gewissen Wellenlängenbereich, die sogenannte spektrale Bandbreite. Im Folgenden wird unter der Formulierung "Bestrahlung mit einer Wellenlänge" stets die Wellenlänge verstanden, die den diskreten Energieniveaus der Strahlungsquelle direkt zuzuordnen ist, die zentrale Wellenlänge des Niveauübergangs, als auch der Wellenlängenbereich, der um die zentrale Wellenlänge herum der spektralen Bandbreite des Übergangs zuzuordnen ist. Im Folgenden wird unter Linienstrahler ein Strahler verstanden, der auf diskreten Übergängen in Atomen oder Molekülen basiert, z.B. Excimerlampen, Excimerlaser. Unter Bandenstrahler wird ein Strahler verstanden, der auf einen Übergang zwischen elektronischen Banden basiert, z.B. der Halbleiterlaser.

[0007] Partikeldurchmesser: Unter Partikeldurchmesser wird im Rahmen dieser Erfindung, sofern nicht anderweitig explizit genannt, der sogenannte Äquivalentdurchmesser verstanden. Hierbei wird unabhängig von der tatsächlichen Form des Partikels der Durchmesser eines volumengleichen, ideal kugelförmigen Partikels bzw. bei flächiger Projektion eines flächengleichen, ideal runden Partikels verstanden. Der Fachmann kann den Partikeldurchmesser und die Partikelgrößenverteilung anhand bekannter Verfahren bestimmen. Für Partikel kleiner 2 µm eignet sich z.B. die Technik der dynamischen Lichtstreuung, für Partikel größer 2 µm kann die Laserbeugung (z.B. DIN ISO 8130-13) verwendet werden. Hierbei wie auch bei ähnlichen Verfahren wird der Durchmesser anhand einer charakteristischen, physikalisch zugänglichen Eigenschaft bestimmt (z.B. Streuung, Beugung, Sinkgeschwindigkeit etc.).

[0008] Polymerisation: Verbindung von Monomeren, bzw. Precursoren zu Makromolekülen, in denen eine Art oder mehrere Arten von Atomen oder Atomgruppen (sogenannte repetitive Einheiten, Grundbausteine oder Wiederholungseinheiten) wiederholt aneinandergereiht sind. Durch Polymerisation entstehen im Regelfall Moleküle mit einer (vorhersagbaren) Nahordnung.

[0009] Polymer: Durch eine Polymerisation entstandenes Produkt.

[0010] Plasmapolymersation: Plasmapolymersation erzeugt Schichten, die in ihrer chemischen oder strukturellen

Zusammensetzung eindeutig von polymeren Schichten zu unterscheiden sind. Während bei Polymeren der Verknüpfungsprozess der Precursoren in vorhersehbarer Weise geschieht (s. oben) werden bei der Plasmapolymersation die eingesetzten Precursoren durch Kontakt mit dem Plasma stark verändert (bis zur vollständigen Zerstörung) und in Form reaktiver Spezies abgeschieden. Dadurch ergibt sich eine hoch-vernetzte Schicht ohne regelmäßige Bereiche. Diese entstehende Schicht ist zusätzlich noch dem Plasma ausgesetzt, so dass sich durch Ablation und Redepositionseffekte weitere Modifikationen ergeben. Die plasmapolymere Schicht ist dreidimensional vernetzt und amorph. Dementsprechend unterscheidet sich die Plasmapolymersation im Sinne dieses Textes von konventionellen Methoden der Polymerisation. Sie ist ein Verfahren, bei dem sich angeregte gasförmige Precursoren (auch Monomere genannt) aus einem Plasma auf ein Substrat als hochvernetzte Schicht niederschlagen. Voraussetzung für eine Plasmapolymersation ist das Vorhandensein von kettenbildenden Atomen wie Kohlenstoff oder Silicium im Arbeitsgas. Durch die Anregung werden die Moleküle der gasförmigen Substanz (Precursoren) durch den Beschuss mit Elektronen und/oder energiereichen Ionen fragmentiert. Dabei entstehen hochangeregte radikalische oder ionische Molekülfragmente, die miteinander im Gasraum reagieren und auf der zu beschichtenden Oberfläche abgeschieden werden. Auf diese abgeschiedene Schicht wirkt die elektrische Ladung des Plasmas und dessen intensiver Ionen- und Elektronenbeschuss fortwährend ein, so dass in der abgeschiedenen Schicht eine weitere Reaktion ausgelöst und eine hochgradige Verknüpfung der abgeschiedenen Moleküle erzielt werden kann. In diesem Zusammenhang sei beispielsweise auf folgende Literaturstelle verwiesen: "Plasmapolymersation" bei H. Yasuda, Academic Pres., Inc. (1985).

[0011] Im Rahmen des vorliegenden Textes umfasst der Begriff "Plasmapolymersation" insbesondere auch plasma-unterstütztes CVD (PE/CVD). Hierbei wird zur Reaktionsführung das Substrat zusätzlich erwärmt. Plasmapolymersation kann sowohl unter Atmosphärendruck als auch unter Niederdruck erfolgen.

[0012] Plasmapolymere: Durch Plasmapolymersation entstandenes Produkt.

[0013] Vernetzen: Dreidimensionale Verknüpfung von eingesetzten Precursoren, wobei im Rahmen dieses Textes beim "Vernetzen" die Verknüpfung nicht auf klassischen Polymerisationsreaktionen beruht. Das bedeutet, dass die beim "Vernetzen" im Sinne dieses Textes entstehenden Schichten, anders als Polymere, nicht auf einer polymeren Kettenreaktion beruhen. Dementsprechend sind vernetzte Schichten so ausgestaltet, dass sie keine Nahordnung hinsichtlich ihrer ehemaligen Precursorstrukturen zeigen. In dieser Hinsicht sind durch Vernetzen erzeugte Schichten plasmapolymere Schichten ähnlich. "Vernetzen" im Sinne dieser Anmeldung bedeutet auch stets das Bilden von Schichten also eine flächige Reaktion, die die gesamte zu beschichtende Oberfläche betrifft. Vernetzen dient dementsprechend zum Erzeugen einer (festen) Schicht. Es handelt sich also nicht lediglich um ein Erzeugen von Haftungspunkten zwischen Oberflächen.

[0014] Excimervernetzt: Vernetzt, bevorzugt mittels UV-Strahlung ≤ 250 nm vernetzt, insbesondere mittels UV-Strahlung von 120 - 250 nm vernetzt, ganz besonders bevorzugt vernetzt mittels Linien- oder Bandenstrahlern mit Emission in den genannten Wellenlängenbereichen.

[0015] Längerkettige Precursoren: Moleküle mit einem Molekulargewicht größer 600 g/mol. Die längerkettigen Precursoren werden ihrerseits üblicherweise durch eine Polymerisationsreaktion entstanden sein.

[0016] Precursoren: organische oder Siliciumorganische oder fluororganische Moleküle bzw. Mischungen aus diesen Molekülen als Vorstufen für Schichten.

2. Allgemeiner Überblick

2.1 Stand der Technik

2.1.1 Strahlenchemie / Elektronenstrahlhärtung, EB-Curing, EB-Crosslinking

[0017] Die Strahlenchemie beschreibt die Untersuchung der strahlungsinduzierten chemischen Prozesse bei Bestrahlung mit Licht. Insbesondere mit der Verfügbarkeit geeigneter Strahlungsquellen wie z.B. Laser im sichtbaren Spektralbereich und im UV-Bereich, inkohärenter Strahlungsquellen wie Quecksilberlampen oder Excimerlampen und energiereicher radioaktiver Gammastrahler kann der gesamte Bereich der möglichen Effekte analysiert werden. Schwerpunkte der Betrachtungen bilden neben den Grundlagen und der theoretischen Beschreibung vor allem die Wechselwirkung zwischen Strahlung mit Materie verschiedener Aggregatzustände (fest, flüssig, gasförmig) sowie die detaillierte Analyse spezieller Stoffklassen. Beispielsweise sind Makromoleküle wie Polypropylen, Fluorpolymere oder Polysiloxane in Hinblick auf die zu erwartenden Kettenbrüche, dadurch entstehenden Fragmente und die anschließende Rekombination und Vernetzung analysiert worden. Entsprechende Wirkungsquerschnitte können aus der Literatur entnommen werden. Der Einfluss von Prozessgasen oder Beimengungen fremder Substanzen gehört größtenteils zum Stand der Technik. Ein typisches Anwendungsbeispiel der Strahlenchemie ist die Aushärtung von Farben, Lacken oder Klebstoffen, beispielsweise mit Hilfe von Photoinitiatoren, welche durch Bestrahlung von Licht geeigneter Wellenlänge radikalische Polymerisationsreaktionen starten.

[0018] Als Strahlungsquelle wurden in den grundlegenden Untersuchungen in der Regel Gammastrahler, d.h. extrem

energiereiche Strahlung eingesetzt. Diese radioaktiven Strahlungsquellen sind jedoch als stark gesundheitsgefährdend anzusehen und ihr Einsatz bedarf entsprechender, aufwändiger technischer Maßnahmen. Als alternative Strahlung ist zusätzlich Röntgenstrahlung zu nennen.

[0019] Heutzutage sind dagegen, beispielsweise mit Laser oder Excimerlampen, kostengünstige Strahlungsquellen verfügbar, die technisch mit mäßigem Aufwand einen sicheren Zugang zur Strahlenchemie eröffnen. Excimerlampen sind beispielsweise aus dem Stand der Technik aus folgenden Dokumenten bekannt:

- CH 675 178 A5
- CH 676 168 A5
- DE 10 2005 046 233 A1
- DE 199 16 474 A1 und
- Kitamura, M et al., Applied Surface Science 79/80 (1994) 507 - 513 "A practical high power excimer-lamp excited by a microwave discharge"
- U. Kogelschatz: Dielectric-barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications, Plasma Chem. And Plasma Proc., Vol. 23, No. 1, 1-46 (2003)

[0020] Die Strahlungsenergie von Excimerlampen und Lasern ist ausreichend, um eine Vielzahl von Elementen und Molekülen zu ionisieren oder um Einfach- und Doppelbindungen zu öffnen. Zum Beispiel beträgt die Dissoziationsenergie des O₂-Moleküls 5,1eV, einer C-C Einfachbindung ca. 3,57eV, einer C=C Doppelbindung ca. 6,3eV, die Dissoziation eines Wasserstoffatoms aus Methan 4,5eV etc. Die Photonenenergie der KrF-Excimerlampe (Wellenlänge: 248nm) beträgt dazu im Vergleich 5eV, eines Xe₂-Strahlers (172nm) 7,2eV, eines F₂-Strahlers (155nm) 8eV, eines ArF-Strahlers (193nm) 6,4eV, KrCl(222nm) 5,6eV usw. Somit besteht die Möglichkeit, eine Reihe der bekannten Prozesse der Strahlenchemie mit einfachen Strahlungsquellen nutzen zu können. So können beispielsweise Bindungen innerhalb der Moleküle oder von Molekülfragmenten einer aufgetragenen Flüssigkeit aufgebrochen werden. Die so entstandenen Radikale orientieren sich statistisch neu und können eine Neuvernetzung der Flüssigkeit herbeiführen und somit zu einer stabilen Schichtbildung beitragen.

[0021] Neben der Möglichkeit mit einer reinen elektromagnetischen Welle bestimmter Photonenenergie zu bestrahlen, ist eine Alternative die Bestrahlung mit einem Elektronenstrahl (Elektronenstrahlhärtung, ESH, EB-Curing, EB-Crosslinking). Bei der Elektronenstrahlhärtung werden auf dem Prinzip der Braunschen Röhre basierende Strahlungsquellen verwendet. Diese erzeugen beschleunigte Elektronen, welche eine Korpuskularstrahlung darstellen und beispielsweise Pigmente, Füllstoffe, Metallfolien und Papier durchdringen. Die Wirkung der Elektronen kann in Bezug auf ihre Energie klassifiziert werden: Die schnellen Primär- und die rückgestreuten Elektronen bewirken keine chemischen Reaktionen. Ihr Wirkungsquerschnitt ist zu klein, sie werden von den Molekülen nicht eingefangen und können somit keine Radikalbildung, Ionisation oder Anregung durchführen. Für die Härtung wichtig sind die Sekundärelektronen in einem Energiebereich zwischen 3 und 50 eV. Sie sind langsam genug, d.h. der Wirkungsquerschnitt ist groß genug, um Moleküle zu ionisieren und Radikale zu bilden. Die kinetische Energie der Elektronen ist ausreichend, um ebenso Einfach- und Doppelbindungen zu öffnen. Durch Fragmentierung dieser Art können allgemeiner freie Radikale aus Monomeren oder Oligomeren erzeugt werden, welche beispielsweise Kettenreaktionen zur Polymerisation starten (EB-Curing). Oder es können freie Radikale aus Makromolekülen erzeugt werden, welche zu einer dreidimensionalen Vernetzung durch Rekombination der Radikale führen (EB-Crosslinking). Langsame Elektronen mit Energien unterhalb von 3 eV führen nur noch zur Anregung.

[0022] In einer Reihe von Anwendungen stellt der Einsatz von Elektronenstrahlen allein durch die Betrachtung der bereitgestellten Energien eine interessante Alternative gegenüber der reinen Bestrahlung mit einer elektromagnetischen Welle dar. Entsprechend findet sich eine Reihe von Anwendungen, welche gleichermaßen durch eine elektromagnetische Welle als auch durch Elektronenstrahlen möglich sind.

[0023] Typische Anwendungen von Elektronenstrahlen sind: Durch Aufheizen der Oberfläche im Niederdruck sind Schmelzprozesse und Verdampfungsprozesse zu beobachten, mit deren Hilfe das Schweißen oder die Mikrostrukturierung ermöglicht wird. Durch chemische Reaktionen bei atmosphärischem Druck können Beschichtungen, Farben und Lacke ausgehärtet werden oder Oberflächen chemisch aktiviert werden. Dominierend als elektronenstrahlenhärtbares Beschichtungsmaterial sind Acrylat-Monomer-Prepolymer-Bindemittelsysteme sowie kationisch härtende Formulierungen aus Epoxiden, Polyolen und Vinylethern. Eine weitere häufig anzutreffende Anwendung ist die Kohäsionsteigerung von Haftklebmassen, um z.B. höhere Stabilität gegenüber Scherkräften zu erreichen. Aus dem Stand der Technik sind Additive auf Basis eines modifizierten Silikons bekannt, welches in geringer Konzentration einer Komposition bei-

gegeben wird. Hierbei werden beispielsweise Polysiloxane verwendet, die mit (Meth)acrylsäureestergruppen und fluorierten und /oder perfluorierten Resten versehen sind.

[0024] Des Weiteren ist als biologische Anwendung die Sterilisation von Verpackungsmaterial zu nennen.

[0025] Im Vergleich zur Anwendung mit Licht wird durch Elektronenstrahlung eine deutlich schnellere und kalte Schichtaushärtung erzielt. Die Ursache ist vor allem in der starken Absorption der UV-Strahlung in den meisten Materialien zu sehen, die zu einer Erwärmung der bestrahlten Oberfläche führt. Somit wirken die UV-Strahler vergleichsweise oberflächlich. Zum vollständigen Aushärten von dicken Schichten, insbesondere von Schichten mit Additiven, sind Polymerisationskettenreaktionen notwendig. Zudem bedarf die Elektronenstrahlhärtung aufgrund der relativ einfachen Regelung der Elektronenenergie keiner Photoinitiatoren zum Start der Polymerisationsreaktion, was vor allem bei der Bestrahlung mit gängigen kommerziellen Quecksilberlampen der Fall ist.

[0026] Dennoch ist zu sagen, dass der Einsatz von Elektronenstrahlen sich bislang nicht in der Breite der Anwendungen etabliert hat, stattdessen nur in speziellen Fällen oder in der Massenproduktion konkurrenzfähig ist. Rund 90% der strahlenhärtbaren Materialien werden derzeit mit Hilfe von UV-Strahlen gehärtet, lediglich 10% entfallen auf Elektronenstrahlanlagen. Der Grund ist vor allem in der technisch aufwändigen Realisierung zu sehen. Beispielsweise wird in der Regel eine N₂-Atmosphäre gegen die Inhibierung durch Sauerstoff benötigt. Des Weiteren erzeugen die tief in das Material eindringenden Elektronen bei der Abbremsung der Elektronenstrahlen im Film eine deutliche Strahlenbelastung im Röntgenbereich. Aus diesem Grund müssen die Strahler in eine Strahlenschutzhaube eingebaut werden und unterliegen der Strahlenschutzverordnung.

[0027] Aufgrund der technischen Erfordernisse ist das Verfahren in der Regel auf 2D-Oberflächen limitiert.

2.1.2 Verfahren zur Bildung dünner Schichten aus dem Stand der Technik

[0028] "Sol-Gel-Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel-Processing", (C.J. Brinker, G. Scherer; Academic Press, New York 1989) gibt einen Überblick über die Sol-Gel Technik, mit Hilfe derer Dünn- und Dünnschichtbeschichtungen hergestellt werden können. In der Regel erfolgt die Schichtaushärtung durch Hydrolyse- und Kondensationsprozesse durch Wärmebehandlung des Substrats bei Temperaturen oberhalb von 80°C.

[0029] Die DE 40 19 539 A1 beschreibt die Herstellung einer entnetzenden Oberfläche, wobei ein dünner Film eines Silikonöls auf eine zu entnetzende Oberfläche aufgebracht wird und das Öl mittels eines Plasmas vernetzt wird.

[0030] Die DE 100 34 737 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung einer permanenten Entformungsschicht durch Plasmapolymersation, wobei beispielsweise HMDSO durch Plasmapolymersation als Schicht abgeschieden wird.

[0031] Weitere Dokumente, die plasmapolymere Beschichtungen offenbaren, sind die Dokumente DE 101 31 156 A1, DE 10 2004 026 479 A1 und DE 103 53 530 A1. In diesen Dokumenten werden plasmapolymere Schichten für Trenn- bzw. Abformfunktionen offenbart.

[0032] In der Veröffentlichung "UV Curing Without Photoinitiators" (Scherzer, T., et al., Institut für Oberflächenmodifizierung e.V., Proc. Rad. Tech. Europe 2001 Conf.) wird die Initiierung einer Photopolymerisation von Acrylaten mittels monochromatischem UV-Licht einer Wellenlänge von 222 nm beschrieben. Als UV-Lichtquelle wird eine KrCl-Excimerlampe angegeben. Es handelt sich dabei um eine Polymerisations-Reaktion im herkömmlichen Sinne.

[0033] Die WO 96/34700 offenbart ein Verfahren, bei dem Monomere, die eine Doppelbindung aufweisen, mittels UV-Licht polymerisiert werden. Dabei werden Photoinitiatoren eingesetzt, so dass eine klassische Polymerisation gestartet wird.

[0034] Die DE 199 57 034 B4 offenbart den Schichtaufbau auf Oberflächen mittels Excimerlampen durch reaktive Fragmente aus der Gasphase.

[0035] Die DE 42 30 149 A1 beschreibt die Herstellung oxydischer Schutzschichten mittels Excimerlampen aus Polymeren bzw. aus festen metallorganischen Verbindungen.

[0036] Die Veröffentlichung "Plasma-deposited organosilicon thin films as dry resists for deep ultraviolet lithography", Horn, M.W. et al., J. Vac. Sci. Technol. B 8 (6), Nov/Dec 1990 offenbart die Modifikation von Plasmapolymere (festen) Schichten mittels UV-Lichts.

[0037] Die Veröffentlichung "Release Layers for Contact and Imprint Lithography", Resnick, D., Semiconductur International, June 2002 offenbart die Verwendung eines flüssigen Precursors für Polydimethylsiloxan. Dieser flüssige Precursor ist laut der Literaturstelle (auf die in dem genannten Dokument verwiesen wird) "Soft Lithography", Xia, Y. et al., Angew. Ref. Matter. Sci. 1998 PDMS mit einer reaktiven Gruppe (z. B. Vinyl-terminiertes PDMS) versehen, so dass das PDMS als klassisches Polymer vorliegt. Auch die UVhärtbare Schicht aus Dimethylsiloxanolygomer, die in dem Dokument offenbart ist, wird mittels klassischer Polymerisation hergestellt.

[0038] Die DE 199 61 632 A1 offenbart einen UV-härtbaren Lack, wobei auch hier eine klassische Polymerisationsreaktion bei der Härtung vorliegt. Insbesondere werden Monomere mit reaktiven Gruppen (Acrylatmonomere) eingesetzt.

[0039] Die Veröffentlichung "Funktionelle Schichten durch UV- und Elektronenstrahlhärtung", Mehnert, R. et al., Mat.-wiss. u. Werkstofftech. 32, 774-780 (2001) offenbart die Härtung von oligomeren Acrylaten mit reaktiven Gruppen.

[0040] Die EP 0 894 029 B1 offenbart die Härtung von ethylenhaltigen ungesättigten Monomeren mittels UV-Bestrahlung.

lung durch Excimerlampen. Die entstehenden Produkte sind klassische Polymere.

[0041] JP 11035713 offenbart eine Gasbarriereschicht, die mit Excimerlampen vernetzt wird. Die entstehende Schicht umfasst laut dem offenbarten IR-Spektrum keinen Kohlenstoff.

[0042] Die Veröffentlichung "Photo induced synthesis of amorphous SiO₂ with tetrametoxilane", Awatsu, K. and Onoki, I., Appl. Phys. Lett. 69 (4), 22 July 1996 offenbart die Vernetzung von Tetramethoxysilan (TMOS) mittels Excimerlampen zu einer amorphen SiO₂-Schicht. Die entstehende Schicht ist wenig beschrieben, sie wird auf einem Wafer abgeschieden. Das Ergebnis der Behandlung ist eine anorganische SiO₂ ähnliche Schicht durch Abspaltung der Methoxygruppen.

[0043] Es sind eine Reihe weiterer Veröffentlichungen bekannt, z. B. "Wettability and surface composition of poly (dimethylsiloxane) irradiated at 172 nm", Graubner, V. et al. Polymeric Materials: Science & Engineering, 88, 488 (2003), bei denen die Behandlung von (festen) Polymerschichten mit Excimerlampen offenbart ist.

2.2 Beschreibung der Erfindung

2.2.1 Allgemeine Beschreibung der Erfindung

[0044] Aufgabe der Erfindung war es zu den aus dem Stand der Technik bekannten Beschichtungsverfahren ein weiteres Verfahren anzugeben, das in vielen Einzelbereichen Vorteile aufweist.

[0045] Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Beschichtungsverfahren, umfassend die Schritte:

a) Bereitstellen einer Mischung oder eines Reinstoffs, umfassend oder bestehend aus reaktionsträgen, flüssigen Precursoren,

b) Aufbringen einer flüssigen Schicht aus der Mischung oder dem Reinstoff auf eine zu beschichtende Oberfläche,

c) Vernetzen der flüssigen Precursoren mittels Strahlung mit einer Wellenlänge von ≤ 250 nm, so dass aus der Mischung eine feste Schicht entsteht und die Schicht ≥ 10 Atom-% C umfasst, bezogen auf die Menge der in der Schicht enthaltenen Atome ohne H und F,

und so dass der in der Schicht enthaltene C zu maximal 50 Atom-% des C, bezogen auf die Menge der in der Schicht enthaltenen C-Atome, Bestandteil einer Methoxygruppe ist.

[0046] Bevorzugt erfolgt das Vernetzen so, dass maximal 50 Atom-% des C, bezogen auf die Menge der in der Schicht enthaltenen C-Atome Bestandteil einer Alkoxygruppe ist.

[0047] Grundsätzlich stehen dem Fachmann eine Reihe von Möglichkeiten zur Verfügung, den Gehalt an Kohlenstoff in der Schicht einzustellen. Dies ist zum einen selbstverständlich über den Einsatz der Precursoren (und gegebenenfalls weiterer Bestandteile der Mischung) möglich, andererseits spielt auch die Bestrahlungsdauer eine Rolle, da bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in vielen Varianten mit zunehmender Bestrahlungsdauer oder -intensität der Kohlenstoffanteil in der entstehenden Schicht abnimmt.

[0048] Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, dass das C-Signal im Tiefenprofil des Flugzeit-Sekundär-Ionenmassenspektrometrie-Profiles (TOF-SIMS) bei Normierung der Intensitäten auf das Siliciumsignal einen im Wesentlichen zur X-Achse (Sputterzyklen) parallelen Verlauf aufweist. Diese Messung spiegelt die Kohlenstoffverteilung entlang der Schichttiefe wieder und zeigt eine homogene Verteilung. Zum Erzielen dieser Verteilung wird auf den nachfolgenden Text verwiesen, zur Durchführung der entsprechenden Messung insbesondere auch auf das Beispiel 2.

[0049] Je nach Verfahrensdurchführung können bevorzugte Bestrahlungsdauern während des Vernetzens sein: Mindestens 50ms, bevorzugt 1s, besonders bevorzugt 10s und höchstens 60min, bevorzugt 20min, und besonders bevorzugt 10min.

[0050] Die für die Vernetzung verwertbare Bestrahlungsintensität kann sowohl über die Leistung der Strahlungsquelle als auch über den Abstand zwischen Strahlungsquelle und Substrat als auch über das Atmosphärgas variiert werden. Bevorzugt ist ein Abstand zwischen der zu beschichtenden Oberfläche und der Lampenunterkante von 1mm bis 20cm, besonders bevorzugt 5mm bis 5cm.

[0051] Die zu beschichtende Oberfläche kann während der Bestrahlung verschoben werden, rotiert werden oder anderweitig bewegt oder die Bestrahlungseinheit relativ zum Substrat bewegt werden, um die gewünschte lokale Bestrahlungsintensität und somit Vernetzung der Precursoren zu erzielen.

[0052] Die Bestrahlung kann einen Zyklus umfassen im Rahmen der genannten Bestrahlungsdauer, oder mehrere Zyklen umfassen, auch mit unterschiedlicher Bestrahlungsdauer, gegebenenfalls können die Zyklen auch mit Hilfe mehrerer Bestrahlungseinheiten realisiert werden, z.B. durch Durchfahren unter hintereinander geschalteten Excimerlampen. Bevorzugt wird eine Anzahl von 1 bis 50 Zyklen, besonders bevorzugt 1 Zyklus.

[0053] Des Weiteren kann die Bestrahlung punktuell, linienartig, kurvenartig, 2-dimensional, 3-dimensional, in Form

eines regelmäßigen Musters oder statistisch oder mit Hilfe einer Maske oder Anderweitig auf den ausgewählten Bereichen erfolgen.

[0054] Neben der Möglichkeit, die gesamte Oberfläche mit einer gleich bleibenden Bestrahlungsintensität zu bestrahlen und einen einheitlichen Vernetzungsgrad zu erzielen, ist es ebenso möglich, die Oberfläche lokal unterschiedlichen Bestrahlungsintensitäten auszusetzen, so dass lokal unterschiedliche Vernetzungsgrade entstehen. Die Realisierungsmöglichkeiten hierzu sind mannigfaltig.

[0055] Auch der Anteil des Kohlenstoffes, der in der im erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten vernetzten Schicht Bestandteil einer Methoxy- bzw. Alkoxygruppe ist, ist durch eine entsprechende Verfahrensführung steuerbar. Hier ist selbstverständlich ebenfalls in erster Linie die bereitgestellte Mischung bzw. der Reinstoff zu nennen, da bei entsprechender Prozessführung diese(r) nicht vollständig fragmentiert wird.

[0056] Für viele Anwendungen ist es bevorzugt, dass der Anteil des in der Schicht enthaltenen C zu maximal 50, bevorzugt maximal 30, weiter bevorzugt maximal 15 und besonders bevorzugt maximal 2 Atom-% des C, bezogen auf die Menge der in der Schicht enthaltenen C-Atome, Bestandteil einer Methoxy- und weiter bevorzugt auch einer Alkoxygruppe ist.

[0057] Bestimmt werden kann der entsprechende Anteil mittels dem Fachmann geläufiger Methoden, insbesondere nach einer Derivatisierung, beispielsweise mit feuchtem Chlorwasserstoff-Gas. Durch die Derivatisierung werden die Alkoxygruppen substituiert. Anschließend kann beispielsweise auf der Oberfläche mit Hilfe der ESCA das Derivat, beispielsweise das Chlor, bestimmt werden. Für diese Bestimmung muss darauf geachtet werden, dass das Substrat nach der Derivatisierung unter Luftausschluss analysiert wird. Hierfür sollte die Derivatisierung in einer mit der Analysenkammer verbundenen Reaktionskammer durchgeführt werden. Eine weitere Analysenmöglichkeit ist die Analyse des bei der Derivatisierung gebildeten Gases, beispielsweise des durch die Umsetzung mit Chlorwasserstoff abgespaltenen Alkohols, beispielsweise mit der GC-MS-Analyse. Auch optische Analyseverfahren können sinnvoll eingesetzt werden.

[0058] Bevorzugt ist, dass für das erfindungsgemäße Beschichtungsverfahren UV-Strahlung mit einer Wellenlänge von ≥ 120 nm und ≤ 250 nm eingesetzt wird. Weiter bevorzugt ist, dass hierzu Linien- bzw. Bandenstrahler eingesetzt werden, die eine Emission ausschließlich innerhalb dieses Bereiches besitzen.

[0059] Bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Beschichtungsverfahren, wobei die Schicht aus flüssigen Precursoren mittels Laserstrahlung oder UV-Strahlung aus einer Excimerlampe vernetzt wird.

[0060] Weiter bevorzugt erfolgt das Vernetzen mittels UV-Strahlung einer Wellenlänge ≤ 200 nm.

[0061] Vernetzen mittels UV-Strahlung einer bestimmten Wellenlänge bzw. aus einer bestimmten Strahlungsquelle bedeutet im Rahmen dieses Textes, dass die Vernetzungsreaktion überwiegend, bevorzugt vollständig, mittels der Strahlung der angegebenen Wellenlänge bzw. aus der angegebenen Strahlungsquelle erfolgt.

[0062] Überraschenderweise hat sich herausgestellt, dass sich durch das erfindungsgemäße Verfahren, insbesondere in seinen bevorzugten Ausführungsformen (vgl. oben und auch weiter unten) Schichten erzeugen lassen, die ein gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Schichten überragendes homogenes Tiefenprofil insbesondere bezogen auf Kohlenstoff besitzen. Durch die Verwendung der oben beschriebenen Strahlungsbereiche und insbesondere der oben beschriebenen bevorzugten Strahlungsquellen, ist es möglich, eine ideale Kombination aus eingetragener Energie und Eindringtiefe in die Precursorenschicht zu erzielen. Dies gilt insbesondere für die im Text weiter hinten beschriebenen bevorzugten Precursoren. Bei Wellenlängen des eingestrahnten UV-Lichtes von über 250 nm ist die Energie oftmals nicht ausreichend, um das erforderliche Maß an erwünschtem Bindungsbruch zu gewährleisten. Dies gilt insbesondere in tieferen Bereichen der zu vernetzenden Schicht. Dagegen ist zu harte UV-Strahlung, insbesondere solche von < 120 nm Wellenlänge, für viele Anwendungen ebenfalls störend, da der Energieeintrag so hoch ist, dass in den obersten Schichten des Precursors eine zu starke Vernetzung erfolgt und was außerdem dazu führt, dass im oberen Bereich der Schicht der Kohlenstoff zu stark ausgetrieben wird. Dies führt zu Spannungen innerhalb der Schicht aufgrund inhomogener Vernetzung und Stoffzusammensetzung, was beispielsweise zur Rissbildung innerhalb der Schicht aufgrund mechanischer Eigenspannung führen kann.

[0063] Bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren die flüssigen Precursoren in einer mittleren Schichtdicke von 3 nm bis 10 μm aufgetragen. Weiter bevorzugte mittlere Schichtdicken sind im Bereich von 5 nm bis 5 μm , wiederum bevorzugt im Bereich von 10 nm bis 1 μm beim Auftrag zu sehen. Dabei können selbstverständlich in der Mischung, die die Precursoren enthält, auch Bestandteile umfasst sein, die über die entstehende Schichtdicke der Precursoren hinausgehen, z. B. Partikel (vgl. weiter unten). Es ist auch noch anzumerken, dass je nach Verfahrensgestaltung die in dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugte vernetzte Schicht häufig eine geringere Schichtdicke besitzt, als die Dicke der flüssigen Precursor-Schicht, da häufig eine Volumenschumpfung beim Vernetzen zu beobachten ist.

[0064] Für viele Anwendungen ist es bevorzugt, wenn das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt wird, dass die resultierenden Schichtdicken der vernetzten Schicht ≥ 20 nm sind, bevorzugt ≥ 30 nm, weiter bevorzugt ≥ 40 nm. Mit einer entsprechenden Mindestschichtdicke lässt sich für viele Anwendungen der gewünschte Effekt besonders gut gewährleisten.

[0065] Weiterhin wird eine Beschichtung ohne Füllstoffe oder Additive bevorzugt, bei denen die Schichtdicke der beschichteten Oberflächenbereiche für eine ebene Fläche Abweichungen relativ zur mittleren Beschichtungsdicke von weniger als 50 Prozent aufweisen, besonders bevorzugt weniger als 20 Prozent und weiter bevorzugt weniger als 10 Prozent. Vermessen werden können die Schichtdicken mit dem Fachmann bekannten Analyseverfahren wie z.B. Reflektometer oder Ellipsometer. Häufig reichen ein Mikroskop und die Kenntnis über die Zusammenhänge zwischen erkennbarer Interferenzfarbe und Schichtdicke.

[0066] Des weiteren ist es bevorzugt, das erfindungsgemäße Verfahren so auszugestalten, dass eine Beschichtung ohne Füllstoffe und/oder Additive erzeugt wird, bei der die Schichtdicke der beschichteten Oberflächenbereiche für eine ebene Fläche Abweichungen relativ zur mittleren Beschichtungsdicke von weniger als 50 Prozent aufweist, besonders bevorzugt weniger als 20 Prozent und weiter bevorzugt weniger als 10 Prozent.

[0067] Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, dass die relative Schichtdickenabweichung bezogen auf die mittlere Schichtdicke entlang einer Strecke von 1 mm auf der gesamten beschichteten Oberfläche mindestens 1 %, bevorzugt 2 % beträgt, jeweils aber in absoluten Zahlen wenigstens 5 nm. Die Schichtdickendifferenz lässt sich mittels bekannter Schichtdickenmessverfahren (Reflektometrie, Ellipsometrie, TEM (Transmissionselektronenmikroskopie), REM (Rasterelektronenmikroskopie) oder bevorzugt durch Untersuchungen der Schichtdickencharakteristischen Interferenzfarben im Lichtmikroskop feststellen. Die genannte Schichtdickenabweichung ist eines von mehreren Unterscheidungskriterien z. B. gegenüber plasmapolymerten Schichten. Besonders bevorzugt ist das letztgenannte bevorzugte Verfahren, wenn Substrate beschichtet werden, die einen Rauwert R_a von $\leq 500\text{nm}$ auf der Oberfläche besitzen.

[0068] Für einige Anwendungen ist es ebenfalls bevorzugt, dass das zu beschichtende Substrat an der Oberfläche einen Rauwert R_a von $> 500\text{ nm}$, weiter bevorzugt $> 1\text{ }\mu\text{m}$ besitzt.

[0069] Die erfindungsgemäß erzeugten Beschichtungen können klassifiziert werden als teil-geschlossene oder als geschlossene Beschichtung. Teil-geschlossene Beschichtungen werden charakterisiert über den Grad der Bedeckung, d.h. dem Verhältnis von bedeckter Oberfläche zur Gesamtoberfläche. Teil-geschlossene Beschichtungen können absichtlich offengelassene, unbeschichtete Bereiche (beabsichtigte Strukturierung) oder unabsichtlich offen gelassene Bereiche (Beschichtungsfehler) aufweisen. Eine geschlossene Oberfläche besitzt einen Bedeckungsgrad von 1. Bevorzugt werden Beschichtungen mit einem Bedeckungsgrad zwischen 0,1 und 1. Besonders bevorzugt werden Beschichtungen mit einem Bedeckungsgrad zwischen 0,5 und 1. Weiter besonders bevorzugt sind geschlossene Beschichtungen.

[0070] In dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es außerdem bevorzugt, dass die im Schritt a) bereitgestellte Mischung $\geq 50\text{ Gew.-%}$, bevorzugt $\geq 70\text{ Gew.-%}$, besonders bevorzugt $\geq 85\text{ Gew.-%}$ oder ausschließlich flüssige Precursoren umfasst. Dabei ist es für viele Anwendungen bevorzugt, dass nur eine Spezies an flüssigem Precursor vorhanden ist.

[0071] Darüber hinaus ist ein erfindungsgemäßes Verfahren bevorzugt, wobei die im Schritt a) bereitgestellten Precursoren $\geq 10\text{ Atom-% C}$, bevorzugt $\geq 20\text{ Atom-% C}$, besonders bevorzugt $\geq 30\text{ Atom-% C}$ umfassen, bezogen auf die Menge der in der Mischung enthaltenen Atome ohne H und F. Auf diese Weise wird über die flüssigen Precursoren eine ausreichende Menge an Kohlenstoff in die zu vernetzende Schicht eingebracht.

[0072] Weiter bevorzugt ist, dass der in der Schritt a) bereitgestellten Mischung enthaltene C zu maximal 50 Atom-%, bevorzugt maximal 30 Atom-%, bevorzugt maximal 10 Atom-% und besonders bevorzugt maximal 1 Atom-% bezogen auf die Menge der in der Mischung enthaltenen C-Atome, Bestandteil einer Alkoxygruppe, bevorzugt eine Methoxygruppe ist.

[0073] Für einige Anwendungen des erfindungsgemäßen Verfahrens kann es bevorzugt sein, dass die zu beschichtende Oberfläche keine Silanolgruppen umfasst. In anderen Anwendungen kann dies aber erwünscht sein.

[0074] In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt das Aufbringen der flüssigen Schicht unter Bedingungen, unter denen zwischen den reaktionsträgen flüssigen Precursoren und der zu beschichtenden Oberfläche keine chemische Reaktion stattfindet.

[0075] In dem erfindungsgemäßen Verfahren und den bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren wird also eine Flüssigkeit auf die zu beschichtende Oberfläche aufgebracht und durch energiereiche Strahlung, insbesondere UV-Strahlung vernetzt. Zur Vernetzung sind bei diesem neuartigen Verfahren weder Photoinitiatoren zum Start einer Vernetzungsreaktion noch funktionelle Gruppen notwendig, d.h. es ist ausreichend Verbindungen einzusetzen, die lediglich Einfachbindungen aufweisen. Diese sind im Allgemeinen preisgünstiger, umweltfreundlicher und nicht giftig, Eigenschaften, die der Prozess- und Arbeitsplatzsicherheit und Preisgestaltung des beschichteten Produkts entgegenkommen. Die einfachste Ausführung des Beschichtungsprozesses kann bei atmosphärischen Bedingungen durchgeführt werden, so dass auch von Seiten der technischen Prozessumsetzung kostengünstig gearbeitet werden kann. Durch die Verwendung von dünnen Precursorschichten ($< 10\text{ }\mu\text{m}$) wird sichergestellt, dass der Precursor als Ganzes in akzeptablen Prozesszeiten (typ. 10s - 10 min) vernetzt werden kann.

[0076] Wie oben angedeutet wird das Verfahren so geführt, dass der Kohlenstoffanteil (C-Anteil) in der vernetzten Schicht $\geq 10\text{ Atom-%}$ umfasst, bevorzugt $\leq 15\text{ Atom-%}$, bevorzugt $\geq 20\text{ Atom-%}$, weiter bevorzugt $\geq 25\text{ Atom-%}$, besonders bevorzugt $\geq 30\text{ Atom-%}$, bezogen auf die Menge der in der Schicht enthaltenen Atome ohne H und F.

[0077] Durch den Einbau von Kohlenstoff lassen sich überraschender Weise eine Vielzahl von Beschichtungen mit

unterschiedlichen Eigenschaften erzeugen. Mittels der Beschichtung können beispielsweise folgende Oberflächenfunktionen erzeugt werden: Korrosionsschutz, leichtere Reinigung (Easy-to-clean), geringere Anhaftung von Kunststoffen (Release-Eigenschaften) etc. (vgl. dazu auch weiter unten). Der Restanteil an Kohlenstoff in der Beschichtung ist insofern von Bedeutung, als dass entsprechende Schichten eine hohe mechanische Belastungsfähigkeit, d.h. Biegsamkeit, aufweisen. Dies ist z. B. insbesondere vorteilhaft bei der Anfertigung von flexiblen Kratzschuttschichten, welche im Falle einer nahezu Kohlenstoff-freien Beschichtung sehr spröde sind und bei mechanischer Belastung brechen.

[0078] Die Belastungsfähigkeit der im erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Schichten kann quantitativ erfasst durch die Bestimmung der Schichthärte und des E-Moduls werden. Dem Fachmann sind hierfür verschiedene Methoden bekannt, z.B. Nanoindentierung (Berkovich Indentor, Verfahren von Oliver & Pharr: W.C. Oliver, G.M. Pharr; J. Mater. Res. Vol7, No. 6 (1992) 1564, multiple partial unloading Verfahren: K. I. Schiffmann, R. L.A. Küster; Z. Metallkunde 95 (2004) 311) oder die Analyse von Laserakustischen-Oberflächenwellen. Bevorzugt werden Schichthärten im Bereich von 0,4GPa bis 4GPa, weiter bevorzugt 1GPa bis 4GPa, bestimmt nach Nanoindentierung gemäß dem vorgenannten Verfahren.

[0079] Überraschenderweise hat sich herausgestellt, dass in einem bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren das Verfahren so durchgeführt werden kann, dass die resultierende Beschichtung bei einem Biegeradius von 2,5 mm keine Risse zeigt, die optisch mit bloßem Auge oder bis zu einer 1000-fachen Auflösung im Lichtmikroskop erkennbar sind. Weiter bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, dass dies für einen Biegeradius von 1 mm, weiter bevorzugt 0,5 mm gilt (zur Bestimmung der Flexibilität der Beschichtung wird auch auf das Beispiel 21 "flexible Beschichtung" verwiesen).

[0080] Darüber hinaus haben einige Untersuchungen gezeigt, dass überraschenderweise nicht nur die Tatsache, dass Kohlenstoff in einer vernetzten Schicht enthalten ist, vorteilhaft ist, sondern auch die Art der Bindung des Kohlenstoffes: Wichtig für die im erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Schichten ist, dass wesentliche Teile des Kohlenstoffes (Anteile vgl. auch weiter oben) anders in die Schicht eingebunden sind, als über eine Methoxy- bzw. Alkoxygruppe. Insbesondere von Bedeutung in diesem Zusammenhang sind Si-C-Bindungen, die sich in positiver Weise auf die unterschiedlichen Schichteigenschaften auswirken. Die sich tatsächlich einstellenden Bindungen kann der Fachmann durch das Ergreifen geeigneter Maßnahmen (wie bereits oben angedeutet) wie z. B. Auswahl der Precursoren, Grad der Fragmentierung der Precursoren oder etwa die Atmosphäre während des Vernetzungsprozesses steuern.

[0081] Überraschend war, dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren eine Vielzahl von unterschiedlichen Schichten hergestellt werden können. Überraschend ist insbesondere, dass die mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Schichten sowohl unter normalen atmosphärischen Bedingungen als auch unter andersartigen Atmosphären schnell und rissfrei auszuführen sind. Dabei kann die Ursprungsdicke der aufgetragenen Precursorschicht während der Aushärtung um mehr als 50 % abnehmen. Die mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens erzeugten Schichten können daher bevorzugt nach der Vernetzung dementsprechend eine Dicke von 2 nm bis 5 µm, bevorzugt 5 nm bis 2 µm, weiter bevorzugt 10 nm bis 1 µm haben. Besonders bevorzugte Schichten besitzen eine Dicke von 20 nm bis 500 nm.

2.2.1 Generelle Verfahrensbeschreibung:

[0082] In dem erfindungsgemäßen Verfahren werden wie bereits oben angedeutet mittels energiereicher Strahlung, insbesondere bevorzugt energiereicher UV-Strahlung, vorzugsweise durch Excimerlampen, flüssige Precursoren durch Photonen angeregt und zu einer vernetzten Schicht umgewandelt. Dabei wird die Anregung beispielsweise durch das Brechen chemischer Bindungen erfolgen. Das Substrat, auf dem die Vernetzungsreaktion stattfindet, ist grundsätzlich frei wählbar. Dem Fachmann ist leicht nachvollziehbar, dass die Zahl der einsetzbaren Precursoren (flüssiger Zustand) sich durch geeignete Reaktionstemperaturen (z. B. niedrige Temperatur) erweitern lassen kann. Unter Umständen kann aber auch das Verdampfen bestimmter Anteile der ursprünglich flüssigen Precursorschicht erwünscht sein.

[0083] Selbstverständlich müssen die zu vernetzenden Precursoren kettenbildende Atome wie Kohlenstoff und/oder Silicium enthalten. Bei der Vernetzungsreaktion können - je nach Reaktionsführung - auch Gasmoleküle im Bereich der Oberfläche der zu vernetzenden Schicht an der Reaktion teilnehmen. Diese Gasmoleküle können sowohl aus der Atmosphäre als auch aus der ursprünglich bereitgestellten Mischung stammen. Hier eröffnen sich dem Fachmann eine Reihe von Möglichkeiten für eine geeignete Verfahrensführung.

[0084] Durch die eingesetzte Strahlung, insbesondere bei UV-Strahlung einer Wellenlänge von ≤ 250 nm, werden die Precursoren fragmentiert. Es entstehen angeregte radikalische oder ionische Molekülfragmente, die miteinander reagieren können und auf der zu beschichtenden Oberfläche mit dem Fortschreiten der Bestrahlung ein dreidimensionales Netzwerk ausbilden. Bei einer geeigneten Oberfläche (gegebenenfalls nach Vorbereitung derselben, z.B. Reinigung und/oder Aktivierung) findet gleichzeitig mit der Vernetzungsreaktion auch eine Anbindungsreaktion der entstehenden Schicht an die Oberfläche statt. Insbesondere können Reaktionen mit der zu beschichtenden Oberfläche stattfinden durch an der Grenzfläche zwischen der zu vernetzenden Schicht und der zu beschichtenden Oberfläche entstehende Radikale oder Ionen, die aus den Precursoren erzeugt werden.

2.2.2 Allgemeine Schichteigenschaften:

[0085] Die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Schichten sind Plasmapolymere ähnlich. Sie sind amorph und dreidimensional vernetzt. Dabei besitzen die erfindungsgemäß einzusetzenden Strahlungsquellen eine hervorragende Eindringtiefe bei Betrachtung der erfindungsgemäß bevorzugten Schichtdicken, so dass eine im Tiefenprofil verhältnismäßig homogen vernetzte Beschichtung erzeugt werden kann. Auch die stoffliche Zusammensetzung der erzeugten Schichten ist überraschend homogen.

[0086] Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Schichten sind hinsichtlich ihrer Eigenschaften vielfältig ausgestaltbar: ihre thermischen, mechanischen und chemischen Eigenschaften können durch geeignete Verfahrensführung wie Dauer der Strahlungsexposition, Atmosphäre, unter der die Aushärtung stattfindet, und selbstverständlich dem Precursorenmaterial auf verschiedenste Weise gestaltet werden.

[0087] Die erfindungsgemäß erzeugten Schichten können Plasmapolymere sehr ähnlich sein, doch unterscheiden sie sich unter anderem von Plasmapolymere darin, dass sie technische Oberflächen nicht im Sub-Mikrometerbereich nachbilden, da das Ausgangsmaterial, anders als bei der Plasmapolymerisation, eine Flüssigkeit ist.

[0088] Solange die Flüssigkeit nicht vernetzt wurde, kann sie durch den Kapillareffekt in vorhandene Poren in der Oberfläche migrieren oder der Schwerkraft folgend die Täler eines Oberflächenprofils auffüllen, so dass in den Tälern eine höhere Schichtdicke erreicht wird als auf den Profilsitzen. Auch der umgekehrte Fall ist denkbar, bei dem die Oberfläche nach unten ausgerichtet wird und so die Flüssigkeit bevorzugt an den Profilsitzen ansammelt und diese gezielt ummantelt. Des Weiteren kann eine Flüssigkeit mit geringer Oberflächenspannung mit der Zeit über die gesamte Oberfläche spreiten, d. h. gleichmäßig bedecken oder eine Flüssigkeit mit hoher Oberflächenspannung sich zu Tröpfchen zusammenziehen. Die genannten Erscheinungen können beispielsweise bei reflektierenden Oberflächen und einer ausreichend dünnen Beschichtung im Lichtmikroskop durch entsprechende Interferenzfarben erkannt werden. Ebenso kann durch charakteristische Interferenzfarben um Staubpartikel eine zu Verfahrensbeginn zunächst aufgetragene Flüssigkeit erkannt werden (vgl. dazu auch weiter unten).

[0089] Je nach Ausgangsmaterial können durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellte vernetzte Schichten jedoch noch weiter gegenüber Plasmapolymere unterschieden werden, denn die flüssigen Precursoren, die im erfindungsgemäßen Verfahren, insbesondere für (excimer)vernetzte (excimer-gehärtete) Funktionsbeschichtungen genutzt werden können, sind vorzugsweise länger-kettige Precursoren und besitzen einen geringen Dampfdruck, bevorzugt bei 23 °C von < 0,5 HPa, weiter bevorzugt von < 0,25 HPa und besonders bevorzugt < 0,1 HPa. Daher können, wenn die Vernetzungsbedingungen so gewählt werden, dass nur ein geringer Vernetzungsgrad entsteht (beispielsweise durch verhältnismäßig kurze Bestrahlung), noch längere Kettensegmente des Precursors in der vernetzten Schicht erhalten bleiben. Hierdurch können für die Schicht Eigenschaften, die Duromere oder aber Elastomere ähnlich sind, eingestellt werden, ebenso wie solche, die plasmapolymere Schichten ähnlich sind. Insbesondere durch das Vorsehen von Kohlenstoff in den durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Schichten ist eine entsprechende Vielfalt möglich.

[0090] Auch wenn gegenüber einer Reihe von Vernetzungsverfahren aus dem Stand der Technik homogenere Schichten mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens erzeugt werden, weisen diese Schichten hinsichtlich des Vernetzungsgrades im Vergleich zu unter konstanten Bedingungen abgeschiedenen plasmapolymere Beschichtungen an der Oberfläche (das ist die Seite, von der die Strahlungseinwirkung auf die Schicht traf) einen etwas höheren Vernetzungsgrad auf, als auf der der zu beschichtenden Oberfläche (Substrat) zugewandten Seite.

[0091] Charakteristisch für im erfindungsgemäßen Verfahren vernetzte Schichten ist zudem, dass sie, insbesondere bei Schichtdicken über 200 nm, bei einer einfachen Beschichtung an der Oberseite einen höheren Vernetzungsgrad aufweisen als auf der dem Substrat zugewandten Seite. Dies allerdings in einem wesentlich geringeren Maße als vergleichbare Schichten, die mit Hilfe eines Plasmaverfahrens vernetzt wurden.

2.2.3 Verfahrenstechnische Vorteile

[0092] Das erfindungsgemäße Beschichtungsverfahren vereint viele Vorteile gegenüber bekannten Beschichtungsverfahren (wie z.B. Gasphasen-Plasmapolymerisationsprozessen):

- die zur Aushärtung der Beschichtung verwendete Strahlung, insbesondere UV-Licht, kann durch die Verwendung von Lasern oder Blenden lokal begrenzt angewendet werden. Es sind anders als bei plasmapolymere Beschichtungen keine spaltbündigen Abdeckungen notwendig.
- Die Verfahrensführung kann im Niederdruckbereich erfolgen, Niederdruck ist aber nicht notwendig. Der Fachmann entscheidet je nach Prozessführung, ob gegebenenfalls eine Inertgasatmosphäre eingesetzt wird.
- Häufig können kürzere Prozesszeiten realisiert werden, beispielsweise gegenüber Plasmapolymerisationsprozessen oder Sol-Gel-Beschichtungen.

- Der apparative Aufwand ist verhältnismäßig gering bzw. kann gering gehalten werden.
- Die Oberfläche wird keiner Elektronen- oder Ionenbestrahlung ausgesetzt.
- 5 - Geringe Erwärmung der Oberfläche.
- In den meisten Fällen entstehen keine toxischen Gase bzw. die Gasbelastung ist sehr viel geringer. (Ausnahme Ozonbildung bei Behandlung an Luftatmosphäre)
- 10 - Dadurch, dass bei der Aushärtung keine Kettenwachstumsreaktionen initiiert werden, ist die Aushärtung auf den der Strahlung ausgesetzten Bereich beschränkt.
- Damit lässt sich eine hohe Kantenschärfe erzeugen, wie sie insbesondere in lithographischen Anwendungsbereichen (z. B. nanoprnt technology step und flash implant lithography) benötigt wird.
- 15 - Der flüssige Precursor dringt auch in Poren und Vertiefungen sowie Hinterschnidungen ein und ermöglicht so im Gegensatz z. B. zu plasmapolymerten Beschichtungen, fehlerfreie Beschichtungen.
- Effekte, die auf den Einsatz des flüssigen Precursors beruhen, und die Schichtdickenverteilung beeinflussen (homogen, porenfüllend, Spreiten, Tröpfchenbildung etc.), können ausgenutzt werden, um die Vielfalt an Funktionalisierungen zu erhöhen.
- 20 - Es lassen sich Dünnschichten bevorzugt im Nanometerbereich erzeugen.
- 25 - Höhere Schichtdicken (1 μm und mehr) sind einfacher und wirtschaftlicher zu erreichen als bei der Plasmapolymersation.
- Es können in die Schicht Füllstoffe oder Additive eingebaut werden.
- 30 - Die Schichtgestaltung ist hinsichtlich ihrer Zusammensetzung variabler, da beispielsweise auf Photoinitiatoren keine Rücksicht genommen werden muss. Die entstehenden Schichten sind frei von Reaktionshilfsstoffen oder deren Reaktionsprodukten. Dies betrifft insbesondere Photoinitiatoren als Reaktionshilfsstoff.
- Im Vergleich zu konventionellen UV-härtenden Lacksystemen sind kostengünstigere Beschichtungsmaterialien einsetzbar (z.B. werden keine Photoinitiatoren benötigt), ihre Lagerbedingungen sind in der Regel sehr viel günstiger.
- 35 - Umweltfreundliche Verfahren und schadstofffreie Beschichtungen sind möglich.
- Die Vernetzung mittels UV-Strahlung ist in der Regel kostengünstiger als Elektronenstrahlhärtung aufgrund kostengünstigerer Anlagen und weniger benötigter Sicherheitsvorkehrungen.
- 40 - Die Eigenschaften der entstehenden Schicht sind z. B. durch die Parameter "eingesetzter Precursor" und "erzeugter Vernetzungsgrad" sehr vielfältig steuerbar.

45 2.3 Abgrenzung gegen den Stand der Technik

Polymere Schichten

- [0093]** Als Stand der Technik finden in vielen schichtbildenden Verfahren radikalische oder ionische Kettenwachstumsreaktionen statt, welche durch eine Kettenstartreaktion begonnen werden und häufig durch Kettenabbruchreaktionen beendet werden. Typischerweise werden die freien Radikale für den Kettenstart durch bestrahlte Photoinitiatoren zur Verfügung gestellt. Sie sorgen für eine Kettenreaktion der hauptsächlich vorhandenen reaktiven Moleküle (Precursoren, häufig Monomere oder Oligomere). Neuere Entwicklungen nutzen UV-Strahlung um reaktive Precursoren direkt (ohne Photoinitiator) zu ionisieren oder zu radikalisieren und die Polymerisationskettenreaktion zu starten. Die aus diesem Verfahren entstehenden Schichten sind polymere Schichten im klassischen Sinne, die sich hinsichtlich ihrer Struktur-Eigenschaftsbeziehung von den im erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen vernetzten Schichten unterscheiden.
- 50
- 55

Plasmapolymere Schichten

[0094] Unterscheidungsmerkmale zwischen einer Plasmapolymerschicht und einer durch das erfindungsgemäße Verfahren erzeugten Beschichtung sind in erster Linie aufgrund des Herstellungsprozesses zu finden:

Optische Unterscheidung

[0095] Solange die Schichtdicken im Bereich unter 5 μm liegen, machen die Beschichtungen sich optisch für den Betrachter durch einen Farbeindruck bemerkbar, der durch Interferenz entsteht. Der Farbeindruck ist abhängig von dem optischen Weg, den das Licht im Beschichtungsmaterial nimmt. D.h. der Farbeindruck ist abhängig vom Brechungsindex, dieser wird vorgegeben durch das Beschichtungsmaterial, vom Betrachtungswinkel, dieser ist abhängig von der Position des Betrachters und der Flächennormalen (Senkrechte auf der Substratoberfläche) und schließlich von der Schichtdicke. Bei einem optimalen, d.h. gleichmäßigen Beschichtungsprozess besitzt eine glatte Oberfläche eine homogene Farbgebung, deren Farbe mit dem Betrachtungswinkel variiert.

[0096] Die Plasmapolymerschicht wird aus der Gasphase heraus abgeschieden und stellt ein dreidimensional stark vernetztes Makromolekül dar. Die Plasmapolymerbeschichtungen sind maßhaltig, d.h. die Konturen werden bis in den Sub-Mikrometerbereich mit einer gleichmäßig dicken Beschichtung versehen. Dennoch treten Unterschiede in der Schichtdicke auf, die vor allem durch die Bauteilgeometrie und Anlagengeometrie bestimmt werden, welche die Verteilung des gasförmigen Plasmas und somit die lokale Abscheiderate beeinflussen.

[0097] Bei einer plasmapolymeren Beschichtung wird die gesamte Bauteiloberfläche, die dem Plasma ausgesetzt wurde, beschichtet. Abweichungen in der Schichtdicke der Plasmapolymerbeschichtung sind eng an die Symmetrien der Bauteile geknüpft und die lokalen Bereiche der Oberfläche mit Schichtdickegradienten nehmen laterale Ausdehnungen im Größenbereich des Bauteils ein. Beispielsweise stellt eine Kante eine Störung der glatten Oberfläche dar und macht sich unter anderem dadurch bemerkbar, dass ein Schichtdickegradient zur Kante hin entsteht. Entsprechend wird optisch ein Farbverlauf in Einklang mit dem Verlauf der Kante wahrgenommen. Ähnlich ist das Verhalten bei einer Vertiefung, einer Bohrung oder einer Pore in der Bauteiloberfläche.

[0098] Beispielsweise findet in Sacklöchern oder ähnlichen Vertiefungen nur ein geringer Gasaustausch statt, so dass dort die Schichtdicke stark abnimmt. Somit entstehen hier Schichtdickegradienten, die symmetrisch zur Oberflächenstruktur, d.h. in diesem Fall zum Sackloch sind. Zu beachten ist, dass das reaktive Plasmagas nicht beliebig in eine Bohrung oder eine Pore eindringen kann und dementsprechend dünnere Schichtdicken bis hin zum Beschichtungsloch entstehen. Andererseits sind Kanten bzw. Spitzen oft besonders dick beschichtet, da sich dort Gaswirbel bilden können oder die zur Plasmabildung benötigte elektrische Strahlung gut einkoppelt.

[0099] In der Praxis entstehen zudem Schichtdickengradienten durch die Inhomogenität des Plasmas. In der Regel existieren in einer Plasmakammer durch die Lage der Elektroden, durch die Position von Düsen zur Einleitung von Prozessgasen oder durch Abpumpen Dichtegradienten, die letztlich auch zu einer unterschiedlich dicken Beschichtung führen. Diese Dichtegradienten sind in der Regel groß gegenüber den Maßen der zu beschichtenden Bauteile, so dass diese zu vernachlässigen sind.

[0100] Weiterhin ist es wahrscheinlich, dass während des Beschichtungsprozesses Staub auf die Oberfläche des zu beschichtenden Körpers gelangt. Staub beeinflusst die lokale Beschichtungsrate nicht. Die Staubpartikel decken die darunter liegende Oberfläche ab, so dass beispielsweise durch Abwischen an der Position des Staubkorns eine lokal geringere Schichtdicke als eng begrenzter Oberflächendefekt festgestellt wird, ein Schichtdickengradient ist nicht erkennbar. Ist die Schichtdicke groß genug, können Staubkörner in die Beschichtung mit eingebaut werden.

[0101] Im Gegensatz dazu verwendet das erfindungsgemäße Verfahren im ersten Verfahrensschritt einen Flüssigkeitsfilm. Solange die diesen Film bildende Schicht nicht vollständig vernetzt ist, ist der Flüssigkeitsfilm als flüssig und somit als dynamisch anzusehen und kann aufgrund der bestehenden Energiebilanzen in dem System Oberfläche, Umgebungsgas, Flüssigkeit lokale Schichtdickenunterschiede bewirken. Ist die Oberflächenenergie der Bauteiloberfläche hoch und die Oberflächenspannung der Flüssigkeit gering, so kann die Flüssigkeit beispielsweise spreiten, d.h. die Flüssigkeit bildet einen sehr dünnen Film aus. Im umgekehrten Fall bildet die Flüssigkeit Tropfen mit einem für die Energieverhältnisse charakteristischen Kontaktwinkel aus.

[0102] Die Ausmaße der Bereiche, innerhalb derer Schichtdickengradienten aufgrund der dynamischen Bewegung der Flüssigkeit auftreten und die für den Betrachter durch Interferenzeffekte als unterschiedliche Spektralfarben wahrgenommen werden, sind abhängig von den Kohäsions- und Adhäsionskräften der Flüssigkeit bzw. der Bauteiloberfläche. Im Allgemeinen sind für die Bereiche, innerhalb derer Schichtdickengradienten auftreten, lateralen Dimensionen im μm - bis mm-Bereich zu erwarten.

[0103] Das System der aufgetragenen, aber noch nicht vernetzten Flüssigkeit ist somit als dynamisch anzusehen und es bilden sich aufgrund der Energieverhältnisse auch bei einem homogen aufgezogenen Flüssigkeitsfilm lokale Schichtdickenunterschiede aus. Diese Schichtdickengradienten werden mit der Vernetzung durch Bestrahlung in der Beschichtung eingefroren. Die Schichtdickenunterschiede machen sich optisch durch Interferenzeffekte als Farbunterschiede

bemerkbar.

[0104] Insbesondere können sich über die gesamte Oberfläche mit der Zeit auf Bereichen mit lateraler Ausdehnung unterhalb von $100\mu\text{m}$ geringe Schichtdickenunterschiede in der Flüssigkeit herausbilden, die mit dem Auge nicht aufgelöst werden können. Mit Hilfe eines Mikroskops sind die Farbunterschiede erkennbar und auch in der vernetzten Beschichtung wieder zu finden. Diese Schichtdickeninhomogenitäten können eine rundliche Form besitzen, eine lokal begrenzte statistische Vieleckenform oder sich als Wellenmuster oder Schlieren beschreiben lassen.

[0105] Im Gegensatz zur plasmapolymerten Beschichtung können sich diese lokalen Schichtdickeninhomogenitäten auf der gesamten Bauteiloberfläche befinden und sind unabhängig von der Bauteilgeometrie.

[0106] Staub auf dem noch nicht vernetzten Flüssigkeitsfilm macht sich in der Weise bemerkbar, dass das Dreiphasensystem aus Oberfläche, Flüssigkeit und umgebende Gas gestört ist und lokal um die Wechselwirkung mit dem Staubkorn erweitert werden muss. In der Regel bildet sich um das Staubkorn herum ein Meniskus aus, der die Schichtdicke lokal auf lateralen Abmessungen von einigen hundert μm deutlich ändert. Hier können lokal Unterschiede von mehreren hundert Nanometer auftreten, so dass die Interferenzfarben auf kleinster Abmessung mehrere Farben durchlaufen. Fig. 1 zeigt mehrere derartige Schichtdickeninhomogenitäten durch Staubkörner.

[0107] Fig. 1 stellt eine Mikroskopaufnahme des UV-strahlungsbehandelten Musters B8 (aus dem Beispiel 1, siehe dort) mit typischen Beschichtungsinhomogenitäten durch Schmutzpartikel dar.

[0108] Ebenso entstehen Menisken im Bereich von Kanten und Ecken. Die laterale Ausdehnung dieser Menisken ist unabhängig von der Dimension der zu beschichtenden Oberfläche. Sie ist abhängig von den Kohäsions- und Adhäsionskräften der Flüssigkeit bzw. der Bauteiloberfläche und die lateralen Dimensionen finden sich im Allgemeinen im μm - bis mm-Bereich.

[0109] Fig. 2A stellt den Verlauf einer plasmapolymerten Schicht im Bereich einer Ecke der zu beschichtenden Oberfläche dar, Fig. 2B eine entsprechende durch ein erfindungsgemäßes Verfahren erzeugte Schicht.

[0110] Besonders deutliche Unterschiede ergeben sich bei der Beschichtung von Oberflächen mit Strukturen im μm -Bereich. Zu denken ist hierbei beispielsweise an technische Oberflächen mit einer Rauigkeit, d.h. eine unregelmäßige Abfolge von Erhöhungen und Vertiefungen auf der Bauteiloberfläche, oder an regelmäßig strukturierte Oberflächen.

[0111] Derartige Oberflächenstrukturen werden mit dem Plasmaverfahren maßhaltig beschichtet. Die beschichtete Oberfläche besitzt nahezu die gleiche Rauigkeit wie die unbeschichtete Oberfläche. Befinden sich Poren auf der Oberfläche, so bestimmt das Aspektverhältnis (Verhältnis zwischen Tiefe und Durchmesser) der Pore die abgeschiedene Schichtdicke der Plasmapolymerschicht. Bei ungünstigen Verhältnissen wird der Porengrund nicht beschichtet. Eine hohe plasmapolymere Schichtdicke kann dagegen dazu führen, dass die Pore oberflächlich geschlossen wird.

[0112] Bei Aushärtung eines Flüssigkeitsfilms ist eine deutliche Beeinflussung der Oberflächenstruktur zu erwarten. Die aufgebrachte Flüssigkeit wird sich bevorzugt in die Vertiefungen der Strukturen legen, gegebenenfalls wird eine vollständige, aber leicht inhomogene Bedeckung erreicht. Nach Vernetzung der Flüssigkeit ist eine Glättung der Strukturen, beispielsweise der Rauheit zu erwarten, Poren werden geschlossen.

[0113] Zur Demonstration der Unterschiede vgl. Fig. 3:

Fig. 3 stellt die Beschichtung von Oberflächenstrukturen mit einer plasmapolymerten Schicht (A, B, C) und einer durch ein erfindungsgemäßes Verfahren hergestellten Schicht (D, E, F) dar. Dabei demonstrieren die Figuren 3A und 3D jeweils den Oberflächenverlauf der jeweiligen Schicht auf einer rauen Oberfläche, die Figuren B und E einer jeweils verhältnismäßig dünnen Schicht im Bereich einer Pore und die Figuren C und F einer verhältnismäßig dicken Schicht im Bereich einer Pore.

Unterscheidung mit Hilfe der IR-Spektroskopie

[0114] Des Weiteren besteht eine Unterscheidungsmöglichkeit zwischen plasmapolymere Beschichtung und einer durch ein erfindungsgemäßes Verfahren erzeugten Beschichtung mit Hilfe der Betrachtung der IR-Spektren. Die plasmapolymere Schicht wird aus der Gasphase heraus abgeschieden. Hierzu wird ein kurzkettiger, gasförmiger Precursor verwendet. Die Länge des Moleküls bestimmt das Verhältnis der Wiederholeinheit- zu Endgruppen des Precursors. Beispielsweise besitzt das bei Raumtemperatur gasförmige HMDSO (Hexamethyldisiloxan) zwei $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Endgruppen und keine $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ -Wiederholeinheiten. Das bei Raumtemperatur flüssige Silikonöl AK10000 hat eine wesentlich längere Molekülkette. Es besitzt ebenso zwei $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Endgruppen und ~ 500 $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ -Wiederholeinheiten und somit ein deutlich unterscheidbares Endgruppenzu-Wiederholeinheiten-Verhältnis. Das relative Verhältnis zwischen Endgruppen und Wiederholeinheiten kann mit Hilfe der IR-Spektroskopie bestimmt werden. Somit steht prinzipiell ein geeignetes Werkzeug zur Verfügung, mit dem die Unterscheidung zwischen der ursprünglichen Verwendung eines gasförmigen Precursors und eines flüssigen Precursors getroffen werden kann.

[0115] Bei der Plasmapolymereisation wird der gasförmige Precursor in einem elektrischen Feld fragmentiert. Hierdurch wird ein reaktives Plasma geformt. Die reaktiven kurzkettigen Fragmente bilden nach Abscheidung auf dem zu beschichtenden Bauteil ein dreidimensional vernetztes Makromolekül. Eine hydrophobe plasmapolymere Beschichtung

zeichnet sich dadurch aus, dass der verwendete gasförmige Precursor nicht zu stark fragmentiert wird und daher eine hohe Anzahl von $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Endgruppen in die Beschichtung eingebaut werden.

[0116] Zur Verdeutlichung sei auf das in Figur 4 gezeigte Beispiel einer hydrophoben Beschichtung verwiesen.

[0117] Fig. 4 stellt das IR-Spektrum (ERAS) einer hydrophoben plasmapolymere Beschichtung und des unbehandelten flüssigen Silikonöls AK10000 dar.

[0118] Deutlich sind im Falle der hydrophoben Plasmapolymere Beschichtung Banden für der $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Endgruppe (monofunktionelle Siloxaneinheiten) bei ca. 850 $1/\text{cm}$ und für die $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Brücken (difunktionellen Siloxaneinheiten) bei ca. 810 $1/\text{cm}$ zu erkennen. Das nicht behandelte AK10000-Silikonöl zeigt dagegen im IR-Spektrum im Wesentlichen ein Signal bei ca. 820 $1/\text{cm}$ welches den $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Wiederholeinheiten (difunktionellen Siloxaneinheiten) zugeordnet werden kann. Die Bande bei ca. 843 $1/\text{cm}$ ist den $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Endgruppen (monofunktionelle Siloxaneinheiten) zuzuordnen. Aufgrund des geringen Anteils der Endgruppen ergibt sich hier nur eine sehr schwache Bande.

[0119] Das erfindungsgemäße Beschichtungsverfahren geht von längererkettigen Precursoren (Molekülen mit einem Molekulargewicht größer 600 g/mol.) aus. Die Plasmapolymereisation arbeitet dagegen mit Precursoren, welche ein geringeres Molekulargewicht besitzen, da diese dem Plasma über die Gasphase zugeführt werden. Aus dem Unterschied der Molekülgröße kann ein Unterscheidungsmerkmal zwischen beiden Schichten abgeleitet werden. Wie oben dargestellt, kann das Verhältnis zwischen den Endgruppen und den Wiederholeinheiten spektroskopisch analysiert werden. Hierfür müssen die zugehörigen Banden zunächst identifiziert werden; dies beinhaltet die sorgfältige Zuordnung aller Banden im IR-Spektrum in der Umgebung der betreffenden Banden (Bandenpositionen sind in der Literatur in der Regel abrufbar). Mit Hilfe der Bandenpositionen lassen sich die Banden der Endgruppen und Wiederholungseinheiten mit anerkannten Methoden (Curve-fitting) analysieren. Im Allgemeinen werden die Flächen unterhalb der Banden im IR-Spektrum bestimmt.

[0120] Für die erfindungsgemäße Beschichtung wird ein Verhältnis Endgruppen (n_{End}) zu Wiederholungseinheiten (n_{WE}) von kleiner als 0,1, besonders bevorzugt kleiner als 0,05 bevorzugt.

[0121] Für siliciumorganische Beschichtungen auf Basis von PDMS (als Precursor) wird bevorzugt eine Beschichtung, deren IR-Spektrum ein Verhältnis der Fläche unter der Bande der $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Wiederholungseinheiten bei ca. 845 cm^{-1} ($A_{845\text{cm}^{-1}}$) zur Fläche unter der Bande der $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Endgruppen bei ca. 815 cm^{-1} ($A_{815\text{cm}^{-1}}$) von weniger als 0,2 zeigt. Hierbei können die Wellenzahlen der zugeordneten Banden um bis zu 12 cm^{-1} variieren.

[0122] Im Falle einer hydrophoben, plasmapolymere Beschichtung sind, wie in Figur 4 dargestellt, die Banden der Endgruppen ($A_{845\text{cm}^{-1}}$) und Wiederholungseinheiten ($A_{815\text{cm}^{-1}}$) deutlich sichtbar. Hier beträgt das Verhältnis ohne genaue Bestimmung ungefähr 1:1 und somit lässt sich die hydrophobe, plasmapolymere Beschichtung deutlich von den im erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Schichten unterscheiden. Im Falle einer erfindungsgemäßen Beschichtung mit AK50 als Basis, sind die Banden der Endgruppen ($A_{845\text{cm}^{-1}}$) gegenüber denen der Wiederholungseinheiten ($A_{815\text{cm}^{-1}}$) zu vernachlässigen.

[0123] Bei der siliciumorganischen plasmapolymere Beschichtung ist im Falle einer hydrophilen Beschichtung im Vergleich zu den hydrophoben Beschichtungen aufgrund der stärkeren Fragmentierung des Precursors ein reduziertes Verhältnis zwischen Endgruppen und Wiederholungseinheiten zu erwarten. Im Rahmen der Erfindung ist aber schon wegen des Mindestanteils von Kohlenstoff z. B. wegen des Restanteils von Methylgruppen gewährleistet, dass mit geeigneten Gerätschaften und einer ausreichenden Genauigkeit das Verhältnis zwischen Endgruppen und Wiederholungseinheiten bestimmbar ist. Dieses liegt auch bei entsprechenden hydrophilen, plasmapolymere Schichten oberhalb des angegebenen Wertes von 0,1, bevorzugt unterhalb von 0,05.

[0124] Dadurch lassen sich durch Rückschlüsse auf die eingesetzten Precursoren plasmapolymere von im erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Schichten unterscheiden.

[0125] Durch energiereiche, insbesondere Excimerlampen-Bestrahlung werden die Bindungen des aufgetragenen Silikonöls aufgebrochen und die entstehenden reaktiven Gruppen führen zu einer dreidimensionalen Vernetzung des Flüssigkeitsfilms.

[0126] Aufgrund der Eigenschaften der im erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren erzeugten Schichten kann also z. B. zwischen einer durch das erfindungsgemäße Verfahren erzeugten Beschichtung und einer plasmapolymere hydrophoben Beschichtung grundsätzlich anhand von IR-Spektren unterschieden werden. Ausgangsmaterial einer plasmapolymere Beschichtung ist ein gasförmiger kurzkettiger Precursor, Ausgangsmaterial der erfindungsgemäß erzeugten Beschichtung ist eine Flüssigkeit bevorzugt mit deutlich längeren Molekülketten (langkettiger Precursor). Entsprechend sind unterschiedliche Verhältnisse in Bezug auf die spezifischen Endgruppen und Repetiereinheiten gegeben, die sich anhand der IR-Spektroskopie unterscheiden lassen.

[0127] Bei der plasmapolymere Beschichtung und bei der erfindungsgemäß erzeugten, (UV-)strahlungsinduzierten Beschichtung wird eine Vernetzung der einzelnen Molekülketten erzeugt. Der Grad der Vernetzung bestimmt, inwieweit Endgruppen und Repetiereinheiten im IR-Spektrum als charakteristische Banden auftreten. Im Falle hydrophober plasmapolymere Beschichtungen und erfindungsgemäß erzeugter Beschichtungen mit moderatem Vernetzungsgrad (die ebenfalls hydrophob sind) können beide Schichttypen daher mit Hilfe der IR-Spektroskopie deutlich unterschieden werden.

[0128] Diese Beobachtung gilt auch für andere Monomere als das dargestellte HMDSO bzw. für andere Flüssigkeiten als die verwendeten PDMS-Silikonöle.

Plasmavernetzte Schichten

[0129] Aus dem Stand der Technik ist insbesondere aus der DE 40 19 539 A1 eine plasmavernetzte Schicht bekannt, die aus dem im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden Precursoren hergestellt wird. In den Beispielen 1 und 2 (vgl. dort) werden Unterscheidungsmöglichkeiten aufgezeigt, mit Hilfe derer sich Schichten, die mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellt wurden, abgrenzen lassen. Insoweit sei auf die Beispiele 1 und 2 verwiesen.

[0130] Insbesondere zeichnen sich durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellte Schichten dadurch aus, dass das C-Signal im Tiefenprofil des Flugzeit-Sekundär-Ionenmassenspektrometrie-Profiles (TOF-SIMS) bei Normierung der Intensitäten auf das Siliciumsignal eine im Wesentlichen zur X-Achse (Sputterzyklen) parallelen Verlauf aufweist.

[0131] Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal zwischen plasmavernetzter und erfindungsgemäßer Beschichtung ergibt sich für aufgebrauchte Flüssigkeitsschichtdicken oberhalb von 300nm. Bei der Plasmavernetzung treten bei den genannten Schichtdicken große Vernetzungsunterschiede zwischen den oberflächennahen und substratnahen Bereichen der Dünnschicht auf, die bei vollständiger Vernetzung zu hohen Schichtspannungen führen. Sofern eine vollständige Vernetzung mit Haftungsanbindung zum Substrat über ein Plasma realisiert werden soll, treten aufgrund der Spannungen Risse auf. Diese sind in der Regel mit dem bloßen Auge erkennbar, spätestens aber mit Hilfe eines Mikroskops. Derartige Rissstrukturen werden bei der erfindungsgemäßen Beschichtung aufgrund einer wesentlich stärkeren Tiefenbehandlung nicht beobachtet.

[0132] Auch unter der Annahme, dass die Plasmavernetzung der Precursoren im Wesentlichen mit der UV-Strahlung, die aus dem Plasma stammt, erfolgt, sind dennoch deutliche Unterschiede feststellbar: Im Plasma wird elektromagnetische Strahlung in einem sehr breiten Spektralbereich, vom harten VUV-Bereich (< 100 nm) bis in den IR-Bereich, erzeugt. Diese große Bandbreite der faktisch wirksamen Wellenlängen führt zu einem Gradienten im Tiefenprofil der resultierenden Beschichtungen (vgl. auch weiter oben). Des Weiteren sind regelmäßig bei UV-Vernetzung mittels Strahlung aus dem Plasma auch schnelle Elektronen, Moleküle, angeregte Teilchen, Ionen und Molekülfragmente als Bestandteile eines Plasmas bei der Schichtbildung wirksam. Eine Oberfläche, insbesondere eine flüssige Precursorenschicht, die dem Plasma ausgesetzt ist, tritt regelmäßig in Wechselwirkung mit sämtlichen Bestandteilen des Plasmas. Diese gesamten Wechselwirkungen führen dazu, dass - wie oben beschrieben - eine sehr starke oberflächliche Vernetzung mit einem starken Spannungsgradienten entsteht. Diese Spannungen sind verantwortlich, für die regelmäßig auftretenden sichtbaren Risse, insbesondere bei aufgetragenen Precursorenflüssigkeitsschichtdicken von mehr als 250 nm.

[0133] Der Fachmann kann die Risse bereits ohne Hilfsmittel, spätestens mit Hilfe eines Mikroskops erkennen. Typischerweise ist ein unregelmäßiges Geflecht von Rissen zu erkennen; die Risse haben Breiten oft im μm -Bereich, die Länge der im Mikroskop erkennbaren Risse liegt im μm bis mm-Bereich. Ein Beispiel für eine solche Mikrorissbildung zeigt die Figur 10, die eine Mikroskopaufnahme einer plasmavernetzten Ölschicht (AK10000) mit einer mittleren Schichtdicke von 250 nm zeigt.

[0134] Eine Unterscheidung zwischen plasmavernetzten und mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Schichten aufgrund der Rissbildung kann der Fachmann leicht z. B. mittels Streulichtmessungen (analog zur Bestimmung von Kratzspuren im Taber-Abraser-Test, DIN 52347) oder im Sandrieseltest für transparente Materialien (DIN 52348) treffen.

[0135] Da davon auszugehen ist, dass die in den Beispielen (siehe unten) gefundenen Ergebnisse sich verallgemeinern lassen, lassen sich durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellte Schichten, insbesondere aber bevorzugte durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellte hydrophobe Schichten mit Wasserrandwinkeln $> 50^\circ$, deutlich vom Stand der Technik unterscheiden. Dem Fachmann stehen dazu selbstverständlich noch eine Reihe weiterer Methoden zur Unterscheidung hinsichtlich des Herstellungsverfahrens der jeweiligen Schicht zur Verfügung, die er je nach Zusammensetzung der zu untersuchenden Schicht zur Unterscheidung durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellter oder herstellbarer Schichten von anderen Schichten einsetzen wird, insbesondere optische Verfahren zur Beurteilung von Schichtdickengradienten.

[0136] Dementsprechend ist Bestandteil der Erfindung auch eine mittels eines erfindungsgemäßen Verfahrens herstellbare vernetzte Schicht.

[0137] Bevorzugt ist dabei eine solche Schicht, bei der das C-Signal im Tiefenprofil des Flugzeit-Sekundär-Ionenmassenspektrometrie-Profiles (TOF-SIMS) bei Normierung der Intensitäten auf das Siliciumsignal ein im Wesentlichen zur X-Achse (Sputterzyklen) parallelen Verlauf aufweist.

[0138] Ein bevorzugter erfindungsgemäßer Gegenstand besitzt eine im Sub-Mikrobereich strukturierte Oberfläche, umfassend auf dieser Oberfläche wenigstens teilweise eine erfindungsgemäße vernetzte Schicht, die im Sub-Mikrometerebereich nicht konturnachbildend ist.

[0139] Weiter bevorzugt ist ein erfindungsgemäßer Gegenstand, wobei für die vernetzte Schicht das C-Signal im

Tiefenprofil des Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie-Profiles bei Normierung der Intensitäten auf das Si-Signal einen im Wesentlichen zur X-Achse (Sputterzyklen) parallelen Verlauf aufweist, besonders bevorzugt bis zu einer Tiefe von 5 µm.

[0140] Bevorzugt ist ein erfindungsgemäßer Gegenstand oder eine erfindungsgemäße Schicht, wobei die vernetzte Schicht excimervernetzt ist.

3. Einsetzbare Precursoren

[0141] Bevorzugte einzusetzende Precursoren werden nachfolgend aufgezählt:

3.1 Silikonverbindungen

[0142] Synthetische polymere Verbindungen, in denen Silicium-Atome über Sauerstoff-Atome kettenartig verknüpft und die restlichen Valenzen des Siliciums durch Kohlenwasserstoffreste (insbesondere Methyl-Gruppen, aber auch Ethyl-Gruppen, Propyl-Gruppen, Phenyl-Gruppen u.a.) oder Fluorkohlenwasserstoff-Gruppen abgesättigt sind. Hierbei können die Molekülketten linear, verzweigt oder cyclisch sein. Bevorzugt sind nichtfunktionalisierte Silikone. Beispielfhaft seien genannt PDMS-Silikonöle oder entsprechende Fluorsilikone, bei denen die Methylgruppen teilweise oder vollständig durch Fluoralkyl-Gruppen ersetzt wurden.

3.2 Teil- und vollfluorierte Kohlenstoffverbindungen

[0143] Gesättigte und gegebenenfalls fluoriierte, perfluorierte Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Polytetrafluorethylen, Perfluorethylenpropylen (FEP), perfluorierte Alkylcarbonsäuren, Perfluoralkoxy-Polymere.

3.3 Halogenfreie, organische Flüssigkeiten

Kohlenwasserstoffe, Fettsäuren, Triglyceride, Mineralöle, Polyether.

[0144] Wie sich aus dem Vorgesagten ergibt, sind die Precursoren als Ausgangsstoffe für das erfindungsgemäße Verfahren nicht auf siliciumorganische Stoffe beschränkt. Es können auch Kohlenwasserstoffe, Fettsäuren, Triglyceride, Mineralöle, Polyether, fluoriierte oder teilfluorierte Öle als Ausgangsstoffe eingesetzt werden. Dabei können die Precursoren im Rahmen dieser Erfindung ein Reinstoff oder auch ein Stoffgemisch sein. Der Fachmann wird die Ausgangsstoffe insbesondere nach der benötigten Funktion für die entsprechenden Schichten auswählen. Beispielsweise erlaubt die Verwendung von fluoriierten Ölen als Precursoren die Herstellung von Beschichtungen mit PTFE-ähnlichen Eigenschaften, wie z. B. Säurebeständigkeit, abweisende, trennende Eigenschaften oder auch Gleiteigenschaften.

4. Einsetzbare Füllstoffe und Additive

[0145] Im erfindungsgemäßen Verfahren kann die Mischung, die die zu vernetzenden Precursoren enthält, auch weitere Bestandteile umfassen. Solche Bestandteile können gezielt eingesetzt werden, um den im erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Schichten bestimmte Funktionen zu vermitteln. Der Fachmann wird darauf achten, dass die Füllstoffe und Additive während der Aushärtung der Precursoren möglichst wenig Schaden nehmen. Dies ist insbesondere wichtig, wenn organische Additive zum Einsatz gelangen, die UV-empfindlich sind. Der jeweils eingesetzte Precursor sollte deutlich schneller zur Vernetzung gelangen, als dass wesentliche Änderungen der Additive stattfinden. Bei den Füllstoffen und Additiven kann es sich beispielsweise um Verbindungen oder Mischungen von Verbindungen aus den nachfolgend aufgezählten Einzelsubstanzen oder Substanzgruppen handeln:

- Markierende Substanzen, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Farbstoffen, Chromophoren, magnetisierbare Partikel, komplexierte Nanopartikel, lichtstreuende Substanzen, Farbstoffpigmente oder Leuchtstoffpigmente wie z.B. fluoreszierende oder phosphoreszierende Stoffe.
- Trenn- oder Gleitmittel, insbesondere Metallseifen von Fettsäuren, Siloxan-Harze, Paraffin-Wachse, Fette, Polymere oder anorganische Puder (wie Graphit, Talk u. Glimmer).
- Gleiten von Oberflächen unterstützende Substanzen, antimikrobielle Wirkstoffe, Fungizide, Insektizide, Bakterizide, Algizide, Virizide, Pestizide, (Bio-)Katalysatoren, Enzyme, Hormone, Eiweiße, Nährstoffe, Pheromone, medizinisch wirksame Stoffe, organoleptische aktive Stoffe, insbesondere Riech- und Aromastoffe, Emulgatoren, Tenside, Wachstumsstoffe wie Wachstumsregulierer, insbesondere für Knochenwachstum, UV-Absorber, photochrome oder

elektrochrome Substanzen, reflektierende Substanzen, leitfähige Substanzen, Wachse, Öle, Schmiermittel, insbesondere Metallseifen, organische Seifen, sulfonierte und sulfatierte Verbindungen, quartäre Amoniumverbindungen, Phosphortide, Amphoside, Bitterine, Fettalkohole, Propylenglykolmonostearat, partielle Fettsäureester, mehrwertige Alkohole mit gesättigten Fettsäuren, Polyoxidethylenester von Fettsäuren, Polyoxiethylenether von Fettsäuren und Polymerisationsprodukten aus Ethylenoxid und Propylenoxid bzw. Propylenglykol, Feststoffpartikel mit Primärpartikelgrößen bis zu 200 nm insbesondere Silber- oder Titanoxidpartikel, leitfähige Substanzen, Korrosionsschutzinhibitoren, Farbstoffe, Lumineszenzfarbstoffe, insbesondere elektrolumineszente, katolumineszente, cheminolumineszente, biolumineszente, thermolumineszente, sonolumineszente, fluoreszente und/oder phospholumineszente Lumineszenzfarbstoffe, organische oder anorganische Farbpigmente, magnetische Stoffe, organische oder anorganische Feststoffpartikel mit Primärpartikelgrößen von bis zu 100 μm , bevorzugt bis zu 20 μm und besonders bevorzugt bis zu 10 μm , insbesondere Metalle wie Silber, Kupfer, Nickel, Aluminium, Metalllegierungen, Halbleitermetalloxide, wie die von Titan, Zinn, Indium, Zink oder Aluminium, Nichtmetalle, Nichtmetallverbindungen, Salze (z.B. Salze organischer und anorganischer Säuren, Metallsalze), Zinksulfit, Magnetit, Siliciumoxid, Bohrnitrit, Graphit, organische Feststoffe, bevorzugt Nanofüllstoffe mit einer Vielzahl von Vernetzungspunkten, Kohlenstoffpartikel, Flüssigkristalle.

- Partikel, organisch oder anorganisch, bevorzugt mit einer Größenordnung im Durchmesser von 10nm bis 10 μm , bevorzugt 20nm bis 5 μm , besonders bevorzugt 50nm bis 2 μm . Partikel, rundliche Form oder flach mit Durchmesser 10nm bis 10 μm , bevorzugt 20nm bis 5 μm , besonders bevorzugt 50nm bis 2 μm . Partikelagglomerate, rundlich oder flach mit Größenordnung Durchmesser 10nm bis 10 μm , bevorzugt 20nm bis 5 μm , besonders bevorzugt 50nm bis 2 μm .

5. Beschichtungsverfahren

[0146] Dem Fachmann sind eine Reihe von Beschichtungsverfahren bekannt, um bei Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens die flüssige Schicht auf die zu beschichtende Oberfläche aufzubringen. Bevorzugt sind diese Verfahren so ausgestaltet, dass die Mischung, umfassend oder bestehend aus reaktionsträgen flüssigen Precursoren gleichmäßig aufgebracht wird.

[0147] Bevorzugte Aufbringungsverfahren hierfür sind:

- Spin-Coating, Tauchen (Dip- und Draincoating), Aerosolauftragsverfahren, diverse Sprüh- und Zerstäubungsverfahren beispielsweise unter Verwendung von Hochdruckdüsen, Ultraschallzerstäubern, Rotationszerstäubern, zusätzlicher Gaseinbringung ggf. unter Verwendung von zusätzlichen schnell flüchtigen Verbindungen, wie z.B. Lösemitteln oder langsam verdampfenden Substanzen wie z.B. Wasser; Rakeln, Pinseln, auch manueller Auftrag durch Wischen, Stempeln, Drucken (z.B. Tampondruck), Ausnutzen der Spreit- und Migrationseigenschaften von Silikon- und Mineralölen.
- Teilweiser oder lokaler Auftrag: Z.B. durch Drucken, Sprühen, eventuell mit Masken, partielles Tauchen; auch manuelles Teilentfernen des aufgetragenen Flüssigkeitsfilms.
- Flächiger Auftrag mit unterschiedlicher Schichtdicke, z.B. bedingt durch die Rauheit des Substrats (höhere Schichtdicke in den Tälern, geringe Schichtdicke auf den Spitzen), bedingt durch unterschiedliche Vorbehandlungsmethoden (z.B. durch eine Teilaktivierung/ Teilreinigung); durch unterschiedliche Ziehgeschwindigkeit beim Tauchverfahren (Dip-, Draincoating), Einsatz verschiedener Rakel etc.
- Kombinationen der genannten Beschichtungsverfahren.

[0148] Bei den genannten Verfahren kann die zu beschichtende Oberfläche während des Flüssigkeitsauftrages verschoben werden, rotiert werden oder anderweitig bewegt oder die Applikationseinheit relativ zum Substrat bewegt werden, um die gewünschte Schichtdicke homogen oder inhomogen oder mit Schichtdickengradient auf die gesamte oder auf eine Teilfläche aufzutragen.

[0149] Der Auftrag kann punktuell, linienartig, kurvenartig, 2-dimensional, 3-dimensional, in Form eines regelmäßigen Musters oder statistisch oder mit Hilfe einer Maske oder Anderweitig auf die ausgewählten Bereichen erfolgen.

[0150] Einige der genannten Auftragsverfahren applizieren den Flüssigkeitsfilm über eine Tröpfchenverteilung. Auch wenn die Größenordnungen sich zum Teil deutlich unterscheiden, ist diesen Verfahren gemeinsam, dass eine vollständige Bedeckung der Oberfläche über das Über- und Nebeneinanderlegen vieler Einzeltropfen erreicht wird. Hierdurch entstehen natürlicherweise lokale Unterschiede in der Schichtdicke. Diese Verteilung kann durchaus erwünscht sein, wenn hierdurch besondere Schichteigenschaften realisiert werden können. Um dennoch einen Ausgleich der Schicht-

dicke zu erreichen, kann das Substrat im Anschluss an den eigentlichen Flüssigkeitsauftrag mit einer oder mehreren der folgenden Maßnahmen behandelt werden:

- Das Substrat kann mechanisch bewegt, d.h. geschüttelt oder rotiert werden, um die Flüssigkeit gleichmäßig zu verteilen
- Die Viskosität der Flüssigkeit kann durch Erwärmung erniedrigt werden, z.B. in einem Ofen, durch Bestrahlung mit IR-Licht, durch Ionen-Beschuss oder anderen dem Fachmann bekannten Verfahren. Hierdurch wird die Fließfähigkeit des Flüssigkeitsfilms erhöht, so dass die Tröpfchen ineinander fließen können.
- Das Substrat kann einer lösungsmittelhaltigen Atmosphäre ausgesetzt werden, so dass der Flüssigkeitsfilm verdünnt und somit fließfähiger gemacht wird. Unterstützt werden kann die Verdünnung durch eine tiefere Temperatur des Substrates gegenüber der Atmosphäre. Das Lösungsmittel dampft anschließend nach Entfernen der lösungsmittelhaltigen Atmosphäre ab.

6. Substrate/Oberflächen

[0151] Wie weiter oben bereits beschrieben, ist bei entsprechender Auswahl der Precursoren die Beschichtung unterschiedlichster Oberflächen möglich. Dabei kann es bevorzugt sein, die Oberflächen durch ein geeignetes Verfahren zu aktivieren (oder passivieren), so dass eine verbesserte (oder je nach Bedarf abgeschwächte) Haftung der vernetzten Schicht auf der Oberfläche zustande kommt.

[0152] Geeignete Verfahren für die Oberflächenvorbehandlung sind beispielsweise Plasmaaktivierung, Beflammung, Corona-Behandlung, Laser-Vorbehandlung, Fluorierung, auch Aktivierung durch Bestrahlung mit UV-Licht, mechanische Vorbehandlungen (z.B. Strahlen, Schleifen, Bürsten, Polieren), chemische Vorbehandlungen (z.B. Reinigen, Beizen, Ätzen, Passivieren), elektrochemische Vorbehandlungen (z.B. Elektropolieren, Anodisieren, galvanisch Beschichten), Beschichtungen (z.B. mittels PVD-, CVD-, Plasma-, Solgel-, oder Lackierverfahren).

[0153] Bevorzugte Oberflächen (oder Substrate) sind Metalle, Gläser, Keramiken, Kunststoffe, insbesondere auch PTFE und PTFE-ähnliche Stoffe, Verbundwerkstoffe, Naturstoffe (wie Holz, Papier, Naturfasern), Textilien, Fasern, Gewebe, sowie glänzende, hoch reflektierende Oberflächen, raue Oberflächen, transparente Materialien wie z.B. Gläser oder Polymere, gefärbte, teiltransparente Materialien, nichttransparente Materialien.

[0154] Weitere bevorzugte Oberflächen sind 2D-Körper mit (ebenen) Oberflächen zur Teilbeschichtung oder allseitiger Beschichtung, Bahnware, Fasern, 2D-Oberflächen mit leicht gekrümmter Oberfläche, 3D-Körper mit (ebenen) Oberflächen zur Teilbeschichtung oder allseitigen Beschichtung.

7. Allgemeine Hinweise zur Verfahrensführung

[0155] Um dem Fachmann eine Anleitung zur Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtung zur Orientierung zu geben, werden im Folgenden verfahrenstechnische Hilfestellungen angegeben:

Vorbehandlung der Oberfläche

Reinigung

[0156] Je nach gewünschter Beschichtung kann es sinnvoll sein, die Oberfläche des zu beschichtenden Körpers vorzubehandeln. Hierunter sind im Wesentlichen die Aspekte der Reinigung und der Aktivierung zu verstehen.

[0157] Um gute Beschichtungsergebnisse zu erzielen, sind generell saubere Oberflächen zu verwenden. Schmutz, Fingerabdrücke, Späne, Staub etc. führen zu Beschichtungsfehlern und sind generell nach dem Stand der Technik zu entfernen. Es gilt z.B., dass Lösemittel zum Reinigen in der Regel in Abhängigkeit von der Verschmutzung und der zu reinigenden Oberfläche gewählt werden müssen. Mechanische Vorbehandlungen sind z.B. Strahlen, Schleifen, Bürsten, Polieren; chemische Vorbehandlungen sind z.B. Reinigen, Beizen, Ätzen, Passivieren; elektrochemische Vorbehandlungen sind z.B. Elektropolieren, Anodisieren, galvanisch Beschichten.

[0158] Sofern die zu beschichtenden Oberflächen nicht mit Fetten, Ölen oder anderen Verunreinigungen behaftet sind, reicht zur einfachen Reinigung ein manuelles Abwischen mit einem weichen, Isopropanol-getränkten Tuch. Staub kann z. B. mit Druckluft abgeblasen werden.

[0159] Sofern dünnschichtige organische Verunreinigungen auf der Oberfläche unterhalb von 100nm vorliegen, können diese durch Bestrahlung mit VUV-Licht (VakuumUltraViolette Strahlung mit einer Wellenlänge <190nm), bevorzugt aus einer Excimer-Lampe in Gegenwart von Sauerstoff abgebaut werden. Dem Fachmann ist es möglich, die Strahlungsdosis in Abhängig der Verunreinigung selbst zu wählen und den Reinigungserfolg zu bewerten.

Aktivierung

[0160] Da durch Aktivierung funktionelle Gruppen in die Oberfläche des zu beschichtenden Körpers eingebaut werden, wirken diese sich in der Regel positiv auf die Schichthftung aus. Daher ist eine routinemäßige Aktivierung generell zu empfehlen.

[0161] Um dünne gleichmäßige Flüssigkeitsschichten zu realisieren ist es notwendig, dass der verwendete Precursor auf der Oberfläche spreitet. Um diese Bedingung zu erreichen, kann der Fachmann z. B. die Festkörperoberflächen- spannung des Substrates (der zu beschichtenden Oberfläche) bestimmen und gegebenenfalls durch einen Aktivie- rungsvorgang erhöhen. Unabhängig von dem zu beschichtenden Material ist bevorzugt eine Festkörperoberflächen- spannung oberhalb von 45mN/m, weiter bevorzugt oberhalb 60mN/m einzustellen. Für die Aktivierung stehen eine Reihe von Techniken zur Verfügung. Bevorzugt werden die Aktivierung in einem Sauerstoffplasma oder die Aktivierung der Oberfläche durch eine Excimerlampe (z. B. 120 s bei Luftatmosphäre oder 60s Bestrahlung bei Sauerstoff mit einem Druck von 100mbar).

[0162] Besonders bei der Beschichtung von Polymeren ist eine Erhöhung der Festkörperoberflächen- spannung hilf- reich, bei Metallen kann, wenn keine anderen Gründe dafür sprechen, auf eine Aktivierung verzichtet werden.

[0163] Insbesondere ist die Aktivierung bei der Darstellung von Korrosionsschutzschichten, Anlaufschutzschichten, Haftvermittler- und Primerschichten, elektrische Isolationsschichten, Barrierschichten, und glättenden bzw. versiegelnden Schichten zu bevorzugen.

[0164] Für nicht gleichmäßige, nicht geschlossene (teil-geschlossene) Beschichtungen kann auf die Aktivierung ver- zichtet werden. Hierzu gehört beispielsweise die Antifingerprint-Beschichtung.

[0165] Für einige Beschichtungstypen wie z.B. der strukturierten, Topografie gebenden Beschichtung kann die Erhö- hung der Festkörperoberflächen- spannung kontraproduktiv sein. Hier wird der Effekt ausgenutzt, dass der Precursor auf der Oberfläche Tröpfchen bildet. Im Falle von zu beschichtenden Polymeren ist aufgrund der niedrigen Oberflächen- energie daher keine Vorbehandlung notwendig. Metalle und Gläser sollten dagegen bei Bedarf zusätzlich behandelt wer- den. Kann der Tröpfchen-Effekt nicht über die Wahl des Precursors allein erreicht werden, kann stattdessen eine hy- drophobe Beschichtung verwendet werden (z.B. mit Hilfe eines Plasmaabscheidungsprozesses).

Spreiten des Precursors

[0166] Ein Spreiten einer Flüssigkeit auf einer Festkörperoberfläche wird nur unter bestimmten Vorraussetzung be- obachtet. Das Verhalten eines Tropfens auf einer Festkörperoberfläche wird im Gesamten durch das Dreiphasensystem bestehend aus Festkörperoberfläche, Flüssigkeit und Umgebungsatmosphäre bestimmt. In der Regel wird zur Beschrei- bung der vorliegenden Energieverhältnisse der Kontaktwinkel bemüht. Er kann als Maß verwendet werden, um zu beschreiben, inwieweit eine Flüssigkeit dazu neigt, auf der Oberfläche zu spreiten oder Tröpfchen zu bilden. Unter vollständigem Spreiten wird verstanden, dass ein aufgebracht Flüssigkeitstropfen einen Kontaktwinkel von 0° Grad aufweist, was theoretisch bedeutet, dass die Flüssigkeit eine beliebig große Fläche bedeckt und ein aufgebracht Tropfen sich selbstständig unendlich dünnt. Ein solches Verhalten ist ansatzweise für Silikone zu erkennen, welche sich über die Zeit über eine große Fläche ausbreiten können. Im Sinne dieser Erfindung und im praktischen Umgang soll unter Spreiten verstanden werden, dass der statische Kontaktwinkel kleiner als 10° Grad ist. Der Fachmann kann den Kontaktwinkel mit einem geeigneten Messinstrument bestimmen.

[0167] Eine Vorraussetzung zum Spreiten ist, dass die Festkörperoberflächen- spannung der zu beschichtenden Ober- fläche deutlich größer ist als die Oberflächen- spannung der aufgetragenen Flüssigkeit. Für den praktischen Umgang wird daher empfohlen dass die bereitgestellte Festkörperoberfläche eine Festkörperoberflächen- energie von zumindest 45 mN/m aufweist. Ein verwendetes Lösungs- oder Verdünnungsmittel für den Precursorauftrag sollte eine Oberflä- chen- spannung von ≤ 30 mN/m aufweisen.

Auswahl des Precursors

[0168] Bevorzugt werden nur Precursoren mit einem Molekulargewicht größer 600 g/mol verwendet.

[0169] Der Precursor weist vorzugsweise einen niedrigen Dampfdruck auf, so dass er die bereitgestellte Festkörper- oberfläche bis zum Bestrahlen stabil bedeckt. Der Fachmann wählt einen solchen Precursor aus u. a. anhand der geplanten Zeit, die zwischen dem Precursorauftrag und der Bestrahlung verstreichen soll, anhand der Prozess- temperatur und des Prozessdrucks. Für längere Zeiten bis zur Vernetzung größer 1 Stunde sollte bevorzugt ein Precursor mit einer hohen Viskosität eingesetzt werden, z.B. statische Viskosität größer 10000 mm²/s. Vorzugsweise besitzt der Precursor einen Dampfdruck von nicht mehr als 1 mbar bei 25 °C; besonders bevorzugt beträgt der Dampfdruck nicht mehr als 0,1 mbar bei 25 °C.

[0170] Für die Darstellung einer Antifingerprint-Beschichtung können Silikonöle verwendet werden. Als sehr brauchbar haben sich lineare Silikone mit Viskosität im Bereich 50 bis 10000 mm²/s erwiesen.

[0171] Ebenso können Silikone zur Darstellung von Korrosionsschutzschichten, als Anlaufschutz oder als Barrierschichten verwendet werden. Aufgrund des Spreitungsvermögens eignen sich die Silikone ebenso als Precursor für glättende Beschichtungen.

5 Precursorauftragsverfahren

[0172] Die Wahl eines geeigneten Auftragsverfahrens kann unter Berücksichtigung der folgenden Aspekte erfolgen:

Form bzw. 3D-Geometrie der Festkörperoberfläche, Precursors, Kosten, Zeitdauer, gewünschte Oberflächenbeschichtung, Integration in den Gesamttherstellungsprozess, Arbeitsdruck etc.

[0173] Im Folgenden werden einige Details von bevorzugten Applikationsverfahren dargestellt und diskutiert:

Spincoatingverfahren eignen sich bevorzugt für flache, runde Substrate, die dem Precursor erlauben, die gesamte Oberfläche sehr gleichmäßig und in der Schichtdicke homogen zu bedecken. Das Verfahren eignet sich somit bevorzugt für geschlossene, homogene Schichten, z.B. für optische Schichten. Mit kleinen Einschränkungen können über Spincoating auch leicht gekrümmte Oberflächen beschichtet werden. Die Schichtdicke wird über die Drehzahl oder durch Verdünnen des Precursors mit einem flüchtigen Lösemittel eingestellt. Der Fachmann muss darauf achten, dass ein geeignetes Lösemittel verwendet wird, welches beim Spincoating nicht zu schnell und nicht zu langsam abdampft. Beispielsweise können lineare, nicht funktionalisierte Silikone der AK Serie (Wacker Chemie AG) mit Hexamethyldisiloxan (HMDSO) als Lösemittel ideal verwendet werden. Es entstehen aufgrund der geringen Mengen an Precursor und Lösemittel relativ geringe Kosten.

[0174] Tauchverfahren eignen sich bevorzugt bei flachen und leicht gekrümmten Oberflächen. Ein geeignetes Tauchbecken kann nahezu in jeder beliebigen Größe aufgebaut werden. Mit dem Volumen des Tauchbeckens entstehen zum Teil nicht zu vernachlässigende Kosten. Das zu beschichtende Bauteil wird in die Flüssigkeit getaucht, anschließend mit definierter Geschwindigkeit herausgezogen oder der Flüssigkeitsstand abgelassen. Die Geschwindigkeit und das Verhältnis des Precursors zum eingesetzten Lösemittel bestimmt die Beschichtungsdicke. Beispielsweise können mit dem Silikonöl AK50 und dem Lösemittel HMDSO im Verhältnis 1:5 bis 1:10 und Ablassgeschwindigkeiten im Bereich von 1 bis 10cm/min Precursorschichtdicken im Bereich 50 bis 500nm erzeugt werden. Das Verfahren ist prädestiniert für Schichten, bei denen die Schichtdicke sukzessive erhöht werden soll. Es handelt sich um homogene, geschlossene Schichten. Problematisch können sich Hinterschneidungen auswirken, in denen der Precursor sich ansammelt und sich gegebenenfalls nach Drehen des Bauteils unkontrollierbar über die Oberfläche verteilt.

[0175] Sprühverfahren eignen sich bevorzugt zur Darstellung von nicht geschlossenen Beschichtungen mit inhomogener Schichtdicke. Sie können prinzipiell alle Oberflächenformen bedienen, sofern die gesamte Oberfläche dem Sprühkopf zugänglich ist. Die Sprühverfahren kommen gegebenenfalls ohne Lösemittel aus. Sie erzeugen auf der Oberfläche eine Tröpfchenverteilung. Der Fachmann berücksichtigt dabei, dass die Größe der Tröpfchen je nach eingesetzter Sprühtechnik stark variieren kann. Beispielsweise eignet sich ein Ultraschallzerstäuber, um durch die Tröpfchen-Bedeckungen mit Durchmessern bis zu 100µm entstehen zu lassen (z.B. für Antifingerprint-Beschichtung). Mit geeigneten Sprayköpfen können allerdings auch geschlossene Schichten mit Schichtdickenabweichungen unterhalb von 10% erzeugt werden (z.B. für Korrosionsschutz, Anlaufschutz etc.). Sprühverfahren sollten bevorzugt bei der 3D-Beschichtung eingesetzt werden und eignen sich gut für Bahnwarenbeschichtung.

[0176] Aerosol-Verfahren eignen sich für die Beschichtung von 2D- und 3D-Körpern. Das erzeugte Aerosol kann innerhalb eines Schrittes auf die gesamte Oberfläche appliziert werden. Die notwendigen Substanzmengen sind als verhältnismäßig gering einzustufen. Mit dem Aerosolverfahren lassen sich sowohl geschlossene Bedeckungen als auch offene Bedeckungen realisieren. Aerosolverfahren sollten bevorzugt bei der 3D-Beschichtung eingesetzt werden und eignen sich auch gut für Bahnwarenbeschichtung. Ebenso können Textilien gut mit diesem Verfahren beschichtet werden.

[0177] Roll-to-Roll Verfahren eignen sich für die Beschichtung von ebenen Substraten z.B. von Bahnware.

50 Schichtdicken

[0178] Der Fachmann hat zu unterscheiden zwischen mittlerer Schichtdicke und lokal aufgebracht Schichtdicke. Unter der mittleren Schichtdicke ist die über eine große Fläche gemittelte Schichtdicke zu verstehen. Hierbei werden allerdings stets nur die Bereiche der Oberfläche des beschichteten Substrates in die Berechnung einbezogen, auf denen tatsächlich eine (Teil-)Beschichtung vorhanden ist. Das heißt, dass insbesondere nicht zu beschichtende Rückseiten oder Seitenflächen nicht mit in diese Berechnung einbezogen werden. Die Gesamtfläche der teilbeschichteten Bereiche wird stattdessen vollständig berücksichtigt, d.h. bei einer z.B. inselartigen Beschichtung wird der Flächenanteil zwischen den beschichteten Inseln vollständig berücksichtigt. Lokale Schichtdicke bedeutet demgegenüber, dass ein tatsächlich

bedeckter Bereich einer vernetzten Beschichtung betrachtet wird.

[0179] Sofern nicht speziell erwünscht (z.B. bei strukturierten Beschichtungen), ist davon auszugehen, dass ein Flächensegment der Größe 1mm^2 ausreicht, um über die typischen Schichtdicken eine Aussage treffen zu können. Daher kann die über ein Ellipsometer oder Reflektometer ermittelte Schichtdicke als mittlere Schichtdicke angesehen werden.

Beispielsweise mit Hilfe eines Mikroskops kann der Fachmann durch die Betrachtung der Interferenzfarben innerhalb des zuvor ausgemessenen Flächensegments eine Aussage über die lokalen Schichtdicken treffen.

[0180] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können Schichtdicken von 3 nm bis $10\text{ }\mu\text{m}$ (Schichten ohne Additive) effektiv realisiert werden. Entscheidend ist die Schichtdicke nach Bestrahlung. Der Fachmann hat daher die Schichtdicke nach der Bestrahlung zu bestimmen und anschließend aufgrund des stattfindenden Schichtschumpfes während der Bestrahlung die Schichtdicke für den Precursorauftrag zu berechnen.

[0181] Die gewünschten Abweichungen von der lokalen zur mittleren Schichtdicke bzw. die gewünschte Schichtdickenhomogenität stellt der Fachmann bevorzugt über die Wahl des Precursorauftrags ein. Der Fachmann hat dennoch zu bedenken, dass die flüssige Precursorschicht sich bis zur Bestrahlung (Excimervernetzung) wie eine Flüssigkeit verhält. Dies kann zu erwünschten Effekten führen: Schließen von Poren durch Migration; Glättung, indem der Precursor sich bevorzugt in den Täler der Oberfläche ansammelt; Tröpfchenbildung zur Topografiegebung. Gegebenenfalls besteht die Möglichkeit unter Zuhilfenahme weiterer Techniken, die genannten Effekte zu beschleunigen, z.B. durch Wärmezuführung (mittels z. B. IR-Strahler).

[0182] Für Schichten, welche einen optisch für das unbewaffnete Auge homogenen Eindruck vermitteln, können z. B. zwei Strategien verwendet werden: Zum einen können homogene Schichten aufgetragen werden, welche bevorzugt Abweichungen relativ zur mittleren Beschichtungsdicke von weniger als 10 Prozent aufweisen. Als Vorteilhaft hat sich insbesondere eine mittlere Gesamtschichtdicke im Bereich von 170 bis 210 nm erwiesen. Diese erzeugt einen gelblich-hellblauen Farbeindruck, der auf vielen Oberflächen, vor allem auf Metallen, nahezu nicht wahrgenommen wird. Zum anderen können Beschichtungen verwendet werden mit lokalen Schichtdickenunterschieden bis zu 200% , wobei der gesamte Bereich an Schichtdickenvariation innerhalb einer lateralen Strecke unterhalb von $100\text{ }\mu\text{m}$ eingestellt wird. Derartige schnelle Schichtdickenvariationen können aufgrund ihrer Größe von Auge nicht aufgelöst werden (Erzeugung beispielsweise durch Sprayverfahren oder Aerosolkondensation).

[0183] Für Korrosionsschutzschichten und Anlaufschutzschichten kann es vorteilhaft sein, wenn diese aus einem Mehrschichtsystem bestehen. Besonders gute Ergebnisse wurden mit einem Zweischichtsystem erzielt, wobei die Basisschicht eine Schichtdicke unterhalb von 100 nm nach Excimer-Vernetzung und die Deckschicht eine Schichtdicke oberhalb von 200 nm nach Excimer-Vernetzung besaßen. Die Beschichtung muss nicht zwangsläufig homogen sein, ist aber im Regelfall geschlossen.

[0184] Für die Anfertigung von Trennschichten bietet es sich an mindestens eine Schichtdicke von 100 nm zu verwenden. Höhere Schichtdicken versprechen eine höhere Verschleißfestigkeit. Der Fachmann muss diese nach den gewünschten Erfordernissen einstellen.

[0185] Für glättende Schichten sollten bevorzugt Schichtdicken im Bereich von 10 bis 80 Prozent der arithmetischen Rauheit R_a verwendet werden. Das Glättungsergebnis kann nach der Beschichtung beispielsweise mit Hilfe eines Profilometers zur Rauheitsbestimmung (bei transparenten Beschichtungen gegebenenfalls nach Bedampfen mit einer dünnen Licht reflektierenden Schicht) kontrolliert werden.

[0186] Für optische Schichten, insbesondere Transmissions- und Reflexionsschichten wie auch Bandfilter, kann der Fachmann die Schichtdicke in Hinblick auf den zu erzielenden Effekt auswählen. Die Schichtdicke kann in Abhängigkeit der Wellenlänge und des Brechungsindex berechnet werden (u.a. Fresnel-Formeln).

[0187] Für Kratzschutzschichten werden bevorzugt höhere Schichtdicken eingesetzt bzw. erzeugt, beispielsweise für PC bzw. PMMA eine Gesamtschichtdicke größer $2\text{ }\mu\text{m}$, vorzugsweise zwischen $4\text{ }\mu\text{m}$ und $10\text{ }\mu\text{m}$ oder für Aluminium eine Gesamtschichtdicke oberhalb von $2\text{ }\mu\text{m}$. Diese können in einem Zyklus erzeugt werden oder in mehreren Zyklen.

[0188] Für die Erzeugung einer Antifingerprint-Beschichtung ist bevorzugt eine lokale Schichtdicke im Bereich von 150 bis 250 nm anzuwenden. Bei einem Verhältnis zwischen offenerer zu geschlossener Beschichtung von $1:1$ ergibt sich bevorzugt eine mittlere Schichtdicke von 75 bis 125 nm . Bevorzugt ist, dass die lateralen Dimensionen der inselartigen Bedeckungen 1 bis $100\text{ }\mu\text{m}$ betragen.

Handhabung der flüssigen Precursorschicht

[0189] Bis zur Bestrahlung des flüssigen Precursors verhält sich der Film wie eine Flüssigkeit. Hiermit verknüpfte Effekte können erwünscht sein oder nicht. Insbesondere ist unerwünscht, dass Staub auf die Oberfläche gelangt, der Precursor hierdurch einen Meniskus bildet und die Beschichtung schlimmstenfalls einen Beschichtungsdefekt aufweist.

[0190] Bei der Handhabung sollte daher darauf geachtet werden, dass die Precursorverteilung nicht unerwünscht verändert wird. Dies trifft auch auf die faktisch zu beschichtende Oberfläche zu (z. B. Veränderung kann erfolgen durch Staubkörner, Precursorverunreinigungen etc.) Gegebenenfalls sollten Abzüge verwendet werden und die Precursor beaufschlagten Bauteile in geschlossenen Behältnissen verwahrt werden. Die Zeiten zwischen der Applikation und

Bestrahlung des Flüssigkeitsfilms sollte möglichst kurz gehalten werden (kleiner 1 Stunde, bevorzugt kleiner als 1 Minute, weiter bevorzugt erfolgt die Bestrahlung im direkten Anschluss an die Applikation).

Umgang mit Füllstoffen und Additiven

[0191] Werden Mischungen mit Füllstoffen und Additiven verwendet bedenkt der Fachmann, dass diese Stoffe bei nicht vollständiger Dispergierung als Agglomerate vorliegen. Dies hat zur Folge dass die tatsächliche Partikelgröße (der Agglomerate) zum Teil deutlich abweicht von der vom Lieferanten angegebenen Primärteilchengröße. Es reicht daher nicht, eine gewünschte Primärteilchengröße zu verwenden, die Beigaben müssen auch geeignet in der Precursorflüssigkeit dispergierbar sein (gegebenenfalls durch geeignete Stabilisatoren), anderenfalls ist die Größe der Agglomerate zu betrachten.

[0192] Füllstoffe und Agglomerate beeinflussen die tatsächliche Schichtdicke des Precursors. Liegt die Partikelgröße der Beigaben deutlich unterhalb der anvisierten Schichtdicke, so kann die Beeinflussung der Partikel auf die Schichtdicke vernachlässigt werden. Liegt die Partikelgröße der Beigaben in derselben Größenordnung der anvisierten Schichtdicke, so bilden sich um die Partikel Menisken aus (Anhäufung von Precursormaterial), so dass hierdurch eine lokal erhöhte Schichtdicke resultiert (und somit einer Erhebungen bezogen auf die Schichtoberfläche). Der Fachmann beobachtet die auftretenden Veränderungen. Beispielsweise können hierzu mit Hilfe eines Mikroskops die für dünne Schichten typischen Interferenzfarben zur Beurteilung genutzt werden. Die Partikelverteilungen können mit Hilfe eines Mikroskops oder mit einem Rasterelektronenmikroskops untersucht werden.

[0193] Die Art der Füllstoffe und Agglomerate wählt der Fachmann in Hinblick auf die gewünschten Funktionalitäten aus. Hierzu finden sich im vorliegenden Text zahlreiche Hinweise.

Auswahl der Strahlungsquelle und eingesetzten Wellenlänge

[0194] Als erfindungsgemäß geeignete Strahlungsquelle kommen ausschließlich Lichtquellen in Betracht mit einer Wellenlänge von $\leq 250\text{nm}$. Entsprechende Lichtquellen können beispielsweise sein: Excimer-Laser, Excimer-Lampen oder Quecksilberdampflampen. Die Quellen unterscheiden sich vor allem hinsichtlich der bereitgestellten Energie, des Spektrums und der Kohärenz des Lichtes. Allen gemeinsam ist, dass sie energiereiches Licht mit Wellenlängen unterhalb von 250nm aussenden. Diese ist notwendig, um unabhängig vom betrachteten Precursor die erforderlichen Bindungsbrüche (ausreichend ist die Energie, die zum Bruch einer Einfachbindung benötigt wird) aufzubringen. Die erzeugten Radikale sind Voraussetzung zur notwendigen Vernetzung des Precursors. Auch für die Eindringtiefe der Strahlung ist der Einsatz der genannten Strahlungsquellen wünschenswert.

[0195] Der Fachmann wählt die Strahlungsquelle in Hinblick auf die geplante Anwendung. Er bedenkt, dass Laser in der Regel sehr hohe Leistungen bzw. Intensitäten bereitstellen, jedoch ein sehr eng begrenztes Flächensegment bearbeiten. Für kleine Flächen im mm^2 bis cm^2 -Bereich kann ein Laser vorteilhaft sein. Für die Bearbeitung von großen Flächen (dm^2 bis m^2) muss ein Laser die Oberfläche absannen, was sich negativ auf die Gesamtbearbeitungszeit auswirkt. Durch Überlappung der Einzelpulse können zudem Inhomogenitäten entstehen. Dennoch ist das Behandlungsergebnis aufgrund der Kohärenz des Lasers abstandsunabhängig. Dies gilt nicht für Excimerlampen, welche inkohärent strahlen und die Strahlungsleistung aufgrund der radialen Abstrahlung mit dem Abstand abnimmt. Aufgrund der radialen Abstrahlung sind die Excimerlampen jedoch großflächige Strahlungsquellen und daher bei großen Flächen und vor allem bei flachen Substraten zu bevorzugen. Quecksilberstrahler stellen im Gegensatz zu den Excimer-Quellen keine Linienstrahler dar, was bedeutet dass sie einen gewissen Anteil ihrer Gesamtstrahlung in Spektralbereiche abstrahlen, welche nicht unterhalb von 250nm liegen. Der Fachmann bedenkt daher zum einen, dass somit nur ein Anteil der Gesamtleistung der Strahlquelle in den Bereich $\leq 250\text{nm}$ fällt, und zum anderen, dass durch die Strahlungsanteile mit Wellenlängen $> 250\text{nm}$ zusätzliche Effekte auftreten können (beispielsweise unerwünschte Erwärmung durch IR-Strahlungsanteile).

[0196] Für die Darstellung von lokalen Beschichtungen kann der Fachmann z. B. wie folgt vorgehen: Er verwendet einen Laser und nutzt die kleine Bestrahlungsfläche aus, um lokale Flächenelemente erfindungsgemäß zu bestrahlen oder er verwendet Masken, die er ganzflächig z.B. mit einer Excimerlampe bestrahlt. Hierfür sollten die Masken möglichst nah an den flüssigen Precursorfilm herangebracht werden (näher 1cm , bevorzugt näher 5mm). Je dichter die Maske an die Oberfläche gebracht wird, desto höhere Kantenschärfe kann erzielt werden.

Prozessatmosphäre

[0197] Prinzipiell ist die Bestrahlung bei Atmosphärendruck, bei Niederdruck bzw. bei verschiedenen Prozessgasen und auch Mischungen möglich. Entscheidend für den Beschichtungserfolg ist in erster Linie die Strahlungsleistung bzw. -dosis. Das Prozessgas kann die Schichteigenschaften mitbestimmen (z.B. Sauerstoff für hydrophile Schichten), wird aber erfahrungsgemäß vorrangig aus technischen Gesichtspunkten gewählt.

[0198] Der Fachmann berücksichtigt, dass auch Gase bei Wellenlängen unterhalb von 250nm Strahlung absorbieren und gegebenenfalls chemisch umgewandelt werden. Durch Strahlungsabsorption nimmt zunächst die Strahlungsintensität auf der zu behandelnden Oberfläche ab. Der Fachmann sollte daher überprüfen, wie hoch die tatsächliche Strahlungsleistung ist. Dies kann durch direkte Messung mit entsprechenden Messgeräten erfolgen oder der Fachmann legt den zugehörigen Absorptionskoeffizienten des Prozessgases zu Grunde und berechnet die resultierende Strahlungsleistung. Allgemein gilt, je niedriger der Arbeitsdruck, desto mehr Strahlung gelangt auf die Oberfläche. Somit hat der Fachmann mit Hilfe des Drucks einen Prozessparameter, mit dem er die auftreffende Strahlungsleistung regeln kann. Der Effekt der Absorption sollte vor allem bei der Verwendung von Sauerstoff oder Sauerstoff-haltigen Mischungen (auch Luft) nicht außer Acht gelassen werden.

[0199] Der Fachmann hat darauf zu achten, dass durch die Absorption chemische Veränderungen in der Gasatmosphäre auftreten können. Insbesondere können in Sauerstoff Radikale, auch Ozon-Moleküle, erzeugt werden. Diese sind bei falschem Umgang gesundheitsschädlich. Hier muss durch Abzüge, durch Spülen der Bestrahlungskammer, durch Einhausung etc. Vorsorge getroffen werden.

[0200] Aus technischer Sicht sind Edelgase, Stickstoff bzw. CO_2 als Prozessgase zu bevorzugen, da diese die Strahlung der genannten Strahlungsquellen nahezu ohne Absorptionsverluste durchstrahlen. Durch ihren Einsatz wird ohne Strahlungsverlust die Möglichkeit gegeben, die Bestrahlung auch bei Atmosphärendruck durchzuführen. Dies hat zur Folge, dass der technische Aufwand gegebenenfalls reduziert werden kann und ein System durchaus ohne Vakuumtechnik und inline aufgebaut werden kann, z.B. durch Stickstoffvorhänge, CO_2 -Wannen oder ähnliches.

[0201] Bevorzugt werden Prozesse, die bei Atmosphärendruck ablaufen, in der Regel kann der Einsatz eines Inertgases den Effekt einer Unterdruckatmosphäre ersetzen. Der Fachmann hat dennoch vor allem auf den Restsauerstoffgehalt zu achten. Empfohlen wird beispielsweise, die Prozesskammer auf einen Unterdruck von 10^{-2} mbar abzupumpen und erst dann mit der gewünschten Arbeitsgasatmosphäre zu füllen (bzw. durch technische Maßnahmen darauf zu achten, dass ein entsprechender Sauerstoffrestgehalt in der Prozessgasatmosphäre vorliegt). Bei der Herstellung von hydrophoben Beschichtungen sollte bevorzugt diese Vorgehensweise strikt eingehalten werden. Bei der Herstellung von hydrophilen Beschichtungen kann ein Restanteil von Sauerstoff durchaus von Vorteil sein (z.B. 1 bis 25% Sauerstoff in Stickstoff oder einem anderen Inertgas oder Bestrahlung in Luft). Die Prozessgase werden dabei hauptsächlich mit Radikalen, die durch die Strahlung im Precursor erzeugt werden, reagieren. Es ist aber auch möglich, dass die Strahlung, wie bei Sauerstoff, bereits in der Gasphase Prozessgasradikale erzeugt. Hierdurch entsteht nicht nur das reaktive Ozon, sondern auch die Möglichkeit der Reaktion mit dem Precursor. Diese Effekte kann der Fachmann selbstverständlich nutzen, um gegebenenfalls gezielt einen Einbau von Prozessgas in die zu erzeugende Schicht zu bewirken. Dabei lässt sich sogar die Menge des eingebauten Prozessgases über Parameter wie Gaszusammensetzung und -druck steuern.

Bestrahlungsdosis (Wahl der Bestrahlungsdauer und des Abstandes)

[0202] Entscheidend ist die Strahlungsdosis, die während der Bestrahlung auf die Precursoroberfläche fällt. Unter der Strahlungsdosis ist hierbei das Produkt der Strahlungsintensität (d.h. Energie pro Fläche und Zeit) und der Behandlungszeitdauer zu verstehen.

[0203] Grundsätzlich lässt sich die Strahlungsdosis über die Zeitdauer, den Abstand (bei inkohärenten Strahlungsquellen) und über die Absorption im Prozessgas steuern.

[0204] Eine Steuerung über das Prozessgas (durch Strahlungsabsorption) ist bedingt möglich, sofern nicht die Gaszusammensetzung genau eingehalten werden muss. Die Abbildungen Fig. 6 und Fig. 7 aus dem Beispiel 1 verdeutlichen den Effekt des Prozessgases auf die Vernetzung einer Ölschicht: Durch die hohe Absorption an Luft gelang nur ein geringer Teil der Strahlerleistung auf die Oberfläche und die Vernetzung verläuft entsprechend langsamer ab. Sofern der Fachmann auch ein geeignetes Referenzsubstrat bei seinen Beschichtungen verwendet, hat er, wie im Beispiel aufgezeigt, jederzeit die Möglichkeit, sich über die IR-Spektroskopie einen Eindruck über die erzielte Wirkung zu verschaffen. Insofern sei auch auf die Ausführungen und Parameter dieses und weiterer Beispiele verwiesen.

[0205] Um den Fachmann eine weitere Hilfestellung zu geben, seien an dieser Stelle erfindungsgemäß einige Abschätzungen zur Wahl einer geeigneten Strahlungsdosis angegeben:

Strahlerleistung $P=100\text{W}$ auf $h=40\text{cm}$ Lampenlänge. Für einen Abstand von $r=10\text{cm}$ vom Mittelpunkt der Lampe aus ergibt sich die Strahlungsintensität wie folgt: Die Oberfläche eines Zylinders im Abstand von $r=10\text{cm}$ beträgt $A=2\pi r \cdot h \sim 2500\text{cm}^2$, die Intensität beträgt somit $I=P/A \sim 40\text{mW/cm}^2$. Für eine Bestrahlungsdauer von $t=60\text{s}$ ergibt sich somit eine Strahlungsdosis von $I \cdot t \sim 2,4\text{Ws/cm}^2$.

[0206] Im Beispiel 1 sind in Tabelle Tab.2 und Tab. 3 einige Parameter zur Bestrahlung genannt:

Z.B. ist die Bestrahlung eines Silikonöls bei Luft mit einer Dosis von 65mWs/cm^2 (inklusive Absorption) ausreichend, um eine Veränderung der Schichteigenschaften mit der IR-Spektroskopie zu erkennen, die Dosis ist jedoch nicht

ausreichend, um eine feste Schicht zu erzeugen. Für eine nicht abwischbare Schicht sind hier mindestens 2Ws/cm^2 bei Luftatmosphäre notwendig.

[0207] Für die Bestrahlung eines Silikonöls bei Stickstoffatmosphäre kann z. B. mit einer Dosis von 400mWs/cm^2 bereits eine wischfeste Beschichtung erzeugt werden, bei Bestrahlung mit 12Ws/cm^2 erhält man eine wischfeste, hydrophile Schicht.

[0208] Hierzu sei auf das Beispiel 1 verwiesen.

[0209] Zur Orientierung seien folgende Parameterbereich für die Bestrahlung mit einer Excimerlampe bei 172nm (100W , Länge 40cm) in Stickstoff genannt, um eine wischfeste Beschichtung zu erhalten:

Bestrahlungsdosis:	Abstand zum Lampenzentrum	Bestrahlungsdauer	Intensität
500 mWs/cm^2	3 cm	~ 4 s	130 mW/cm^2
	10 cm	~ 13s	40 mW/cm^2
10 Ws/cm^2	3 cm	~ 80 s	130 mW/cm^2
	10 cm	~ 250 s	40 mW/cm^2

[0210] Es ist für die praktische Anwendung mit einer UV-Excimerlampe mit einer zentralen Emissionswellenlänge von 172nm bevorzugt, den Arbeitsbereich für sämtliche Anwendungen auf den folgenden Parameterbereich einzugrenzen:

Bestrahlungsdosis:	Abstand zur Lampenunterkante	Bestrahlungsdauer	Intensität
200 mWs/cm^2 bis 200 Ws/cm^2	0,1 bis 10 cm	0,5 s bis 20 min.	1 bis 10.000 mW/cm^2

[0211] Für die Behandlung von Bahnware wird empfohlen, den Abstand möglichst gering zu wählen, um über eine hohe Intensität kurze Bestrahlungsdauern zu realisieren und somit eine hohe Bahngeschwindigkeit zu ermöglichen.

[0212] Für 3D-Objekte oder Oberflächen mit Höhenunterschieden im cm-Bereich wird empfohlen, einen höheren Arbeitsabstand zu wählen. Hierdurch sinken die relativen Unterschiede in den lokalen Strahlungsdosen im Vergleich zu einem geringen Arbeitsabstand.

Zyklenanzahl

[0213] Da für das Beschichtungsergebnis die Strahlungsdosis entscheidend ist, kann eine 1-lagige Schicht wahlweise innerhalb eines Zyklus oder bei gleicher Gesamtbestrahlungsdauer in einer beliebigen Anzahl von kurzen Zyklen bestrahlt werden. Beim Einsatz von Lasern ist zu beachten, dass diese durchaus im gepulsten Betrieb arbeiten. Hierbei ist jeder Einzelpuls als eigener Zyklus anzusehen. Sofern keine Gründe dagegen sprechen (z.B. Erwärmung bei sehr hohen Bestrahlungsdosen) ist es bevorzugt, die Beschichtung innerhalb eines Zyklus zu vernetzen.

[0214] Für einige Beschichtungen ist eine gute Haftung oder eine geschlossene, fehlerfreie Beschichtung von entscheidender Bedeutung. Für diese Schichten z.B. Kratzschuttschichten, Korrosionsschutzschichten, Anlaufschichten, ist es ratsam, die Beschichtung als Mehrschichtsystem zu gestalten. Hierbei reduzieren sich die Beschichtungsfehler (unbeschichtete Oberflächensegmente) durch die Mehrfachbeschichtung. Innerhalb eines jeden Zyklus wird Precursormaterial aufgetragen und nachfolgend bestrahlt und damit schichtbildend vernetzt. Hierbei weist bevorzugt die erste Lage, Basisschicht, nach Bestrahlung eine Schichtdicke von nicht mehr als 100nm auf. Die zweite Schicht, Deckschicht, weist bevorzugt eine Schichtdicke oberhalb von 200nm nach Bestrahlung auf. Für Kratzschuttschichten werden Schichtdicken im Mikrometerbereich benötigt. Hier wird bevorzugt, diese Schichten als Mehrschichtsysteme zu gestalten, wobei bevorzugt jede Schicht eine Dicke im Bereich von 500nm bis $2\mu\text{m}$ nach Bestrahlung hat.

Eine Antifingerprint-Beschichtung kann innerhalb eines Zyklus bestrahlt werden.

[0215] Für die Beschichtung von Bahnware wird die einmalige Behandlung eines jeden Oberflächensegmentes im Durchlaufverfahren empfohlen.

Kohlenstoffanteil

[0216] Der Kohlenstoffanteil in der Beschichtung ist abhängig von dem eingesetzten Precursormaterial und der In-

tensität der Behandlung. Tendenziell nimmt der Anteil an Kohlenstoff mit der Dauer der Bestrahlung ab. Der Fachmann kann den Kohlenstoffanteil mit Hilfe z. B. einer XPS-Analyse bestimmen.

[0217] Es hat sich gezeigt, dass Beschichtungen mit einem Kohlenstoffanteil ≥ 10 Atom-%, bezogen auf die Menge der in der Schicht enthaltenen Atome ohne H und F, besondere Eigenschaften hinsichtlich ihrer Flexibilität besitzen. Diese Eigenschaft ist insbesondere für stark vernetzte Systeme wie z.B. Anlaufschutz, Korrosionsschutz oder Kratzschutz von hohem Interesse, da die Alternativverfahren derartige Schichtfunktionalitäten in der Regel nur als stark spröde Systeme anbieten, welche keine Flexibilität zur Verfügung stellen. Sofern keine anderen Gründe dagegen sprechen, ist es daher bevorzugt derartige Schichten so einzustellen, dass diese einen Kohlenstoffanteil im Bereich von 10 bis 20 Atom-% besitzen.

[0218] Zur Gestaltung einer easy-to-clean-Schicht sei auf die Angaben des Kohlenstoffgehaltes im Abschnitt 8.6 verwiesen.

[0219] Des Weiteren sei auf die Prozessparameterangaben, Tab. 7, des Beispiels 4 verwiesen, in der systematisch die prozentualen Angaben der atomaren Zusammensetzung für die Excimer-Bestrahlung von Silikonölen dargestellt sind.

[0220] Für eine Antifingerprint-Beschichtung ist der Kohlenstoffanteil weniger von Interesse, hier stehen die Haftung und die optischen Eigenschaften der Beschichtung im Vordergrund.

[0221] Zur die Gestaltung einer PDMS-artigen Beschichtung sei in diesem Zusammenhang auf die Angaben des Kohlenstoffgehaltes im Abschnitt 8.2 verwiesen.

8. Anwendungen

[0222] Nachfolgend werden verschiedene besonders bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung beschrieben. Weitere Hinweise zu den Ausführungsformen finden sich auch in den Figuren, den Beispielen und den Ansprüchen. Dabei ist dem Fachmann leicht nachvollziehbar, dass die Informationen, Merkmale und Verfahrensweisen bzw. Teile davon nicht nur auf die jeweilige Anwendung beschränkt angewendet werden. Der Fachmann wird vielmehr in der Lage sein, die Erkenntnisse oder Teile der Erkenntnisse, die hier zu einzelnen Anwendungen offenbart werden mit denen anderer hier offenbarten Anwendungen zu kombinieren.

8.1 Erfindungsgemäß vernetzte Beschichtung mit dispergierten feinteiligen Feststoffen

[0223] Es lassen sich mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens Schichten mit nanoskalig dispergierten Partikeln, die anorganisch und insbesondere metallisch (ggf. magnetisierbar) sind, herstellen, die den in der DE 197 56 790 A1 offenbarten Schichten hinsichtlich ihrer Eigenschaften sehr ähneln. Dementsprechend erhält der Fachmann weitere Hinweise zur Verfahrensgestaltung und den Eigenschaften der entsprechenden Schichten in der DE 197 56 790 A1, deren Inhalt hier auf dem Wege der Verweisung Bestandteil der vorliegenden Anmeldung wird. Dies gilt insbesondere für die Textstellen Spalte 4, Zeile 66 bis Spalte 5, Zeile 5; Spalte 5, Zeile 43 bis Spalte 5, Zeile 46; Spalte 6, Zeile 22 — 31.

[0224] Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens, insbesondere auch seiner bevorzugten Ausführungsformen, lassen sich dementsprechend in einer ersten erfindungsgemäßen Anwendung vernetzte Schichten und Gegenstände mit vernetzten Beschichtungen erzeugen, die dispergierte feinteilige Feststoffe umfassen. Dementsprechend ist Bestandteil der ersten bevorzugten Ausführungsform der Erfindung eine erfindungsgemäße Schicht und ein erfindungsgemäßer Gegenstand, wobei die vernetzte Schicht feinteilige Feststoffe umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass die Feststoffe eine Teilchengröße von < 200 nm, vorzugsweise < 100 nm, aufweisen und im Wesentlichen chemisch ungebunden in der Matrix der vernetzten Schicht vorliegen.

[0225] Weiter bevorzugt ist in diesem Zusammenhang, dass die Feststoffe eine Teilchengrößen im Bereich von unter 20 nm aufweisen, nachgewiesen beispielsweise mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).

[0226] Besonders bevorzugt ist, dass die Feststoffe eine Teilchengröße im Bereich von 5 bis 10 nm aufweisen.

[0227] Weiter bevorzugt ist ein erfindungsgemäßer Gegenstand gemäß der ersten bevorzugten erfindungsgemäßen Anwendung, wobei die vernetzte Schicht 0,1 bis 30 Volumen-% feinteilige Feststoffe einer Teilchengröße < 200 nm umfasst und wobei die vernetzte Schicht weiter bevorzugt 1 bis 10 Volumen-% feinteilige Feststoffe umfasst.

[0228] Bevorzugt ist in diesem Zusammenhang, dass die feinteiligen Feststoffe Metallpartikel sind, die besonders bevorzugt magnetisierbar sind.

[0229] Alternativ zu Letzterem kann bevorzugt sein, dass die feinteiligen Feststoffe aus Silber oder Kupfer bestehen.

[0230] Weiterhin ist Bestandteil der hier beschriebenen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, dass die Matrix aus Silikonverbindungen oder teil- bzw. vollfluorierten Flüssigkeiten hergestellt wurde.

[0231] Ausgangspunkt für die Herstellung der Beschichtung ist eine Dispersion aus reaktionsträgen flüssigen Precursoren und den Partikeln (feinteilige Feststoffe). Die Auswahl der Partikel richtet sich nach der später gewünschten Oberflächenfunktion. Beispielsweise können gewählt werden: photochrome und elektrochrome Substanzen, reflektierende und teilreflektierende Substanzen, leitfähige Substanzen, Korrosionsschutzinhibitoren, Farbstoffe, Lumineszenzfarbstoffe, insbesondere elektrolumineszente, kathodolumineszente, chemielumineszente, biolumineszente, thermolumi-

niszente, sonoluminiszente, fluoreszente und/oder phosphoreszente Luminizenfarbstoffe, organische oder anorganische Farbpigmente, magnetische Stoffe, Salze (z.B. Salze organischer und anorganischer Säuren, Metallsalze). Beispielhaft sei aufgezählt: Kupfer, Zinksulfid, Magnetit, Zinkoxid, Aluminiumoxid, Siliciumoxid, Bornitrid und Graphit. Zur Herstellung von Disperisonen mit Nanopartikeln sei auf das VERL - Verfahren verwiesen, welches in Kapitel 7.3. näher erläutert wird.

[0232] Der mögliche Füllgrad der Dispersion mit Partikeln richtet sich nach der Partikelgröße, den Verarbeitungsbedingungen wie z.B. Viskosität und Agglomerationsverhalten. Der Fachmann wird ggf. die Mischung mit einem geeigneten Lösemittel weiter verdünnen, so dass der erfindungsgemäße Auftrag z.B. über ein Sprühverfahren möglich wird. Anschließend wird die Vernetzung erzeugt. Hier ist es vorteilhaft die Oberfläche aus verschiedenen Winkeln zu beleuchten, um eine Schattenbildung zu vermeiden. Ansonsten wird die Bestrahlungsstärke nach den gewünschten Eigenschaften der Matrix ausgerichtet. Zur Beurteilung der Partikelverteilung und Partikelgröße eignen sich bildgebende Verfahren, wie die Mikroskopie, die Rasterelektronenmikroskopie und die Transmissionselektronenmikroskopie.

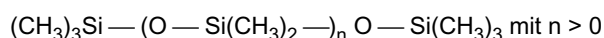
[0233] Bevorzugt ist der in diesem Abschnitt beschriebene erfindungsgemäß beschichtete Gegenstand ein Kunststoff-, Metall-, Glas- oder Keramikgegenstand. Beispiele sind Gegenstände mit Oberflächen die folgende Funktionen erfordern: verbesserte Abrieb- und Kratzschutzeigenschaften durch die Einlagerung von Partikeln; Beschichtungen, die kontinuierliche, langfristige Abgabe von funktionellen Stoffen: z.B. (Bio-)Katalysatoren, Enzymen, Hormonen, Eiweißen, Nährstoffen, Pheromonen, Emulgatoren bzw. Tensiden, antimikrobiellen Stoffen, medizinisch wirksamen Stoffen (Wirkstoffe), Wachstumsstoffen für Knochenwachstum, Geruchs- und Duftstoffen, Pestiziden, Gleitmitteln, essbaren Ölen/Wachsen ermöglichen; aktiven Beschichtungen zum Schutz gegenüber der Anlagerung von biologischen Schädlingen wie Mikroorganismen, Algen, Pflanzen und Kleinstlebewesen; Gegenstände mit veränderter Haptik, mit elektrostatischen Eigenschaften von Bauteilen aus Nichtleitern wie Kunststoffen; Oberflächen mit einer verringerten Neigung von Staubanhäufungen; mit neuartigen dekorativen Effekten.

[0234] Erfindungsgemäß beschichtete Oberflächen, die eine Abgabe funktioneller Stoffe ermöglichen, können sowohl an Luft, in flüssigen Medien als auch (ggf.) in vivo eingesetzt werden. Für die Nutzung dieser freigegebenen Substanzen ist eine Vielzahl von Anwendungen gegeben, beispielsweise im Bereich der chemischen, biotechnologischen oder pharmazeutischen Produktion, der Analytik, der Land-, bzw. Forstwirtschaft, der Herstellung von Konsum- oder Investitionsgütern, der Human oder Veterinärmedizin (Medizintechnik, Pharmakologie), Lebensmittelindustrie, der Konservierung schützenswerter Güter (Kunstwerke, archäologische Fundstücke, Bausubstanz). Dabei kann die erfindungsgemäße Beschichtung sowohl direkt auf die gewünschten Objekte aufgebracht werden als auch auf Trägermaterialien bis hin zu Folien (ggf. als Bahnware beschichtet) oder Pulver.

8.2 PDMS-artige Beschichtung:

[0235] Gemäß einer zweiten bevorzugten Ausführungsform der Erfindung (nachfolgend auch zweite Ausführungsform) ist es möglich, mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens Schichten zu erzeugen und auf Produkte aufzubringen, die in ihrer Struktur plasmapolymere, PDMS-artigen Beschichtungen stark ähneln, wie sie in der deutschen Patentanmeldung 10 2006 018 491.2 beschrieben sind. Der Inhalt dieser Anmeldung wird auf dem Wege der Verweisung in die vorliegende Anmeldung inkorporiert, wobei insbesondere die Bereiche gemeint sind, die die Beschreibung der Aufnahme der ESCA-Spektren und die ESCA-Messungen betreffen.

[0236] Zur Herstellung von PDMS-artigen Beschichtungen mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens bietet es sich an als Ausgangsstoff einfache, lineare Silikone der Struktur



zu verwenden. Ebenso können auch cyclische Dimethylsilikone und/oder Silikone mit Kurz- und/oder Langkettenverzweigungen und/oder Copolymere mit einem Gehalt von über 50% an Dimethylsiloxan-Einheiten verwendet werden. Bei der Auswahl der Materialien ist man nicht auf diese Materialien eingeschränkt, wichtig ist es einen hohen Anteil an Alkylgruppen bereit zu stellen. Es können dadurch anstelle von Methylgruppen auch andere Kohlenwasserstoffgruppen an dem Siloxan-Gerüst gebunden sein.

[0237] Bei der Herstellung ist unbedingt darauf zu achten, dass die Strahlungsintensität gering gehalten wird und die entstehenden Radikale (insbesondere diejenigen an der Oberfläche) nicht mit polaren Elementen oder Stoffen abgesättigt werden.

[0238] Vorzugsweise wird in einer N₂-, oder H₂-Gasatmosphäre, weiter bevorzugt im Niederdruck, gearbeitet.

[0239] Der Fachmann wird bei der erfindungsgemäßen Herstellung der Schicht so vorgehen, dass er bei gegebener Precursorart und -dicke zunächst einen für die Bauteilgeometrie passenden Arbeitsabstand einstellt und dann beispielsweise bei gegebener Strahlungsintensität die Beleuchtungszeit sukzessive erhöht. Er wird feststellen, dass ab einem bestimmten Zeitpunkt der flüssige Precursor beginnt sich zu verfestigen. Dies ist der interessante Arbeitsbereich. Hier sollten dann durch Feineinstellung die gewünschten Schichteigenschaften, wie Antihafverhalten, Hydrolysestabilität

oder elektrische Isolation optimiert werden. Zusätzliche Kontrollmöglichkeiten sind über die Messung des Wasserrandwinkels auf ebenen Substraten, die Infrarotspektroskopie und die ESCA - Analyse gegeben.

[0240] Dementsprechend sind Bestandteile der zweiten Ausführungsform der Erfindung eine erfindungsgemäße Schicht und ein erfindungsgemäßer Gegenstand, wobei die vernetzte Schicht eine Schicht ist, bestehend aus Kohlenstoff, Silicium, Sauerstoff und Wasserstoff sowie gegebenenfalls üblichen Verunreinigungen, wobei im ESCA-Spektrum des (excimer)vernetzten Produktes, bei Kalibrierung auf den aliphatischen Anteil des C 1s Peaks bei 285,00 eV, im Vergleich mit einem trimethylsiloxy-terminierten Polydimethylsiloxan (PDMS) mit einer kinematischen Viskosität von 350 mm²/s bei 25 °C und einer Dichte von 0,97 g/mL bei 25 °C,

[0241] der Si 2p Peak einen Bindungsenergiewert besitzt, der um maximal 0,50 eV zu höheren oder niedrigeren Bindungsenergien verschoben ist, und

[0242] der O 1s Peak einen Bindungsenergiewert besitzt, der um maximal 0,50 eV zu höheren oder niedrigeren Bindungsenergien verschoben ist.

[0243] Weitere bevorzugte Ausführungsformen der zweiten Ausführungsform insbesondere der Erfindung finden sich in den Ansprüchen 28 bis 36 näher erläutert.

[0244] Im erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Schichten (gemäß der zweiten Ausführungsform der Erfindung) sind insbesondere in ihren bevorzugten Ausgestaltungen hydrolysebeständig, elastisch und damit rissfrei sowie dehnbar bis zu Dehnungen von >50% (in bevorzugten Ausgestaltungen >100%). Vernetzte Schichten wie in der zweiten Ausführungsform der Erfindung beschrieben, stellen eine flexible Migrationsbarriere dar. Ferner besitzen sie Antihafteigenschaften und eine im Vergleich mit einer Vielzahl von Elastomeren verbesserte Gleitfähigkeit (vergleiche insoweit die Gleiteigenschaften von Fluorelastomeren wie Viton®, Silikongummi, Kautschuk etc.), da die für solche Elastomere übliche Oberflächenklebrigkeit (Tack) fehlt bzw. stark herabgesetzt ist.

[0245] Besonders bevorzugt ist ein im erfindungsgemäßen Verfahren hergestellter Gegenstand, bei dem die vernetzte Beschichtung eine Dicke im Bereich von 1 bis 2000 nm besitzt. Bevorzugt ist die vernetzte Schicht im Rahmen der zweiten Ausführungsform der Erfindung zerstörungsfrei von der Oberfläche ablösbar und kann so gegebenenfalls als eine Folie verwendet werden. Bevorzugt ist die Schicht so ausgestaltet, dass sie einen Durchtritt von Molekülen mit einer Molmasse von 100 g/mol oder mehr, vorzugsweise 50 g/mol oder mehr, nicht erlaubt. Sie stellt somit eine Permeationsbarriere für Moleküle mit einer Molmasse von 100 g/mol (bzw. 50 g/mol) oder mehr dar.

[0246] In eigenen Untersuchungen hat sich gezeigt, dass eine solche vernetzte Schicht (oder Folie) bei sehr geringer Dicke von zum Teil deutlich unter 1000 nm den Durchtritt von Molekülen mit einer Molmasse von 100 g/mol (vorzugsweise 50 g/mol) bereits vollständig verhindert. Die Folie oder Beschichtung ist dabei flexibel und elastisch, so dass es bei ihrer Verwendung auch nicht zu unerwünschten Rissbildungen kommt, die den Durchtritt der besagten Moleküle durch die Beschichtung ermöglichen könnten.

[0247] Insbesondere wenn der erfindungsgemäße Gegenstand eine vernetzte Schicht als Permeationsbarriere umfasst, ist es vorteilhaft, wenn der Gegenstand ein Elastomer mit einer darauf vernetzten Schicht mit einer Dicke im Bereich von 1 bis 2000 nm ist. Die Schicht kann dabei zerstörungsfrei oder nicht zerstörungsfrei ablösbar sein.

[0248] Der Vorteil eines solchen Gegenstandes liegt jedoch nicht in jedem Falle in seiner Eigenschaft als Permeationsbarriere. In anderen Fällen liegt der Vorteil eines Gegenstandes, der ein Elastomer-Substrat und eine darauf angeordnete vernetzte Beschichtung umfasst, darin, dass die Beschichtung die Gleiteigenschaften im Vergleich mit dem unbehandelten Substrat deutlich erhöht, da der Tack minimiert wird.

[0249] Insbesondere kann gemäß der zweiten Ausführungsform das erfindungsgemäße Produkt aus der Gruppe ausgewählt sein, die besteht aus (wobei die (excimer)vernetzte Schicht jeweils die Funktion vermittelt):

- Artikel, (Gegenstand) mit einer Migrationssperre (Migrationsbarriere) gegenüber Molekülen mit einer Molmasse von 100 g/mol oder mehr, vorzugsweise 50 g/mol oder mehr, umfassend eine vernetzte Schicht wie oben definiert als Migrationssperre (Migrationsbarriere) oder Teil einer Migrationssperre,
- Artikel mit einer Dichtung, umfassend eine vernetzte Schicht wie oben definiert als Dichtung oder Dichtungsbestandteil,
- optisches Element mit einer Beschichtung, umfassend eine vernetzte Schicht wie oben definiert als Beschichtungsmaterial,
- Artikel, umfassend ein korrosionsempfindliches Substrat und eine darauf angeordnete Korrosionsschutzbeschichtung, umfassend eine vernetzte Schicht wie oben definiert als Korrosionsschutzbeschichtung oder Teil der Korrosionsschutzbeschichtung,
- Artikel, umfassend ein Substrat mit Easy-to-Clean-Beschichtung, umfassend eine vernetzte Schicht wie oben definiert als Easy-to-Clean-Beschichtung oder Teil der Easy-to-Clean-Beschichtung, insbesondere für die Anwendung

im Bereich der Klebstoff- und Lackverarbeitung, der Gummi- und Kunststoffverarbeitung und der Lebensmittelverarbeitung,

- Artikel, umfassend ein Substrat (insbesondere auch ein (technisches) Textil) mit (hydrolysebeständiger) Easy-to-Clean-Beschichtung, umfassend eine vernetzte Schicht wie oben definiert als (hydrolysebeständige) Easy-to-Clean-Beschichtung oder Teil der (hydrolysebeständigen) Easy-to-Clean-Beschichtung,
- Artikel, umfassend ein Substrat (insbesondere auch eine Membran) mit (hydrolysebeständiger) Easy-to-Clean-Beschichtung bzw. Hydrophobausrüstung, umfassend eine vernetzte Schicht wie oben definiert als (hydrolysebeständige) Easy-to-Clean-Beschichtung bzw. Hydrophobausrüstung oder Teil der (hydrolysebeständigen) Easy-to-Clean-Beschichtung bzw. Hydrophobausrüstung,
- Artikel, umfassend ein Substrat mit einer antibakteriellen Beschichtung, insbesondere nach oder analog DE 103 53 756, umfassend eine vernetzte Schicht wie oben definiert als (nicht zytotoxische) antibakterielle Beschichtung oder Teil der antibakteriellen Beschichtung,
- Artikel, umfassend ein Substrat zur Herstellung einer Verpackung mit einer antibakteriellen Beschichtung, insbesondere nach oder analog PCT/EP 2004/013035, umfassend eine vernetzte Schicht wie oben definiert als (nicht zytotoxische) antibakterielle Beschichtung oder Teil der antibakteriellen Beschichtung,
- Artikel, umfassend ein Substrat, insbesondere ein Wärmetauscher oder Teile eines Wärmetauschers, und eine darauf angeordnete Beschichtung, umfassend eine vernetzte Schicht wie oben definiert mit hydrophoben, hydrolysestabilen, korrosionsschützenden Oberflächeneigenschaften, welche die Wärmeleitfähigkeit vorzugsweise nur kaum messbar verändert.
- Artikel, umfassend ein Substrat mit einer (bevorzugt excimer-)vernetzten Trennschicht, umfassend eine vernetzte Schicht wie oben definiert als Trennschicht oder Teil der Trennschicht oder Teil einer UV-transparenten Trennschicht.
- Artikel, umfassend ein Elastomerprodukt und eine die Gleitfähigkeit erhöhende Beschichtung auf dem Elastomerprodukt, umfassend eine vernetzte Schicht wie oben definiert als Beschichtung oder Bestandteil der Beschichtung,
- Artikel, umfassend ein Substrat, insbesondere eine optische Komponente einer lithographischen Anlage, und eine darauf angeordnete Beschichtung, umfassend eine vernetzte Schicht wie oben definiert als hydrolysebeständige, stark hydrophobe und weitgehend UV-transparente Schutzschicht.
- Artikel, umfassend ein Substrat, insbesondere ein Stempel, weiter insbesondere ein Stempel für die Anwendung in der Nanoimprint - Technologie, und eine darauf angeordnete Beschichtung, umfassend eine vernetzte Schicht wie oben definiert als weitgehend UV-transparente Trennschichtbeschichtung.
- Artikel, umfassend eine vorzugsweise excimervernetzvernetzte Beschichtung mit einem Defekt und eine Reparaturfolie zur Reparatur des Defektes, umfassend eine excimervernetzvernetzte Schicht wie oben definiert als Reparaturfolie oder Bestandteil der Reparaturfolie,
- Artikel, umfassend mindestens zwei härtere Schichten oder Substrate, vorzugsweise mit Barriereigenschaften, und mindestens eine weiche Spacerschicht zwischen den härteren Schichten oder Substraten, umfassend eine vernetzte Schicht wie oben definiert als Spacerschicht oder Bestandteil der Spacerschicht,
- Artikel, umfassend eine Barrierebeschichtung oder ein Substrat zur Verringerung der Migration von Gasen und Dämpfen, insbesondere Wasserdampf, Kohlendioxid oder Sauerstoff, mit einer hydrophoben Deckschicht, umfassend eine vernetzte Schicht wie oben definiert als Deckschicht oder Bestandteil der Deckschicht,
- Artikel, umfassend ein vorzugsweise elektrisches Bauelement und eine elektrisch isolierende Folie oder Beschichtung, umfassend eine vorzugsweise hydrophobe vernetzte Schicht wie oben definiert als isolierende Folie oder isolierende Beschichtung oder Teil einer solchen Folie oder Beschichtung.
- Artikel, umfassend einen vorzugsweise implantierbaren medizintechnischen Gegenstand umfassend eine vernetzte Schicht wie oben definiert. Vorteilhafter Weise erlaubt die Beschichtung aufgrund ihrer dehäativen Oberflächeneigenschaften die Verminderung der Haftung von Bakterien, Eiweißen oder anderen körpereigenen Stoffen (ggf.

durch Medikamente modifiziert).

- Vorzugsweise implantierbarer medizintechnischer Silikon-Artikel, umfassend als Beschichtung eine vernetzte Schicht wie oben definiert. Vorteilhafter Weise erlaubt die Beschichtung aufgrund ihrer dehäsiven und/oder dehnfähigen Oberflächeneigenschaften die Erhöhung der Körperverträglichkeit (insbesondere ist die erfindungsgemäße Beschichtung insoweit geeignet, da keine niedermolekularen Reaktionsendprodukte vorhanden sind).

[0250] Diese genannten Ausführungsformen sind nicht auf die zweite Ausführungsform der Erfindung begrenzt, sondern die Zusammensetzung der im erfindungsgemäßen Verfahren vernetzten Schicht gemäß der zweiten Ausführungsform stellt eben eine bevorzugte Ausführungsform des Artikels (Gegenstandes) dar. Dementsprechend sind auch entsprechende Artikel wie die nachfolgend aufgezählten Teil der Erfindung, die eine erfindungsgemäße Schicht umfassen, die in ihrer Zusammensetzung nicht der zweiten Ausführungsform entspricht.

[0251] Die Erfindung betrifft dementsprechend (bevorzugt aber nicht ausschließlich auf die zweite Ausführungsform bezogen) auch die Verwendung einer vernetzten Schicht, bevorzugt wie vorstehend definiert (als erfindungsgemäßer Gegenstand bzw. Bestandteil eines erfindungsgemäßen Gegenstandes), als

- Migrationssperre (Migrationsbarriere) gegenüber Molekülen mit einer Molmasse von 100 g/mol oder mehr, vorzugsweise 50 g/mol oder mehr,
- Deckschicht auf einer Barrierebeschichtung oder einem Substrat zur Verringerung der Migration von Gasen und Dämpfen, insbesondere Wasserdampf, Kohlendioxid oder Sauerstoff,
- Dichtungsmaterial, insbesondere für Dichtungen mit einer Dicke von maximal 1000 nm,
- flexible Beschichtung eines flexiblen Verpackungsmaterials,
- Folie oder Beschichtung zur Vergütung optischer Elemente,
- hydrolysebeständige Beschichtung,
- hydrophobe Beschichtung,
- antibakterielle Beschichtung, insbesondere nicht zytotoxische antibakterielle Beschichtung,
- Korrosionsschutzbeschichtung,
- Easy-to-Clean-Beschichtung,
- die Gleitfähigkeit erhöhende Beschichtung auf einem Elastomerprodukt,
- Schutz- und/oder UV-transparente, hydrolysestabile Folie, insbesondere für optische Elemente von lithographischen Anlagen, weiterhin bevorzugt für optische Elemente von immersions-lithographischen Anlagen,
- Trennschicht oder Teil einer Trennschicht oder Teil einer UV transparenten Trennschicht zur leichteren Entformung von Kunststoffbauteilen oder Ablösung von Kunststoffen
- Reparaturfolie, insbesondere für Easy-to-Clean- oder Trennschichtanwendungen oder optische Anwendungen,
- Folie oder Beschichtung mit dehäsiven und adhäsiven Oberflächeneigenschaften,
- Folie mit Loch- und/oder Streifenmuster insbesondere zur Beschichtung hydrophiler Substrate zur Herstellung von lokalen Hydrophil- bzw. Hydrophobebereichen.
- weiche Spacerschicht zwischen härteren, voneinander zu separierenden Schichten oder Substraten, insbesondere Barrierschichten,
- stark hydrophobe Deckschicht, insbesondere zur Verhinderung der Adsorption von polaren Molekülen oder zur Verbesserung der Barriereigenschaften von Barrierebeschichtungen bzw. Ultra-Barrierebeschichtungen gegen-

über Gasen und Dämpfen wie Wasserdampf, Kohlendioxid oder Sauerstoff.

- Isolatorfolie oder -beschichtung insbesondere in elektrischen Bauelementen,
- Trennschicht bzw. stark hydrophobe Schicht auf diamantähnlichen Beschichtungen, insbesondere dünnen, chemisch auf das Substrat angebundenen Beschichtungen.

Anwendungsgebiet: Migrationsbarriere

[0252] Ein erfindungsgemäßer Gegenstand kann insbesondere im Rahmen der zweiten Ausführungsform der Erfindung eine vernetzte Schicht als Migrationsbarriere (Migrationssperre) gegenüber Molekülen mit einer Molmasse von 50 g/mol oder mehr, vorzugsweise 100 g/mol oder mehr umfassen. Von besonderer Bedeutung ist dabei die Barrierewirkung gegenüber organischen Molekülen. Konkrete Beispiele für die Anwendung als Migrationsbarriere sind Migrationsbarrieren zur Verhinderung des Austritts unerwünschter Substanzen aus einem Substrat, wie z. B. die Barriere gegenüber Additiven (z. B. Weichmachern) aus einem Kunststoffsubstrat (diese Anwendung ist von besonderer Bedeutung für Lebensmittel- und Pharmaverpackungen). Ein erfindungsgemäßer Gegenstand kann dementsprechend eine Lebensmittelverpackung sein oder umfassen, auf deren dem Lebensmittel zugewandter Seite eine vernetzte Schicht appliziert ist. Die Lebensmittelverpackung selbst dient in einem solchen Produkt als Substrat; Beispiele für Lebensmittelverpackungsmaterialien, die durch eine erfindungsgemäß erzeugte vernetzte Beschichtung gegenüber dem Lebensmittel versiegelt werden können, sind beispielsweise Weich-PVC, Polyurethanschäume usw.. In diesen Beispielen dient die vernetzte Schicht zur Verhinderung des Austritts einer unerwünschten Substanz aus dem Substrat in das Lebensmittel. Eine erfindungsgemäße vernetzte Schicht verhindert als Migrationsbarriere aber natürlich ebenso gut den Eintritt einer unerwünschten Substanz in ein Substrat.

[0253] Ein Beispiel für eine derartige Migrationsbarriere zur Verhinderung des Eintritts einer unerwünschten Substanz in ein Substrat ist eine Migrationsbarriere, die auf einem Kunststoffsubstrat angeordnet ist und den Eintritt von Lösemittel, Toxinen oder Farbstoffen aus einer Flüssigkeit in das Substrat verhindert, die die Lebensdauer des Kunststoffsubstrates verkürzen, eine unerwünschte Kontamination des Substrates bewirken bzw. das Substrat einfärben könnten.

[0254] Besonders vorteilhaft ist der Einsatz der vernetzten Schicht, wenn zusätzlich zu der Barrierewirkung eine oder mehrere der nachfolgend genannten technischen Anforderungen vorliegen: Transparenz; geringe Beschichtungsdicke von z. B. weniger als 0,5 μm ; hohe UV-Stabilität.

[0255] Typische Substrate, auf die eine erfindungsgemäß erzeugte vernetzte Schicht appliziert werden kann, um dort als Migrationsbarriere zu fungieren, sind Folien, Dichtungsmaterialien (z. B. PVC-Dichtungen in Schraubdeckeln, insbesondere im Lebensmittelbereich) Gummidichtungen, Verpackungen (Lebensmittel, Pharmazeutika, Kosmetika, Medizintechnik etc.), Textilien, Belichtungsmatrizen für die UV-Härtung etc.. Die vernetzten Migrationsbarrieren sind physiologisch unbedenklich und weisen eine sehr gute Ökobilanz auf.

[0256] Im Zusammenhang mit dem Anwendungsgebiet "Migrationsbarriere" ist zu beachten, dass als transparente Barrierebeschichtungen heutzutage vielfach anorganische Schichten wie beispielsweise SiO_x oder AlO_x verwendet werden. Diese Beschichtungen können durch verschiedene Vakuumverfahren hergestellt werden, z. B. mit PVD, CVD oder plasmaunterstütztes CVD (PE-CVD). Mit den besagten Beschichtungen können zwar auf geeigneten Substratoberflächen ab einer Beschichtungsdicke von 20 nm gute Barriereigenschaften erreicht werden, ab ca. 100 nm Dicke treten bei den besagten Beschichtungen jedoch Risse auf, die sie wieder durchlässiger machen. Dies trifft auch für plasmapolymere Barrierschichten einer bislang üblichen Struktur zu. Zudem sind die besagten Beschichtungen spröde und daher bruchempfindlich. Es besteht daher die Auffassung, dass für eine sehr gute Barriere auf Basis der bekannten Beschichtungsverfahren eine nahezu fehlerstellenfreie anorganische Beschichtung erforderlich ist.

[0257] Ein weiterer Nachteil der bekannten anorganischen Beschichtungen besteht darin, dass sie verhältnismäßig unflexibel sind. Bei einer Vielzahl von Anwendungen kommt es aber zu einer Deformation der Substratoberfläche, die bei der Verwendung der besagten konventionellen Beschichtungen zu Rissbildung und somit zum Verlust der Barreeigenschaft führt. Im Unterschied zu den bislang bekannten anorganischen Migrationsbarrieren, z. B. auf Basis von SiO_x , sind die erfindungsgemäß hergestellten vernetzten Schichten weicher und flexibler.

[0258] Die vorliegende Erfindung löst somit auch die Aufgabe, ein verbessertes Dünnschicht-Beschichtungssystem zur Verfügung zu stellen, welches eine geeignete Migrationsbarriere darstellt.

[0259] Für die Bereitstellung besonders guter Barriere-Beschichtungssysteme, beispielsweise so genannte Ultrabarrieren, auch für Gase und Dämpfe mit einem geringen Molekulargewicht, kann eine erfindungsgemäß erzeugte Schicht als Zwischenschicht (Spacerschicht) in einem Verbund von Dünnschichten eingesetzt werden. Beispielsweise kann sie in Kombination mit Dünnschichten eingesetzt werden, welche mit PVD, CVD oder plasmaunterstütztem CVD (PE-CVD) aufgebracht werden (wie den oben beschriebenen stark anorganischen SiO_x -, bzw. AlO_x -Beschichtungen). Hier kann sie beispielsweise die Tendenz zur Rissbildung aufgrund innerer (mechanischer) Spannungen bei dickeren "Gesamtschichtstärken" verringern. Zudem wird die Flexibilität eines solchen Schichtverbundes im Vergleich mit einer Barriere-

eschicht ohne die erfindungsgemäße Zwischenschicht erhöht.

[0260] Eine weitere Verbesserung von Barrierschichten, bzw. Ultrabarrierschichten für Gase und Dämpfe mit einem geringen Molekulargewicht kann durch die Verwendung der vernetzten Schicht wie oben definiert als Deckschicht erfolgen. Aufgrund ihrer stark hydrophoben Oberfläche verringert sie die Adsorption von polaren Molekülen wie beispielsweise Wasser, welche häufig die Geschwindigkeit der Migration entscheidend beeinflussen.

Anwendungsgebiet. Hydrolysebeständigkeit

[0261] Hydrolysebeständige Beschichtungen werden in verschiedenen technischen Anwendungsgebieten benötigt.

[0262] Beispielsweise werden hydrolysebeständige, hydrophobe korrosionsschützende Dünnschichtbeschichtungen, welche eine Wärmeleitung nicht behindern, im Bereich von Wärmetauschern benötigt. Bei Wärmetauschern treten oft gesättigte Wasserdampfatosphären bei erhöhten Drücken auf. Die Wärmetauscheroberflächen hingegen sind vergleichsweise kühl, so dass Feuchtigkeit (zum Teil stark sauer) auskondensiert. Damit sich kein Wasserfilm auf den Wärmetauscheroberflächen bildet und ggf. keine Korrosion stattfindet, ist es vorteilhaft, wenn diese Oberflächen hydrophob ausgerüstet sind, um die Bildung eines Wasserfilms zu verhindern, der zusätzlich abzukühlen wäre und die Wärmeleitung behindern würde. Ein Wärmetauscher, dessen Wärmetauscheroberflächen mit einer erfindungsgemäß hergestellten vernetzten Schicht versehen ist, die wie in der zweiten Ausführungsform beschrieben zusammengesetzt ist, ist ein Beispiel für ein bevorzugtes erfindungsgemäßes Produkt.

[0263] Ein weiteres Anwendungsgebiet für hydrolysebeständige Beschichtungen liegt im Bereich der Papierherstellung. Im Bereich der Papierherstellung werden hydrolysebeständige Beschichtungen mit Antihafteigenschaften benötigt, um ein Anhaften so genannter Stickies zu verhindern. Es hat sich gezeigt, dass das Anhaften von Stickies durch Ausrüsten der betroffenen Teile einer Papierherstellungsanlage mit einer erfindungsgemäß hergestellten vernetzten Schicht wie oben definiert, dass das Anhaften von Stickies vollständig oder zumindest sehr weitgehend verhindert.

[0264] Im Bereich der Herstellung von Filtermaterialien werden ebenfalls hydrolysebeständige, chemisch inerte hydrophobe Beschichtungen benötigt. Beispielsweise werden solche Filter (sog. Hepafilter) in Anlagen eingesetzt in denen Lebensmittelverpackungen vor der Befüllung mit H_2O_2 entkeimt werden. Entsprechende Dämpfe, als auch Reinigungsmedien können einen nicht geschützten Filter verändern und unbrauchbar machen.

[0265] Ebenso kann die genannte vernetzte Schicht als Hydrolyseschutz-Deckschicht auf andere Dünnschichtsysteme aufgebracht werden, welche ihrerseits beispielsweise mit PVD, CVD, plasmaunterstütztem CVD (PE-CVD), Plasmapolymersation, galvanisch oder in einem Sol-Gel-Prozess aufgebracht wurden. Insbesondere anorganische Beschichtungen wie SiO_x - und AlO_x -Beschichtungen zeigen trotz ihrer guten Korrosionsschutz-Eigenschaften, beispielsweise auf anodisierten Aluminium-Substraten, eine vergleichsweise geringe Hydrolysebeständigkeit und werden vorzugsweise mit einer erfindungsgemäß, bevorzugten wie oben definierten vernetzten Schicht ausgerüstet.

Anwendungsgebiet: Antihafteigenschaft / Easy-to-clean-Eigenschaften

[0266] Bei einer Vielzahl von Werkzeugen und Maschinen sind Antihafteigenschaften und/oder Easy-to-clean-Eigenschaften gewünscht. Insbesondere sind in diesem Zusammenhang Werkzeuge und Maschinen (wie Buchbindemaschinen, Klebstoffauftragswerke, Siegelanlagen, Druckwerke, Kaschieranlagen, Lackieranlagen, Komponenten für Lackieranlagen, Lebensmittelverarbeitungsanlagen) zu nennen, die mit Klebstoffen (z. B. Hot-Melts, 1-Komponenten— und 2-Komponenten-Klebstoff mit und ohne Lösemittel oder Kaltleim), Lacke, Farben, Kunststoffen oder Lebensmitteln in Berührung kommen; als Beispiele sind Vorlagebehälter, Pumpen, Sensoren, Mischer, Rohrleitungen, Auftragsköpfe, Gitterroste, Lackierpistolen, Backgutträger, Automobilkomponenten, wie z.B. Blenden etc. zu nennen. Insbesondere im Bereich der Sensoren besteht ein besonderer Bedarf an Antihafte-Beschichtungen bzw. Easy-to-clean-Beschichtungen, welche den gesamten Sensor überdecken und die Sensoreigenschaften nicht beeinträchtigen. Die Applikation einer erfindungsgemäß hergestellten, wie oben definierten vernetzten Schicht ist hier besonders vorteilhaft, da sie es erlaubt, den gesamten Sensor zu beschichten ohne die Sensoreigenschaften zu beeinträchtigen. Zudem ist die Oberflächenenergie einer solchen Beschichtung regelmäßig so gering, dass bereits einige gebräuchliche Lösemittel, wie Aceton, nicht mehr auf der Oberfläche spreiten - die Oberflächenenergie der Beschichtung liegt unterhalb derjenigen der Lösemittel. Hierdurch werden auch das Ablauf- und das Reinigungsverhalten von lösungsmittelhaltigen Klebstoffen verbessert.

[0267] Ein erfindungsgemäßes Produkt kann beispielsweise ein Formteilwerkzeug mit einer permanenten Entformungsschicht sein, wobei die permanente Entformungsschicht selbst eine erfindungsgemäße hergestellte vernetzte Schicht wie oben definiert ist. Formteilwerkzeuge mit einer permanenten Entformungsschicht sowie Verfahren zu deren Herstellung werden in der EP 1 301 286 B1 offenbart, wobei es dort allerdings als wesentlich festgestellt wurde, dass in der Entformungsschicht durch zeitliche Variation der Polymerisationsbedingungen während der Plasmapolymersation ein Gradientenschichtaufbau erzeugt wird. Ein Gradient ist jedoch bei einer entsprechenden Ausgestaltung der vernetzten Schicht nicht notwendig (vgl. auch Kapitel 7.5).

[0268] Zudem kann es vorteilhaft sein, zusätzlich zu einer permanenten Entformungsschicht auf einem Formteilwerkzeug eine erfindungsgemäß hergestellte vernetzte Schicht vorzusehen, welche in einer ESCA-Untersuchung die oben angegebenen Bindungsenergiewerte zeigt. Eine solche Schicht besitzt in einem solchen Fall bei entsprechender Ausgestaltung auch die Funktion einer flexiblen, die Gleiteigenschaften unterstützenden Deckschicht auf der permanenten Entformungsschicht, welche selbst trennende Eigenschaften besitzt.

[0269] Wegen der Dehnfähigkeit der wie oben definierten vernetzten Schicht ist es möglich flexible Produkte, wie Folien (insbesondere dehnbare Folien) mit einer entsprechenden Antihaft- bzw. Easy-to-Clean-Oberfläche zu versehen.

Anwendungsgebiet: verbesserte Gleiteigenschaften

[0270] Dieser Aspekt der Erfindung betrifft insbesondere erfindungsgemäße Gegenstände umfassend ein Elastomerprodukt und eine die Gleitfähigkeit erhöhende Beschichtung auf dem Elastomerprodukt, umfassend eine vernetzte Schicht wie vorstehend definiert als Beschichtung oder Bestandteil der Beschichtung.

[0271] Viele Elastomerprodukte, z. B. O-Ringe oder Dichtungen können mit einer erfindungsgemäß erzeugten vernetzten Schicht als Beschichtung oder Bestandteil der Beschichtung ausgerüstet werden, ohne dass die Beschichtung rissig wird, wenn die elastischen Eigenschaften des Substrates (des Elastomerprodukts) beansprucht werden.

[0272] Eine Vielzahl der derzeit verwendeten Elastomere weist schlechte Gleiteigenschaften auf, so dass die entsprechenden Elastomerprodukte nur schlecht in automatischen Bestückungsautomaten verarbeitet werden können. Die Elastomerprodukte besitzen eine störende Oberflächenklebrigkeit (Tack). Z. B. im technischen Gebiet der Ventile kann sich ein solcher Tack negativ bemerkbar machen, wenn lediglich geringe Loslösekräfte erwartet werden. Erschwerend kommt für diesen Anwendungsbereich hinzu, dass die Stoffe, welche den Tack verursachen, auf den Ventilsitz übertragen werden und auf Dauer zu Ventilundichtigkeiten führen können. Es ist deshalb vorteilhaft, die eingesetzten Elastomere mit einer erfindungsgemäß erzeugten, wie oben definierten vernetzten Schicht zu versehen, da hierdurch besondere Gleit- und auch Trenneigenschaften bei hoher Dehnfähigkeit gegeben sind. Elastomer und Beschichtung bilden dabei gemeinsam einen erfindungsgemäßen Gegenstand.

[0273] Ein weiteres spezielles Anwendungsgebiet ist die Verbesserung der Gleiteigenschaften von Silikon-Kautschuk, was sowohl im industriell-technischen Bereich als auch beispielsweise im Bereich der Medizintechnik zu einer Reihe vorteilhafter Produkte führt. Ein entsprechender erfindungsgemäßer Gegenstand umfasst dabei ein Silikon-Kautschuk-Produkt und eine vernetzte Schicht (wie oben beschrieben).

[0274] Für beide vorgenannten Anwendungsgebiete sorgt die vernetzte Schicht zusätzlich dafür, dass aus diesen Produkten keine Vulkanisationsrestprodukte, keine Weichmacher oder andere Zuschlagsstoffe mit einer Molmasse von z.B. größer 50 g/mol ausdiffundieren können (vgl. auch Anwendungsbereich Migrationsbarriere). Damit wird eine verbesserte Eignung im Bereich der Lebensmittelverarbeitung, der Pharmazie und der Medizintechnik erreicht.

Anwendungsgebiet: antibakterielle Beschichtungen

[0275] Nicht zytotoxische, antibakterielle Beschichtungen nach DE 103 53 756 werden vorzugsweise mit Hilfe von SiO_x - ähnlichen Beschichtungen hergestellt. Bislang bekannte SiO_x-ähnliche Beschichtungen sind zwar in der bevorzugten Schichtdicke von ca. 30 - 60 nm in gewissen Rahmen flexibel und können auf einer Folie zur Anwendung gebracht werden, doch ist eine solche Beschichtung keinesfalls Belastungen gewachsen, wie sie z.B. durch einen Tiefziehprozess oder beim Knicken oder Umformen oder Spritzgießen oder Hinterspritzen oder Kaschieren entstehen. Ferner definieren entsprechende Oberflächen bestimmte Haftungseigenschaften (für Bakterien, Pilze, körpereigene Stoffe, etc.). Die Anwendung von erfindungsgemäß hergestellten, wie oben definierten vernetzten Schichten zusätzlich zu einer SiO_x-Beschichtung, erweitert die Einsatzmöglichkeiten. Insbesondere ermöglicht die hohe Flexibilität und Dehnfähigkeit der Schicht substratverformende Weiterverarbeitungstechniken, wie Tiefziehen, Umbördeln, Prägen etc. So können beispielsweise sogar Tuben, Verschlüsse, Ausgießer oder Schaumfolien ausgerüstet werden.

[0276] Ferner ist eine solche Schicht auf einer entsprechenden Kaschierfolie oder auch direkt aufgebracht auch für Lebensmittelverpackung geeignet. Insbesondere ist der Einsatz im Verbundfolien Sektor von Interesse, da hierdurch beispielsweise Sperrschichteigenschaften mit antibakteriellen Eigenschaften kombiniert werden können.

Weitere Anwendungsgebiete:

[0277] In einer Vielzahl weiterer (erfindungsgemäßer) Produkte kann eine erfindungsgemäß hergestellte vernetzte Schicht vorteilhaft eingesetzt werden. Insbesondere sind zu nennen: Dichtungen (als vernetzte Schicht) im sub-Mikrometer-Bereich; Beschichtungen (als vernetzte Schicht) von metallischen Bauteilen oder Halbzeugen, insbesondere als Korrosionsschutzbeschichtung und/oder hydrophobe Beschichtung auf derartigen metallischen Bauteilen oder Halbzeugen, insbesondere für Bauteile oder Halbzeuge, welche in der Weiterverarbeitung oder im Gebrauchseinsatz Verformungen ausgesetzt sind; Beschichtungen (als vernetzte Schicht), die an einer plasmagestützt vorbehandelten Sub-

stratoberfläche haften und gemeinsam mit dem Substrat ein erfindungsgemäßes Produkt bilden.

8.3 Antimikrobielle, vorzugsweise nicht zytotoxische Beschichtung

[0278] Gemäß einer dritten bevorzugten Ausführungsform der Erfindung (nachfolgend auch dritte Ausführungsform) ist es möglich, mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens Schichten herzustellen und auf Produkte aufzubringen, die antibakterielle, bevorzugt nicht-zytotoxische Beschichtungen darstellen.

[0279] Eine antimikrobielle, nicht-zytotoxische Beschichtung zeichnet sich nach DE 197 56 790 aus durch:

1. Antimikrobielles und nicht-zytotoxisches Schichtmaterial, umfassend

a) eine Biozid-Schicht mit einem bioziden Wirkstoff, und

b) eine die Biozid-Schicht bedeckende Transportkontrollschicht mit einer Dicke und einer Porosität, die eingestellt sind, um den bioziden Wirkstoff aus der Biozid-Schicht durch die Transportkontrollschicht hindurch in einer antimikrobiellen und nicht-zytotoxischen Menge abzugeben.

[0280] Zur Herstellung einer solchen Schicht wird ein zweistufiges Beschichtungsverfahren benötigt. In WO 2005/049699 wird ergänzend beschrieben, wie eine solche Schicht beispielsweise mit Plasma- oder Sputterverfahren herstellbar ist.

[0281] Im Stand der Technik werden mit Biozid-Nanopartikeln gefüllte Flüssigkeiten z. B. im so genannten VERL-Verfahren hergestellt. Dabei wird die Herstellung und die Stabilisierung von Nanosuspensionen durch die sogenannte VERL-Technologie ermöglicht (Vacuum Evaporation on Running Liquids). Hierbei wird ein Metall auf eine bewegte Flüssigkeit gesputtert. In dieser flüssigen Matrix bilden sich nicht-agglomerierte Partikel mit Durchmessern von wenigen Nanometern. Bei diesem Verfahren entstehen dementsprechend Dispersionen von isolierten, nanoteiligen Partikeln in einer Trägerflüssigkeit. Häufig ist diese Trägerflüssigkeit ein einfaches, lineares Silikonöl. Die Erfindung ist dennoch nicht auf die durch das VERL-Verfahren bereitgestellten Suspensionen beschränkt.

[0282] Entsprechende Dispersionen können unter Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens vernetzt werden. Dadurch erhält man eine mit Biozid-Nanopartikeln gleichmäßig durchsetzte vernetzte Transportkontrollschicht. Die so hergestellte Schicht unterscheidet sich wesentlich von den in DE 197 56 790 hergestellten Polymeren, denn diese enthalten sowohl keine Transportkontrollschicht, als auch durch den Verdünnungseffekt eine deutliche geringere Menge an Biozid pro Volumen. Sie unterscheiden sich auch wesentlich von den nach DE 197 56 790 hergestellten Schichten, da die Biozid-Nanopartikel gleichmäßig in der Beschichtung verteilt sind. Durch die Vernetzung der Matrix wird die Dichte an Nanopartikel gegenüber der Ausgangsdispersion weiter erhöht. Die Materialauswahl, als auch die Einstellung der Vernetzungsintensität steuert die Transportkontrolleigenschaften.

[0283] Die dargelegte erfindungsgemäße Vorgehensweise erlaubt in einfacher Weise die lokale, als auch ganzflächige Beschichtung von Gegenständen, als auch von komplexen Geometrien, die dem Sputterverfahren nicht oder nur mit hohem technischen Aufwand zugänglich sind.

[0284] In der DE 103 537 56 A1 sind antimikrobielle vorzugsweise nicht-zytotoxische Beschichtungen offenbart, die in ihrer Zusammensetzung den mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens herstellbaren vernetzten Schichten ähneln. Auf dem Wege der Verweisung wird die genannte Offenlegungsschrift Bestandteil der vorliegenden Anmeldung. Besonders sei auf die Abschnitte 11 und 20 bis 22 in Zusammenhang mit der Transportkontrollschicht und die Abschnitte 12 - 15 in Hinblick auf die Art und Form der bioziden Nanopartikel verwiesen, In Abschnitt 26 werden dem Fachmann Hinweise auf die benötigte Nanobiozidmenge, um nicht zytotoxische Oberflächen zu gestalten, gegeben.

[0285] Bestandteil der dritten, bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist dem Vorgesagten entsprechend eine erfindungsgemäß Schicht oder ein erfindungsgemäßer Gegenstand, wobei die vernetzte Schicht Biozid-Nanopartikel umfasst und die Schicht ohne die Nanopartikel ein Matrixmaterial für die Nanopartikel darstellt mit einer Porosität, die so eingestellt ist, dass der biozide Wirkstoff aus dem Matrixmaterial abgegeben werden kann.

[0286] Bevorzugt erfindungsgemäße Gegenstände der dritten Ausführungsform der Erfindung werden in den Ansprüchen 37 bis 48 näher charakterisiert.

8.4 Korrosionsschutz und Anlaufschutz

[0287] Gemäß einer vierten bevorzugten Ausführungsform der Erfindung (nachfolgend auch vierte Ausführungsform) werden die im erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Schichten als Korrosionsschutzschichten eingesetzt. Ähnliche Korrosionsschutzschichten sind in der EP 1 027 169 offenbart, die auf dem Wege der Verweisung in diese Anmeldung inkorporiert wird. Dies gilt insbesondere für die Hinweise auf die Eigenschaften und Zusammensetzungen der jeweiligen Korrosionsschutzschichten.

[0288] Die im erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten vernetzten Beschichtungen eignen sich hervorragend zur Herstellung von Korrosionsschutzbeschichtungen. Dabei spielen folgende Aspekte eine Rolle:

a.) Vernetzte Schichten sind aufgrund ihrer dreidimensionalen Vernetzung chemisch und thermisch besonders stabil.

b.) Vernetzte Schichten können im Gegensatz zu plasmapolymere Beschichtungen Fehlstellen, insbesondere Hinterschneidungen, Poren und andere "Hohlräume" besser beschichten. Sie sind daher auch gut geeignet, auf rauen Oberflächen einen wirkungsvollen Korrosionsschutz zu gewährleisten, so dass im Vergleich zu plasmapolymere Beschichtungen geringere Anforderungen an eine Glättung als Vorbehandlung gestellt werden müssen. Darüber hinaus inkorporieren sie Staub, so dass weitere Fehlstellen vermieden werden können.

c.) Vernetzte Schichten können in einfacher Weise mit Korrosionsschutzinhibitoren gefüllt werden.

d.) Die Precursoren für vernetzte Schichten lassen sich vorteilhaft in Reinigungsbädern aufbringen, so dass sie die Bauteiloberfläche nach der Reinigung gleichmäßig benetzen.

e.) Vernetzte Schichten sind tolerant gegen eine Vielzahl von Hilfsstoffen der Metallbearbeitung wie beispielsweise Mineralöle, da diese Stoffe vielfach ebenfalls vernetzt und in die Beschichtung eingebaut werden können.

f.) Der flüssige Precursor kann in Eloxalporen eindringen, so dass die vernetzten Schichten eine neuartige Verdichtung der Eloxaloberfläche darstellt. Zusätzlich wird die Basenbeständigkeit dieser neuartigen Eloxaloberfläche deutlich verbessert. Die Kombination mit Farbeloxal- als auch Sandoralverfahren ist gegeben.

[0289] Dementsprechend ist gemäß der vierten Ausführungsform der Erfindung Bestandteil der Erfindung ein Gegenstand, der eine korrosionsempfindliche Fläche umfasst, auf der die vernetzte Schicht angeordnet ist.

[0290] Bevorzugte Ausführungsformen sind in den Ansprüchen 49 bis 53 näher charakterisiert.

[0291] Vorteilhaft beim Anbringen der im erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten, vernetzten Schicht als Korrosionsschutzschicht ist es, dass das Beschichtungsverfahren bei Raumtemperatur durchgeführt werden kann.

[0292] Bevorzugt ist dabei, dass die zu beschichtende Oberfläche (das Substrat) in einem Vorbehandlungsschritt einer mechanischen, chemischen und/oder elektrochemischen Glättung unterworfen wird.

[0293] Weiterhin ist vorteilhaft, dass das Substrat während der Reinigung mit dem flüssigen Precursor überzogen werden kann und mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens der Precursor in der Reinigungsapparatur direkt vernetzt werden kann, da wenig apparativer Aufwand für das Verfahren notwendig ist. Beispielsweise kann der flüssige Precursor ein Bestandteil eines Reinigungsbades oder einer Reinigungsflüssigkeit in einer Reinigungsanlage sein. Die Vernetzung kann beispielsweise innerhalb eines Trocknungsofens oder auch direkt in der Reinigungsanlage erfolgen.

[0294] In einem bevorzugten Beschichtungsverfahren entsprechend der vierten Ausführungsform der Erfindung wird zur Reinigung und Aktivierung der Oberfläche ein reduzierendes oder oxidierendes Plasma verwendet.

[0295] In einem ebenso bevorzugten Beschichtungsverfahren entsprechend der vierten Ausführungsform der Erfindung wird zur Reinigung und Aktivierung bzw. zur Verfestigung von (excimer)vernetzbaaren Kontaminationen der Oberfläche UV-Strahlung eingesetzt, insbesondere UV-Strahlung aus Excimerlampen. Beispielsweise wirken hierbei flüssige Kontaminationen wie beispielsweise Mineralöle als Precursoren.

[0296] In einem weiteren bevorzugten Verfahren wird das zu beschichtende Substrat einer Kombination von mechanischer Oberflächenbehandlung und Beizen unterworfen, bevor es beschichtet wird.

[0297] In jedem Fall wird der Fachmann darauf achten, dass eine ausreichende Vernetzung stattfindet und insbesondere eine optimale Haftung zum Untergrund hergestellt wird. Eine gute Haftung der Beschichtung auf dem Untergrund ist beispielsweise dann gegeben, wenn Gitterschnittwerte von GT0 erreicht werden. Besonders haftfeste Schichten werden nach einem solchen Gitterschnitttest auch bei einer korrosiven Belastung, beispielsweise in einem Salzsprühtest, nicht unterwandert.

[0298] Vorteilhaft ist, dass im Rahmen der Vernetzung der flüssigen Precursoren mittels UV-Strahlung aus Excimern gleichzeitig Eloxal-Oberflächen verdichtet werden können.

[0299] Bevorzugt wird für die vierte Ausführungsform der Erfindung der Vernetzungsvorgang durch die UV-Bestrahlung in einer Atmosphäre aus Sauerstoff und/oder Stickstoff und/oder einem Edelgas und/oder getrockneter Luft oder entsprechender Mischgasatmosphäre durchgeführt, wobei bevorzugt die Atmosphäre druckreduziert ist. Die Druckreduzierung kann auch unabhängig von der gewählten Atmosphäre vorteilhaft sein.

[0300] In einem bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren gemäß dem vierten Aspekt der Erfindung wird der flüssige Precursor in einer Dicke von 5 nm bis 10 µm aufgetragen, weiter bevorzugt umfasst der flüssige Precursor einen Korrosionsschutzinhibitor.

[0301] Vorteilhaft für diesen Aspekt der Erfindung ist auch, dass die Mischung, die in dem erfindungsgemäßen Ver-

fahren aufgetragen wird, neben dem flüssigen Precursor Verbindungen mit Reinigungsfunktionen für die zu beschichtende Oberfläche umfasst.

[0302] Vorteilhaft ist auch eine Mischung für das erfindungsgemäße Verfahren, die Bestandteile enthält, die zur Verdichtung der Oberfläche des Substrates im Rahmen der Bestrahlung führen und eine kinematische Viskosität von $\leq 100.000 \text{ mm}^2/\text{s}$ bei 25°C aufweisen, beispielsweise ein entsprechendes PDMS-Silikonöl wie beispielsweise Wacker Siliconöl AK 25 oder AK 10000.

[0303] Bevorzugt wird ein Verfahren, bei dem der Precursor durch ein Aerosolverfahren, ein Tauchverfahren, einem Sprayverfahren oder einem Roll-to-roll-Verfahren aufgetragen wird. Besonders bevorzugt werden hierbei Korrosionsschutzbeschichtungen auf flachen Substraten und Bahnware aus Metallen.

[0304] Zum Zwecke des Korrosionsschutzes wird bevorzugt, eine geschlossene erfindungsgemäße Beschichtung auf der zu schützenden Oberfläche zu erzeugen. Lokale Schichtdickenunterschiede sind zunächst als zweitrangig anzusehen, sofern auf der gesamten Oberfläche vergleichbare Schichteigenschaften bzgl. des Korrosionsschutzes eingestellt werden.

[0305] Die Schichtdickenunterschiede beeinflussen jedoch das optische Erscheinungsbild der Beschichtung, da die aufgetragenen dünnen Schichten dem Betrachter durch Interferenz einen Farbeindruck vermitteln. Daher sind geschlossene Beschichtungen mit lokalen Schichtdickenabweichungen unterhalb von 10% bezogen auf die mittlere Schichtdicke besonders bevorzugt. Diese vermitteln dem Betrachter eine optisch einheitliche Beschichtungsfarbe. Gleichmäßige Flüssigkeitsschichten können durch Tauchverfahren, durch Roll-to-Roll Systeme oder anderen dem Fachmann bekannten Verfahren appliziert werden.

[0306] Ebenso besonders bevorzugt werden geschlossene Beschichtungen mit lokalen Schichtdickenunterschieden im Bereich von 20% bis 200% bezogen auf die mittlere Schichtdicke, wobei der gesamte Bereich an Schichtdickenvariation innerhalb einer lateralen Strecke von $100\mu\text{m}$ auf der Oberfläche der vernetzten Schicht angenommen wird. Derartige schnelle Schichtdickenvariationen können aufgrund ihrer Größe von dem unbewaffneten Auge nicht aufgelöst werden. Während im Mikroskop die verschiedenen Schichtdickenbereiche deutlich durch die zugehörige Interferenzfarbe erkennbar sind, wirkt die Beschichtung makroskopisch nahezu farblos. Schichtdickenverteilungen dieser Art können bevorzugt über Sprayverfahren oder Aerosolkondensation realisiert werden.

[0307] Weiter bevorzugt sind geschlossene Beschichtungen mit lokalen Schichtdickenunterschieden im Bereich von 50% bis 100% bezogen auf die mittlere Schichtdicke, wobei die Schichtdickenvariation innerhalb einer lateralen Strecke von $200\mu\text{m}$ auf der Oberfläche der vernetzten Schicht angenommen wird.

[0308] Weiterhin bevorzugt wird ein erfindungsgemäßes Beschichtungsverfahren, bei dem mehrere Zyklen des erfindungsgemäßen Verfahrens (alternierendes Auftragen von flüssiger Schicht und nachfolgendes Aushärten) durchgeführt werden und auf diese Weise ein Mehrschichtsystem realisiert wird. Hierbei kann in den verschiedenen Zyklen durchaus dasselbe Precursormaterial eingesetzt werden. Auf diese Weise ist es möglich Beschichtungsfehler zu reduzieren. Bevorzugt werden Beschichtungssysteme mit sukzessiv steigender Schichtdicke. Besonders bevorzugt wird ein Zweischichtsystem bestehend aus einer Basisschicht mit einer Schichtdicke unterhalb von 100nm nach UV-Vernetzung und einer Deckschicht mit einer Schichtdicke oberhalb von 200nm nach Vernetzung. Ebenso bevorzugt wird eine mittlere Gesamtschichtdicke im Bereich von 170 bis 210nm .

8.5 Trennschichten

[0309] Gemäß einer fünften bevorzugten Ausführungsform der Erfindung (nachfolgend auch fünfte Ausführungsform) ist es möglich, mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens erfindungsgemäße Schichten herzustellen und auf Produkte aufzubringen, wobei die Schichten eine Trennfunktion besitzen. Bestimmte Trennschichten wurden bereits im Rahmen der zweiten bevorzugten Ausführungsform in der Erfindung beschrieben und sind auch als besondere Ausführungsform der fünften Ausführungsform der Erfindung zu verstehen.

Permanente Trennschicht:

[0310] Beispielsweise bei der Formung von Kunststoffen werden zur Erleichterung der Trennung des geformten Gegenstandes (Formteil) vom Formteilwerkzeug üblicherweise Trennmittel verwendet.

[0311] Aus dem Stand der Technik sind Trennmittelsysteme, beispielsweise in Form von Lösungen oder Dispersionen bekannt, die normalerweise auf die Oberfläche des Formteilwerkzeugs aufgesprüht werden. Diese Trennmittelsysteme bestehen aus trennaktiven Wirkstoffen und einem Trägermedium, in der Regel organische Lösemittel, wie beispielsweise Kohlenwasserstoffe (teilweise auch chloriert), und Wasser. Solche aufgesprühten Trennmittelsysteme trennen im Wesentlichen immer das Formteil von dem Formteilwerkzeug durch eine Mischung aus einem Kohäsionsbruch und einem Adhäsionsbruch, wobei jedoch meistens Trennmittel auf dem zu trennenden Formteil verbleibt. Dies kann vielfach zu Schwierigkeiten bei der Weiterverarbeitung, z. B. beim Kleben, Kaschieren, Lackieren oder Metallisieren des Formteils, führen. Es muss daher ein Reinigungsschritt zwischengeschaltet werden, was zusätzliche Kosten hervorruft. Zudem

muss vor jeder Ausformung (oder zumindest regelmäßig) Trennmittel auf die Oberflächen der Formteilwerkzeuge aufgetragen werden, was ebenfalls kostspielig ist und zu ungleichmäßigen Entformungsergebnissen führen kann. Schließlich emittieren diese Trennmittelsysteme erhebliche Mengen von Lösemitteln in die Umwelt.

[0312] Dementsprechend ist es Bestandteil der Erfindung die Verwendung einer in einem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten (excimer)vernetzten Schicht zur Herabsetzung der Adhäsion eines Formteilwerkzeuges gegenüber einem Formteil. Somit wirkt die Beschichtung als semipermanente bzw. permanente Trennschicht oder in Zusammenhang mit reduzierten Trennmittelmengen oder vereinfachten Trennmitteln oder internen Trennmitteln als Trennhilfe. Bestandteil der Erfindung ist dementsprechend auch ein erfindungsgemäßer Gegenstand, wobei der Gegenstand ein mit einer vernetzten Schicht beschichtetes Formteilwerkzeug ist.

[0313] Die mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens aufgetragenen Schichten eignen sich nicht nur für die Beschichtung von metallischen Formen, sondern auch zur Beschichtung von Kunststoffen und Gläsern. Letzteres ist deshalb von besonderer Bedeutung, weil diese Materialien als Bestandteil von Formteilwerkzeugen benötigt werden, um UVaushärtende Lacke oder Kunststoffe zu verarbeiten. Dabei ist bevorzugt zumindest ein Teil des Formteilwerkzeuges als Glasbauteil ausgelegt, so dass nach der Injektion/Flutung der Form mit der photohärtbaren Masse die Bestrahlung durch die vernetzte Schicht und die beschichtete Glasform zur Aushärtung erfolgen kann. Für hochwertige Bauteiloberflächen bietet es sich an eine permanente Trennschicht zu verwenden, da sie, anders als konventionelle flüssige Trennmittel, keine Stoffe an das zu fertigende Bauteil abgibt.

[0314] Neben guten trennenden Eigenschaften muss eine entsprechende Beschichtung über eine sehr hohe Transparenz im verwendeten UV-Bereich verfügen. Dies ist sowohl mit plasmapolymeren Trennschichten, als auch den im erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren vernetzten Schichten darstellbar. Das erfindungsgemäße Verfahren hat jedoch den Vorteil, dass es deutlich einfacher, schneller und preisgünstiger auszuführen ist. Es besteht sogar die Möglichkeit die Formoberfläche zu beschichten ohne die Form aus der Anlage auszubauen.

[0315] Zur erfindungsgemäßen Herstellung einer solchen Trennschicht bietet sich die Verwendung von Silikonölen als Precursor an. Mit der AK - Reihe werden beispielsweise von der Wacker Chemie AG Produkte angeboten, die sich hinsichtlich der Kettenlänge und Viskosität unterscheiden. Nutzbar sind generell alle Produkte ab AK1, auch in beliebiger Mischung miteinander. Durch die niedrige Oberflächenenergie der Öle wird eine gute Benetzung der gereinigten Werkstückoberfläche gewährleistet. Falls notwendig, wird die Bauteiloberfläche vor dem Precursorauftrag geeignet gereinigt.

[0316] Bei der Auftragung der Öle bietet es sich an mit Schichtdicken zwischen 100 - 1000 nm zu operieren. Allerdings sind auch geringere oder höhere Schichtdicken möglich. Der Fachmann wird diese nach Kriterien wie Verschleißfestigkeit oder der Notwendigkeit Konturen genau abzubilden ausrichten. Höhere Schichtdicken versprechen eine höhere Verschleißfestigkeit.

[0317] Während der Vernetzung, bevorzugt mittels Excimerlampen ist darauf zu achten, dass die Bestrahlungsintensität derart gewählt wird, dass einerseits ein ausreichend starres Netzwerk entsteht, andererseits aber nicht zu viele organische Gruppen aus der Oberfläche entfernt werden.

[0318] Alternativ zu den genannten Silikonölen lassen sich fluoridierte Silikonöle und fluororganische Öle verwenden. Auch bei der Herstellung von Schichten aus diesen Materialklassen wird der Fachmann darauf achten, dass nicht über eine zu intensive Vernetzung eine zu große Anzahl von CF_3 - Gruppen verloren geht. Er wird ferner die entstehende Schicht mittels Randwinkelmessung bzw. ESCA - Analyse näher charakterisieren. Gute Trennschichten weisen in jedem Fall auf glatten Oberflächen Wasserrandwinkel von $>100^\circ$, vorzugsweise $>105^\circ$ auf.

[0319] Weiterhin vorteilhaft ist es, wenn während der Aushärtung Sauerstoff/Luft auf der Oberfläche ausgeschlossen werden kann. Dies kann beispielsweise mit Hilfe einer Stickstoffbegasung erreicht werden.

[0320] Einen weiteren Vorteil erhält man, wenn innerhalb einer Niederdruckapparatur gearbeitet werden kann, und nach der Aushärtung die noch vorhandenen Radikale gezielt abreagiert werden können. Hier bietet sich beispielsweise die Verwendung von H_2 oder Verbindungen mit konjugierten oder nicht-konjugierten C-C-Doppelbindungen wie Vinyltrimethylsiloxan VTMS, C_2H_4 , Isopren, Methacrylate an. Diese Gase beziehungsweise Dämpfe können sowohl als Reingase als auch in Mischungen beispielsweise mit Inertgasen wie Stickstoff oder Edelgasen wie Argon in Kontakt zur Oberfläche gebracht werden.

[0321] Bei der erfindungsgemäßen Beschichtung von UV-transparenten Werkstoffen ist es von verfahrenstechnischem Vorteil, wenn der flüssige Precursor durch den UV-transparenten Werkstoff hindurch vernetzt wird. Die Anordnung wird also so gewählt, dass das UV-Licht zuerst auf das zu beschichtende Material trifft, dieses durchdringt und dann den darauf aufgetragenen flüssigen Precursor vernetzt.

[0322] Bei der Beschichtung von Formen, die mit konventionellen Trennmitteln betrieben wurden, bietet es sich an, die trotz Reinigung verbleibenden Trennmittelreste mit Hilfe von UV-Strahlung, bevorzugt Strahlung mit einer Wellenlänge $< 250\text{nm}$, besonders bevorzugt Strahlung aus Excimerlampen, bei hoher Intensität zu vernetzen, so dass sie ihre trennenden Eigenschaften verlieren und einen geeigneten Haftgrund liefern.

[0323] Da konventionelle flüssige oder pastenförmige Trennmittel vielfach auf Basis von Wachsen oder Silikonölen hergestellt werden, eignen sich auch solche Stoffe als Precursoren für die Herstellung vernetzter permanenter Trennschichten.

8.6 Easy-to-clean-Schichten

8.6.1 Leicht zu reinigende Oberflächen durch geeignete Oberflächenchemie

[0324] Gemäß einer sechsten bevorzugten Ausführungsform der Erfindung (nachfolgend auch sechste Ausführungsform) ist es möglich, mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens erfindungsgemäße Schichten zu erzeugen (und auf Produkte) aufzubringen, die in ihrer Struktur Easy-to-clean-Schichten, wie sie in der Anmeldung in der WO 03/002269 A2 offenbart sind, ähnlich sind. Die genannte Offenlegungsschrift wird hiermit auf dem Wege der Verweisung in die vorliegende Anmeldung inkorporiert, dies gilt insbesondere für die Vorteile der genannten Schichten und ihre Eigenschaften, soweit sie in dem benannten Dokument offenbart sind.

[0325] Die gemäß der sechsten Ausführungsform der Erfindung im erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten, (excimer)vernetzten Easy-to-clean-Schichten (leicht zu reinigende Schichten) sind auf siliciumorganischer oder fluororganischer Basis aufgebaut. Sie entsprechen in ihren Eigenschaften den in der genannten WO-Schrift offenbarten Schichten. Insbesondere sind sie leicht zu reinigen. Der Fachmann ist in der Lage durch Auswahl der geeigneten Precursoren und durch Einstellung geeigneter UV-Vernetzungsbedingungen im erfindungsgemäßen Verfahren insbesondere mittels Excimerlampen Schichten bzw. erfindungsgemäße Gegenstände wie nachfolgend beschrieben zu erzeugen:

Dementsprechend ist ein Teil der sechsten Ausführungsform der Erfindung eine erfindungsgemäße Schicht oder ein erfindungsgemäßer Gegenstand, wobei die vernetzte Schicht eine Silicium, Sauerstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff und/oder Fluor umfassende Schicht ist, für die bei Bestimmung mittels ESCA gilt:

- Das Stoffmengenverhältnis O : Si ist $> 1,25$ und $< 2,6$
- und das Stoffmengenverhältnis C : Si ist $> 0,6$ und $< 2,2$.

Bevorzugt ist ein erfindungsgemäßer Gegenstand gemäß der sechsten Ausführungsform der Erfindung, wobei die vernetzte Schicht bezogen auf ihre Gesamtatomzahl ohne Wasserstoff

- minimal 20 und maximal 30 Atomprozent Si,
- minimal 25 und maximal 50 Atomprozent O und
- minimal 25 und maximal 50 Atomprozent C

enthält.

[0326] Weiter bevorzugt ist ein erfindungsgemäßer Gegenstand, wobei die vernetzte Schicht Wasserstoff und/oder Fluor umfasst, wobei gilt:

$$1,8 : 1 \text{ n(H und/oder F) : n (C) } < 3,6 : 1$$

vorzugsweise

$$2,2 : 1 \text{ n(H und/oder F) : n (C) } < 3,3 : 1.$$

[0327] Weiter bevorzugt ist ein Gegenstand, bei dem die vernetzte Schicht einen Wasserrandwinkel von über 90° , vorzugsweise über 95° und weiter vorzugsweise über 100° besitzt. Erfindungsgemäß ist ein Gegenstand bevorzugt, der eine vernetzte Schicht umfasst, wie oben in der sechsten Ausführungsform der Erfindung definiert, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus: Felge, Radkappe, Aluminiumprofil, eloxiertes Aluminiumbauteil insbesondere für Armaturen, Fenster, Duschen, Automobile; Fenster, Verkleidungen, Windradflügel, Metallverblendung insbesondere für Häuser, insbesondere für Küchen bzw. Küchengeräte; Display, insbesondere für Küchen, insbesondere für Handys; Verglasungen, Automobilkarosserieteile, Automobilinteriurbauteile, Felge, Motorradbauteile, Getränkebehälter, Farbbehälter, Tintenbehälter, Tuschepatrone, Flasche, Küchengerät, Bratpfanne, Hinweisschild, Warnzeichen, wiederverwendbare Gefäße für Lebensmittel, wie z.B. Flaschen oder Fässer; Holzoberflächen, lackierte bzw. lasierte Holzoberflächen, Textilien, Backgutträgern, Bauteilen für Lackierkabinen, Gitterroste, Lackiergehänge, Formen zur Herstellung von Lebensmitteln, wie z.B. Schokoladen- oder Gummibärchenformen, Formen zur Herstellung von Gummi, insbesondere Reifen und Kondome, Schnuller, Sauger.

[0328] Bevorzugte Easy-to-clean-Schichten sind fluorfrei und/oder besitzen einen Rauwert R_a von $< 1 \mu\text{m}$, bevorzugt $\leq 0,3 \mu\text{m}$, bevorzugt $< 0,1 \mu\text{m}$ an ihrer Oberfläche.

[0329] Die in diesem Kapitel beschriebenen "Easy-to-clean-Schichten" sind bevorzugt leicht entlackbar und zum einfachen Reinigen mit Trockeneis umgestaltet, was sie besonders gut einsetzbar im Rahmen von Lackieranlagen bzw. für bei der Lackierung eingesetzte Gegenstände als leicht reinigbare Schutzschicht macht.

8.6.2 Leicht zu reinigende Oberflächen durch Glättung bzw. Verschließen von Oberflächenunebenheiten

[0330] Bei Oberflächen mit offenen Poren oder anderen Oberflächenunebenheiten ist zu beobachten, dass Verunreinigungen sich in Vertiefungen ablegen und somit als Anker wirken, welche durch den Reinigungsprozess oftmals nicht erreicht werden. In ungünstigen Fällen entsteht auf diese Weise durch die Verunreinigung ein dauerhafter sichtbarer Kontrast.

[0331] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann erreicht werden, dass Poren oder Vertiefungen der Oberfläche verschlossen werden: Die aufgetragene Flüssigkeit neigt dazu, der Schwerkraft folgend, sich bevorzugt, in die Vertiefungen zu legen oder wird durch den Kapillareffekt in die Oberflächenporen gesogen. Auf diese Weise kann eine Oberflächenversiegelung und -glättung erzielt werden. Verunreinigungen können nicht wie bisher in die Oberflächenstruktur eindringen oder sich an offen liegenden scharfen Kanten verklammern.

[0332] Bevorzugt werden transparente, glättende, hydrophobe Beschichtungen auf siliziumorganischer Basis.

8.7 Einbau von Feststoffpartikeln

[0333] Gemäß einer siebten bevorzugten Ausführungsform der Erfindung (nachfolgend auch siebte Ausführungsform) werden mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens erfindungsgemäße Schichten oder Gegenstände hergestellt, die in der vernetzten Schicht Feststoffpartikel umfassen, die gleichzeitig mit dem flüssigen Precursoren aufgetragen wurden. Beispiele für solche Partikel finden sich auch weiter vorne beschrieben.

[0334] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist man insbesondere in der Lage, Partikel mit einer Größe zwischen 10 nm und 20 µm in einer Beschichtung aufzutragen. Es können, einstellbar über die Bestrahlungs-, insbesondere die UV-Prozessparameter wie Behandlungsdauer, Intensität, Atmosphärenzusammensetzung und Abstand der Strahlungsquellen, vernetzte Schichten erzeugt werden, die eine Bindung zu den (ursprünglichen) Feststoffpartikeln besitzen oder in die die entsprechenden Partikel lediglich eingebettet sind. Durch entsprechende Prozessführung ist es darüber hinaus möglich, die Schichten so auszugestalten, dass die eingebetteten Partikel über die Oberfläche der im erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten vernetzten Schicht hinausragen.

[0335] Alternativ ist es auch möglich mit geeigneten Abtragungsmethoden, Teile der vernetzten Schicht wieder zu entfernen, wobei darauf zu achten ist, dass die Partikel selbst nicht entfernt werden. Dadurch können Teile der Oberflächen der Partikel freigelegt werden. Die insgesamt freigelegte Fläche kann beispielsweise über die Partikelgröße, über die Konzentration der Partikel in der Matrix der erfindungsgemäß vernetzten Schicht oder über die UV-Prozessparameter eingestellt werden.

[0336] Damit ist man in der Lage, lateral isolierte Partikel-Oberflächen bereitzustellen, welche für eine Vielzahl von Anwendungen geeignet sind:

- für die heterogene Katalyse durch entsprechende katalytisch aktive Partikel.
- als Ankerpunkt für die Fixierung/Heterogenisierung von homogenen Katalysatoren, beispielsweise für Enzyme oder andere Biokatalysatoren, oder sonstige Wirkstoffe beispielsweise für chemische, biochemische oder biotechnologische Reaktionen oder für eine Funktionalisierung technischer Oberflächen, beispielsweise für eine verminderte Tropfen- (Nebel-) oder Raureifbildung oder ein vermindertes Anhaften/-wachsen von Mikroorganismen oder Algen. Dabei können die aktiven Substanzen auch über Spacer-Moleküle fixiert werden.
- als Ankerpunkt für die Fixierung von Sensor-Substanzen, beispielsweise Biosensoren wie Antikörper als Immunsensoren, für die chemische, biochemische oder (mikro-)biologische Analytik bzw. Molekulardiagnostik wie beispielsweise für den Nachweis von Antikörpern im Blut oder den Nachweis von Krankheitserregern in wässrigen Flüssigkeiten. Dabei können die aktiven Substanzen auch über Spacer-Moleküle fixiert werden. Ein spezielles Beispiel hierfür ist die Fixierung von Antikörpern oder Oligonucleotiden an freigelegten Nickel-Partikeloberflächen über Nickel-Chelate wie Nickel-Nitrilotriessigsäure (Ni-NTA).
- als Grenzfläche für eine (minimale) Stoffabgabe von Wirkstoffen aus den Partikeln; beispielsweise antimikrobiellen Wirkstoffen, Pestiziden, homogenen (Bio-)Katalysatoren, Enzymen, Hormonen, Nährstoffen, Riech- und Aromastoffen, Tensiden. Diese Stoffabgabe kann flexibel dargestellt werden: sowohl so, dass über einen längeren Zeitraum lediglich winzige Spuren von Wirkstoffen migrieren, als auch so, dass nach einer Initiation, beispielsweise dem Kontakt mit einem geeigneten Medium und/oder durch Erwärmung und/oder durch Licht, die Abgabe innerhalb

einer kurzen Zeit zum Erliegen kommt. Dies kann sowohl so realisiert werden, dass die Partikel selbst während der Abgabe verbraucht werden, als auch so, dass die Partikel wiederum als Matrix funktionieren, in der die Wirkstoffe gespeichert sind.

8.8 Haftvermittler-, Primerschichten, funktionalisierte Oberflächen

[0337] Gemäß einer achten bevorzugten Ausführungsform der Erfindung (nachfolgend auch achte Ausführungsform) werden mittels eines erfindungsgemäßen Verfahrens Haftvermittler- und Primerschichten erzeugt und/oder auf eine Oberfläche aufgetragen bzw. funktionalisierte Oberflächen erzeugt.

[0338] Haftvermittler- und Primerschichten zeichnen sich dadurch aus, dass sie selbst eine gute Haftung zum Untergrund aufbauen und gleichzeitig funktionelle Gruppen an der Oberfläche zur Verfügung stellen, die eine optimale Anbindung weiterer Stoffe, wie Klebstoffe, Farben, Lacke oder Metallisierungen, ermöglichen.

[0339] Sie werden überall dort eingesetzt, wo eine einfache Reinigung oder Aktivierung nicht ausreichend ist, weil besondere funktionelle Gruppen benötigt werden oder ein zusätzlicher Schutz der Oberfläche notwendig ist.

[0340] Solche Schichten können mit Hilfe der im erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten vernetzten Schicht in idealer Weise hergestellt werden. Dabei geht man wie folgt vor:

1. Reinigung und ggf. Oberflächenfunktionalisierung des Bauteils

2. Benetzung mit einem flüssigen Precursor in der gewünschten Schichtstärke

3. Vernetzen mittels Strahlung ≤ 250 nm, bevorzugt Excimerlampenstrahlung, wobei

a.) die umgebende Gasatmosphäre derart ausgewählt ist, dass geeignete Gruppen für die spätere Haftvermittler- und Primerfunktion zur Verfügung stehen und

b.) die Bestrahlungsbedingungen des flüssigen Precursors derart gewählt werden, dass Radikale an seiner Unterseite und, wenn durch den benetzten Werkstoff möglich, an dessen Oberfläche erzeugt werden.

[0341] Die Arbeitsschritte 1 und 2 können auch in einer Reinigungsanlage zu einem Arbeitsschritt zusammengefasst werden. Liegt eine definierte Verschmutzung vor, z.B. ein Öl aus einem vorhergehenden Metallbearbeitungsschritt, so kann man dieses ggf. auch direkt als Precursor verwenden.

[0342] Der Fachmann wird darauf achten, dass der flüssige zu vernetzende Precursor bevorzugt in Schichtstärken bis zu 100 nm aufgetragen wird. Hierdurch kann er in der Regel leicht dafür Sorge tragen, dass auch auf der Unterseite der Schicht aus flüssigem Precursor eine ausreichende Anzahl von Radikalen entsteht. Ist der benetzte Werkstoff ein Kunststoff, so können durch die Bestrahlung auch auf seiner Oberfläche Radikale entstehen, die mit den Radikalen im flüssigen Precursor wechselwirken können. Hierdurch wird es möglich einen guten Materialverbund herzustellen. Durch eine einfache zeitliche Variation wird es dem Fachmann weiterhin gelingen optimale Haftfestigkeit zwischen dem Grundwerkstoff und dem vernetzten (zuvor) flüssigen Precursor herzustellen. Eine Überbehandlung durch z.B. zu lange Einwirkungszeit wird wiederum zu einem geschwächten Verbund führen, da ggf. der Untergrund durch zu viele Kettenbrüche stark geschädigt wird und auf der anderen Seite der flüssige Precursor übergehärtet und rissig wird, z. B. bei Verwendung siliciumorganischer Precursoren weil der C-Anteil in der Schicht zu gering wird.

[0343] Bei der Auswahl der umgebenden Gasatmosphäre ist die einfachste Möglichkeit sauerstoffhaltige Gase, wie Luft, Sauerstoff, CO₂ oder N₂O zu verwenden. Diese können durch die eingesetzte Strahlung ebenfalls angeregt werden und so mit den Radikalen an der Precursoroberfläche reagieren. Darüber hinaus ist insbesondere O₂ als so genannter Radikalfänger bekannt, als ein Stoff der mit Radikalen reagiert und sauerstoffhaltige Funktionalitäten hinterlässt. Die "funktionalisierenden" Gase werden je nach Anforderung mit anderen Gasen, insbesondere Stickstoff und/oder Edelgasen vermengt oder in geeigneter Reihenfolge dem Wechselwirkungsbereich zwischen Oberfläche und Strahlungsquelle zugeführt. In speziellen Fällen werden die "funktionalisierenden" Gase erst am Ende des Vernetzungsprozesses der Gasatmosphäre zugesetzt.

[0344] Es kommen aber auch andere Gase, wie NH₃ zur Erzeugung von stickstoffhaltigen Funktionalitäten, zum Einsatz. Das Ziel besteht in jedem Fall funktionelle Gruppen wie Hydroxy, Amino, Ester/Säure, Keto, Aldehyd, Cyano oder Ether zu erzeugen, so dass eine geeignete Wechselwirkung der oben genannten Polymersysteme (Klebstoffe, Lacke, Farben) beziehungsweise Metalle auf die erfindungsgemäß vernetzte Schicht möglich wird.

[0345] Ist ein Haftvermittler für Gummiwerkstoffe herzustellen, so sollte eine große Anzahl von Kohlenstoffdoppelbindungen in die Oberfläche eingebracht werden. Hierzu bietet es sich an Gasatmosphären mit einem Anteil von konjugierten oder nichtkonjugierten Stoffe zu erzeugen wie konjugierte oder nichtkonjugierte Diene wie beispielsweise 1,4-Hexadien, 1,3-Butadien oder Isopren.

[0346] Neben der Funktionalisierung durch die Anwesenheit entsprechender Gase während der gesamten Excimervernetzung kann für eine stärkere Konzentration auf die Oberfläche und/oder eine geringere Dichte der Belegung mit funktionellen Gruppen die Funktionalisierung auch im Sinne einer Pfropfung im Anschluss an die eigentliche Excimervernetzung stattfinden. Hierfür werden geeignete Gase nach der Vernetzung ohne eine vorherige Belüftung mit der Substratoberfläche in Kontakt gebracht. Geeignete Gase sind beispielsweise:

- konjugierte Diene wie Isopren oder nichtkonjugierte wie beispielsweise 1,4-Hexadien zur Bereitstellung von Doppelbindungen
- Styrol zur Bereitstellung von Phenylgruppen
- Acrylnitril zur Bereitstellung von Cyano-Gruppen
- Acrylsäure zur Bereitstellung von Säuregruppen
- Tribrommethan zur Bereitstellung von Brom-Gruppen
- Glycidylmethacrylat zur Bereitstellung von Epoxid-Funktionalitäten
- Vinylsulfonsäure oder eine Mischung aus Chlor und Schwefeldioxid zur Erzeugung von Sulfonsäure-Gruppen

[0347] Ebenso kann diese Funktionalisierung durch Zudosieren der Gase am Ende des erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahrens erfolgen. Für eine effizientere Oberflächenfunktionalisierung können anstelle der Gase auch entsprechende Flüssigkeiten verwendet werden, beispielsweise die Lösungen entsprechender Substanzen in organischen Lösemitteln.

[0348] Des Weiteren kann es für einige Kombinationen aus Substratoberfläche und - Kleb- oder Beschichtungstoff von Vorteil sein, dass mit der erfindungsgemäßen Beschichtung zunächst eine Einebnung bzw. Glättung der Oberfläche erzielt werden kann.

[0349] Unter Verwendung von Flüssigkeiten mit geringer Oberflächenspannung und/oder Oberflächen mit hoher Oberflächenenergie kann ein Spreiten der Flüssigkeit erreicht werden. Das heißt, dass die Flüssigkeit dazu tendiert, die Oberfläche gleichmäßig zu bedecken. Weiterhin wird die Flüssigkeit im nicht vernetzten Zustand der Schwerkraft folgend Vertiefungen besser auffüllen als Spitzen im Oberflächenprofil; Poren werden durch den Kapillareffekt aufgefüllt. Somit steht nach Vernetzung einer derartigen Flüssigkeitsschicht eine zumindest teilweise geglättete und versiegelte Oberfläche zur Verfügung.

[0350] Der Effekt der Glättung kann durch die aufgebrauchte Schichtdicke beeinflusst werden und muss mit der mittleren Rauigkeit der unbeschichteten Oberfläche verglichen werden. Bevorzugt werden erfindungsgemäße Schichten mit einer mittleren Schichtdicke im Bereich von 10 bis 80 Prozent der arithmetischen Rauheit R_a der unbehandelten Oberfläche verwendet. Die Bestimmung der Rauwerte erfolgt vor und nach der Beschichtung. Hier und im Rahmen des gesamten Textes erfolgt die Ermittlung der Rauheit nach DIN EN ISO 4287 sofern nicht anders angegeben. Insbesondere für hochviskose Kleb- und/oder Beschichtungsstoffe, welche sich der Oberflächentopografie nur bedingt nachformen, kann dieser glättende Effekt von Vorteil sein, um die effektive Klebfläche zu erhöhen. Somit dient die erfindungsgemäße Beschichtung als ausgleichende Zwischenschicht für Unebenheiten in Bereichen unter 100 Mikrometern.

[0351] Die Haftung zwischen zwei Schichten wird neben der chemischen Bindung durch physikalische Wechselwirkung beeinflusst. Durch den Einsatz von gut benetzenden Flüssigkeiten wird durch die erfindungsgemäße Beschichtung eine glättende Zwischenschicht erzeugt, welche in einem sehr engen Kontakt zu der zur Substratoberfläche steht. Durch den sehr engen Kontakt erhält die erfindungsgemäße Schicht die notwendige hohe Adhäsion zur Substratoberfläche. Für eine hohe Haftung der nachfolgend aufzubringenden Kleb- und/oder Beschichtungsstoffe wird bevorzugt eine erfindungsgemäße Schicht mit einer hohen Oberflächenenergie, besonders bevorzugt eine hydrophile Schicht, verwendet.

8.9 Elektrische Isolationsschichten

[0352] Gemäß einer neunten bevorzugten Ausführungsform der Erfindung (nachfolgend auch neunten Ausführungsform) ist es möglich, mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens Gegenstände mit einer elektrischen Isolationsschicht herzustellen, wobei die Isolierschicht eine erfindungsgemäß vernetzte hydrophobe Schicht ist. Letztere ist auch Teil der Erfindung.

[0353] Zur Herstellung von elektrischen Isolationsschichten im erfindungsgemäßen Verfahren bieten sich vorzugsweise Silikonöle als flüssige Precursoren an, denn vernetzte Silikone sind für ihre exzellenten elektrischen Eigenschaften bekannt. Aber auch beispielsweise teil-, beziehungsweise voll-fluorierte Öle kommen in Betracht.

[0354] Der Fachmann wird für das erfindungsgemäße Verfahren gemäß der neunten Ausführungsform vorzugsweise langkettige Polymethylsiloxane bzw. Polymethylphenylsiloxane verwenden und diese einer kurzen Vernetzungsreaktion mittels UV-Strahlung, bevorzugt Strahlung mit einer Wellenlänge $\leq 250\text{nm}$, besonders bevorzugt Strahlung aus Excimerlampen, aussetzen, um sie gerade ausreichend zu vernetzen und ggf. eine ausreichende Haftung zum Untergrund herzustellen. Er wird ferner sowohl darauf achten, eine für die Anwendung ausreichende Schichtdicke zu erzeugen, als auch auf eine möglichst fehlerstellenfreie Herstellung. Daher wird er auf eine exzellente Oberflächenbenetzung der zu beschichtenden Oberfläche durch den flüssigen Precursor achten und auf eine staubfreie Bearbeitung Wert legen.

8.10 Ortslokale Beschichtungen

[0355] Gemäß einer zehnten bevorzugten Ausführungsform der Erfindung (nachfolgend auch zehnte Ausführungsform) werden die im erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten (excimer-)vernetzten Schichten als ortslokale Schichten verwendet.

[0356] Der gezielte Aufbau von dreidimensionalen Mikrostrukturen beispielsweise durch einen Mehrschichtaufbau ist mit Hilfe von UV-Lasern aber auch UV-Excimerlampen beispielsweise in Lithographieranlagen möglich. Hierbei könnte beispielsweise ein "Rapid Prototyping im Mikro- und Nanometermaßstab" durchgeführt werden. Dies würde z. B. eine schnelle Untersuchung mikrostrukturierter Oberflächen auf ihre Eigenschaften ermöglichen, beispielsweise zur Optimierung von Strukturen zur Erzeugung strömungsgünstiger Oberflächen (sowohl in Gasen als auch in Flüssigkeiten), als auch die Herstellung von Matrizen für die Kunststoffverarbeitung.

[0357] Ortslokale Beschichtungen werden in vielen technischen Anwendungen benötigt. Dabei ist zwischen statistisch verteilten ortslokalen Beschichtungen (z.B. Antifingerprint-Beschichtung) (siehe auch weiter unten) und lokal genau definierten Bereichen, in denen die Beschichtung benötigt wird (z.B. bei der Herstellung von integrierten Schaltkreisen) zu unterscheiden. Große Anwenderindustrien sind beispielsweise die Halbleiter- und Photovoltaikindustrie, die Mikro-mechanik und die Mikrosystemtechnik, aber auch die Industrie zur Herstellung von LED's.

[0358] Insbesondere im Fall der Mikrosystemtechnik und der Halbleiterindustrie kann eine solche erfindungsgemäße Beschichtung, bzw. eine in einem erfindungsgemäßen Verfahren vernetzte Beschichtung ganz besonders als Ausgestaltung gemäß der zehnten Ausführungsform der Erfindung in einem photolithographischen Verfahren zur Anwendung gebracht werden. Hierbei macht erfindungsgemäß gemäß der zehnten Ausführungsform der Erfindung die im erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte (excimer-)vernetzte Schicht die Benutzung eines Photoresists (photographischer Schichtaufbau) überflüssig. Hierdurch wird die Herstellung integrierter Schaltkreise wesentlich vereinfacht, da eine vielstufige Vorgehensweise (Bsp. in vereinfachter Darstellung: Herstellung einer Isolationsschicht, Beschichtung mit Photoresist, lokale Aushärtung des Photoresists (Photolithographieprozess), Entfernung des nicht gehärteten Photoresists, Ätzen der Isolationsschicht im nicht abgedeckten Bereich, Entfernen des ausgehärteten Photoresists) durch einen im Aufwand deutlich reduzierten Prozess als erfindungsgemäßes Verfahren (Aufbringen des flüssigen Precursors, lokale Vernetzung in einem Photolithographieprozess, Entfernung des überflüssigen Precursors) ersetzt werden kann. Die Dimensionen, die mit diesem photolithographischen Schichtauftrag erstellt werden können, genügen denjenigen in der konventionellen Technik.

[0359] Ebenso kann die so genannte Nanoimprint Technologie ("Providing a Direct-LIGA Service - A Status Report"; BERND LOECHEL, Anwenderzentrum Mikrotechnik - BESSY und M. Colburn et al, "Step and Flash Imprint Lithography: A New Approach to High-Resolution Printing," Proc. SPIE, 1999, p. 379. und US 7,128,559), die es in verschiedenen Varianten gibt, vereinfacht werden. Die Grundlage für die Nanoimprint Technologie ist ein UV-transparente Prägeform, die vorzugsweise auch noch gute Releaseeigenschaften besitzen muss, damit sich die Prägeform wieder vom UVgehärteten Lack entfernen lässt. Die Entformung führt immer wieder zu Qualitätsproblemen, insbesondere bei kleinen Strukturen.

[0360] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren der zehnten Ausführungsform entfällt die Prägeform, wird das Substrat mit dem gewünschten Precursor gleichmäßig benetzt. Danach findet die Belichtung mittels UV-Strahlung z.B. durch Excimerlampen, vorzugsweise in einer Lithographieranlage (mit Photomaske) oder durch Excimerlaser statt. Eine Vernetzung findet nur in den belichteten Bereichen statt. Der nicht vernetzte Precursor kann mittels Lösemitteln einfach wieder entfernt werden.

[0361] Die Beschichtungsschärfe wird insbesondere dadurch begünstigt, dass im flüssigen Precursor keine Photoinitiatoren verwendet werden, die eine Kettenreaktion in Gang setzen. Es findet im Gegensatz zur Polymerisation keine Dunkelreaktion bei Abwesenheit von Strahlung statt. Vielmehr werden nur dort Vernetzungen vorgenommen, wo einzelne Radikale erzeugt werden, die miteinander reagieren können. Eine Fernwirkung findet nicht statt.

[0362] Als Beschichtung kommen insbesondere isolierende Beschichtungen in Betracht, wie sie im Abschnitt elektrische Isolationsschichten diskutiert werden.

[0363] Zur Optimierung bestimmter Beschichtungseigenschaften, wie z.B. leitfähige Eigenschaften kann es notwendig sein nach der Vernetzung die erfindungsgemäß vernetzte Beschichtung unter Sauerstoff oder Inertgas gezielt zu modifizieren und insbesondere organische Reste (teilweise) zu entfernen.

[0364] Erfindungsgemäße ortslokale Beschichtungen können natürlich auch mittels eines Lasers mit Strahlungsemission im Wellenlängenbereich unterhalb von 250nm vorgenommen werden. Dabei wird das Laserlicht über die vorher mit flüssigem Precursor versehene Oberfläche geführt oder die Oberfläche selbst geeignet relativ zum Laserstrahl bewegt, so dass nur die belichteten Bereiche aushärten. Dabei ist darauf zu achten, dass die zugeführte Energie nicht zur lokalen Überhitzung und damit zur weitgehenden Zerstörung des Precursors führt.

8.11 Optische Funktionsschichten

[0365] Gemäß einer elften bevorzugten Ausführungsform der Erfindung (nachfolgend auch elfte Ausführungsform) ist es möglich, mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens erfindungsgemäße Schichten zu erzeugen und auf Produkte aufzubringen, die der Oberfläche, auf die sie aufgebracht wurden, optische Funktionen vermitteln. Dabei ist es möglich, Beschichtungen mit unterschiedlichen optischen Eigenschaften wie z. B. im Brechungsindex herzustellen (vgl. dazu Beispiel 4). Auf diese Weise können insbesondere optische Funktionsschichten wie beispielsweise Filter, Bandfilter, Antireflexionsschichten (AR) oder Hochreflexionsbeschichtungen (HR), Amplituden- und Phasengitter, Beschichtungen mit nichtlinearen Effekten etc. erzeugt werden.

[0366] Bei entsprechender Wahl der Prozessparameter ist es erfindungsgemäß möglich, den Brechungsindex für die vernetzte Schicht gezielt einzustellen. Auf diese Weise können die optischen Eigenschaften der Beschichtungen gesteuert werden.

[0367] Die Messungen in den Beispielen demonstrieren, dass es möglich ist, Beschichtungen mit unterschiedlichen optischen Eigenschaften, hier Brechungsindex, herzustellen. Bei geschickter Wahl der Prozessparameter ist es möglich den Brechungsindex für die vernetzte Schicht gezielt einzustellen. Auf diese Weise können die optischen Eigenschaften der Beschichtung gesteuert werden.

[0368] Nachfolgend werden beispielhaft erfindungsgemäße Anwendungen gemäß der elften Ausführungsform der Erfindung beschrieben:

Wellenlängenspezifisch reflektierende Beschichtung

[0369] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann eine Dünnschichtbeschichtung hergestellt werden, die transparent bzw. teiltransparent ist, d.h. bevorzugt ist die Beschichtung für einen Teil des infraroten, des sichtbaren und des UV-Spektralbereichs transparent. Neben der transmittierten Strahlung wird ein Teil der auf die Schicht auftreffenden Strahlung reflektiert. Durch Wahl des Brechungsindex und der aufgetragenen Schichtdicke kann ein hoher Reflektionsgrad für einzelne Wellenlängen bzw. für einen Wellenlängenbereich erzielt werden. Bestimmt werden können Brechungsindex und Schichtdicke über bekannte Formeln der Optik (u.a. Fresnel-Formeln). Beispielsweise kann bei einer Schichtdicke von 160nm und einem Brechungsindex von $n=1,4$ effektiv Licht der Wellenlänge 448nm reflektiert werden. In diesem Fall erscheint die Oberfläche aufgrund von Interferenzeffekten unter einem Lichteinfall von 0° blau.

[0370] Eine derartige Beschichtung kann als farbgebende Beschichtung verwendet werden, beispielsweise im Designbereich. Ein derart beschichtetes Substrat kann als Filter verwendet werden, um bestimmte Wellenlängen herauszufiltern.

[0371] Ebenso ist es möglich, Bereiche einer Oberfläche mit Beschichtungen unterschiedlicher Schichtdicke zu versehen oder den Auftrag des flüssigen Precursors oder die Strahlungsexposition nur lokal vorzunehmen, so dass lokal unterschiedliche Wellenlängen bevorzugt reflektiert werden. Diese lokal wellenlängenspezifische Reflexionseigenschaften können genutzt werden, um Strahlformer für die Optik zu realisieren oder örtlich selektive Filter, Strahlteiler für die Optik, oder "bunte" dekorative Beschichtungen herzustellen.

[0372] Weitere beispielhafte Aspekte der elften Ausführungsform der Erfindung werden nachfolgend behandelt:

Wellenlängenspezifisch transmittierende (anti-reflektierende) Beschichtung

[0373] Entsprechend dem oben genannten Beispiel für eine reflektierende Beschichtung können die Beschichtungsparameter in der Weise ausgelegt werden, dass eine einzelne Wellenlänge bzw. ein Wellenlängenbereich effektiv transmittiert wird. Beispielsweise kann eine Beschichtung mit einer Schichtdicke von 130nm und einem Brechungsindex von $n=1,4$, aufgebracht auf einem Glassubstrat, effektiv Licht der Wellenlänge 728nm transmittieren. In diesem Fall wird aufgrund von Interferenzeffekten unter einem Lichteinfall von 0° effektiv rotes Licht transmittiert.

[0374] Eine derartige Beschichtung kann als Antireflexionsbeschichtung verwendet werden, beispielsweise für Brillen, Fenster, Glasscheiben, Objektive, Kopierer, Scanner, Bildschirme oder glänzenden, polierten, ebenen Oberflächen. Ein derart beschichtetes Substrat kann als Filter verwendet werden, um bestimmte Wellenlängen effektiv zu transmittieren.

[0375] Ebenso ist es möglich, begrenzte Bereiche einer Oberfläche mit Beschichtungen unterschiedlicher Schichtdicke zu versehen, so dass unterschiedliche Wellenlängen bevorzugt transmittiert werden. Auf diese Weise entstehen lokal wellenlängenspezifische Transmissionseigenschaften, die genutzt werden können, um örtlich selektive Filter oder Strahl-

teiler für die Optik oder allgemeiner Intensitätsmodifikation im Strahlprofil eines auftreffenden Lichtstrahls vorzunehmen (Strahlformung).

Phasenobjekte und Phasengitter

[0376] Phasenobjekte zeichnen sich dadurch aus, dass durch sie im transmittierten Licht Phasenunterschiede zwischen den lokalen Teilstrahlen eingeführt werden; die Intensität wird nicht geändert.

[0377] Werden bei der Strahlungsexposition (Vernetzung) Masken oder Filter oder technische Hilfsvorrichtungen verwendet, die dafür sorgen, dass der aufgetragene flüssige Precursor lokal mit unterschiedlicher Intensität oder Zeitdauer belichtet bzw. vernetzt wird, so können in der Beschichtung lokale Brechungsindexunterschiede erzeugt werden. Diese bewirken unterschiedliche optische Wege innerhalb der erfindungsgemäßen Beschichtung und somit zu einem Phasenunterschied nach Austritt aus der Schicht.

[0378] Derartige Beschichtungen können in der Optik verwendet werden, um gezielte Modifikation in einem Lichtstrahl vorzunehmen z.B. Fouriertransformationen oder zur Erzeugung von Strahlformungsoptiken, Hologrammen, Phasengittern etc.

Amplitudenobjekte und Amplitudengitter

[0379] Amplitudenobjekte zeichnen sich dadurch aus, dass durch sie im transmittierten Licht Intensitätsunterschiede zwischen den lokalen Teilstrahlen eingeführt werden.

[0380] Nach Aufbringen des flüssigen Precursors kann der aufgetragene Flüssigkeitsfilm mit Hilfe von Masken oder Filtern oder anderen technischen Hilfsvorrichtungen nur lokal belichtet bzw. vernetzt werden. Wird die aus den nicht belichteten Bereichen noch flüssige Precursorschicht nachträglich entfernt, so können in der Beschichtung lokale Amplitudenänderungen für auf das Substrat auftreffende Strahlung erzeugt werden.

[0381] Alternativ ist es möglich, das erfindungsgemäße Verfahren zunächst ohne Einsatz von Masken oder Filtern durchzuführen und die Beschichtung im Anschluss daran mit Hilfe von Masken oder Filtern nachzubehandeln, um die notwendigen lokale Intensitätsänderungen zu realisieren. Eine derartige Nachbehandlung kann beispielsweise eine Schichtablation, Schichtschumpfung oder Nachvernetzung darstellen, auch durch erneute Bestrahlung mit UV-Lichtquellen wie Excimerlampen oder -lasern, oder andere Prozesse umfassen wie z.B. Ätzen etc.

[0382] Eine weitere Alternative ist der lokale Auftrag des flüssigen Precursors vor der Vernetzung.

[0383] Alle drei Varianten führen zu lokalen Amplitudenänderungen für auf das Substrat auftreffende Strahlung, die in der Optik zur Strahlmodifizierung oder Analyse ausgenutzt werden können, z.B. Strahlformung, Fouriertransformationen, Erzeugung von Hologrammen, Amplitudengittern etc.

8.12 Antifingerprintbeschichtungen

[0384] Gemäß einer zwölften bevorzugten Ausführungsform der Erfindung (nachfolgend auch zwölfte Ausführungsform genannt) ist es möglich, mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens erfindungsgemäße Schichten zu erzeugen und Schichten auf Produkte aufzubringen, die den so genannten Antifingerprint-Effekt aufweisen:

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es, Schichten in einem Alternativverfahren zum Plasmaverfahren zu erzeugen, welches in der PCT/EP2006/062987 beschrieben wurde. Diese Anmeldung beschreibt ein Verfahren, in dem eine Oberfläche mit einem Antifingerprint-Effekt erzeugt wird. Die zitierte Anmeldung wird auf dem Wege der Verweisung in den vorliegenden Anmeldungstext inkorporiert.

[0385] Der Antifingerprint-Effekt beruht darauf, eine Beschichtung herzustellen, die den optischen Kontrast eines Fingerabdrucks soweit reduziert, dass dieser optisch kaum für das menschliche Auge wahrnehmbar ist. Die Reduzierung der Wahrnehmbarkeit beruht darauf, eine Beschichtung bereit zu stellen, die aus dünnen, ungleichmäßigen, inselartigen Bedeckung mit lateralen Dimensionen im Bereich von 1 bis 100µm besteht. Die dünne, inselartige Beschichtung mit einer mittleren Schichtdicken bevorzugt im Bereich von 10 bis 300nm verursacht durch Interferenz ein mikroskopisches Farbenspiel, welches dem Effekt einer Bedeckung eines Fingerabdrucks nachahmt.

[0386] Die dünnschichtige, inselartige Beschichtung kann erzeugt werden, indem die Oberfläche mit den flüssigen Precursoren nur teilweise bedeckt und vernetzt werden, oder der Precursor ganzflächig aufgetragen wird und nur lokal vernetzt wird, beispielsweise durch Masken oder gezieltes Bestrahlen mit einem Laser, oder der Precursor ganzflächig aufgetragen und ganzflächig vernetzt wird und anschließend beispielsweise durch Masken oder gezieltes Bestrahlen mit einem Laser lokal wieder entfernt wird.

[0387] Zur Erzeugung einer lokalen Bedeckung können die physikalischen und chemischen Eigenschaften des flüssigen Precursors ausgenutzt werden. Beispielsweise kann ein Precursor mit einer niedrigen Oberflächenspannung

genutzt werden, um durch Spreitung sehr dünne Bedeckungen unterhalb eines Mikrometers zu erzielen (Verhältnis Fläche zur Höhe: groß). Precursoren mit einer hohen Oberflächenspannung neigen dagegen dazu, Tröpfchen zu bilden (Verhältnis Fläche zu Höhe: klein), so dass mit dem entstehenden Tröpfchenmuster zugleich eine lokale Bedeckung des noch flüssigen Precursors gegeben ist. Zudem kann ausgenutzt werden, dass ein flüssiger Precursor sich stärker in den Vertiefungen einer Oberfläche ablegt als auf den Profilspitzen. Fingerfett wird demgegenüber bevorzugt auf die Spitzen eines Oberflächenprofils übertragen. Durch das hierdurch bedingte Nebeneinanderliegen von Antifingerprint-Beschichtung in den Vertiefungen und dem Fingerfett auf den Profilspitzen, wobei beide Schichttypen ähnliche optische Eigenschaften haben, kann die anvisierte Kontrastreduzierung erzielt werden.

[0388] Es hat sich herausgestellt, dass es mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens möglich ist, die erfindungsgemäße Vernetzung einer Schicht auf flüssigem Precursor mittels Strahlung ≤ 250 nm, insbesondere durch Excimerlampen, effektiv entsprechende Antifingerprint-Beschichtungen herzustellen (vgl. auch Abschnitt "ortslokale Beschichtungen" in dieser Anmeldung. Hier finden sich weitere Hinweise zur Erzeugung von erfindungsgemäßen Antifingerprint-Beschichtungen).

[0389] Bevorzugt werden auch hier Oberflächen zur Beschichtung, welche von Natur aus oder durch entsprechende Vorbearbeitung eine mittlere Rauigkeit R_a von 0,3 bis 1,2 μm aufweisen. Die Schichtvernetzung mit UV-Strahlung unterhalb von 250 nm ist in der Lage effektiv, d.h. innerhalb wesentlich kürzerer Zeit im Vergleich zur Plasmaaushärtung, und auch unter atmosphärischen Bedingungen, d.h. unter Luftatmosphäre, inselartige Flüssigkeitsbedeckungen zu vernetzen.

[0390] Einsatzgebiete der zwölften Ausführungsform sind Beschichtungen im Bereich Haushalts- und Sanitärgegenstände wie Blenden, Griffe, Abflusstopfen, Gehäuse, beispielsweise für Armaturen und Mischerbatterien, Möbelbeschläge und Zierleisten. Gegenstände im Automobilbereich, insbesondere in Karosserien, für Tür- und Kofferraumgriffe, für Blenden und Zierleisten sowie in der Architektur oder im Klinikbereich.

[0391] Weiter bevorzugt sind metallisch glänzende Oberflächen in den genannten bevorzugten Bereich der Rauwerte, besonders bevorzugt galvanisch beschichtete oder gestrahlte, metallisch glänzende Oberflächen.

[0392] Hier wird auch auf die Beispiele verwiesen.

8.13 Glättende und versiegelnde Beschichtungen

[0393] Gemäß einer dreizehnten bevorzugten Ausführungsform der Erfindung (nachfolgend auch dreizehnte Ausführungsform genannt) ist es möglich, mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens erfindungsgemäße Schichten zu erzeugen und Schichten auf Produkte aufzubringen, welche darauf abzielen, die Topografie einer Oberfläche zu verändern.

[0394] Hierzu gehören die Versiegelung und das Auffüllen von Submikrometer-Vertiefungen (Poren). Ebenso kann eine Glättung der Oberflächenrauheit bzw. ein teilweise Auffüllen der Oberflächentopografie erzielt werden. Eine weitere Möglichkeit ist Ummantelung von scharfen Kanten im Sub-Mikrometerbereich. Einige Schichtbeispiele sind in der Figur 9 schematisch dargestellt.

[0395] In Figur 9 stellen schematisch dar:

- a) Glättung der Rauigkeit,
- b) Auffüllen von Poren und Vertiefungen,
- c) Ummantelung von scharfen Kanten,
- d) Ummantelung von Profilspitzen durch "Nasenbildung" bei umgedrehter Aufhängung während der Vernetzung.

[0396] Hintergrund dieser Beschichtungseffekte ist die Verwendung von flüssigen Medien als Ausgangsmaterial. Diese werden als dünner Flüssigkeitsfilm auf die zu beschichtende Oberfläche aufgebracht. Solange keine Aushärtung erfolgt ist, ist der Flüssigkeitsfilm als dynamisch, d.h. beweglich anzusehen. Dies hat zur Folge, dass

- a) die Flüssigkeit durch den Kapillareffekt in offene Poren der Oberfläche eindringt bzw. hineingesaugt wird. Durch Bestrahlung wird die Pore anschließend dauerhaft oberflächlich verschlossen,
- b) die Flüssigkeit der Schwerkraft folgend sich in Vertiefungen der Oberfläche ansammeln kann, so dass nach Aushärtung eine Einebnung der Oberflächentopografie, insbesondere der mikroskopischen Rauheitswerte erzielt werden kann. Dies ist insbesondere der Fall, wenn Schichtdicken, vergleichbar mit der arithmetischen Rauheit R_a (Ermittlung der Rauheit nach DIN EN ISO 4287) der unbeschichteten Oberfläche, aufgebracht werden. Bevorzugt werden hierfür Schichtdicken im Bereich von 10 bis 80 Prozent der arithmetischen Rauheit R_a verwendet,

c) durch einen oberflächlich spreitenden Flüssigkeitsfilm mikroskopisch scharfe Kanten ummantelt werden. Dieser Effekt tritt vor allem bei der Verwendung von Flüssigkeiten mit sehr geringer Oberflächenspannung auf (kleiner 30mN/m) und Oberflächen mit hoher Oberflächenenergie (größer 60mN/m). Dies ist insbesondere der Fall, wenn Schichtdicken deutlich kleiner als der arithmetischen Rauheit R_a der unbeschichteten Oberfläche aufgebracht werden. Auf diese Weise bleibt die charakteristische Oberflächenoptik des unbeschichteten Substrats erhalten. Bevorzugt werden hier Schichtdicken im Bereich unterhalb von 10 Prozent der arithmetischen Rauheit R_a und/oder

d) die Flüssigkeit der Schwerkraft folgend sich bei umdrehter Aufhängung während der Vernetzung an den Profilsitzen ansammeln kann und so "Nasen" bildet. Auf diese Weise kann eine Ummantelung der Profilsitzen, insbesondere auf sehr spitzen Kanten, erreicht werden.

[0397] Derartige Beschichtungen zeigen korrosionshemmende Eigenschaften, sind als Versiegelung geeignet, besitzen leicht zu reinigende Eigenschaften, da Schmutz nicht mehr in die Vertiefungen eindringen kann, bzw. Kanten geglättet werden und haben eine besonders angenehme Haptik. Des Weiteren kann die Rauheit der Oberfläche geglättet werden.

[0398] Eingesetzt werden kann die Beschichtung als Korrosionsschutzbeschichtung, insbesondere für Metallflächen, als leicht zu reinigende Oberfläche beispielsweise im Küchen-, Sanitär-, Automobil-, Luftfahrtbereich, als Grundschicht zum Ausgleich der Rauheit für anschließendes Lackieren, Verkleben oder anderweitige Folgebeschichtungen, als Versiegelungsschicht, Barrierschicht oder als Oberflächenbeschichtung mit angenehmen Haptik-Eigenschaften für Gegenstände des täglichen Gebrauchs wie z.B. Büroartikel, Automobilinterieur, Bedienelemente, Telefone, Fernbedienungen, Armaturen usw.

[0399] Zudem kann durch die Glättung der Oberfläche eine Verbesserung der Strömungsbedingungen beim Strömen fluiden Medien über die erfindungsgemäße Oberfläche erzielt werden. Dies gilt insbesondere für die Strömung von Flüssigkeiten, beispielsweise im Bereich der Mikrofluidik für Anwendungen auf Gebieten wie Biotechnologie, Medizintechnik, Prozesstechnik, Sensortechnik und bei Konsumgütern.

[0400] Dementsprechend ist Teil der Erfindung die Verwendung eines erfindungsgemäßen Verfahrens wie oben beschrieben oder einer erfindungsgemäßen Schicht zur Glättung und/oder Versiegelung einer zu beschichtenden Oberfläche.

8.14 Strukturierende, Topografie gebende Beschichtungen

[0401] Gemäß einer vierzehnten bevorzugten Ausführungsform der Erfindung (nachfolgend auch vierzehnte Ausführungsform genannt) ist es möglich, mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens erfindungsgemäße Schichten zu erzeugen und Schichten auf Produkte aufzubringen, welche darauf abzielen, strukturierte Topografie gebenden Schichten zu erschaffen, d.h. mit Strukturen zu versehen, welche sich gegenüber der unbeschichteten Oberfläche abheben.

[0402] Diese Art der strukturierenden Beschichtung unterscheidet sich gegenüber der ortslokalen Beschichtung, beschrieben als zehnte Ausführungsform, dahingehend, dass nicht das laterale Nebeneinanderliegen von Beschichtung bzw. Nicht-Beschichtung im Vordergrund steht, sondern dass die Oberflächentopografie gezielt verändert wird. Eine erwünschte Topografie wird durch Aufbringen von lokalen Beschichtungen mit unterschiedlicher Schichtdicke realisiert.

[0403] Die strukturierende, Topografie gebende Beschichtung kann einerseits über die Eigenschaften des verwendeten Precursors erzielt werden, andererseits können lateral begrenzte Schichtdickenunterschiede über Füllstoffe erzeugt werden.

[0404] Ebenfalls Bestandteil der Erfindung ist ein Verfahren zum Erzeugen einer Oberflächentopografie auf einer zu beschichtenden Oberfläche mittels Durchführung eines erfindungsgemäßen Verfahrens, wobei das Verhältnis der Flüssigkeitsoberflächenspannung des flüssigen Precursors zur Oberflächenenergie der zu beschichtenden Oberfläche so gewählt wird, dass eine durch inselartige Erscheinung geprägte teil-geschlossene Schicht im Schritt c) erzeugt wird, wobei die Schichtdicke im Bereich der inselartigen Erscheinung bevorzugt maximal 10 μm , weiter bevorzugt maximal 5 μm beträgt.

[0405] Zur Erzeugung dieser Strukturierungen wird das dynamische Verhalten der verwendeten Flüssigkeit ausgenutzt. Insbesondere kann bei einer Kombination von ausreichend hoher Flüssigkeitsoberflächenspannung und ausreichend niedriger Oberflächenenergie der zu beschichtenden Oberfläche eine inselartige Bedeckung erhalten werden. Bevorzugt werden wie gesagt inselartige Bereiche höherer Schichtdicke mit einer Gesamthöhe kleiner als 10 μm , so dass diese mit Excimerlampen vollständig vernetzt werden können. Besonders bevorzugt werden inselartige Bereiche höherer Schichtdicke mit einer Höhe kleiner als 5 μm . Bevorzugt werden Flüssigkeiten verwendet, welche auf der Substratoberfläche einen Kontaktwinkel von 10° - 140°, besonders von 10° bis 90°, ausbilden.

[0406] Eine weitere Methode ist die Verwendung von Füllstoffen. Partikel, eingebracht in den flüssigen Precursor, bewirken, dass sich um die Partikel herum ein Meniskus, d.h. eine lokale Erhöhung der flüssigen Schichtdicke, ausbildet. Sofern die Höhe der Partikel vergleichbar ist mit der aufgetragenen mittleren Schichtdicke, so stellt der Meniskus eine deutliche Schichtdickenabweichung dar. Über die lokale Schichtdickenabweichung kann eine gezielte Oberflächenstrukturierung herbeigeführt werden. Bevorzugt werden Partikeldurchmesser von 20 Prozent bis 1000 Prozent der

mittleren Schichtdicke verwendet, besonders bevorzugt sind Partikeldurchmesser von 50 Prozent bis 500 Prozent der mittleren Schichtdicke.

[0407] Dementsprechend ist ebenfalls Teil der Erfindung ein Verfahren zum Erzeugen einer Oberflächentopografie auf einer zu beschichtenden Oberfläche mittels Durchführung eines erfindungsgemäßen Verfahrens, wobei in Schritt b) ein Gemisch bereitgestellt wird, umfassend Partikel mit einem Partikeldurchmesser von 20 % bis 1000 %, bevorzugt von 50 bis 500 % der mittleren Schichtdicke bezogen auf die mittlere Schichtdicke nach der Vernetzung.

[0408] Durch eine zusätzliche Schrumpfung des vernetzbaren Precursors kann erreicht werden, dass die eingebrachten Partikel deutlich aus der vernetzten Schicht herausstehen und somit als eigentliche Strukturierung wirken. Durch Aufplatzen der UV-vernetzbaaren Precursorschicht und durch Ablation können die Partikel sogar oberflächlich freigelegt werden. Auf diese Weise lassen sich Oberflächenstrukturierung durch die Eigenschaften der Partikel erzeugen. So kann neben der topographischen Strukturierung auch eine chemisch lateral strukturierte Oberfläche erzeugt werden.

[0409] Bevorzugt werden Partikel aus folgenden Substanzen verwendet:

Medizinische oder (bio-)katalytische Wirkstoffe, Metalle wie Silber, Kupfer, Nickel, Aluminium, Metalllegierungen, Metalloxide, Halbleitermetalloxide, wie die von Titan, Zinn, Indium, Zink oder Aluminium, Nichtmetalle, Nichtmetallverbindungen, Salze (z.B. Salze organischer und anorganischer Säuren, Metallsalze), Zinksulfit, Magnetit, Siliciumoxid, Bohrnitrit, Graphit, organische Feststoffe, Kohlenstoffpartikel sowie weitere keramische Materialien.

[0410] Derartige Schichten können insbesondere verwendet werden als Kratzschutzbeschichtung, als hydrophobe Beschichtungen, zur Verbesserung des Ausgießverhaltens, zur gezielten Abgabe von Wirkstoffen, als photokatalytische Schichten oder als antibakterielle Schichten.

9. Allgemeine Hinweise

[0411] Die Gliederung der vorliegenden Anmeldung in einzelne bevorzugte Ausführungsformen soll nicht dazu dienen, die in diesen Ausführungsformen beschriebenen Anwendungen allein auf diese Ausführungsform zu beziehen. Viele Anwendungen und damit entsprechende Verwendungen, Verfahren und Vorrichtungen sind mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens auch mit anderen Merkmalen ausführbar, als in der jeweils bevorzugten Ausführungsform beschrieben. Regelmäßig lassen sich die entsprechenden Einsatzmöglichkeiten auch über die jeweils bevorzugte erfindungsgemäße Ausführungsform hinaus im Rahmen der allgemeinsten Form der Erfindung verallgemeinern, so dass die unter der jeweiligen bevorzugten Ausführungsform beschriebenen Verwendungen lediglich eine bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Gedankens darstellen. Darüber hinaus ist es dem Fachmann klar, dass auch die Ausführungsformen bzw. einzelne Maßnahmen/Merkmale der einzelnen Ausführungsformen miteinander kombinierbar sind, je nach Ziel der Anwendung. Manche erfindungsgemäße Schichten, Verwendungen oder Verfahren erfüllen auch die Merkmale/Funktionen von mehr als einer bevorzugten Ausführungsform gleichzeitig.

[0412] Nachfolgend wird die Erfindung mittels Beispielen, Figuren und Ansprüchen weiter erläutert. Der nachfolgende Teil darf nicht als Begrenzung der Erfindung selbst verstanden werden.

10. Beispiele

Beispiel 1: Vergleich von plasmavernetzten Schichten gemäß DE 40 19 539 A1 mit durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Schichten mit IR-Spektroskopie

[0413] In Anlehnung an das in DE 4019539 A1 beschriebene Verfahren zur Herstellung einer entnetzenden Beschichtung wurden verschiedene Beispielmuster angefertigt. Hierfür wurden mit Hilfe eines Spincoaters dünne Silikonölschichten auf aluminiumbedampfte Silicium-Wafer aufgebracht. Anschließend wurden die Proben mit einem Niederdruck-Sauerstoff-Plasma behandelt und der Kontaktwinkel gegenüber Wasser der resultierenden Beschichtungen ermittelt sowie die zugehörigen IR-Spektren (Aufnahmemethode ERAS: External Reflection Absorption Spectroscopy) aufgenommen.

[0414] Die Details zur Herstellung sind in Tabelle 1 aufgeführt.

[0415] Zunächst ist zu bemerken, dass die in der Offenlegungsschrift DE 40 19 539 A1 verwendeten Silikonöle der Reihe DC Fluid des Herstellers Dow Corning (trimethylsiloxo-terminiertes Polymethylsiloxan, PDMS) innerhalb der durchgeführten IRspektroskopischen Untersuchungen identische Ergebnisse liefern wie die verwendeten Öle der AK Reihe des Herstellers Wacker AG (trimethylsiloxo-terminiertes Polymethylsiloxan, PDMS). Die Untersuchungen mit den Ölen der Reihe DC Fluid werden daher nicht weiter separat betrachtet.

[0416] Zudem können im Rahmen der Messgenauigkeiten der IR-Messungen keine signifikanten Unterschiede zwischen den verwendeten Ölen AK50 und AK10000 festgestellt werden (AK50: kinematischen Viskosität von ca. 50 mm²/s bei 25 °C, Dichte von ca. 0,96 g/mL, AK10000: kin. Viskosität von ca. 10000 mm²/s bei 25 °C, Dichte von ca. 0,97 g/mL).

Die wesentlichen Vergleiche beschränken sich daher auf die Darstellung der Ergebnisse mit dem Öl AK10000.

Tab. 1: Bezeichnung und Parameter der im Sauerstoffplasma behandelten Silikonölschichten.

Bezeichnung	Silikonöl	Schichtdicke [nm]	Leistung [W]	Behandlungszeit [s]	mechanische Stabilität	Wasser- randwinkel [°]
1A	DC Fluid CST50	140	0	0	flüssig	90
1B	DC Fluid CST50	140	500	60	leicht abwischbar	98
1C	DC Fluid CST50	140	500	1200	abwischbar	59
1D	DC Fluid CST50	140	2000	60	leicht abwischbar	44
1E	DC Fluid CST50	140	2000	1200	abwischbar	50
2A	AK50	140	0	0	flüssig	108
2B	AK50	140	500	60	leicht abwischbar	103
2C	AK50	140	500	1200	abwischbar	60
2D	AK50	140	2000	60	leicht abwischbar	43
2E	AK50	140	2000	1200	abwischbar	46
3A	AK10000	140	0	0	flüssig	104
3B	AK10000	140	500	60	leicht abwischbar	57
3C	AK10000	140	500	1200	abwischbar	68
3D	AK10000	140	2000	60	leicht abwischbar	26
3E	AK10000	140	2000	1200	abwischbar	29

[0417] Die Fig. 5 zeigt die IR-Spektren (ERAS) im Bereich von 700 - 1350 1/cm für das Öl AK10000 für die angewendeten Prozessparameter nach Plasmabehandlung entsprechend den Parametern der Tab. 1. Die Spektren sind zur Vergleichbarkeit auf den jeweiligen Maximalwert im Bereich um 1111 - 1128 1/cm normiert.

Muster ohne Plasmabehandlung bzw. mit kurzer Behandlungszeit

[0418] Das unbehandelte Öl auf dem Muster 3A sowie die nachträglich 60s lang plasmabehandelten Muster 3B und 3D sind in dem dargestellten Spektralbereich gekennzeichnet durch vier signifikante Banden:

- Bande 1 (P): um 1264 1/cm,
- Bande 2 (P): 1111 - 1128 1/cm
- Bande 3 (P): um 820 1/cm
- Bande 4 (P): um 1030 1/cm (als Schulter in 2 (P) zu erkennen)

[0419] Die in den Spektren signifikanten Bereiche lassen sich im Einzelnen folgenden Bandenschwingungen zuordnen:

- Symmetrische Deformationsschwingung von CH₃ in Si-CH₃: ca. 1250 1/cm
- Si-O -Valenzschwingungen von Si-O-Si und Si-O: ca. 1070 - 1135 1/cm

(fortgesetzt)

Deformationsschwingung von CH_2 in $\text{Si}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{Si}$:	ca. 1030 1/cm
Si-C -Valenzschwingungen von $(\text{Si}-\text{CH}_3)_3$:	ca. 840 1/cm
Deformationsschwingung von CH_3 im $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$:	ca. 820 1/cm

Muster mit langer Behandlungszeit

[0420] Neben den vier bereits angeführten signifikanten Bereichen bzw. der Schulter tritt bei Mustern mit langer Behandlungszeit, Muster 3C und 3E, eine zusätzliche Bande hervor:

Bande 5 (P): um 1225-1230 1/cm

[0421] Die relative Intensität der Bande 5 (P) wächst mit der Behandlungszeit an und ist schließlich vergleichbar mit der Intensität der Bande 2 (P). Die relative Intensität der Bande 1 (P) und der Bande 3 (P) im Vergleich zur Bande 2 (P) nimmt umgekehrt mit Dauer der Behandlung ab.

[0422] Diese Beobachtungen können wie folgt interpretiert werden: Aus der Abnahme der relativen Intensität (herangezogen wird hier das Integral unter der/den Bande(n)) der Bereiche 1 (P) und 3 (P) gegenüber 2 (P) kann geschlossen werden, dass der relative Gehalt an CH_3 -Gruppen durch die Plasmabehandlung reduziert wird. Das Auftreten der neuen Bande 5 (P) bei gleichzeitiger Abnahme von 2 (P) - ohne eine signifikante Verschiebung von 2 (P) nach 5 (P) - spricht für eine nicht vollständige Eindringtiefe der Vernetzungsmethode.

[0423] Verständlich werden die Ergebnisse unter der Annahme, dass die im Plasma erzeugte Strahlung und die Elektronen nur sehr oberflächennah wirken. Eine im IR-Spektrum messbare Modifikation des aufgetragenen Öls kann in die Tiefe über die Behandlungsdauer und über die in das Plasma eingekoppelte Leistung erzielt werden. Sofern die Behandlungsintensität ausreicht, ist das plasmabehandelte, modifizierte Öl (vernetztes Öl) für das Auftreten der zusätzlichen Bande 5 (P) verantwortlich. Unvernetztes oder teilvernetztes Öl aus den untersten Schichten des aufgetragenen Ölfilms liefert nach wie vor das IR-Spektrum des unbehandelten Öls. Prinzipiell ist vorstellbar, dass nach ausreichend langer Bestrahlung oder bei Verwendung eines ausreichend dünnen Ölfilms sämtliches Öl vernetzt ist und das Spektrum des unvernetzten Öls nicht mehr sichtbar ist. Die Ergebnisse legen jedoch nahe, dass eine derartige intensive Vernetzung des Ölfilms nicht mit dem in der DE 40 19 539 A1 beanspruchten Parameterbereich erreichbar ist (die genannten Maximalwerte für die ins Plasma eingekoppelte Leistung und für die Behandlungsdauer wurden bereits verwendet).

[0424] Zudem ist eine lange, intensive Plasmabehandlung der Ölschichten verknüpft mit einer starken Aktivierung der Oberfläche, wie die Messungen des Wasserrandwinkels zeigen. Insofern sind lange Behandlungszeiten im Plasma nicht vereinbar mit dem Anspruch einer entnetzenden Beschichtung. Die Untersuchungen legen zudem nahe, dass es nicht möglich sein wird, mit den in der Patentschrift beschriebenen Verfahren eine entnetzende Beschichtung herzustellen, die zugleich Haftung zum Untergrund aufweist. Zum einen konnte eine derartige Beschichtung nicht generiert werden (siehe Tab. 1 in Bezug auf mechanische Stabilität und Wasserrandwinkel). Zum anderen ist es aufgrund des Ergebnisses, dass die Plasmabehandlung sehr oberflächennah wirkt, nicht möglich, Haftung in tiefer liegenden Schichten zum Substrat aufzubauen, ohne die oberste Schicht derart zu modifizieren, dass diese hydrophil reagiert.

[0425] Die entstehende Bande 5 (P) lässt sich ebenso der Si-O-Si bzw. Si-O Banden zuordnen, die im Vergleich zu dem unbehandelten Öl jedoch mit einem Netzwerk assoziiert werden müssen. Dieses Netzwerk entsteht durch Vernetzungsreaktionen während der Plasmabehandlung. Eine Bande in einem ähnlichen Wellenzahlbereich wird sichtbar bei der Schichtabscheidung im Niederdruckplasma, um eine harte, SiO_x -ähnliche Beschichtung herzustellen. Diese stellt ein stark dreidimensionales, anorganisches, hydrophiles Netzwerk dar. Fig. 8 zeigt den Vergleich des über eine lange Zeitdauer plasmabehandelten Musters 3E und einer plasmapolymerten SiO_x -ähnlichen Beschichtung.

[0426] Zum Vergleich wurde eine Serie von Musterbeschichtungen entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren angefertigt. Als Basismaterial wurden wiederum aluminiumbedampfte Si-Wafer verwendet. Die Si-Wafer wurde mittels Spincoating mit einer -140nm dicken Silikonöl-Schicht versehen (AK10000, Wacker Chemie AG). Anschließend wurden die Schichten für unterschiedliche Zeiten der Strahlung einer Excimerlampe ausgesetzt (Hersteller: Radium, Xeradex-Strahler, 172nm). Eine Serie der Musterbeschichtungen wurde unter atmosphärischen Bedingungen angefertigt, eine zweite unter Stickstoff- Inertgasatmosphäre. Der Abstand zwischen der Waferoberfläche und der Lampenunterkante betrug jeweils 10mm. Weitere relevante Prozessparameter sind in den Tabellen 2 und 3 aufgeführt.

Tab. 2: Bezeichnung und Parameter der Serie "Atmosphäre".

Bezeichnung	B1	B2	B3	B4
Bestrahlungsstärke	6.5mW/cm ²	6.5mW/cm ²	6.5mW/cm ²	6.5mW/cm ²

(fortgesetzt)

Bezeichnung	B1	B2	B3	B4
Bestrahlungsdauer in Sekunden	10	60	120	300
mechanische Stabilität	abwischbar	abwischbar	abwischbar	nicht abwischbar
Schichtdicke nach Bestrahlung [nm]	139	136	123	121
Wasserrandwinkel [°]	105	99	95	61

Excimerlampen bestrahlte Muster unter normaler Atmosphäre

[0427] Fig. 6 zeigt die IR-Spektren (ERAS) der die Excimerlampen bestrahlten Muster bei Behandlung unter atmosphärischen Bedingungen. Die Beschichtungen B1 bis B4 sind in dem dargestellten Spektralbereich wesentlich gekennzeichnet durch folgende signifikante Banden:

Bande 1 (E): um 1264 - 1270 1/cm:

Bande 2 (E): 1111 — 1134 1/cm:

Bande 3 (E): Bereich um 810 - 820 1/cm:

Bande 4 (E): Bereich um 1030 1/cm (als Schulter der Bande 2 (E) zu erkennen)

[0428] Die in den Spektren erkennbaren Banden lassen sich analog zu den plasmabehandelten Ölschichten folgenden Bandenschwingungen zuordnen:

Symmetrische Deformationsschwingung von CH_3 in Si-CH_3 : ca. 1250 1/cm

Si-O -Valenzschwingungen von Si-O-Si und Si-O: ca. 1070 - 1135 1/cm

Deformationsschwingung von CH_2 in $\text{Si-(CH}_2\text{)}_{10,2}\text{-Si}$: ca. 1030 1/cm

Si-C -Valenzschwingungen von $(\text{Si-CH}_3)_3$: ca. 840 1/cm

Deformationsschwingung von CH_3 im $\text{Si(CH}_3\text{)}_2$: ca. 820 1/cm

Si-C -Valenzschwingungen von $(\text{Si-CH}_3)_2$: ca. 805 1/cm

[0429] Es zeigt sich, dass insbesondere die Bande 2 (E) mit Dauer der Bestrahlung in den Bereich höherer Wellenzahlen wandert; angefangen mit 1112 1/cm für Muster B1 auf 1134 1/cm für das Muster B4. Die relative Intensität der Bande 1 (E) und der Bande 3 (E) im Vergleich zur Bande 2 (E) nimmt ebenso mit Dauer der Bestrahlung ab. Diese Beobachtung kann dahingehend interpretiert werden, dass die Anzahl der CH_3 End- bzw. Seitengruppen reduziert wird.

Tab. 3: Bezeichnung und Parameter der Serie "N₂ Inertgas-Atmosphäre".

Bezeichnung	B5	B6	B7	B8
Bestrahlungsstärke	40mW/cm ²	40mW/cm ²	40mW/cm ²	40mW/cm ²
Bestrahlungsdauer in Sekunden	10	60	120	300
mechanische Stabilität	nicht abwischbar	nicht abwischbar	nicht abwischbar	nicht abwischbar
Schichtdicke nach Bestrahlung [nm]	124	104	98	81
Wasserrandwinkel [°]	59	55	31	38

Excimerlampen bestrahlte Muster unter Stickstoffatmosphäre

[0430] Fig. 7 zeigt die IR-Spektren (ERAS) der Excimerlampen bestrahlten Muster bei Behandlung unter Stickstoffatmosphäre. Die Beschichtungen B5 bis B8 sind in dem dargestellten Spektralbereich wesentlich gekennzeichnet durch folgende signifikante Banden:

Bande 1 (E): um 1264 - 1280 1/cm,

Bande 2 (E): 1111 — 1216 1/cm

(fortgesetzt)

Bande 3 (E): um 810 - 820 1/cm

Bande 4 (E): zusätzliche Schulter in der Bande 2 (E)

[0431] Es zeigt sich, dass insbesondere die Bande 2 (E) mit Dauer der Bestrahlung in den Bereich höherer Wellenzahlen wandert; angefangen mit 1111 1/cm für Muster B5 auf 1216 1/cm für das Muster B8. Im Vergleich zu den bei Atmosphäre bestrahlten Mustern ist die Drift wesentlich deutlicher ausgeprägt. Zudem sinken die Intensitäten der Bande 1 (E) und der Bande 3 (E) mit Dauer der Bestrahlung bis sie nur noch andeutungsweise erkennbar sind (siehe Muster B8). Dies kann dahingehend interpretiert werden, dass im Vergleich zu den bei Atmosphäre bestrahlten Ölfilmen die Anzahl der CH₃ End- bzw. Seitengruppen deutlich stärker reduziert wird.

[0432] Das IR-Spektrum des unter Stickstoffatmosphäre und langer Bestrahlungszeit behandelten Ölfilms (B8) wird vergleichbar mit dem der SiO_x-ähnlichen Beschichtung bei der Schichtabscheidung im Niederdruckplasma (siehe Fig. 8). **Fig. 8** stellt dar das IR-Spektrum (ERAS) des plasmabehandelten Silikonöls AK10000 (Muster 3E), eines Excimerlampen bestrahlten Musters mit Silikonöl AK10000 (B8, siehe im folgenden) und einer im Niederdruckplasma abgeschiedenen, plasmapolymerten, SiO_x-ähnlichen Beschichtung.

[0433] Es hat sich überraschend gezeigt, dass selbst diese hochvernetzten, erfindungsgemäßen Beschichtungen dennoch einen hohen Anteil an Kohlenstoff beinhalten und dieser auch notwendig ist, wodurch die erfindungsgemäßen Schichten gegenüber einer plasmapolymerten SiO_x-ähnlichen Beschichtung neue, besondere Eigenschaften erhalten.

[0434] Zusätzlich legt die Beobachtung des Driftes der Bande 2 (E), d.h. die schrittweise Vernetzung des Ölfilms, und das Verschwinden der Messung eines für unvernetztes Öl charakteristischen IR-Spektrums, legt die Interpretation nahe, dass der aufgebrachte Ölfilm in der gesamten Tiefe homogen durch die Bestrahlung modifiziert wurde.

[0435] Vergleicht man nun die Ergebnisse der unterschiedlichen Behandlungsmethoden für die Ölfilme (Plasmabehandlung bzw. Excimerlampen Bestrahlung) miteinander, so wird insbesondere bei Betrachtung der Muster mit langer Behandlungszeit (plasmabehandelt: 3E; Excimer/Atmosphäre: B4; Excimer/Stickstoff: B8) ein prinzipiell unterschiedliches Verhalten beobachtet: Während bei der Plasmabehandlung mit der Behandlungsdauer eine zusätzliche Bande im Bereich 1225-1230 1/cm (5 (P)) entsteht und die im unbehandelten Silikonöl erkennbare Bande bei 1111 1/cm (2 (P)) wellenzahlfest bleibt, wandert die Bande bei 1111 1/cm (2 (E)) bei Excimerlampen Bestrahlung mit Dauer der Behandlung auf den Wert 1225-1230 1/cm. Hierbei ist der Shift für Bestrahlung unter Stickstoff wesentlich ausgeprägter. Zusätzlich ist die relative Abnahme der Intensität der Bande 1 (P) und der Bande 3 (P) in Bezug auf die Bande 2 (P) bei der Behandlung im Plasma deutlich geringer ausgeprägt als bei der Bestrahlung mit der Excimerlampe, insbesondere bei Bestrahlung unter Stickstoffatmosphäre (Abnahme der Intensität der Bande 1 (E) und der Bande 3 (E) relativ zur Bande 2 (E)).

[0436] Verstanden werden können sämtliche Beobachtungen unter der Annahme, dass die Eindringtiefe der Excimerlampenstrahlung in den Ölfilm wesentlich höher ist als die Eindringtiefe der Plasmabehandlung.

[0437] Nach Plasmabehandlung, wie in DE 40 19 539 A1 offenbart, wird bei der gewählten Ölfilmstärke und den Prozessparametern immer ein Zweiphasensystem bestehend aus einer vernetzten Deckschicht und einem darunter liegenden nahezu unveränderten, d.h. flüssigem Ölfilm erzeugt: In der plasmabehandelten Schicht liegt ein starker Vernetzungsgradient vor. Diese Aussage ist konsistent mit der Beobachtung, dass bei dickeren Ölfilmen (>250nm) kaum Haftung zum Substrat aufgebaut werden kann, während die oberste Deckschicht aufgrund von inneren Spannungen bereits Risse zeigt.

[0438] Auf der anderen Seite ist es mit der Excimerlampenstrahlung aufgrund der größeren Eindringtiefe möglich, den aufgetragenen Ölfilm der Dicke 140nm homogen in die Tiefe hinein zu modifizieren. In diesem Fall liegt ein vergleichsweise geringer Vernetzungsgradient vor. Entsprechend ist davon auszugehen, dass mit diesem Verfahren insgesamt höhere Schichtdicken effektiv vernetzt werden können.

Beispiel 2: Vergleich einer plasmavernetzten Schicht mit mit Excimerlampen vernetzten Schichten mittels Flugzeit-Sekundärmassenspektroskopie

[0439] Zum weiteren Verständnis der in Beispiel 1 gezeigten Ergebnisse wurden zusätzlich TOF-SIMS-Tiefenprofile einiger aufgetragener und behandelter Schichtsysteme aus Beispiel 1 durchgeführt (TOF-SIMS: Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie).

[0440] Die TOF-SIMS-Untersuchungen wurden mit einem TOF-SIMS IV-Gerät (Fa. ION TOF) durchgeführt. Parameter: Anregung mit einer 25 keV Ga-Flüssigmetallionenquelle, Bunched mode, Analysefläche 60,5 x 60,5 µm², Ladungskompensation mit gepulster Elektronenquelle. Sputterparameter: 3 keV Argon-Sputterquelle, 25,8 nA, Sputterfläche 200 x 200 µm². In den Figuren ist die Intensität der für die entsprechenden Elemente charakteristischen positiven Ionen-Signale gegen die Sputterzyklen (Cycle) dargestellt.

[0441] Diese Messung ist für das Muster 3E (plasmabehandeltes Silikonöl) in Fig. 11, für das Muster B1 (schwach

vernetztes, Excimerlampen bestrahltes Silikonöl) in Fig. 12 und für B8 (stark vernetztes, Excimerlampen bestrahltes Silikonöl) in Fig. 13 dargestellt (siehe unten).

[0442] Die Figuren zeigen die relative Änderung der Materialbestandteile Kohlenstoff (C), Sauerstoff (O) und Silicium (Si) mit der Eindringtiefe in die Beschichtung. Zu beachten ist, dass bei TOF-SIMS-Untersuchungen die Intensitäten der detektierten Ionen keine Aussage über die absolute Elementverteilung erlauben. Daher werden nachfolgend nur die Änderungen der einzelnen Ionensignale analysiert. Als Eindringtiefe, ausgehend von der Oberfläche der Beschichtung, ist der Parameter "Zyklus (Cycle)" gewählt worden, der die Anzahl der TOF-SIMS-Sputterzyklen angibt, wobei ein Sputterzyklus sowohl das Sputtern als auch das Neutralisieren und das Messen beinhaltet. Die einzelnen Signalverläufe sind auf den Verlauf des jeweiligen Si-Signals normiert. Zusätzlich ist der Verlauf des Si-Signals wiedergegeben, welcher in Bezug auf das absolute Maximum auf eins normiert ist. Am Verlauf dieses Si-Signals lässt sich erkennen, ob bereits das Trägermaterial, Si-Wafer, im Messprozess erreicht ist. In der Regel ist bei Erreichen des Si-Trägermaterials ein starker Abfall des Si-Signals zu erkennen.

[0443] Fig. 11 stellt dar ein TOF-SIMS -Tiefenprofil; Verlauf der Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Siliciumintensität für das plasmabehandelte Muster 3E. Die Intensitäten sind für jeden Cycle auf das Siliciumsignal normiert. Zusätzlich ist der auf das absolute Maximum des Si-Signals (Cycle58) normierte Verlauf des Si-Signal dargestellt.

[0444] Fig. 12 stellt dar ein TOF-SIMS -Tiefenprofil; Verlauf der Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Siliciumintensität für das Excimerlampen bestrahlte Muster B1. Die Intensitäten sind für jeden Cycle auf das Siliciumsignal normiert. Zusätzlich ist der auf das absolute Maximum des Si-Signals (Cycle128) normierte Verlauf des Si-Signal dargestellt. Dieser stellt das Ende der Beschichtung und den Anfang des darunterliegenden Si-Wafers dar.

[0445] Fig. 13 stellt dar ein TOF-SIMS -Tiefenprofil; Verlauf der Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Siliciumintensität für das Excimerlampen bestrahlte Muster B8. Die Intensitäten sind für jeden Cycle auf das Siliciumsignal normiert. Zusätzlich ist der auf das absolute Maximum des Si-Signals (Cycle93) normierte Verlauf des Si-Signal dargestellt. Dieser stellt das Ende der Beschichtung und den Anfang des darunterliegenden Si-Wafers dar.

[0446] Fig. 11 zeigt den Verlauf des plasmabehandelten Ölfilms mit der Bezeichnung 3E aus Beispiel 1. Der Film hat eine Schichtdicke von 139nm und endet innerhalb der TOF-SIMS-Messung nach dem Cycle 117. Die Messung zeigt einen stetigen Abfall des O-Signals und einen Anstieg des C-Signals bis ungefähr zum Cycle 50 (-40nm). Ab Cycle 50 bleiben beide Signale nahezu gleich. Der Verlauf des Si-Signals zeigt keine Abnormitäten.

[0447] Zusätzlich zeigt das Kohlenstoffsignal zu Beginn einen starken Abfall an. Üblicherweise ist bei Proben, die in Kontakt zur Umgebungsluft standen, auf der Oberfläche ein Kohlenstoffsignal detektierbar, welches jedoch nicht mit der eigentlichen Schichtzusammensetzung in Beziehung steht. Die Kohlenstoffe sind Artefakte aus der Luft und sind selbst auf nicht kohlenstoffhaltigen Materialien erkennbar. Insofern bleibt der anfänglich starke Abfall des C-Signals ohne Beachtung.

[0448] Fig. 12 zeigt den Verlauf des schwach vernetzten, Excimerlampen bestrahlten Ölfilms, Muster B1 aus Beispiel 1. Cycle 128 kennzeichnet das Ende der ungefähr 139nm dicken Beschichtung und den Beginn des Si-Wafers. Die Verläufe des O- und des C-Signals zeigen keine signifikanten Änderungen im Tiefenprofil.

[0449] Fig. 13 zeigt den Verlauf des stark vernetzten, Excimerlampen bestrahlten Ölfilms, Muster B8. Cycle 93 kennzeichnet das Ende der ungefähr 81 nm dicken Beschichtung und den Beginn des Si-Wafers. Auch hier ist zunächst sehr oberflächennah ein starker Abfall des Kohlenstoffsignals zu erkennen, der aus oben genannten Gründen nicht weiter beachtet wird. Des Weiteren ist ein stetiger Anstieg des C-Signals bis ungefähr Cycle 60 ersichtlich. Das O-Signal bleibt über die gesamte Messung nahezu konstant. Insgesamt liegt das Niveau des C-Signals, insbesondere in den tiefer gelegenen Schichten, deutlich unterhalb des Niveaus der Schicht B1.

[0450] Die Ergebnisse der Messungen sind wie folgt einzuordnen: Die Excimerlampenstrahlung dringt tief in den Ölfilm ein, wodurch sich durch Bestrahlung die Zusammensetzung des Films ändert. Im Allgemeinen wird die Anzahl der CH₃-Gruppen im Film reduziert. Durch das tiefe Eindringen ändert sich das Niveau des C-Signal über die gesamte Tiefe. Ausgehend von dem Niveau des C-Signals für B1, nahezu unvernetztes Silikonöl, sinkt dieses deutlich ab für B8 aufgrund der Reduzierung der CH₃-Gruppen.

[0451] Die Wirkung der Plasmabehandlung ist dagegen wesentlich oberflächennäher. Hier wird ein starker Gradient für das C-Signal festgestellt. Verantwortlich ist auch hier die Reduzierung des Kohlenstoffs aus dem Ölfilm. In den tieferen Schichten liegt im Gegensatz zu der stark vernetzten Beschichtung B8 dasselbe C-Niveau vor wie es bei der schwach vernetzten Beschichtung B1 zu finden ist. Diese Beobachtung ist konsistent mit den obigen Ergebnissen, wonach die Plasmabehandlung eine oberflächliche Vernetzung bewirkt, in der Tiefe jedoch ein unvernetzter, flüssiger Ölfilm verbleibt.

[0452] Fig. 14 verdeutlicht das unterschiedliche Verhalten des C-Signals für die drei Schichtvarianten.

[0453] Fig. 14 zeigt ein TOF-SIMS -Tiefenprofil; Vergleich der Kohlenstoffintensitäten (jeweils normiert auf das dazugehörige Si-Signal jeden Cycles) zwischen den Excimerlampen bestrahlten Muster B1 (schwach vernetzt) und B8 (stark vernetzt) sowie des plasmabehandelten Silikonöls AK10000 (Muster 3E).

Beispiel 3: Korrosionsschutzbeschichtung bzw. Anlaufschutz

A) Korrosionsbeschichtung

[0454] Mit Aceton vorgereinigte Aluminiumbleche wurden einseitig mit Schichtdicken von 100nm, 150nm, 200nm und 250nm mit dem Silikonöl AK50 im drain-coating Verfahren versehen. Anschließend wurden die Bleche mit der flüssigen Ölschicht Licht der Wellenlänge 172nm einer Excimerlampe (Xeradex-Strahler, 50W, Radium Lampenwerk GmbH) ausgesetzt. Der Abstand zwischen der Aluminiumoberfläche und der Lampen betrug ca. 10mm, als Behandlungszeiten wurden 20s, 60s, 120s und 360s angesetzt. Für eine komplette Serie mit den genannten Behandlungsdauern und Schichtdicken fand die Bestrahlung unter Stickstoffatmosphäre statt, unter Luft wurde eine Serie unter Variation der Schichtdicke für eine Behandlungszeit von 360s durchgeführt.

[0455] Die angefertigten Beschichtungen wurden für 5 Minuten in 25% Schwefelsäure bei 65°C getaucht und zur Dokumentation des Korrosionsangriffs fotografiert.

[0456] Fig. 15 zeigt den Korrosionsangriff für die Muster mit der Schichtdicke 100nm.

[0457] Fig. 16 zeigt den Korrosionsangriff für die Muster der Schichtdicke 150nm.

[0458] Fig. 17 zeigt den Korrosionsangriff für die Beschichtung der Schichtdicke 200nm.

[0459] Fig. 18 zeigt den Korrosionsangriff der Beschichtungen mit Schichtdicke 250nm.

[0460] Die Ergebnisse zeigen die Tendenz, dass mit längerer Bestrahlungsdauer und daraus resultierendem. höheren Vernetzungsgrad der Beschichtung der Korrosionsangriff reduziert werden kann. Dies wird vor allem deutlich an der Messreihe mit einer Bestrahlungsdauer von 360s unter Stickstoffatmosphäre. Luftsauerstoff reduziert die effektive Bestrahlungsintensität bei gleicher Behandlungszeit.

[0461] Die aufgetragene Schichtdicke zeigt im dargestellten Bereich nur unmerklichen Einfluss auf die Korrosionsfestigkeit.

[0462] Die beschriebenen Erkenntnisse lassen sich auf andere Oberflächenmaterialien übertragen.

[0463] Nach wiederholtem Schwefelsäuretest mit einer zusätzlichen Verweildauer von 10 Minuten, also einer Gesamtdauer von 15 Minuten zeigt sich ein erster Korrosionsangriff auf den Mustern mit einer Bestrahlungsdauer von 360s.

B) Anlaufschutz

[0464] Anlaufen ist ebenfalls ein Korrosionsangriff, der sich zunächst optisch zu erkennen gibt und in der Regel durch Gase hervorgerufen wird. Beispielsweise läuft Silber unter H₂S-Atmosphäre an und wird braun.

[0465] In diesem Fall wurde die Oberfläche eines rotvergoldeten Rings zunächst mit Isopropanol gereinigt und anschließend mit Hilfe einer Excimer-UV-Lampe an Luftatmosphäre unter Bildung von Ozon 120s lang aktiviert. Anschließend wurde mit einem Aerosolverfahren eine ungefähr 400nm dicke Flüssigkeitsschicht aus AK50 auf die Oberfläche des Rings aufgetragen.

[0466] Der aufgetragte Ölfilm wurde durch Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge 172nm (Xeradex-Strahler, Fa. Radium) vernetzt. Hierbei wurde der Ring ständig um eine seiner Achsen in der Ebene des Rings rotiert. Hierzu wurde er mittig zwischen zwei Lampen aufgehängt. Der mittlere Abstand betrug hierbei ungefähr 25mm. Die Bestrahlung wurde bei Stickstoffatmosphäre bei Atmosphärendruck durchgeführt. Die Dauer der Bestrahlung betrug 600s. Die Schichtdicke der erfindungsgemäßen Beschichtung betrug nach Vernetzung ungefähr 170 bis 200nm.

[0467] Die Beschichtung konnte optisch nicht als Farbunterschied (weder Interferenzen noch Glanzverlust) wahrgenommen werden. Im Gegensatz hierzu würden beispielsweise plasmapolymeren Schichten vergleichbarer Schichtdicke diese optischen Effekte zeigen und einen deutlich erkennbaren Einfluss auf das optische Erscheinungsbild nehmen. Durch die erhöhte Schichtdicke gegenüber den Plasmapolymeren, bei denen zur Nichtsichtbarkeit der Beschichtung die Schichtdicke lediglich 10-40nm (optisch nicht erkennbarer Schichtdickenbereich) betragen darf, ist eine höhere mechanische Wischbeständigkeit gegeben, die sich daran erkennen lässt, dass die Oberfläche jetzt mit handelsüblichen Poliertüchern (bei moderatem Druck) gereinigt werden kann. Dies ermöglichen plasmapolymeren Schichten mit einer Schichtdicke von 10 - 40 nm nicht.

[0468] Der Anlaufschutz wurde mit Hilfe des Thioacetamidtest (TAA-Test) in Anlehnung an die EN ISO 4538:1995 bewertet. Hierbei wurde ein beschichteter und ein unbeschichteter Ring einer schwefelwasserstoffhaltigen Atmosphäre ausgesetzt. Im Ergebnis zeigte der unbeschichtete Ring nach 3 Tagen erste Ansätze von Korrosion und war nach 7 Tagen gleichmäßig über die gesamte Fläche korrodiert. Der beschichtete Ring zeigte dagegen erst nach 7 Tagen beginnende lokale Korrosion, hauptsächlich an Beschichtungsfehlstellen durch die Aufhängung. Der Großteil der Oberfläche zeigte wie zu Beginn eine glänzende Oberfläche.

C) Aluminisierte Folie

[0469] Auf eine einseitig mit Aluminium bedampften 19 µm PETP-Folie (Fa. ROWO Coating) wurde über ein Spin-

coating-Verfahren ein ungefähr 100nm dicker Flüssigkeitsschicht aus AK50 auf die Oberfläche aufgetragen.

[0470] Der aufgetragene Ölfilm wurde durch Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge 172nm (Xeradex-Strahler, Fa. Radium) vernetzt. Der Abstand zwischen der Lampenunterseite und der Folie betrug bei Anfertigung mehrerer Muster 0,1 bis 3cm. Die Bestrahlung wurde bei Stickstoffatmosphäre bei Atmosphärendruck durchgeführt. Die Dauer der Bestrahlung betrug 600s. Die Schichtdicke der erfindungsgemäßen Beschichtung betrug nach Vernetzung ungefähr 50-70nm für die verschiedenen Muster.

[0471] Auf die Oberfläche der angefertigten Muster wurden Tropfen von Lösungen mit unterschiedlichen pH-Werten aufgebracht, bzw. die Muster in die entsprechende Lösung eingetaucht.

[0472] Die Aluminiumschicht der unbehandelten Referenzoberfläche löst sich bereits nach 5 Minuten vollständig auf, nachdem ein Tropfen einer Lösung mit einem pH-Wert von 12 auf die Oberfläche gegeben wurde. Die beschichteten Muster zeigten unabhängig von dem Vernetzungsgrad bzw. dem Abstand zur UV-Lampe während der Vernetzung, bei pH-12 keinen Korrosionsangriff.

[0473] Beim Eintauchen der Muster in eine Lösung mit einem pH-Wert von 13 löst sich die Aluminiumschicht des unbehandelten Substrats bereits nach 90s vollständig auf. Die beschichteten Muster zeigten in Abhängigkeit von ihren Bestrahlungsparameter folgende Beständigkeiten:

Tab. 4

Abstand Lampe - Substrat während der Vernetzung	Korrosionsansätze nach	vollständiges Auflösen nach
3,0 cm	7min	15min
2,0 cm	7min	20min
1,0 cm	10min	25min
0,5 cm	10min	25min
0,1 cm	30min	n.e.

D) Hochreflektierendes Aluminium

[0474] Im Folgenden ist die Beschichtung eines hochreflektierenden Aluminiumbleches beschrieben. Die zugrunde liegende unbeschichtete Oberfläche (Hersteller Fa. Alanod) ist extrem anfällig gegenüber Korrosion und sehr empfindlich gegenüber mechanischem Abrieb, so dass die Oberfläche vor einem technischen Einsatz eine geeignete Beschichtung benötigt.

[0475] Hierfür wurde die Oberfläche des Aluminiumbleches zunächst mit Hilfe einer Excimer-UV-Lampe an Luftatmosphäre unter Bildung von Ozon 120s lang aktiviert. Anschließend wurde einseitig über ein Aerosolverfahren ein ungefähr 20nm dicker Flüssigkeitsschicht aus AK50 auf die Oberfläche aufgetragen.

[0476] Der aufgetragene Ölfilm wurde durch Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge 172nm (Xeradex-Strahler, Fa. Radium) vernetzt. Der Abstand zwischen der Lampenunterseite und des Aluminiumblechs betrug 2, 10, 15 und 35mm. Die Bestrahlung wurde bei Stickstoffatmosphäre bei Atmosphärendruck durchgeführt. Die Dauer der Bestrahlung betrug 300s. Die Schichtdicke der erfindungsgemäßen Beschichtung (Haftvermittlerbeschichtung) betrug nach Vernetzung ungefähr 14nm.

[0477] Auf diese Basisschicht wurde eine zweite Lage der erfindungsgemäßen Beschichtung aufgebracht. Hierzu wurde mit Hilfe des Aerosolauftragsverfahrens ein 420nm dicker Flüssigkeitsfilm auf die erste Schicht aufgebracht. Diese wurde wiederum unter den bereits genannten Abständen und Prozessbedingungen 600s lang bestrahlt und vernetzt. Die Schichtdicke der zweiten aufgetragenen erfindungsgemäßen Beschichtung betrug nach Vernetzung ungefähr 270nm.

[0478] Voraussetzung für einen funktionierenden Korrosionsschutz ist eine geschlossene Beschichtung. Diese kann der Fachmann problemlos durch das Aerosolverfahren erzielen. Aufgrund des verwendeten Aerosolverfahrens bestehen jedoch auf der beschichteten Oberfläche häufig Schichtdickenunterschiede. Insbesondere an den Stellen, an denen größere Kondensationströpfchen landen, werden lokal höhere Schichtdicken erzielt. Die Schichtdickenabweichung macht sich über die Interferenzfarbe bemerkbar. Während makroskopisch lediglich eine geringe Sprengelung sichtbar ist, zeigt die Untersuchung mit dem Mikroskop, dass es runde Bereiche gibt, innerhalb derer die Schichtdicke zur Mitte hin ansteigt. Entsprechend sind Ringe mit den verschiedenen Interferenzfarben sichtbar. Die Flecken können Durchmesser von wenigen Mikrometern bis zu mehreren Hundert Mikrometern besitzen. Die Schichtdickenerhöhung innerhalb dieser Flecken kann im Vergleich zur mittleren Schichtdicke mehrere Hundert Prozent betragen.

[0479] Figur 35 stellt Abweichungen der Beschichtungsdicke bedingt durch das Aerosolverfahren durch Kondensation

von größeren Tropfen dar.

[0480] Ein nicht beschichtetes und die beschichteten Aluminiumbleche wurden in eine 25%-Schwefelsäure-Lösung mit einer Temperatur von 65°C getaucht. Das unbeschichtete Blech zeigte nach 2 Minuten ganzflächige Korrosion. Die bei dem Abstand von 35mm vernetzte Beschichtung zeigte nach 5 Minuten anfängliche Korrosion, alle übrigen Bleche zeigten erst nach 60 min Korrosionsansätze.

[0481] Neben der korrosionshemmenden Eigenschaft der Beschichtung konnte beobachtet werden, dass die Beschichtungen einen verbesserten Abriebschutz liefern. Die unbehandelte Oberfläche zeigte bereits durch leichtes, manuelles Reinigen deutliche Kratzspuren. Die Beschichtung ermöglicht eine vorsichtige manuelle Reinigung ohne Kratzspuren zu hinterlassen.

[0482] E) Mit dem unter D) aufgeführten Vorgehen wird ebenfalls eine glänzende polierte Aluminium-Felge behandelt. Auch bei diesem Bauteil kommt es zu einer deutlichen Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit. Zudem kommt es zu einer leichteren Reinigbarkeit der Oberfläche.

[0483] F) Mit dem unter D) aufgeführten Vorgehen wird ebenfalls eine glänzende eloxierte Aluminium-Zierleiste behandelt. Auch bei diesem Bauteil kommt es zu einer deutlichen Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit. Zudem kommt es zu einer leichteren Reinigbarkeit der Oberfläche.

Beispiel 4: Excimer-Bestrahlung von Silikonöl

[0484] Zur Demonstration der Eigenschaften der erfindungsgemäßen Beschichtung wurden an einer Serie von Musterbeschichtungen exemplarische Basisuntersuchungen durchgeführt. Die Muster wurden auf Si-Wafern als Grundmaterial angefertigt. Hierfür wurden die Si-Wafer mit Hilfe einer Plasmabehandlung zunächst aktiviert und mittels Spincoating mit einer -140nm dicken Silikonöl-Schicht versehen (AK10000, Wacker Chemie AG). Anschließend wurden die Schichten für unterschiedliche Zeiten der Strahlung einer Excimerlampe ausgesetzt (Hersteller: Radium, Xeradex-Strahler, 172nm). Eine Serie der Musterbeschichtungen wurde unter atmosphärischen Bedingungen angefertigt, eine zweite unter Stickstoff- Inertgasatmosphäre. Der Abstand zwischen der Waferoberfläche und der Lampenunterkante betrug jeweils 10mm. Weitere relevante Prozessparameter sind in den Tabellen 5 und 6 aufgeführt.

Tab. 5: Bezeichnung und Parameter der Serie "Atmosphäre".

Bezeichnung	B1	B2	B3	B4
Bestrahlungsstärke	6.5mW/cm ²	6.5mW/cm ²	6.5mW/cm ²	6.5mW/cm ²
Bestrahlungsdauer in Sekunden	10	60	120	300
Wischtest	abwischbar	abwischbar	abwischbar	nicht abwischbar
Schichtdicke nach Bestrahlung [nm]	139	136	123	121

Tab. 6: Bezeichnung und Parameter der Serie "N₂ Inertgas-Atmosphäre".

Bezeichnung	B5	B6	B7	B8
Bestrahlungsstärke	40mW/cm ²	40mW/cm ²	40mW/cm ²	40mW/cm ²
Bestrahlungsdauer in Sekunden	10	60	120	300
Wischtest	nicht abwischbar	nicht abwischbar	nicht abwischbar	nicht abwischbar
Schichtdicke nach Bestrahlung [nm]	124	104	98	81

[0485] Fig. 19 stellt dar den Brechungsindex der unter Luftatmosphäre UV-strahlungsbehandelten Silikonölschichten der Muster B1 bis B4.

[0486] Fig. 20 stellt dar den Brechungsindex der unter N₂-Inertgasatmosphäre UV-strahlungsbehandelten Silikonölschichten der Muster B5 bis B8.

[0487] Die Fig. 19 und Fig. 20 zeigen den Verlauf des Brechungsindex der angefertigten Beschichtungen im Wellenlängenbereich von 240 bis 790nm (Bestimmung über Ellipsometrie). Obwohl einige Beschichtungen, insbesondere B1 bis B3, noch mit einem Tuch manuell abwischbar sind, d.h. die Schichten noch keine ausreichende Kohäsion im Beschichtungsfilm selbst als auch Adhäsion zum Si-Trägermaterial aufgebaut haben, zeigt sich bei Vergleich der Brechungsindices die Auswirkung der Bestrahlung: Zu erkennen ist, dass der Brechungsindex mit der Zeitdauer der Bestrahlung bei atmosphärischen Bedingungen zunimmt. Für die Muster bei Bestrahlung unter Stickstoffatmosphäre B5

bis B8 wird ein Vernetzungsgrad erreicht, der ausreichende Haftung zum Untergrund bietet, so dass die Beschichtung sich nicht mehr mit einem Tuch abreinigen lässt. Hier sind die Unterschiede im Verlauf der Brechungsindizes geringer ausgeprägt.

[0488] Zur weiteren Charakterisierung der Muster wurde mit Hilfe von ESCA die atomare Zusammensetzung der bestrahlten Oberflächen bestimmt. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass mit diesem Messverfahren lediglich die oberste Oberflächenlage mit einer Schichtdicke von ca. 10nm erfasst wird. Die Messdaten, Tab. 7, zeigen deutlich die Wirkung der Bestrahlung: Mit Zeitdauer der Bestrahlung nehmen der relative Sauerstoff- und Siliciumgehalt zu, der Kohlenstoffanteil nimmt dagegen ab - Die Schicht wird anorganischer. Das Verhältnis von Kohlenstoff zu Silicium nimmt mit der Bestrahlungsdauer ab, im Verhältnis Sauerstoff zu Silicium ist eine Abnahme zu erkennen. Diese Erkenntnisse lassen sich über das konkrete Beispiel hinaus verallgemeinern.

Tab. 7: Prozentuale Elementzusammensetzung und Elementverhältnisse der UV-strahlungsbehandelten Silikonölschichten, gemessen mit XPS (Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie).

Bezeichnung	O1s	N1s	C1s	Si2p	C/Si	O/Si
B1	25,28	0,06	52,50	22,16	2,37	1,14
B2	29,15	0,05	46,97	23,83	1,97	1,22
B3	37,34	0,00	39,22	23,44	1,67	1,59
B4	47,15	0,29	28,10	24,46	1,15	1,93
B5	41,12	0,02	34,30	24,56	1,40	1,67
B6	40,96	0,16	32,96	25,91	1,27	1,58
B7	55,48	0,34	19,29	24,88	0,78	2,23
B8	61,81	0,39	10,49	27,32	0,38	2,26

[0489] Die Veränderungen in den Verhältnissen zwischen Kohlenstoff und Silicium wird ebenso deutlich bei Betrachtung der IR-Spektren der bestrahlten Beschichtungen. Diese sind einzeln wiedergegeben in den Figuren 21 bis 28, bzw. 7 und 8 (siehe oben).

[0490] Fig. 21 stellt dar, das IR-Spektrum(ERAS) des UV-strahlungsbehandelten Musters B1.

[0491] Fig. 22 stellt dar, das IR-Spektrum(ERAS) des UV-strahlungsbehandelten Musters B2.

[0492] Fig. 23 stellt dar, das IR-Spektrum(ERAS) des UV-strahlungsbehandelten Musters B3.

[0493] Fig. 24 stellt dar, das IR-Spektrum(ERAS) des UV-strahlungsbehandelten Musters B4.

[0494] Fig. 25 stellt dar, das IR-Spektrum(ERAS) des UV-strahlungsbehandelten Musters B5.

[0495] Fig. 26 stellt dar, das IR-Spektrum(ERAS) des UV-strahlungsbehandelten Musters B6.

[0496] Fig. 27 stellt dar, das IR-Spektrum(ERAS) des UV-strahlungsbehandelten Musters B7.

[0497] Fig. 28 stellt dar, das IR-Spektrum(ERAS) des UV-strahlungsbehandelten Musters B8.

[0498] Die dargestellten Daten wurden mit ERAS (External Reflection Absorption Spectroscopy) aufgenommen und zur Vergleichbarkeit auf das jeweilige Maximum im Wellenzahlbereich zwischen 1112 und 1216 1/cm normiert. Zur Aufnahme der IR-Spektren wurden die unbeschichteten Si-Wafer zuvor mit Aluminium bedampft und das Öl anschließend wie zuvor durch Spincoating auf die Al-Schicht aufgebracht.

[0499] Die Bestrahlungsparameter sind mit denen der Tab. 5 und 6 identisch. Die Maxima der Bande im Bereich zwischen 1112 und 1216 1/cm können hauptsächlich der kohlenstofffreien Si-O-Si Verbindung zugeordnet werden, die Maxima im Bereich 1250 1/cm (Si-CH₃) bzw. 805 1/cm Si(CH₃)₂ und 840 1/cm Si(CH₃)₃ besitzen dagegen Kohlenstoffanteile. Der Vergleich zeigt, dass in beiden Fällen, sowohl bei Bestrahlung unter Atmosphäre als auch unter Stickstoff das Verhältnis zwischen Kohlenstoff zu Silicium abnimmt.

Beispiel 5: Vergleich der Schichten aus Beispiel 4 mit plasmapolymere Schichten

[0500] Fig. 29 zeigt zum Vergleich die IR-Spektren von plasmapolymere Trennschichten, die mit Hilfe eines Niederdruckplasma-Verfahrens hergestellt wurden (bei unterschiedlichem Reaktorvolumen von 3301 bis 50001). Die Spektren sind auf den jeweiligen Maximalwert normiert. Sämtliche Spektren zeigen sowohl eine Bande für Si(CH₃)₂ (805 1/cm) als auch für Si(CH₃)₃ (840 1/cm). Das Vorhandensein dieser Doppelbande ist charakteristisch für hydrophobe plasmapolymere Beschichtungen. Die ausgeprägte Bande bei 840 1/cm ist dadurch begründet, dass mit HMDSO als Prozessgas ein Monomer eingesetzt wird, welches aufgrund der Kürze des Moleküls einen relativ hohen Anteil an Si(CH₃)₃ Endgruppen besitzt.

[0501] Im Gegensatz dazu ist in sämtlichen Excimerlampen bestrahlten Mustern die für die $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ Endgruppen zugehörige Bande weitaus weniger ausgeprägt bzw. nur schwer identifizierbar ist. Der Grund liegt vor allem darin zu sehen, dass in der erfindungsgemäßen Beschichtung zunächst von Flüssigkeiten ausgegangen wird. Diese Flüssigkeiten besitzen wesentlich längere Molekülketten, so dass der relative Anteil der Endgruppen deutlich geringer ausfällt. Diese Aussage gilt unabhängig von der Bestrahlungsdauer bzw. dem Vernetzungsgrad wie die Fig. 6 und Fig. 7 zeigen und somit sowohl für hydrophobe wie auch hydrophile Beschichtungen. Mit zunehmenden Bestrahlungsdauer bzw. Vernetzungsgrad reduziert sich für die strahlungsvernetzten Beschichtungen zusätzlich die Bande für die $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ Gruppe; dies ist ein Anzeichen dafür, dass diese Gruppen mit Hilfe der energiereichen Excimerlampen Strahlung aufgebrochen werden. Gleiches gilt für die CH_3 -Bande im Bereich -2960 1/cm .

[0502] Auch diese Ergebnisse lassen sich verallgemeinern.

Beispiel 6: Vernetzungsgrad

[0503] Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt den Vernetzungsgrad der aufgetragenen Flüssigkeit über die Intensität der Bestrahlung in einem weiten Bereich zu variieren. Neben dem Vernetzungsgrad der Flüssigkeit selbst ist auch die Anhaftung an das Substratmaterial von technischer Bedeutung. Zur Demonstration zeigt die Fig. 30 eine Mikroskopaufnahme einer Bruchkante des Musters B8 aus Beispiel 4. Obwohl starke mechanische Belastungen am Substrat und an der Beschichtung wirkten, zeigen sich keine Spannungsrisse oder Ablösung in der Beschichtung - die Beschichtungsgrenze läuft exakt entlang der Bruchkante. Risse, die durch die mechanische Belastung im Substrat entstehen, sind dagegen auch in der Beschichtung sichtbar, Fig. 31. Zusätzliche Risse durch die kurzzeitigen Spannungen, treten nicht auf.

[0504] Fig. 30 stellt dar eine Mikroskopaufnahme des UV-strahlungsvernetzten Musters B8 entlang einer Bruchkante nach starker mechanischer Belastung.

[0505] Fig. 31 stellt dar eine Mikroskopaufnahme des UV-strahlungsvernetzten Musters B8 entlang einer Bruchkante nach starker mechanischer Belastung.

Beispiel 7: Einbettung von Titandioxidpartikeln

[0506] Entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren wurde ein Muster mit eingebetteten Titandioxidpartikeln hergestellt. Hierfür wurde eine Flüssigkeitskomposition aus dem Silikonöl AK50 und AK0.65 als Verdünnungsmittel im Verhältnis 1:50 verwendet, der anschließend Titandioxidpartikel beigemischt wurden. Durch Spincoating wurde die Komposition als im Mittel -140nm dicker Flüssigkeitsfilm auf einem Si-Wafer aufgetragen. Im Bereich der Partikel bildeten sich Menisken mit deutlich höherer Schichtdicke, welche die Partikel in einem Ölberg einschlossen.

[0507] Die Muster wurden mit UV-Licht der Wellenlänge 172nm unter Stickstoffatmosphäre 5 Minuten lang bestrahlt, der Abstand der Lampe zur Oberfläche betrug $\sim 10\text{mm}$.

[0508] Abschließend wurde die Oberfläche mit IPA durch manuelles Wischen gereinigt. Durch die Reinigung sollte untersucht werden, ob die Beschichtung ausreichend vernetzt wurde, um sowohl Haftung zwischen den Precursormolekülen der Flüssigkeit selbst als auch zum Untergrund und dem TiO_2 -Partikeln aufzubauen; Partikel oder große Partikelagglomerate, die nicht ausreichend in die Matrix eingebettet werden konnten, wurden zudem durch das Reinigen herausgewischt.

[0509] Fig. 32 zeigt eine REM-Aufnahme der gereinigten Beschichtung, innerhalb derer die Titandioxidpartikel deutlich zu erkennen sind.

[0510] Die sichtbaren Partikel bzw. Agglomerate konnten durch Materialanalyse eindeutig als Titandioxidpartikel erkannt werden. Die Größe der eingebetteten Partikel beträgt lateral bis zu mehrere Mikrometer, die Höhe der Partikel bis zu 3 Mikrometer bei einer mittleren Schichtdicke der vernetzten Schicht von $\sim 100\text{nm}$.

Beispiel 8: Einbettung von Farbstoffpartikeln

[0511] Entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren wurde ein Muster mit eingebetteten Farbstoffpartikeln hergestellt. Hierfür wurde eine Lösung aus einem Teil des Silikonöls AK50 (Wacker Chemie AG) und 50 Teilen des Verdünnungsmittels AK0.65 (Wacker Chemie AG) hergestellt. Der Lösung wurde der Farbstoff Fett-Blau B01 (Clariant GmbH) in einer Menge zugegeben, so dass sich überschüssiger Farbstoff als Bodensatz absetzt. Um den Bodensatz zu entfernen und größere Agglomerate des beigegebenen Farbstoffes zu entfernen, wurde die Dispersion gefiltert (Porengröße 400nm) und anschließend zeitnah verarbeitet. Als Grundmaterial zur Beschichtung dienten Glasscheiben, auf welche die Dispersion mittels Spincoating aufgetragen wurde. Nach Verdampfen des Lösemittels verblieb eine -140nm dicke Schicht der nichtflüchtigen Komponente AK50 mitsamt der eingebetteten Farbstoffpartikel als flüssiger Film auf dem Glassubstrat zurück.

[0512] Dieser Film wurde anschließend Licht der Wellenlänge 172nm einer UV-Excimerlampe (Xeradex-Strahler;

50W, Radium) ausgesetzt. Der Abstand der Lampen zum Substrat betrug - 10mm, die Bestrahlungsdauer - 180s, die Bestrahlung wurde bei Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

[0513] Nach der Bestrahlung bzw. Vernetzung des Öls ergibt sich eine manuell mit Isopropanol nicht abwischbare Beschichtung, innerhalb derer die beigemengten Farbstoffpartikel eingebettet sind.

5 [0514] Fig. 33 zeigt ein Mikroskopbild der Farbstoffpartikel mit einer mittleren Größe des Durchmessers unterhalb von 1µm.

Beispiel 9: Partielle Beschichtung

10 [0515] Mittels Spincoating wurde eine ca. 140nm dicke Schicht aus AK50 auf einen Siliciumwafer aufgetragen. Auf die Schicht wurde anschließend eine Lochmaske gelegt und diese unter Stickstoffatmosphäre 5 Minuten mit Licht der Wellenlänge 172nm bestrahlt (Xeradex-Strahler, 50W, Radium Lampenwerk GmbH). Der Abstand zwischen der Maske und der Lampenunterseite betrug ~10mm.

15 [0516] Nach der Vernetzung der bestrahlten Bereiche der Flüssigkeitsschicht konnte der nicht vernetzte, im Schattenbereich liegende Restfilm des AK50 durch Isopropanol abgespült werden. Entsprechend der runden Öffnungen der Maske wurde ein regelmäßiges Muster an runden Beschichtungsinseln erzielt.

[0517] Fig. 34 stellt das Ergebnis der partiellen Beschichtung im Beispiel 9 dar.

[0518] Die beschichteten Bereiche konnten durch manuelles Reinigen nicht entfernt werden und bilden durch die im Vergleich zur unbehandelten Waferoberfläche vergleichsweise höhere Oberflächenenergie hydrophile Anker.

Beispiel 10: Antifingerprint-Beschichtung auf Metalloberflächen

20 [0519] A) Die Oberfläche eines galvanisch beschichteten Körpers mit einer mittleren Rauigkeit R_a im Bereich 0.3 - 0.8µm wurde vor dem Flüssigkeitsauftrag zur Erhöhung der Oberflächenenergie auf über 72mN/m mit Hilfe eines Niederdruck-Sauerstoffplasmas aktiviert. Alternativ kann die Aktivierung z.B. über Bestrahlung mit kurzwelliger UV-Strahlung aus Excimerlampen erfolgen. Als flüssiger Precursor wurde das Silikonöl AK50 (Wacker, Oberflächenspannung 20,8mN/m, Viskosität 50mm²/s) als im Mittel 50nm, 100nm und 200nm dicke Schicht durch Spincoating eingebracht. Der flüssige Precursor legt sich bevorzugt in den Vertiefungen des Oberflächenprofils ab und formt auf diese Weise eine nicht geschlossene, inselartige Bedeckung.

30 [0520] Die Strahlungsvernetzung fand innerhalb eines Rezipienten bei einem Restgasdruck von 0,01 mbar statt. Der Abstand der Oberfläche von der Bestrahlunterseite betrug 40mm. Die UV-Bestrahlungsquelle war eine Xe-Excimerlampe mit einer Wellenlänge von 172nm des Herstellers Haereus Noblelight. Die Bestrahlungsintensität betrug ~1,2 W/cm² und die Zeitdauer der Bestrahlung war 30s.

35 [0521] B) Als Alternative wurde der flüssige Precursor unter Inertgasatmosphäre (z.B. Stickstoff, CO₂, Edelgase) bei Atmosphärendruck mit einer Intensität im Bereich von 100 bis 400mW/cm² und einer Zeitdauer im Bereich von 60 bis 600s bestrahlt. Als Lichtquelle diente ein Xeradex Xe-Excimerstrahler mit einer Wellenlänge von 172nm (Fa. Radium). Als weitere Alternative kann die Vernetzung bei Luftatmosphäre stattfinden, sofern der Fachmann dafür Sorge trägt, dass die Bestrahlungsdosis, d.h. die über die Zeit auftreffende Strahlungsleistung ausreicht, um einen festen Film zu erzeugen.

40 [0522] C) Des Weiteren wurden unter denselben Bedingungen Muster von gestrahltem Messing und Aluminiumoberflächen mit einer mittleren Rauigkeit R_a im Bereich 0.5 - 1.2µm beschichtet.

45 [0523] Aufgrund der Schichtdicke lässt sich das Vorhandensein der Beschichtung deutlich durch den optischen Farbeindruck (durch Interferenzeffekte) identifizieren. Resultierende mittlere Schichtdicken waren bei Auftrag von 50 nm Precursor-Schichtdicke ~45nm, bei 100 nm Precursor-Schichtdicke ~90nm und bei 200 nm Precursor-Schichtdicke ~185nm. Die lokalen Schichtdicken der Beschichtungsinseln waren dagegen bis zu einem Faktor 2 höher als die mittleren Schichtdicken. Diese Beobachtung erklärt sich aufgrund der dynamischen Umverteilung des aufgetragenen flüssigen Silikonölprecursors. Hierdurch entstehen Schichtdickenabweichung bis zu einem Faktor 2 und ein dazugehöriger Bedeckungsgrad von ca. 0.5.

50 [0524] Es hat sich allerdings Folgendes herausgestellt:

Bevorzugt wird eine mittlere Schichtdicke der fertigen Beschichtung im Bereich von 50 bis 300nm. Besonders bevorzugt eine mittlere Schichtdicke im Bereich von 100 bis 250nm. Im Gegensatz zu der Beschreibung der genannten PCT/EP 2006/062987 kann durch die intensive Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge unterhalb von 250nm je nach gewählten Prozessparametern ein Schichtschumpf beobachtet werden. Dieser durch Vergleich der aufgetragenen Schichtdicken des unvernetzten Precursors und des vernetzten Precursors messbare Schichtschumpf kann bis zu 60% betragen und muss bei der Einstellung der gewünschten Endschichtdicke berücksichtigt werden. Die vernetzten Beschichtungen lassen sich nicht durch manuelles Wischen mit einem Tuch von der Oberfläche entfernen. Die Beschichtung zeigt eine Verminderung der Wahrnehmung von Fingerabdrücken (Antifinger-

print-Eigenschaften) gemäß der PCT/EP 2006/062987. Die Beschichtung zeigt zudem leicht zu reinigende Eigenschaften.

Beispiel 11: Galvanisierte Kunststoffoberfläche

[0525] Behandlung entsprechend Beispiel 10, jetzt jedoch mit einer galvanisierten Kunststoffoberfläche mit einer mittleren Rauigkeit R_a im Bereich 0.6 - 1.0 μm . Die vernetzten Beschichtungen lassen sich nicht durch manuelles Wischen mit einem Tuch von der Oberfläche entfernen. Die Beschichtung zeigt Antifingerprint-Eigenschaften gemäß der PCT/EP 2006/062987.

Beispiel 12: Si-Wafer unter verschiedenen Prozessgasbedingungen

[0526] Die Oberfläche dreier Si-Wafer wurden durch Spincoating mit dem Silikonöl AK10000 (Wacker, Oberflächenspannung 21,5mN/m, Viskosität 10000mm²/s) versehen, Schichtdicke ~250nm. Die Strahlungsvernetzung fand (a) unter atmosphärischen Bedingungen, bzw. (b) innerhalb eines Rezipienten bei Anwesenheit von Stickstoff unter Atmosphärendruck bzw. (c) unter einem Restgasdruck von 0,01mbar statt. Der Abstand der Oberfläche von der Bestrahlerunterseite betrug 10mm. Die UV-Bestrahlungsquelle war eine Xe-Excimerlampe mit einer Wellenlänge von 172nm des Herstellers Radium. Die Bestrahlungsintensität betrug ~0,8W/cm² und die Zeitdauer der Bestrahlung war jeweils 120s.

[0527] Die vernetzten Beschichtungen konnten nicht mehr mit einem Tuch abgewischt werden. Sie sind beständig gegenüber Isopropanol und Aceton, ein auf die Beschichtung aufgeklebter Tesafilmstreifen konnte abgezogen werden, ohne dass Teile der Beschichtung von der Si-Oberfläche abgezogen wurden. Die Oberflächenenergie wurde nach 5 Tagen zu 22mN/m (a, Atmosphäre), 28mN/m (b, Restgas) bzw. 32mN/m (c, Stickstoff) bestimmt.

[0528] Es handelt sich hierbei um Beschichtungen mit niedriger Oberflächenenergie, die als Easy-to-clean- oder als Trennschichten eingesetzt werden können.

Beispiel 13: Si-Wafer beschichtet, bei verschiedenen Temperaturen

[0529] Die Oberfläche eines Si-Wafer wurde durch Tauchen in einer Lösung mit dem Silikonöl AK50 mit variierenden Schichtdicken bis zu 500nm versehen. Die Strahlungsvernetzung fand innerhalb eines Rezipienten bei einem Restgasdruck von 0,01 mbar statt. Der Abstand der Oberfläche von der Bestrahlerunterseite betrug 10mm. Die UV-Bestrahlungsquelle war eine Xe-Excimerlampe mit einer Wellenlänge von 172nm des Herstellers Radium. Die Bestrahlungsintensität betrug ~0,6W/cm² und die Zeitdauer der Bestrahlung war 120s.

[0530] Nach der Vernetzung kann die Beschichtung manuell nicht mit einem Tuch abgewischt werden und zeigt Beständigkeit gegenüber Aceton. Es handelt sich um eine Niedrigenergieoberfläche mit einer Oberflächenspannung unterhalb von 22mN/m.

[0531] Der Wasserrandwinkel eines auf die Oberfläche aufgetragenen Wassertropfens betrug ~90°. Nach einer einstündigen Erwärmung der Beschichtung auf 200°C betrug der Kontaktwinkel 96°, nach einer folgenden einstündigen Erwärmung auf 250°C stieg der Winkel auf 100°. Nach einer weiteren dreistündigen Erwärmung der Beschichtung bei 250°C betrug der Randwinkel ebenso 100°.

Beispiel 14: Leicht zu reinigende Oberfläche (easy-to-clean Beschichtung)

[0532] Auf die Oberflächen eines gestrahlten Messing- und eines Aluminiummusters mit einer mittleren Rauigkeit R_a im Bereich 0.5 - 1.2 μm wurde ein dünner Flüssigkeitsfilm bestehend aus AK50 (Wacker, Oberflächenspannung 20,8mN/m, Viskosität 50mm²/s) aufgebracht. Es wurden mehrere Muster mit mittleren Schichtdicken im Bereich von 100 bis 1000nm angefertigt.

[0533] Die Strahlungsvernetzung fand innerhalb eines Rezipienten mit Stickstofffüllung (bei Atmosphärendruck) statt. Der Abstand der Oberfläche von der Strahlerunterseite betrug 20mm. Die UV-Strahlungsquelle war eine Xe-Excimerlampe mit einer Wellenlänge von 172nm des Herstellers Radium (100W/40cm). Die Expositionszeit betrug 300s.

[0534] Nach Vernetzung verbleibt eine ungefähr 50 bis 750nm dicke Schicht auf der Bauteiloberfläche. Die Schicht zeigt leicht zu reinigende Eigenschaften: Beispielsweise können Fingerabdrücke sehr leicht von der Oberfläche mit einem feuchten Tuch abgewischt werden. Der Schrumpf (die Schichtdickenreduzierung der resultierenden Schicht gegenüber der Auftragsdicke der Precursoren) betrug 25-50%. Quantifiziert werden kann der Schrumpf z. B. anhand einer Referenzschicht auf einem Wafer, der denselben Prozess durchläuft. Aufgrund der Rauigkeit anderer Oberflächen ist eine direkte Bestimmung oft nur mit großem Aufwand möglich.

[0535] Beschichtete Muster mit einer mittleren Schichtdicke im Bereich von 170 bis 200nm zeigen zusätzlich den Effekt, sich farblich kaum von dem Ursprungsmaterial zu unterscheiden. Man erhält eine nahezu unsichtbare Easy-to-clean-Beschichtung, welche die eigentliche Oberflächencharakteristik nicht beeinflusst.

Beispiel 15: Glättende Beschichtung

[0536] Auf die Oberflächen eines gestrahlten Messing- und eines Aluminiummusters mit einer mittleren Rauigkeit R_a von $1.2\mu\text{m}$ wurde ein Flüssigkeitsfilm bestehend aus AK10000 (Wacker, Oberflächenspannung $21,5\text{mN/m}$, Viskosität $10000\text{mm}^2/\text{s}$) mit einer Schichtdicke von $1\mu\text{m}$ aufgebracht. Diese Schichtdicke entspricht $\sim 83\%$ des R_a -Wertes.

[0537] Die Strahlungsvernetzung fand innerhalb eines Rezipienten mit Stickstofffüllung (bei Atmosphärendruck) statt. Der Abstand der Oberfläche von der Strahlerunterseite betrug 5mm . Die UV-Strahlungsquelle war eine Xe-Excimerlampe mit einer Wellenlänge von 172nm des Herstellers Radium ($100\text{W}/40\text{cm}$). Die Expositionszeit betrug 600s .

[0538] Nach Vernetzung verbleibt eine im Mittel 700nm dicke vernetzte Schicht auf der Oberfläche. Der anschließend ermittelte R_a -Wert betrug $0.75\mu\text{m}$. Somit konnte eine Reduzierung der Rauigkeit um rund 40% erreicht werden.

Beispiel 16: Antimikrobielle Beschichtung

[0539] Eine Dispersion von ca. $1,5\text{ Gew.}\%$ Nano-Silber in Silikonöl (NanoSilver BG, Fa. Bio-Gate) mit einer Viskosität von $100\text{--}200\text{ mPa}$ und einer mittleren primären Partikelgröße zwischen 5 und 50 nm wurde als Mischung mit HMDSO ($1:50$) mittels Spincoating auf eine Glasoberfläche aufgetragen. Die Glasoberfläche wurde zuvor mit Hilfe von UV-Strahlung bei Luftatmosphäre 120s bestrahlt, um die Oberflächenenergie zu erhöhen. Die Schichtdicke des Flüssigkeitsfilms betrug $\sim 500\text{nm}$. Die silberhaltige Flüssigkeitsschicht wurde anschließend 600s mit UV-Licht (172nm , Xeradex-Strahler, 50W , Radium Lampenwerk GmbH) bestrahlt. Der Abstand zwischen der Lampenunterkante und der Oberfläche betrug $\sim 15\text{mm}$, bestrahlt wurde innerhalb einer Stickstoffatmosphäre bei einem Druck von 1 bar . Durch die Bestrahlung wurde eine nicht-abwischbare, hydrophile Beschichtung mit einer mittleren Schichtdicke von $\sim 330\text{nm}$ geschaffen. Makroskopisch konnte eine Braunfärbung des Substrats, bedingt durch das eingebaute Silber, wahrgenommen werden. Das Vorhandensein von Nanosilber konnte zudem mit Hilfe eines UV-VIS-Spektrometers anhand der für Silber typischen Absorptionsbande bei 420 nm identifiziert werden. Im Lichtmikroskop konnten keine Partikelagglomerate mit lateralen Dimensionen größer $1\mu\text{m}$ identifiziert werden. Die Beschichtung weist antimikrobielle, aber nicht cytotoxische Eigenschaften auf.

Beispiel 17: Klebvorbehandlung

[0540] Verschiedene Polymere und Edelstahl als Grundmaterial wurden oberflächlich mit Methylethylketon (MEK) gereinigt. Die Größe der Muster betrug $100\text{mm} \times 25\text{mm}$. Mit dem gereinigten Material wurden zum einen Referenzverklebungen für eine Zugschermessung in Anlehnung an DIN EN 1465:1995-01 angefertigt. Zum anderen wurde gereinigtes Material mit einer erfindungsgemäßen Beschichtung versehen. Die flüssige Silikonölschicht (AK50, Wacker) wurde mit Hilfe eines Aerosolverfahrens aufgebracht, die mittleren Schichtdicken sind in Tabelle 8 aufgelistet. Die Ölschichten wurden anschließend mit Licht der Wellenlänge 172nm (Xeradex-Strahler, 50W , Radium Lampenwerk GmbH) 600s lang mit einem Abstand von 10mm unter einer Stickstoffatmosphäre bestrahlt. Die resultierenden Schichtdicken lassen sich aus dem in Tab. 8 aufgeführten Schrumpf (Verhältnis zwischen Endschichtdicke und Auftragsschichtdicke) berechnen. Mit den erfindungsgemäß hergestellten Mustern wurden wiederum Zugscherproben hergestellt und vermessen. Als Klebstoffe kamen für die aufgeführten Polymere Delo PUR 9691 und für Edelstahl Delo PUR 9694 zum Einsatz.

[0541] Die Ergebnisse der Zugschermessungen sind in Tab. 8 dargestellt. Aufgelistet sind die ermittelten maximalen Kräfte F_{max} , bei denen der Fügeverbund zerstört wurde, die Verklebung also versagte. Sämtliche Werte wurden in Bezug auf die absoluten Werte der maximalen Kraft, die für die Referenz ermittelt wurde normiert. Somit kennzeichnet für die erfindungsgemäße Beschichtung eine maximale Kraft >1 eine Verbesserung der Verbundfestigkeit. Eine Verbesserung konnte für 4 der 6 behandelten Materialien beobachtet werden. Die Verbesserung betrug bis zu 100% (PTFE). Des Weiteren konnte mit der erfindungsgemäßen Beschichtung als Klebvorbehandlung für Edelstahl eine Verbesserung von 37% erzielt werden, wobei in diesem Fall die Grenze des Klebstoffpotentials erreicht wurde. Zu beobachten war in diesem Fall ein reiner Kohäsionsbruch des Klebstoffes.

[0542] Sämtliche Untersuchungen wurden mit 3 identischen Proben durchgeführt. Die Abweichungen vom Mittelwert (Δs) sind in Tabelle 8 angegeben.

Material	Klebstoff	Schichtdicke der Precursorschicht nach Vernetzung [nm]	Schichtdicke des Precursors vor Vernetzung/nach Vernetzung	F _{max} (absolut) [N]	F _{max} (normiert) [N]	Norm. Abweichung Δs	Bruchbild	F _{max} (normiert) [N]	Norm. Abweichung Δs	Bruchbild
				Referenz			beschichtete Proben			
PA	Delo PUR 9691	90	0,58	592	1	0,37	Adhäsionsbruch	0,62	0,14	Adhäsionsbruch
PP		76	0,63	179	1	0,09		1,14	0,03	
POM		106	0,62	407	1	0,08		0,79	0,12	
PE		76	0,56	162	1	0,23		1,10	0,04	
PTFE		143	0,75	47	1	-		1,97	0,36	
Edelstahl	Delo PUR 9694	82	0,61	3486	1	0,14		1,37	0,15	Kohäsionsbruch

Tabelle 8: Ergebnisse der Zugscherversuche an erfindungsgemäßen Beschichtungen

Beispiel 18: Migrationsbarriere und permanente Trennschicht

[0543] Transparente Kunststoffformen für die UV-Härtung von Lacken in einem Lackgießverfahren werden durch ein Tauchverfahren mit einem geschlossenen PDMS-Öl-Film von ca. 150 nm beschichtet. Anschließend wird das Öl, AK 10000 (Wacker GmbH) in einer Stickstoff-Atmosphäre mittels Excimer-Strahlung durch Bestrahlung innerhalb einer Stickstoffatmosphäre bei 1 bar stark vernetzt. Dabei wurde gewährleistet, dass jedes Oberflächenelement mit einer Strahlungsdosis von mindestens 50 Ws/cm², bevorzugt 70 Ws/cm² behandelt wurde. Diese Strahlungsdosis kann für eine 3D-Form über die Parameter Zeit und Abstand eingestellt werden. Im vorliegenden Beispiel betrug der Abstand zur Kunststoffform im Mittel 2cm und die Bestrahlungsdauer 25 Minuten, die Strahlungsdosis betrug somit bei Verwendung einer Xeradex-Excimerlampe im Mittel ~90 Ws/cm². Hierdurch wird eine Migrationsbarriere gegenüber Styrol erhalten, welche zu einer erheblichen Verlängerung der Gebrauchsdauer der Kunststoffformen führt. Um zusätzlich beim Formgebungsprozess auf externe Trennmittel weitestgehend verzichten zu können, wird ein zweiter PDMS-Öl-Film von ca. 100 nm mittels Excimer-Strahlung leicht vernetzt. Auch hier erfolgte die Bestrahlung innerhalb einer Stickstoffatmosphäre bei 1 bar. Die Strahlungsdosis darf höchstens 30 Ws/cm², bevorzugt maximal 20 Ws/cm² betragen. Im vorliegenden Beispiel betrug der Abstand zur Kunststoffform im Mittel 2cm und die Bestrahlungsdauer 5 Minuten, die Strahlungsdosis betrug somit bei Verwendung einer Xeradex-Excimerlampe im Mittel ~25 Ws/cm². Als Formmaterial kann sowohl Silikon als auch Polyamid verwendet werden.

Beispiel 19: Gasmigrationsbarriere

[0544] PP-Folie (Hersteller: Tresphaphan, Dicke: 25µm) wurde über ein Aerosolverfahren mit einer Silikonölschicht

(AK50, Wacker GmbH) mit einer mittleren Schichtdicke von ~120nm versehen. Die Flüssigkeitsschichten wurden anschließend mit einer Excimerlampe (Hersteller: Radium Lampenwerk GmbH) mit Licht der Wellenlänge 172nm bestrahlt. Die Bestrahlungsdauer betrug hierbei 600s bei einem Abstand zwischen Lampe und Folie von ~0,5cm. Obwohl das Aerosolverfahren eine tröpfchenartige Bedeckung darstellt, konnte durch Kontrolle mit Hilfe eines Lichtmikroskops anhand der sichtbaren Interferenzfarbverläufe sichergestellt werden, dass der Bedeckungsgrad mit dem Silikonöl 1 beträgt, d.h. eine vollständige Bedeckung erzielt wurde. Die mittleren Schichtdicken betrugen nach Bestrahlung ~70nm, die relative Schichtdickenabweichung betrug hierbei ungefähr 50%, d.h. die lokalen Schichtdicken betrugen 35 - 100nm.

[0545] Die Sauerstoffdurchlässigkeit wurde mit Hilfe des Permeations-Messgeräts OX-TRAN 2/20 (Fa. Mocon) gemessen. Hierbei wird die Migration von Sauerstoff durch die beschichtete Folie bestimmt (Bestimmung für Folien in Anlehnung an DIN 53380-3 und ASTM D 3985-05). Die relative Luftfeuchtigkeit während der Messung betrug 50%, die Messtemperatur 30°C.

[0546] Für die nicht behandelte Folie wurde eine Sauerstoffdurchlässigkeit von 3460 cm³/(m²d) gemessen, die beschichtete Folie besaß eine Durchlässigkeit von 81 cm³/(m²d). Somit konnte eine Reduzierung der Sauerstoffdurchlässigkeit auf ~2,3% erzielt werden.

Beispiel 20: flexible Kratzschuttschicht auf empfindlichen Oberflächen

[0547] Transparente Polycarbonat-Scheiben für die Automobil-Dachverglasung werden durch ein Aerosolverfahren mit einem geschlossenen PDMS-Öl-Film von ca. 2 µm ausgestattet. Anschließend wird das Öl in einer Stickstoff-Atmosphäre mittels Excimer-Strahlung stark vernetzt. Der Abstand der Oberfläche zur Lampe maximal 1cm, die Bestrahlungsdauer 20 Minuten. Hierdurch kommt es zu einer erheblichen Verbesserung der Kratzfestigkeit der Scheibe, ohne dass eine Gefahr des Abplatzens der Beschichtung bei stärkerer Biegebeanspruchung besteht.

Beispiel 21: Flexible Beschichtung

[0548] Die Beschichtung aus Beispiel 3 D), Beschichtung eines hochreflektierenden Aluminiumbleches, zeigt eine weitere Besonderheit der Möglichkeiten der erfindungsgemäßen Beschichtungstechnik.

[0549] Die beschichteten Bleche wurden manuell gebogen. Realisiert wurden Biegeradien von 2,5mm. Praktisch wurde der Versuch so durchgeführt, dass das entsprechende Blech auf eine Stange aufgelegt wurde und der Radius der Stange nachgeformt wurde. Das gebogene Blech wurde lichtmikroskopisch mit einer 1000-fachen Auflösung untersucht. Es wurden keine Risse oder ein Abblättern der Schicht beobachtet. Insbesondere zeigte sich keine Minderung der Abriebfestigkeit der Beschichtung. Es ist daher davon auszugehen, dass die untere Grenze für den Biegeradius noch wesentlich kleiner als 2,5mm sein darf. Das Resultat ist ein flexibler Abriebschutz bzw. flexibler Korrosionsschutz. Diese Eigenschaft ist insofern von Bedeutung, da die Bleche in der Regel als Flachband hergestellt werden und nach Beschichtung gebogen und gekantet werden, um 3D Formen zu realisieren.

[0550] Die Flexibilität der erfindungsgemäßen Beschichtungen beruht allgemein zum Teil auf dem Restgehalt an Kohlenstoff in der Beschichtung. Aus Beispiel 4 können Beispielparameter entnommen werden, mit denen entsprechende Kohlenstoffgehalte realisiert werden können.

[0551] Entsprechend können andere der genannten Oberflächenfunktionalisierungen als flexible Beschichtung ausgestaltet werden. Hierzu gehört z.B. ein flexibler Kratzschutz, der im Gegensatz zum oben genannten Beispiel Schichtdicken im Bereich mehrerer Mikrometer besitzt. Diese Schichtdicken können in mehreren Lagen innerhalb mehrerer Zyklen oder bevorzugt in einem Zyklus aufgebracht werden.

[0552] Des Weiteren ist durch Einstellung der Kohlenstoffgehalts die Realisierung eines flexiblen Anlaufschutts, einer flexiblen antimikrobiellen Beschichtung, einer flexiblen strukturierenden oder topografie-gebenden Beschichtung, einer flexiblen Barrierebeschichtung, einer flexiblen Antifingerprint-Beschichtung, einer flexiblen Easy-to-Clean Beschichtung etc. möglich (hierzu wird z. B. auch auf das Kapitel 7 verwiesen).

Beispiel 22: dünne Schutzschichten auf keramischen Filtermaterialien

[0553] Keramische Filtermedien auf Basis von Borosilikatfasern werden als Bahnware durch ein Aerosolverfahren mit einem geschlossenen PDMS-Öl-Film mit einer mittleren Schichtdicke von ca. 300 nm ausgestattet. Anschließend wird das Öl in einer Stickstoff-Atmosphäre mittels Excimer-Strahlung vernetzt. Die Bestrahlungsdosis betrug mindestens 50 Ws/cm² (bei einem Abstand von 1cm und einer Bestrahlungsdauer von 10 Minuten bei Verwendung einer Xeradex-Excimerlampe mit einer Wellenlänge von 172nm und einer Leistung von 50W bei einer Länge von 40cm). Hierdurch wird Standzeit von den aus den Filtermedien gefertigten Sterilluftfilterelementen für die Prozessluftaufbereitung bei einer regelmäßigen Desinfektion innerhalb eines Cleaning-in-Place(CIP)-Verfahren erheblich verlängert. Grund hierfür ist insbesondere die durch die erfindungsgemäße Beschichtung erhaltene höhere Beständigkeit gegenüber alkalischen Wasserstoffperoxid-Dämpfen. Die geringe Schichtdicke der Beschichtung führt dabei nur zu einer sehr geringen Erhö-

hung der Druckdifferenz durch das Filtermedium.

[0554] Es folgt eine Liste weiterer Ausgestaltungen:

Ausgestaltung 1. Beschichtungsverfahren, umfassend die Schritte:

- 5 a) Bereitstellen einer Mischung oder eines Reinstoffs, umfassend oder bestehend aus reaktionsträgen, flüssigen Precursoren,
- b) Aufbringen einer flüssigen Schicht aus der Mischung oder dem Reinstoff auf eine zu beschichtende Oberfläche,
- 10 c) Vernetzen der flüssigen Precursoren mittels Strahlung mit einer Wellenlänge von ≤ 250 nm, so dass aus der Mischung eine feste Schicht entsteht und die Schicht ≥ 10 Atom-% C umfasst, bezogen auf die Menge der in der Schicht enthaltenen Atome ohne H und F,

und so dass der in der Schicht enthaltene C zu maximal 50 Atom-% des C, bezogen auf die Menge der in der Schicht enthaltenen C-Atome, Bestandteil einer Methoxygruppe ist.

Ausgestaltung 2. Beschichtungsverfahren mit den Merkmalen der Ausgestaltung 1, wobei das Vernetzen so erfolgt, dass maximal 50 Atom-% des C, bezogen auf die Menge der in der Schicht enthaltenen C-Atome, Bestandteil einer Alkoxygruppe ist.

Ausgestaltung 3. Beschichtungsverfahren mit den Merkmalen der Ausgestaltungen 1 oder 2, wobei die Schicht mittels Laserstrahlung oder UV-Strahlung aus einer Excimerlampe vernetzt wird.

Ausgestaltung 4. Beschichtungsverfahren mit den Merkmalen der vorangehenden Ausgestaltungen, wobei das Vernetzen mittels UV-Strahlung der Wellenlänge ≤ 200 nm erfolgt.

Ausgestaltung 5. Beschichtungsverfahren mit den Merkmalen der vorangehenden Ausgestaltungen, wobei die flüssigen Precursoren in einer Schichtdicke von 3 nm bis 10 μ m aufgetragen werden.

Ausgestaltung 6. Beschichtungsverfahren mit den Merkmalen der vorangehenden Ausgestaltungen, wobei die in Schritt a) bereitgestellte Mischung zu ≥ 50 Gew-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, aus reaktionsträgen, flüssigen Precursoren besteht.

Ausgestaltung 7. Beschichtungsverfahren mit den Merkmalen der vorangehenden Ausgestaltungen, wobei die in Schritt a) bereitgestellten Precursoren ≥ 10 Atom-% C umfassen, bezogen auf die Menge der in der Mischung enthaltenen Atome ohne H und F.

Ausgestaltung 8. Beschichtungsverfahren mit den Merkmalen der vorangehenden Ausgestaltungen, wobei der in der in Schritt a) bereitgestellten Mischung enthaltene C zu maximal 50 Atom-%, bezogen auf die Menge der in der Mischung enthaltenen C-Atome, Bestandteil einer Methoxygruppe ist.

Ausgestaltung 9. Beschichtungsverfahren mit den Merkmalen der vorangehenden Ausgestaltungen, wobei der in der in Schritt a) bereitgestellten Mischung enthaltene C zu maximal 50 Atom-%, bezogen auf die Menge der in der Mischung enthaltenen C-Atome, Bestandteil einer Alkoxygruppe ist.

Ausgestaltung 10. Beschichtungsverfahren mit den Merkmalen der vorangehenden Ausgestaltungen, wobei die zu beschichtende Oberfläche keine Silanolgruppen umfasst.

Ausgestaltung 11. Beschichtungsverfahren mit den Merkmalen der vorangehenden Ausgestaltungen, wobei das Aufbringen der flüssigen Schicht unter Bedingungen erfolgt, unter denen zwischen den reaktionsträgen flüssigen Precursoren und der Oberfläche keine chemische Reaktion stattfindet.

Ausgestaltung 12. Beschichtungsverfahren mit den Merkmalen der vorangehenden Ausgestaltungen, wobei die flüssigen Precursoren nicht-funktionalisierte Silikonöle und/oder hochsiedende Kohlenwasserstoffe und/oder nicht-funktionalisierte fluorierte Silikonöle und/oder Fluorkohlenwasserstoffe und/oder Copolymere und/oder Co-Oligomere der genannten Stoffe sind.

Ausgestaltung 13. Vernetzte Schicht, herstellbar in einem Verfahren mit den Merkmalen der Ausgestaltungen 1 bis 12.

Ausgestaltung 14. Vernetzte Schicht mit den Merkmalen der Ausgestaltung 13, wobei das C-Signal im Tiefenprofil des Flugzeit-Sekundär-Ionenmassenspektrometrie-Profiles (TOF-SIMS) bei Normierung der Intensitäten auf das Siliciumsignal einen im Wesentlichen zur X-Achse (Sputterzyklen) parallelen Verlauf aufweist.

Ausgestaltung 15. Gegenstand mit einer vernetzten Schicht beschichteten Oberfläche, herstellbar mittels eines Beschichtungsverfahrens mit den Merkmalen der Ausgestaltungen 1 bis 12.

Ausgestaltung 16. Gegenstand mit einer im Submikrometerbereich strukturierten Oberfläche, umfassend auf dieser Oberfläche wenigstens teilweise eine vernetzte Schicht mit den Merkmalen der Ausgestaltungen 13 oder 14, wobei die vernetzte Schicht im Submikrometerbereich nicht konturnachbildend ist.

Ausgestaltung 17. Gegenstand mit den Merkmalen der Ausgestaltungen 15 oder 16, wobei für die vernetzte Schicht das C-Signal im Tiefenprofil des Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie-Profiles bei Normierung der Intensitäten auf das Si-Signal einen im Wesentlichen zur X-Achse (Sputterzyklen) parallelen Verlauf aufweist.

Ausgestaltung 18. Gegenstand mit den Merkmalen der Ausgestaltungen 15 bis 17 oder vernetzte Schicht mit den

Merkmale der Ausgestaltungen 13 oder 14, wobei die vernetzte Schicht feinteilige Feststoffe umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass die Feststoffe eine Teilchengröße von $< 100 \mu\text{m}$, bevorzugt $< 10 \mu\text{m}$, aufweisen und im Wesentlichen chemisch ungebunden in der Matrix der vernetzten Schicht vorliegen.

Ausgestaltung 19. Gegenstand oder vernetzte Schicht jeweils mit den Merkmalen der Ausgestaltung 18, wobei die Feststoffe eine Teilchengröße im Bereich von $100 \mu\text{m}$, bevorzugt $< 20 \text{ nm}$ aufweisen.

Ausgestaltung 20. Gegenstand oder vernetzte Schicht jeweils mit den Merkmalen der Ausgestaltung 19, wobei die Feststoffe eine Teilchengröße im Bereich von $5 - 10 \text{ nm}$ aufweisen.

Ausgestaltung 21. Gegenstand oder vernetzte Schicht jeweils mit den Merkmalen der Ausgestaltungen 18 bis 20, wobei die vernetzte Schicht $0,1$ bis 30 Vol.-% feinteilige Feststoffe einer Teilchengröße $< 200 \text{ nm}$ umfasst.

Ausgestaltung 22. Gegenstand oder vernetzte Schicht jeweils mit den Merkmalen der Ausgestaltung 21, wobei die vernetzte Schicht 1 bis 10 Vol.-% feinteilige Feststoffe umfasst.

Ausgestaltung 23. Gegenstand oder vernetzte Schicht jeweils mit den Merkmalen der Ausgestaltungen 18 bis 22, wobei die feinteiligen Feststoffe Metallpartikel sind.

Ausgestaltung 24. Gegenstand oder vernetzte Schicht jeweils mit den Merkmalen der Ausgestaltungen 18 bis 23, wobei die feinteiligen Feststoffe magnetisierbar sind.

Ausgestaltung 25. Gegenstand oder vernetzte Schicht jeweils mit den Merkmalen der Ausgestaltungen 18 bis 23, wobei die feinteiligen Feststoffe aus Silber bestehen.

Ausgestaltung 26. Gegenstand oder vernetzte Schicht jeweils mit den Merkmalen der Ausgestaltungen 18 bis 25, wobei die Matrix aus Silikonverbindungen oder teil- bzw. vollfluorierten Flüssigkeiten hergestellt wurde.

Ausgestaltung 27. Gegenstand mit den Merkmalen der Ausgestaltungen 18 bis 26, wobei der Gegenstand ein Kunststoff-, Metall-, Glas- oder Keramikgegenstand ist.

Ausgestaltung 28. Gegenstand mit den Merkmalen der Ausgestaltungen 15 bis 17 oder vernetzte Schicht mit den Merkmalen der Ausgestaltungen 13 oder 14, wobei die vernetzte Schicht eine Schicht ist, bestehend aus Kohlenstoff, Silicium, Sauerstoff und Wasserstoff sowie gegebenenfalls üblichen Verunreinigungen, wobei im ESCA-Spektrum des vernetzten Produktes, bei Kalibrierung auf den aliphatischen Anteil des C 1s Peaks bei $285,00 \text{ eV}$, im Vergleich mit einem trimethylsiloxy-terminierten Polydimethylsiloxan (PDMS) mit einer kinematischen Viskosität von $350 \text{ mm}^2/\text{s}$ bei 25°C und einer Dichte von $0,97 \text{ g/mL}$ bei 25°C ,

der Si 2p Peak einen Bindungsenergiewert besitzt, der um maximal $0,50 \text{ eV}$ zu höheren oder niedrigeren Bindungsenergien verschoben ist, und

der O 1s Peak einen Bindungsenergiewert besitzt, der um maximal $0,50 \text{ eV}$ zu höheren oder niedrigeren Bindungsenergien verschoben ist.

Ausgestaltung 29. Gegenstand oder vernetzte Schicht jeweils mit den Merkmalen der Ausgestaltung 28, wobei der Si 2p Peak einen Bindungsenergiewert besitzt, der um maximal $0,40 \text{ eV}$ zu höheren oder niedrigeren Bindungsenergien verschoben ist, und

der O 1s Peak einen Bindungsenergiewert besitzt, der um maximal $0,40 \text{ eV}$ zu höheren oder niedrigeren Bindungsenergien verschoben ist.

Ausgestaltung 30. Gegenstand oder vernetzte Schicht jeweils mit den Merkmalen der Ausgestaltungen 28 oder 29, wobei für die Stoffmengenverhältnisse in der vernetzten Schicht gilt:

$$\begin{array}{llll} 0,75 & < n(\text{O}) : n(\text{Si}) < & 1,25 \\ 1,50 & < n(\text{C}) : n(\text{Si}) < & 2,50 \\ 1,50 & < n(\text{C}) : n(\text{O}) < & 2,50 \\ 2,25 & < n(\text{H}) : n(\text{C}) < & 3,00. \end{array}$$

Ausgestaltung 31. Gegenstand oder vernetzte Schicht jeweils mit den Merkmalen der Ausgestaltung 30, wobei für die Stoffmengenverhältnisse in der vernetzten Schicht gilt:

$$\begin{array}{llll} 1,00 & < n(\text{O}) : n(\text{Si}) < & 1,25 \\ 2,00 & < n(\text{C}) : n(\text{Si}) < & 2,50 \\ 1,60 & < n(\text{C}) : n(\text{O}) < & 2,30 \\ 2,40 & < n(\text{H}) : n(\text{C}) < & 3,00. \end{array}$$

Ausgestaltung 32. Gegenstand oder vernetzte Schicht jeweils mit den Merkmalen der Ausgestaltung 31, wobei für die Stoffmengenverhältnisse in der vernetzten Schicht gilt:

$$1,05 < n(\text{O}) : n(\text{Si}) < 1,23$$

EP 2 527 048 A2

(fortgesetzt)

2,10 < n(C) : n(Si) < 2,23
 1,70 < n(C) : n(O) < 2,00
 2,60 < n(H) : n(C) < 3,00.

Ausgestaltung 33. Gegenstand oder vernetzte Schicht jeweils mit den Merkmalen der Ausgestaltungen 28 bis 32, wobei die vernetzte Schicht bezogen auf 100 Atom-% für die Summe der Elemente Silicium, Sauerstoff und Kohlenstoff, enthält:

Silicium 18 bis 28 Atom-%
 Sauerstoff 20 bis 30 Atom-%
 Kohlenstoff 35 bis 55 Atom-%.

Ausgestaltung 34. Gegenstand oder vernetzte Schicht jeweils mit den Merkmalen der Ausgestaltung 33, wobei die vernetzte Schicht bezogen auf 100 Atom-% für die Summe der Elemente Silicium, Sauerstoff und Kohlenstoff, enthält:

Silicium 20 bis 26 Atom-%
 Sauerstoff 24 bis 29 Atom-%
 Kohlenstoff 47 bis 51 Atom-%,

Ausgestaltung 35. Gegenstand oder vernetzte Schicht jeweils mit den Merkmalen der Ausgestaltung 33, wobei die vernetzte Schicht bezogen auf 100 Atom-% für die Summe der Elemente Silicium, Sauerstoff und Kohlenstoff, enthält:

Silicium 20 bis 28 Atom-%
 Sauerstoff 22 bis 30 Atom-%
 Kohlenstoff 42 bis 55 Atom-%,

wobei für die Stoffmengenverhältnisse in der vernetzten Schicht gilt:

0,75 < n(O) : n(Si) < 1,25
 1,50 < n(C) : n(Si) < 2,50
 1,50 < n(C) : n(O) < 2,50
 2,25 < n(H) : n(C) < 3,00

und

wobei im ESCA-Spektrum der vernetzten Schicht, im Vergleich mit einem trimethylsiloxyl-terminierten Polydimethylsiloxan (PDMS) mit einer kinematischen Viskosität von 350 mm²/s bei 25 °C und einer Dichte von 0,97 g/mL bei 25 °C, der Si 2p Peak einen Bindungsenergiewert besitzt, der um maximal 0,44 eV zu höheren oder niedrigeren Bindungsenergien verschoben ist, und der O 1s Peak einen Bindungsenergiewert besitzt, der um maximal 0,50 eV zu höheren oder niedrigeren Bindungsenergien verschoben ist.

Ausgestaltung 36. Gegenstand oder vernetzte Schicht jeweils mit den Merkmalen der Ausgestaltungen 28 bis 35, wobei die vernetzte Schicht bezogen auf 100 Atom-% für die Summe der Elemente Silicium, Sauerstoff und Kohlenstoff, enthält:

Silicium 20 bis 26 Atom-%
 Sauerstoff 24 bis 29 Atom-%
 Kohlenstoff 47 bis 51 Atom-%,

wobei für die Stoffmengenverhältnisse in der vernetzten Schicht gilt:

1,00 < n(O) : n(Si) < 1,25
 2,00 < n(C) : n(Si) < 2,50
 1,60 < n(C) : n(O) < 2,30
 2,40 < n(H) : n(C) < 3,00

und

und wobei im ESCA-Spektrum der vernetzten Schicht, im Vergleich mit einem trimethylsiloxyl-terminierten Polydimethylsiloxan (PDMS) mit einer kinematischen Viskosität von 350 mm²/s bei 25 °C und einer Dichte von 0,97 g/mL bei 25 °C, der Si 2p Peak einen Bindungsenergiewert besitzt, der um maximal 0,50 eV zu höheren oder niedrigeren Bindungsenergien verschoben ist, und

der O 1s Peak einen Bindungsenergiewert besitzt, der um maximal 0,50 eV zu höheren oder niedrigeren Bindungsenergien verschoben ist.

Ausgestaltung 37. Gegenstand mit den Merkmalen der Ausgestaltungen 15 bis 17 oder vernetzte Schicht mit den Merkmalen der Ausgestaltungen 13 oder 14, wobei die vernetzte Schicht Biozid-Nanopartikel umfasst und die Schicht ohne die Nanopartikel ein Matrixmaterial für die Nanopartikel darstellt mit einer Porosität, die so eingestellt ist, dass der biozide Wirkstoff aus dem Matrixmaterial abgegeben werden kann.

Ausgestaltung 38. Gegenstand oder Schicht jeweils mit den Merkmalen der Ausgestaltung 37, wobei das Matrixmaterial als Transportkontrollschicht wirkt und in seiner Dicke und Porosität so eingestellt ist, dass der biozide Wirkstoff aus der vernetzten Schicht in einer antimikrobiellen und nicht zytotoxischen Weise abgegeben wird.

Ausgestaltung 39. Gegenstand oder Schicht jeweils mit den Merkmalen der Ausgestaltungen 37 oder 38, wobei die Transportkontrollschicht eine Gasdurchlässigkeit für Sauerstoff (O₂) aufweist die im Bereich von 100 bis 1000 (cm³ bar) / (Tag m²), vorzugsweise im Bereich von 500 bis 700 (cm³ bar) / (Tag m²) liegt.

Ausgestaltung 40. Gegenstand oder vernetzte Schicht jeweils mit den Merkmalen der Ausgestaltungen 37 bis 39, wobei der biozide Wirkstoff ein anorganisches Biozid ist.

Ausgestaltung 41. Gegenstand oder vernetzte Schicht jeweils mit den Merkmalen der Ausgestaltung 40, wobei der biozide Wirkstoff ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Silber, Kupfer und Zink, deren Ionen und deren Metallkomplexe, oder einer Mischung oder Legierung umfassend zwei oder mehr dieser Elemente.

Ausgestaltung 42. Gegenstand oder vernetzte Schicht jeweils mit den Merkmalen der Ausgestaltungen 40 oder 41, wobei der biozide Wirkstoff eine mittlere Korngröße von 5 bis 1000 nm, vorzugsweise von 5 bis 100 nm hat.

Ausgestaltung 43. Gegenstand oder vernetzte Schicht jeweils mit den Merkmalen der Ausgestaltungen 37 bis 42, wobei die vernetzte Schicht umfasst: Gold, Platin, Palladium, Iridium, Zinn, Antimon, deren Ionen, deren Metallkomplexe, oder eine Legierung des bioziden Wirkstoffs mit einem oder mehreren dieser Elemente.

Ausgestaltung 44. Gegenstand oder vernetzte jeweils Schicht mit den Merkmalen der Ausgestaltungen 37 bis 43, wobei die vernetzte Schicht einen Silicium-Anteil von 20 bis 60 Atom-%, einen Kohlenstoffanteil von 10 bis 30 Atom-% und einen Sauerstoffanteil von 30 bis 50 Atom-% besitzt, bezogen auf die auf die Menge der in der Schicht enthaltenen Atome ohne H und F.

Ausgestaltung 45. Gegenstand mit den Merkmalen der Ausgestaltungen 15 bis 44 oder vernetzte Schicht mit den Merkmalen der Ausgestaltungen 13, 14, 18 bis 26 oder 28 bis 44, wobei die vernetzte Schicht eine mittlere Dicke von 5 nm bis 5 µm hat.

Ausgestaltung 46. Gegenstand mit den Merkmalen der Ausgestaltungen 37 bis 45, wobei der Gegenstand ein Medizinprodukt, insbesondere ein Katheter, eine Wundauflage, eine Kontaktlinse, ein Implantat, ein medizinischer Nagel und/oder eine Schraube, ein Knochenfixationsnagel, ein medizinisches Instrument oder ein Hygieneprodukt, insbesondere ein Binde oder Windel, oder eine Verpackung oder ein Teil einer Verpackung eines Medizin-, Pharma- oder Hygieneproduktes oder ein Bauteil zum Herstellen oder Verarbeiten von Medizin-, Pharma- oder Lebensmitteln oder auf ein sonstigen Produkt ist, bei dem es eine besondere Hygiene erforderlich ist.

Ausgestaltung 47. Gegenstand mit den Merkmalen der Ausgestaltungen 37 bis 46, wobei der Gegenstand eine Verpackungsfolie, insbesondere eine Siegel folie, eine Schlauchbeutelverpackung, eine Kartonverpackung, eine Becherpackung mit Foliendeckel, ein Füllventil, ein Schlauchverbinder oder ein Gärgutträger ist.

Ausgestaltung 48. Gegenstand mit den Merkmalen der Ausgestaltungen 37 bis 45, wobei der Gegenstand ein Verschluss oder eine Maschine (Maschinenkomponente) zur Herstellung, Verarbeitung und Abfüllung von Lebens-, Nahrungsmitteln bzw. Medizinprodukten ist.

Ausgestaltung 49. Gegenstand mit den Merkmalen der Ausgestaltungen 15 bis 17, wobei der Gegenstand eine korrosionsempfindliche oder anlaufempfindliche Fläche umfasst, auf der die vernetzte Schicht angeordnet ist.

Ausgestaltung 50. Gegenstand mit den Merkmalen der Ausgestaltung 49 oder vernetzte Schicht mit den Merkmalen der Ausgestaltungen 13 oder 14, wobei die vernetzte Schicht einen Korrosionsinhibitor umfasst.

Ausgestaltung 51. Gegenstand oder vernetzte Schicht jeweils mit den Merkmalen der Ausgestaltung 50, wobei der Korrosionsinhibitor ein Polyanilin ist.

Ausgestaltung 52. Gegenstand mit den Merkmalen der Ausgestaltungen 50 oder 51, wobei die beschichtete Oberfläche aus Aluminium, einer Aluminiumlegierung, einem Eloxal, Magnesium, einer Magnesiumlegierung, Stahl, legiertem Stahl, Kupfer, einer Kupferlegierung, Silber, einer Silberlegierung, Gold, einer Goldlegierung, Eisen, einer Eisenlegierung, Titan, einer Titanlegierung, Messing, Bronze, einem Halbleiter, Kobalt, einer Kobaltlegierung, Nickel, einer Nickellegierung, Zinn, einer Zinnlegierung, Zink, einer Zinklegierung, einem Lot, Blei oder einer Bleilegierung besteht.

Ausgestaltung 53. Gegenstand mit den Merkmalen der Ausgestaltungen 49 bis 52 oder vernetzte Schicht mit den

Merkmale der Ausgestaltungen 50 oder 51, wobei auf einer lateralen Strecke von 100 µm auf der Oberfläche der vernetzten Schicht bezogen auf die mittlere Schichtdicke minimale Schichtdicken von 20% und maximale Schichtdicken von 200% bestehen.

Ausgestaltung 54. Gegenstand mit den Merkmalen der Ausgestaltungen 15 bis 17 oder vernetzte Schicht mit den Merkmalen der Ausgestaltungen 13 oder 14, wobei die vernetzte Schicht eine, Silicium, Sauerstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff und/oder Fluor umfassende Schicht ist, für die bei Bestimmung mittels ESCA gilt:

Das Stoffmengenverhältnis O : Si ist $> 1,25$ und $< 2,6$
und das Stoffmengenverhältnis C : Si ist $> 0,6$ und $< 2,2$.

Ausgestaltung 55. Gegenstand oder vernetzte Schicht jeweils mit den Merkmalen der Ausgestaltung 54, wobei die vernetzte Schicht bezogen auf ihre Gesamtatomzahl ohne Wasserstoff
minimal 20 und maximal 30 Atomprozent Si,
minimal 25 und maximal 50 Atomprozent O und
minimal 25 und maximal 50 Atomprozent C
enthält.

Ausgestaltung 56. Gegenstand oder vernetzte Schicht jeweils mit den Merkmalen der Ausgestaltungen 54 oder 55, wobei vernetzte Schicht Wasserstoff und/oder Fluor umfasst, wobei gilt:

$1,8 : 1 \text{ n(H und/oder F) : n(C)} < 3,6 : 1$

vorzugsweise

$2,2 : 1 \text{ n(H und/oder F) : n(C)} < 3,3 : 1$.

Ausgestaltung 57. Gegenstand oder vernetzte Schicht jeweils mit den Merkmalen der Ausgestaltungen 54 bis 56, wobei die vernetzte Schicht einen Wasserrandwinkel von über 90°, vorzugsweise über 95°, weiter vorzugsweise über 100° besitzt.

Ausgestaltung 58. Gegenstand mit den Merkmalen der Ausgestaltungen 54 bis 57, wobei der Gegenstand ein Gegenstand ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Felge, Radkappe, Aluminiumprofil, eloxiertes Aluminiumbauteil insbesondere für Fenster, Duschen, Automobile; Fenster, Verkleidungen, Windradflügel, Metallverblendung insbesondere für Häuser, insbesondere für Küchen bzw. Küchengeräte; Display, insbesondere für Küchen, insbesondere für Handys; Verglasungen, Automobilkarosserieteile, Motorradbauteile, Getränkebehälter, Farbbehälter, Tintenbehälter, Tuschepatrone, Flasche, Küchengerät, Bratpfanne, Hinweisschild, Warnzeichen, wieder verwendbare Gefäße für Lebensmittel, wie z.B. Flaschen oder Fässer; Filter, Holzoberflächen, lackierte bzw. lasierte Holzoberflächen, Textilien, Backgutträger, Bauteilen für Lackierkabinen, Gitterroste, Lackiergehänge, Formen zur Herstellung von Lebensmitteln, wie z.B. Schokoladen- oder Gummibärchenformen, Formen zur Herstellung von Gummi, insbesondere Reifen und Kondome, Schnuller, Sauger.

Ausgestaltung 59. Gegenstand mit den Merkmalen der Ausgestaltungen 15 bis 17, wobei der Gegenstand ein Formteil ist.

Ausgestaltung 60. Gegenstand mit einer die Schmutzwahrnehmung unterdrückenden glänzenden Oberfläche, umfassend Abschnitte einer vernetzten Schicht mit den Merkmalen der Ausgestaltungen 13 oder 14 mit einem Interferenz-Farbenmuster, wobei die Abschnitte laterale Ausdehnungen von 1 bis 100 µm aufweisen und vorzugsweise eine Dicke von nicht mehr als 300 nm aufweisen.

Ausgestaltung 61. Gegenstand mit den Merkmalen der Ausgestaltungen 15 bis 58, wobei der Gegenstand ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus:

- Gegenstand mit einer Migrationssperre gegenüber Molekülen mit einer Molmasse von 100 g/mol oder mehr, vorzugsweise 50 g/mol oder mehr, umfassend die vernetzte Schicht als Migrationssperre oder Teil der Migrationssperre,
- Gegenstand mit einer Dichtung, umfassend die vernetzte Schicht als Dichtung oder Dichtungsbestandteil,
- optisches Element mit einer Beschichtung, umfassend die vernetzte Schicht als Beschichtungsmaterial,
- Gegenstand, umfassend ein korrosionsempfindliches Substrat und eine darauf angeordnete Korrosionsschutzbeschichtung, umfassend die vernetzte Schicht als Korrosionsschutzbeschichtung oder Teil der Korrosionsschutzbeschichtung,
- Gegenstand, umfassend ein Substrat mit Easy-to-Clean-Beschichtung, umfassend die vernetzte Schicht als Easy-to-Clean-Beschichtung oder Teil der Easy-to-Clean-Beschichtung, insbesondere für die Anwendung im Bereich der Klebstoff- und Lackverarbeitung, Gummi- und Kunststoffverarbeitung, Lebensmittelverarbeitung,
- Gegenstand, umfassend ein Substrat (insbesondere auch ein (technisches) Textil) mit (hydrolysebeständiger) Easy-

to-Clean-Beschichtung, umfassend die vernetzte Schicht als (hydrolysebeständige) Easy-to-Clean-Beschichtung oder Teil der (hydrolysebeständigen) Easy-to-Clean-Beschichtung,

- 5 - Gegenstand, umfassend ein Substrat (insbesondere auch ein Membran) mit (hydrolysebeständiger) Easy-to-Clean-Beschichtung bzw. Hydrophobausrüstung, umfassend die vernetzte Schicht als (hydrolysebeständige) Easy-to-Clean - Beschichtung bzw. Hydrophobausrüstung oder Teil der (hydrolysebeständigen) Easy-to-Clean-Beschichtung bzw. Hydrophobausrüstung,
- 10 - Gegenstand, umfassend ein Substrat mit einer antibakteriellen Beschichtung, umfassend die vernetzte Schicht als Teil einer antibakteriellen Beschichtung, insbesondere einer nicht zytotoxischen antibakteriellen Beschichtung,
- 15 - Gegenstand, umfassend ein Substrat zur Herstellung einer Verpackung mit einer antibakteriellen Beschichtung, umfassend die vernetzte Schicht als Teil einer antibakteriellen Beschichtung, insbesondere einer nicht zytotoxischen antibakteriellen Beschichtung,
- 20 - Gegenstand, umfassend ein Elastomerprodukt und eine die Gleitfähigkeit erhöhende Beschichtung auf dem Elastomerprodukt, umfassend die vernetzte Schicht als Beschichtung oder Bestandteil der Beschichtung,
- 25 - Gegenstand, umfassend ein Substrat, insbesondere ein Wärmetauscher oder Teile eines Wärmetauschers, und eine darauf angeordnete Beschichtung, umfassend die vernetzte Schicht mit stark hydrophoben, hydrolysestabilen, korrosionsschützenden Oberflächeneigenschaften, welche die Wärmeleitfähigkeit nur kaum messbar verändert.
- 30 - Gegenstand, umfassend eine vorzugsweise plasmapolymere Beschichtung mit einem Defekt und eine Reparaturfolie zur Reparatur des Defektes, umfassend die vernetzte Schicht als Reparaturfolie oder Bestandteil der Reparaturfolie,
- 35 - Gegenstand, umfassend mindestens zwei härtere Schichten oder Substrate, vorzugsweise mit Barriereeigenschaften, und mindestens eine weiche Spacerschicht zwischen den härteren Schichten oder Substraten, die vernetzte Schicht als Spacerschicht oder Bestandteil der Spacerschicht,
- 40 - Gegenstand, umfassend eine Barrierebeschichtung oder ein Substrat zur Verringerung der Migration von Gasen und Dämpfen, insbesondere Wasserdampf, Kohlendioxid oder Sauerstoff, mit einer hydrophoben Deckschicht, umfassend die vernetzte Schicht als Deckschicht oder Bestandteil der Deckschicht.
- 45 - Gegenstand, umfassend ein vorzugsweise elektrisches Bauelement und eine elektrisch isolierende Folie oder -beschichtung, umfassend die vernetzte Schicht als isolierende Folie oder isolierende Beschichtung oder Teil einer solchen Folie oder Beschichtung.
- 50 - Gegenstand, umfassend einen vorzugsweise implantierbaren medizintechnischen Gegenstand, umfassend die vernetzte Schicht,
- 55 - Vorzugsweise implantierbarer medizintechnischer Silikon-Gegenstand, umfassend als Beschichtung die vernetzte Schicht.
- 60 - Gegenstand, umfassend die vernetzte Schicht als Trennschicht oder als Teil einer Trennschicht.

Ausgestaltung 62. Verwendung von Strahlung mit einer Wellenlänge von ≤ 250 nm zum Herstellen einer Schicht mit den Merkmalen der Ausgestaltungen 13, 14, 18 bis 26, 28 bis 45, 50, 51, 53 bis 57 oder eines Gegenstandes mit den Merkmalen der Ausgestaltungen 15 bis 61.

50 Ausgestaltung 63. Verwendung mit den Merkmalen der Ausgestaltung 62, wobei die Strahlungsquelle eine Excimerlampe ist.

Ausgestaltung 64. Verwendung eines reaktionsträgen, flüssigen Precursors zum Herstellen einer Schicht mit den Merkmalen der Ausgestaltungen 13, 14, 18 bis 26, 28 bis 45, 50, 51, 53 bis 57 oder eines Gegenstandes mit den Merkmalen der Ausgestaltungen 15 bis 61.

55 Ausgestaltung 65. Verwendung einer Schicht mit den Merkmalen der Ausgestaltungen 13, 14, 18 bis 26, 28 bis 45, 50, 51, 53 bis 57, als

- Migrationssperre gegenüber Molekülen mit einer Molmasse von 100 g/mol oder mehr, vorzugsweise 50 g/mol oder

mehr,

- Deckschicht auf einer Barrierebeschichtung oder einem Substrat zur Verringerung der Migration von Gasen und Dämpfen, insbesondere Wasserdampf, Kohlendioxid oder Sauerstoff,
- Dichtungsmaterial, insbesondere für Dichtungen mit einer Dicke von maximal 1000 nm,
- flexible Beschichtung eines flexiblen Verpackungsmaterials,
- Beschichtung zur Vergütung optischer Elemente,
- hydrolysebeständige Beschichtung,
- hydrophobe Beschichtung,
- Korrosionsschutzbeschichtung,
- Easy-to-Clean-Beschichtung,
- die Gleitfähigkeit erhöhende Beschichtung auf einem Elastomerprodukt
- flexible Kratzschuttschichten auf hochreflektierenden Metalloberflächen und/oder Kunststoffen, bevorzugt auf transparenten Kunststoffen
- Säureschutz und/oder Baseschutz für Kunststoffbauteile, Kunststofffolien, Keramik, Verbundwerkstoffe und/oder Textilien
- Schutz-, UV-transparente und/oder hydrolysestabile Folie insbesondere für optische Elemente von lithographischen Anlagen, weiterhin bevorzugt für optische Elemente von immersions-lithographischen Anlagen,
- Reparaturfolie, insbesondere für Easy-to-Clean- oder Trennschichtanwendungen,
- Folie oder Beschichtung mit dehäsiven und adhäsiven Oberflächeneigenschaften,
- Folie mit Loch- und/oder Streifenmuster, insbesondere zur Beschichtung hydrophiler Substrate zur Herstellung von lokalen Hydrophil- bzw. Hydrophobbereichen.
- weiche Spacerschicht zwischen härteren, voneinander zu separierenden Schichten oder Substraten, insbesondere Barrierschichten,
- stark hydrophobe Deckschicht, insbesondere zur Verhinderung der Adsorption von polaren Molekülen oder zur Verbesserung der Barriereigenschaften von Barrierebeschichtungen, bzw. Ultra-Barrierebeschichtungen gegenüber Gasen und Dämpfen wie Wasserdampf, Kohlendioxid oder Sauerstoff,
- bevorzugt UV-transparente Trennschicht insbesondere stark hydrophobe Schicht auf Oberflächen, insbesondere dünnen, chemisch angebundenen Beschichtungen
- Isolatorfolie oder -beschichtung insbesondere in elektrischen Bauelementen.

Ausgestaltung 66. Verwendung eines Verfahrens mit den Merkmalen der Ausgestaltungen 1 bis 12 oder einer vernetzten Schicht mit den Merkmalen der Ausgestaltungen 13 oder 14 zur Glättung und/oder Versiegelung einer zu beschichtenden Oberfläche.

Ausgestaltung 67. Verfahren zum Erzeugen einer Oberflächentopographie auf einer zu beschichtenden Oberfläche mittels Durchführens eines Verfahrens mit den Merkmalen der Ausgestaltungen 1 bis 10, wobei das Verhältnis der Flüssigkeitsoberflächenenergie des flüssigen Precursors zur Oberflächenenergie der zu beschichtenden Oberfläche so gewählt wird, dass eine durch inselartige Erscheinung geprägte teilgeschlossene Schicht im Schritt c) erzeugt wird, wobei die Schichtdicke im Bereich der inselartigen Erscheinungen bevorzugt maximal 10 µm beträgt.

Ausgestaltung 68. Verfahren zum Erzeugen einer Oberflächentopographie auf einer zu beschichtenden Oberfläche mittels Durchführens eines Verfahrens mit den Merkmalen der Ausgestaltungen 1 bis 10, wobei im Schritt b) ein Gemisch bereitgestellt wird, umfassend Partikel mit einem Partikeldurchmesser von 20% bis 1000% bezogen auf die mittlere Schichtdicke nach der Vernetzung.

Patentansprüche

1. Beschichtungsverfahren, umfassend die Schritte:

- a) Bereitstellen einer Mischung oder eines Reinstoffs, umfassend oder bestehend aus reaktionsträgen, flüssigen Precursoren,
- b) Aufbringen einer flüssigen Schicht aus der Mischung oder dem Reinstoff auf eine zu beschichtende Oberfläche,
- c) Vernetzen der flüssigen Precursoren mittels Strahlung mit einer Wellenlänge von ≤ 250 nm, bevorzugt ≤ 200 nm, so dass aus der Mischung eine feste Schicht entsteht und die Schicht ≥ 10 Atom-% C umfasst, bezogen auf die Menge der in der Schicht enthaltenen Atome ohne H und F,

und so dass der in der Schicht enthaltene C zu maximal 50 Atom-% des C, bezogen auf die Menge der in der Schicht enthaltenen C-Atome, Bestandteil einer Methoxygruppe ist.

2. Beschichtungsverfahren nach Anspruch 1, wobei die Schicht mittels Laserstrahlung oder UV-Strahlung aus einer Excimerlampe vernetzt wird.
3. Beschichtungsverfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die flüssigen Precursoren in einer Schichtdicke von 3 nm bis 10 μm aufgetragen werden.
4. Beschichtungsverfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die in Schritt a) bereitgestellte Mischung zu ≥ 50 Gew-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, aus reaktionsträgen, flüssigen Precursoren besteht.
5. Beschichtungsverfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Aufbringen der flüssigen Schicht unter Bedingungen erfolgt, unter denen zwischen den reaktionsträgen flüssigen Precursoren und der Oberfläche keine chemische Reaktion stattfindet.
6. Beschichtungsverfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die flüssigen Precursoren nicht-funktionalisierte Silikonöle und/oder hochsiedende Kohlenwasserstoffe und/oder nicht-funktionalisierte fluorierte Silikonöle und/oder Fluorkohlenwasserstoffe und/oder Copolymere und/oder Co-Oligomere der genannten Stoffe sind.
7. Vernetzte Schicht, herstellbar in einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6.
8. Vernetzte Schicht nach Anspruch 7, wobei das C-Signal im Tiefenprofil des Flugzeit-Sekundär-Ionenmassenspektrometrie-Profiles (TOF-SIMS) bei Normierung der Intensitäten auf das Siliciumsignal einen im Wesentlichen zur X-Achse (Sputterzyklen) parallelen Verlauf aufweist.
9. Gegenstand mit einer vernetzten Schicht beschichteten Oberfläche, wobei die Beschichtung eine Schicht nach einem der Ansprüche 7 oder 8 ist.
10. Gegenstand nach Anspruch 9 oder vernetzte Schicht nach Anspruch 7 oder 8, wobei die vernetzte Schicht feinteilige Feststoffe umfasst, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Feststoffe eine Teilchengröße von $< 100 \mu\text{m}$, bevorzugt $< 10 \mu\text{m}$, aufweisen und im Wesentlichen chemisch ungebunden in der Matrix der vernetzten Schicht vorliegen.
11. Gegenstand nach Anspruch 9 oder vernetzte Schicht nach Anspruch 7 oder 8, wobei die vernetzte Schicht eine Schicht ist, bestehend aus Kohlenstoff, Silicium, Sauerstoff und Wasserstoff sowie gegebenenfalls üblichen Verunreinigungen, wobei im ESCA-Spektrum des vernetzten Produktes, bei Kalibrierung auf den aliphatischen Anteil des C 1s Peaks bei 285,00 eV, im Vergleich mit einem trimethylsiloxo-terminierten Polydimethylsiloxan (PDMS) mit einer kinematischen Viskosität von 350 mm^2/s bei 25 °C und einer Dichte von 0,97 g/mL bei 25 °C, der Si 2p Peak einen Bindungsenergiewert besitzt, der um maximal 0,50 eV zu höheren oder niedrigeren Bindungsenergien verschoben ist, und der O 1s Peak einen Bindungsenergiewert besitzt, der um maximal 0,50 eV zu höheren oder niedrigeren Bindungsenergien verschoben ist.
12. Gegenstand nach Anspruch 9 oder vernetzte Schicht nach Anspruch 7 oder 8, wobei die vernetzte Schicht Biozid-Nanopartikel umfasst und die Schicht ohne die Nanopartikel ein Matrixmaterial für die Nanopartikel darstellt mit einer Porosität, die so eingestellt ist, dass der biozide Wirkstoff aus dem Matrixmaterial abgegeben werden kann.
13. Gegenstand nach einem der Ansprüche 9 bis 12 oder vernetzte Schicht nach einem der Ansprüche 7, 8 oder 10 bis 12, wobei die vernetzte Schicht eine mittlere Dicke von 5 nm bis 5 μm hat.
14. Gegenstand nach Anspruch 9, wobei der Gegenstand eine korrosionsempfindliche oder anlaufempfindliche Fläche umfasst, auf der die vernetzte Schicht angeordnet ist.
15. Gegenstand nach Anspruch 9 oder vernetzte Schicht nach Anspruch 7 oder 8, wobei die vernetzte Schicht eine, Silicium, Sauerstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff und/oder Fluor umfassende Schicht ist, für die bei Bestimmung mittels ESCA gilt:

Das Stoffmengenverhältnis O : Si ist $> 1,25$ und $< 2,6$
 und das Stoffmengenverhältnis C : Si ist $> 0,6$ und $< 2,2$.
16. Gegenstand nach Anspruch 9, wobei der Gegenstand ein Formteil ist.

17. Gegenstand mit einer die Schmutzwahrnehmung unterdrückenden glänzenden Oberfläche, umfassend Abschnitte einer vernetzten Schicht nach einem der Ansprüche 7 oder 8 mit einem Interferenz-Farbenmuster, wobei die Abschnitte laterale Ausdehnungen von 1 bis 100 μm aufweisen und vorzugsweise eine Dicke von nicht mehr als 300 nm aufweisen.

18. Gegenstand nach einem der Ansprüche 9 bis 17, wobei der Gegenstand ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus:

- Gegenstand mit einer Migrationssperre gegenüber Molekülen mit einer Molmasse von 100 g/mol oder mehr, vorzugsweise 50 g/mol oder mehr, umfassend die vernetzte Schicht als Migrationssperre oder Teil der Migrationssperre,
- Gegenstand mit einer Dichtung, umfassend die vernetzte Schicht als Dichtung oder Dichtungsbestandteil,
- optisches Element mit einer Beschichtung, umfassend die vernetzte Schicht als Beschichtungsmaterial,
- Gegenstand, umfassend ein korrosionsempfindliches Substrat und eine darauf angeordnete Korrosionsschutzbeschichtung, umfassend die vernetzte Schicht als Korrosionsschutzbeschichtung oder Teil der Korrosionsschutzbeschichtung,
- Gegenstand, umfassend ein Substrat mit Easy-to-Clean-Beschichtung, umfassend die vernetzte Schicht als Easy-to-Clean-Beschichtung oder Teil der Easy-to-Clean-Beschichtung, insbesondere für die Anwendung im Bereich der Klebstoff- und Lackverarbeitung, Gummi- und Kunststoffverarbeitung, Lebensmittelverarbeitung,
- Gegenstand, umfassend ein Substrat (insbesondere auch ein (technisches) Textil) mit (hydrolysebeständiger) Easy-to-Clean-Beschichtung, umfassend die vernetzte Schicht als (hydrolysebeständige) Easy-to-Clean-Beschichtung oder Teil der (hydrolysebeständigen) Easy-to-Clean-Beschichtung,
- Gegenstand, umfassend ein Substrat (insbesondere auch ein Membran) mit (hydrolysebeständiger) Easy-to-Clean-Beschichtung bzw. Hydrophobausrüstung, umfassend die vernetzte Schicht als (hydrolysebeständige) Easy-to-Clean-Beschichtung bzw. Hydrophobausrüstung oder Teil der (hydrolysebeständigen) Easy-to-Clean-Beschichtung bzw. Hydrophobausrüstung,
- Gegenstand, umfassend ein Substrat mit einer antibakteriellen Beschichtung, umfassend die vernetzte Schicht als Teil einer antibakteriellen Beschichtung, insbesondere einer nicht zytotoxischen antibakteriellen Beschichtung,
- Gegenstand, umfassend ein Substrat zur Herstellung einer Verpackung mit einer antibakteriellen Beschichtung, umfassend die vernetzte Schicht als Teil einer antibakteriellen Beschichtung, insbesondere einer nicht zytotoxischen antibakteriellen Beschichtung,
- Gegenstand, umfassend ein Elastomerprodukt und eine die Gleitfähigkeit erhöhende Beschichtung auf dem Elastomerprodukt, umfassend die vernetzte Schicht als Beschichtung oder Bestandteil der Beschichtung,
- Gegenstand, umfassend ein Substrat, insbesondere ein Wärmetauscher oder Teile eines Wärmetauschers, und eine darauf angeordnete Beschichtung, umfassend die vernetzte Schicht mit stark hydrophoben, hydrolysestabilen, korrosionsschützenden Oberflächeneigenschaften, welche die Wärmeleitfähigkeit nur kaum messbar verändert.
- Gegenstand, umfassend eine vorzugsweise plasmapolymere Beschichtung mit einem Defekt und eine Reparaturfolie zur Reparatur des Defektes, umfassend die vernetzte Schicht als Reparaturfolie oder Bestandteil der Reparaturfolie,
- Gegenstand, umfassend mindestens zwei härtere Schichten oder Substrate, vorzugsweise mit Barriereigenschaften, und mindestens eine weiche Spacerschicht zwischen den härteren Schichten oder Substraten, die vernetzte Schicht als Spacerschicht oder Bestandteil der Spacerschicht,
- Gegenstand, umfassend eine Barrierebeschichtung oder ein Substrat zur Verringerung der Migration von Gasen und Dämpfen, insbesondere Wasserdampf, Kohlendioxid oder Sauerstoff, mit einer hydrophoben Deckschicht, umfassend die vernetzte Schicht als Deckschicht oder Bestandteil der Deckschicht.
- Gegenstand, umfassend ein vorzugsweise elektrisches Bauelement und eine elektrisch isolierende Folie oder Beschichtung, umfassend die vernetzte Schicht als isolierende Folie oder isolierende Beschichtung oder Teil einer solchen Folie oder Beschichtung.
- Gegenstand, umfassend einen vorzugsweise implantierbaren medizintechnischen Gegenstand, umfassend die vernetzte Schicht,
- Vorzugsweise implantierbarer medizintechnischer Silikon-Gegenstand, umfassend als Beschichtung die vernetzte Schicht.
- Gegenstand, umfassend die vernetzte Schicht als Trennschicht oder als Teil einer Trennschicht.

19. Verwendung von Strahlung mit einer Wellenlänge von ≤ 250 nm zum Herstellen einer Schicht nach einem der Ansprüche 8 bis 13, 15 oder 17 oder eines Gegenstandes nach einem der Ansprüche 9 bis 18.

20. Verwendung eines reaktionsträgen, flüssigen Precursors zum Herstellen einer Schicht nach einem der Ansprüche 7, 8 oder 10 bis 12 oder eines Gegenstandes nach einem der Ansprüche 9 bis 18.

21. Verfahren zum Erzeugen einer Oberflächentopographie auf einer zu beschichtenden Oberfläche mittels Durchführens eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das Verhältnis der Flüssigkeitsoberflächenspannung des flüssigen Precursors zur Oberflächenenergie der zu beschichtenden Oberfläche so gewählt wird, dass eine durch inselartige Erscheinung geprägte teilgeschlossene Schicht im Schritt c) erzeugt wird, wobei die Schichtdicke im Bereich der inselartigen Erscheinungen bevorzugt maximal 10 μm beträgt.

22. Verfahren zum Erzeugen einer Oberflächentopographie auf einer zu beschichtenden Oberfläche mittels Durchführens eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei im Schritt b) ein Gemisch bereitgestellt wird, umfassend Partikel mit einem Partikeldurchmesser von 20% bis 1000% bezogen auf die mittlere Schichtdicke nach der Vernetzung.

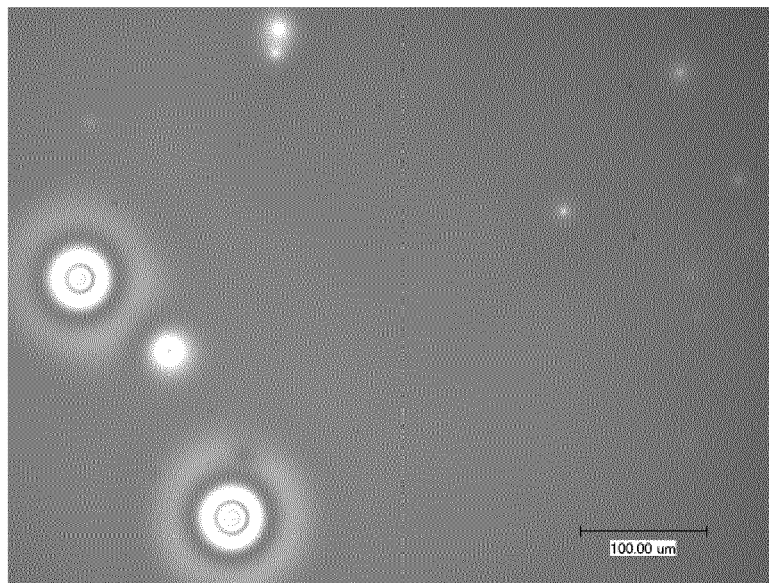


Fig. 1

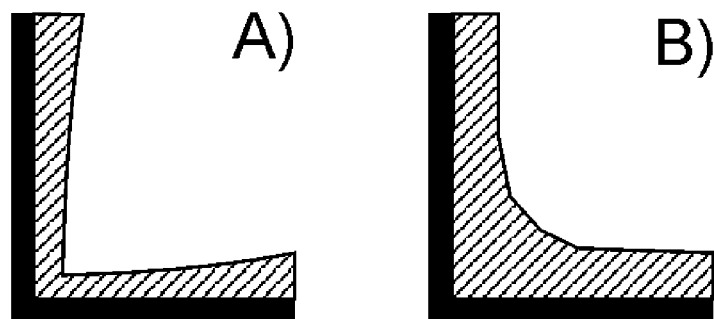


Fig. 2

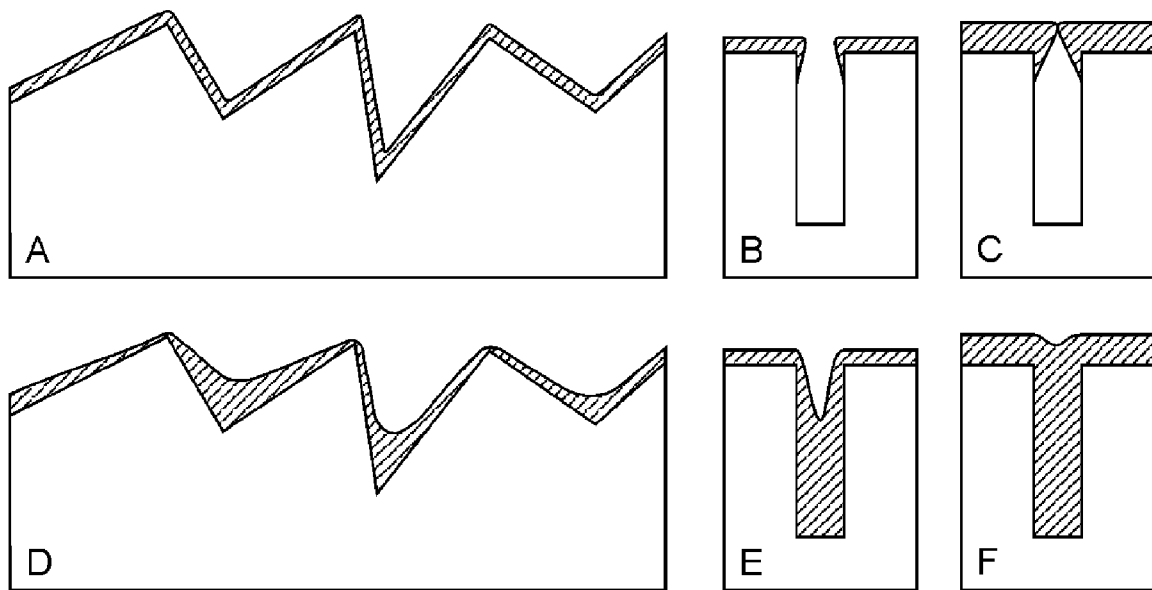


Fig. 3

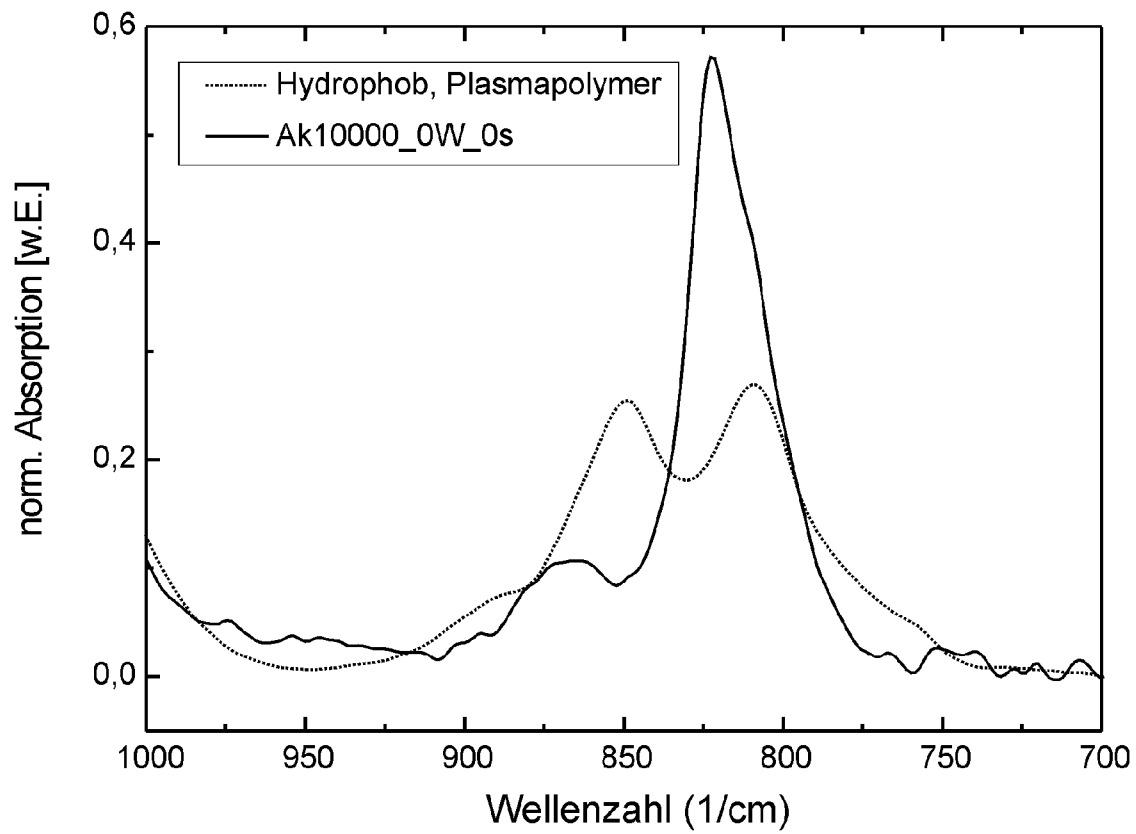


Fig. 4

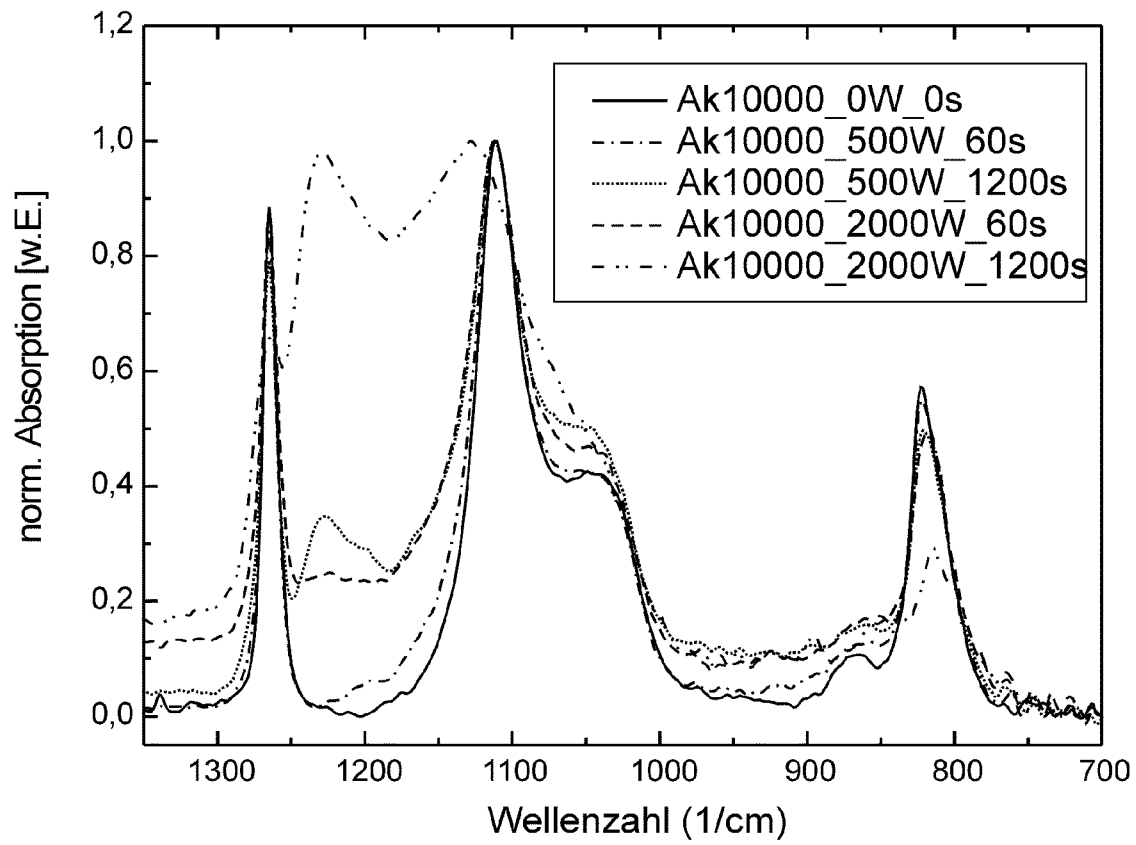


Fig. 5

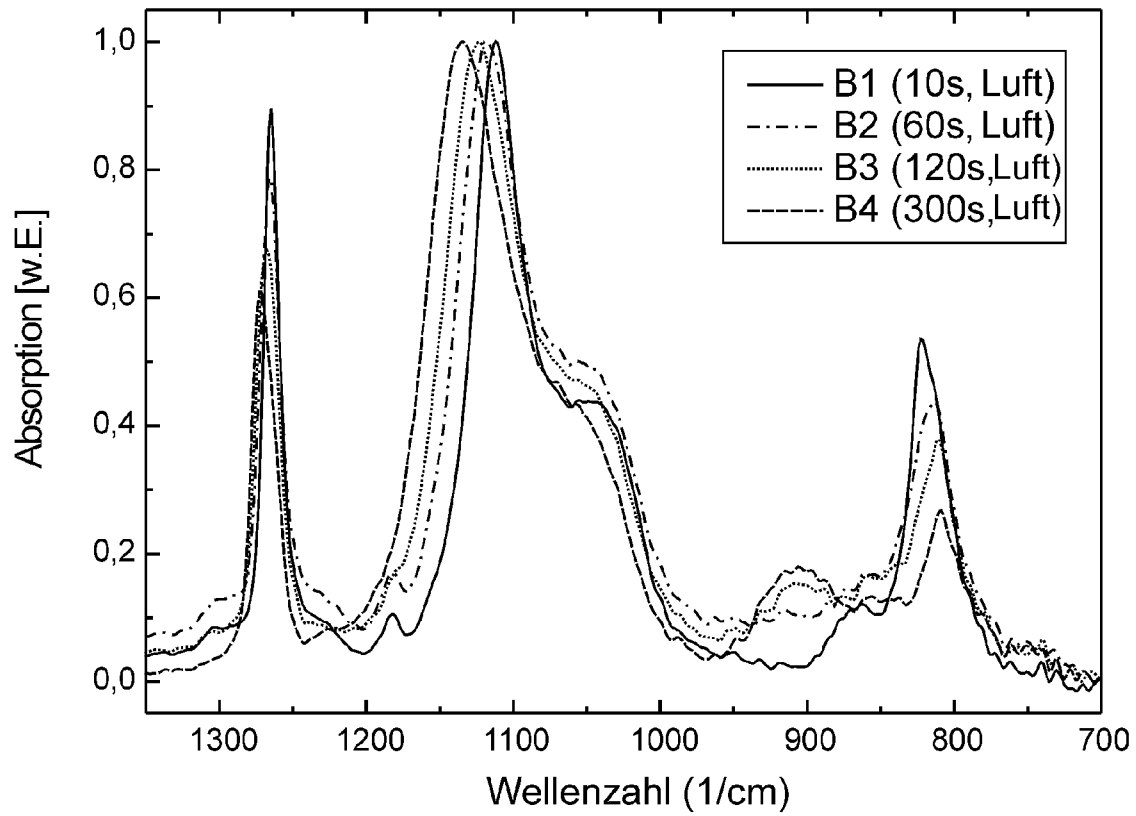


Fig. 6

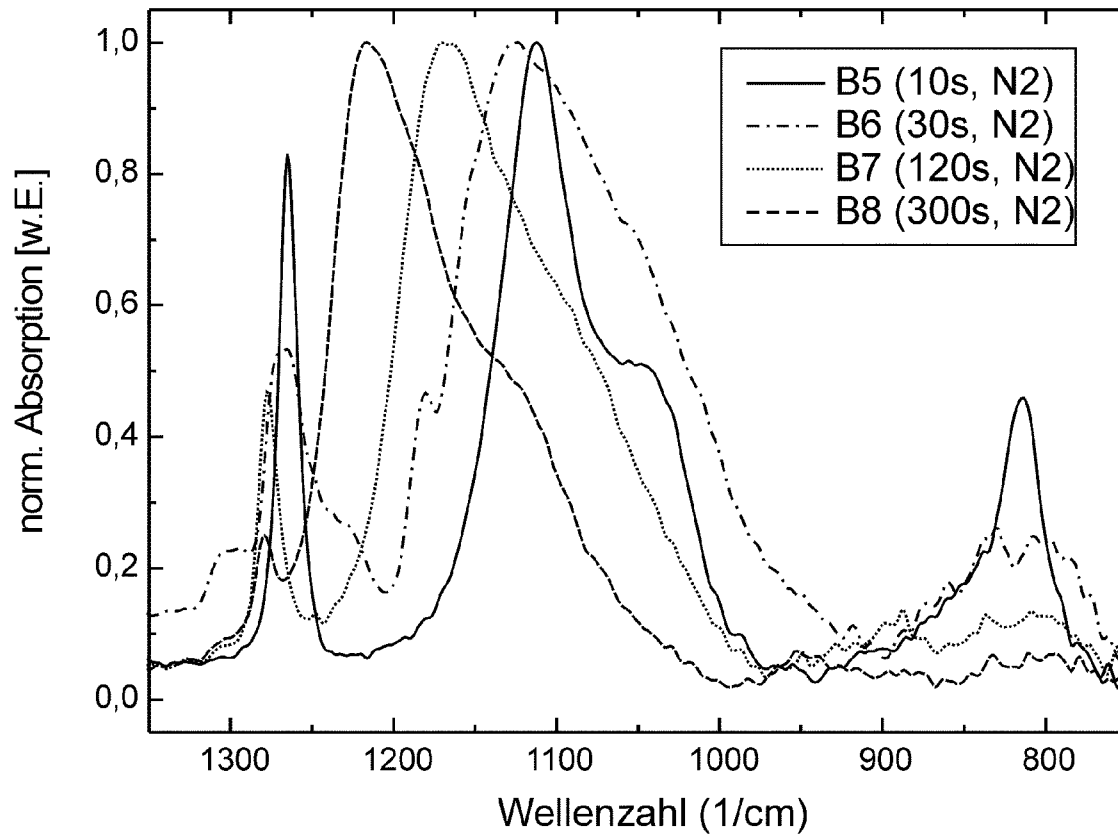


Fig. 7

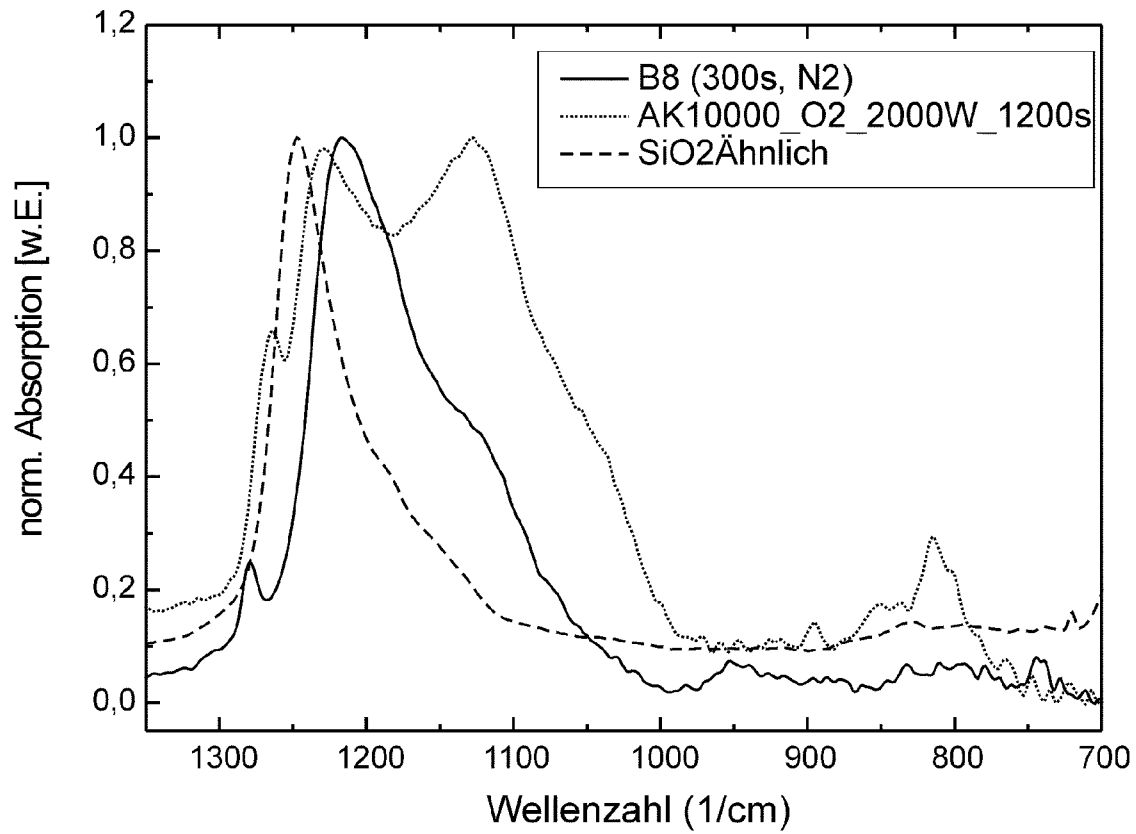


Fig. 8

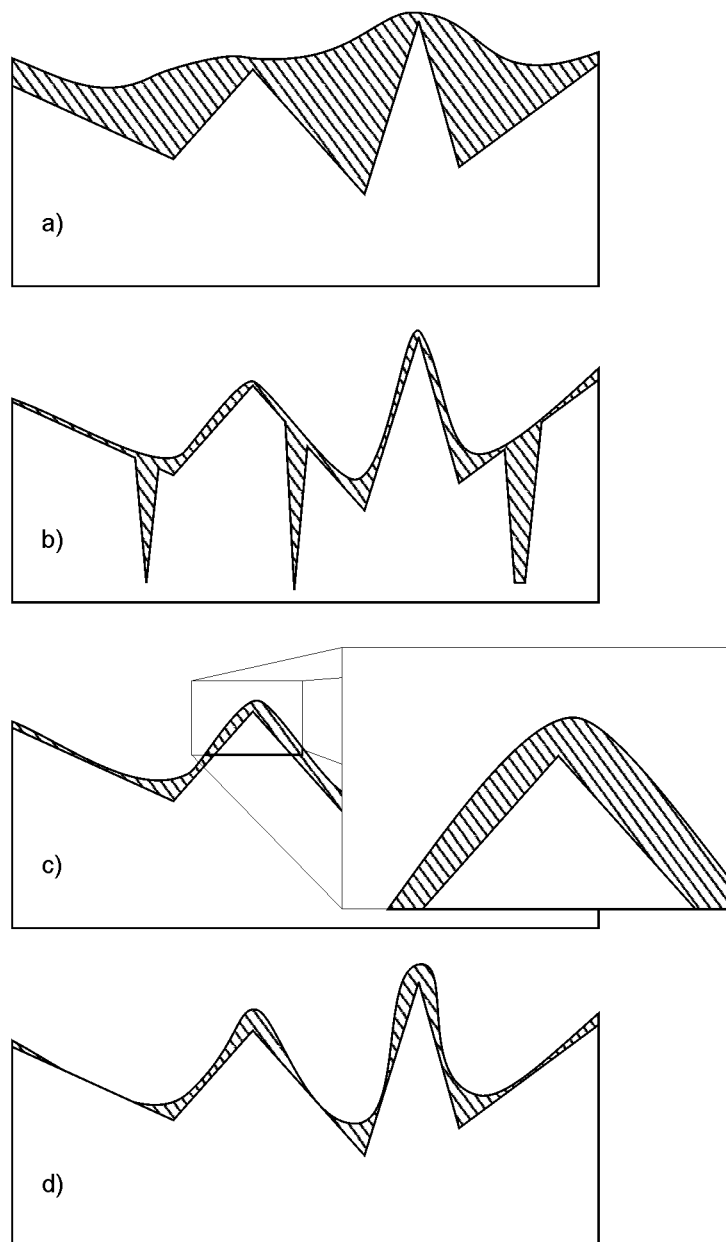


Fig. 9

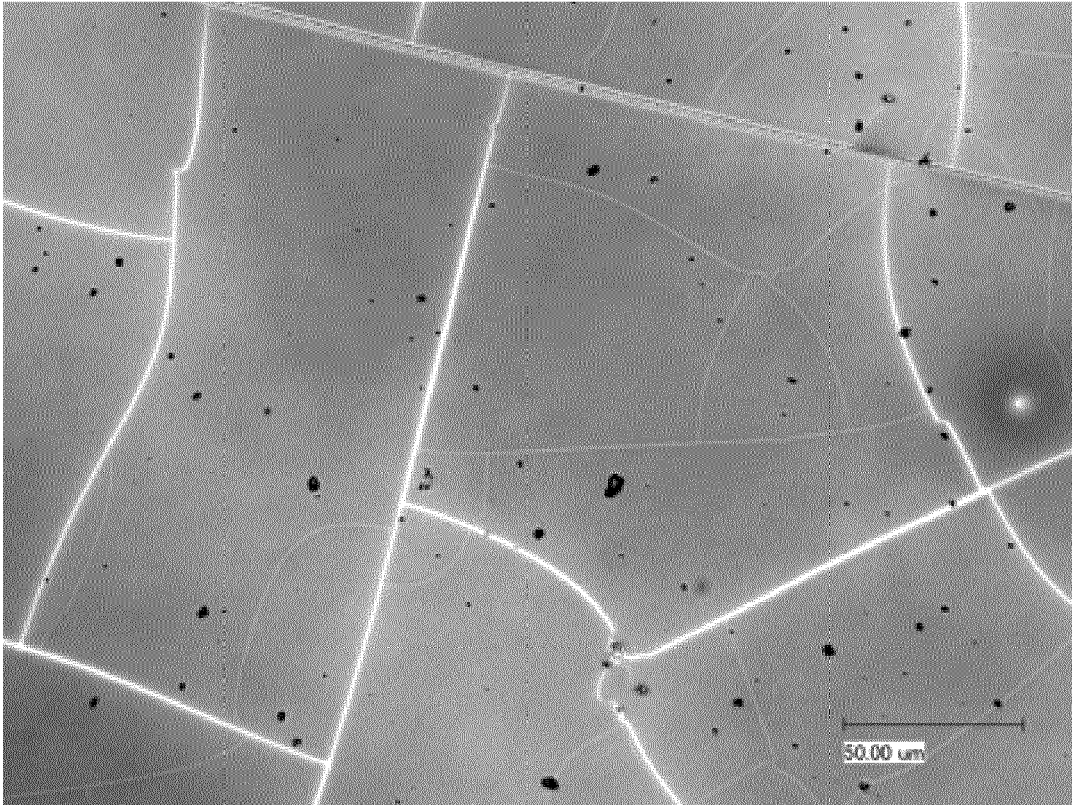


Fig. 10

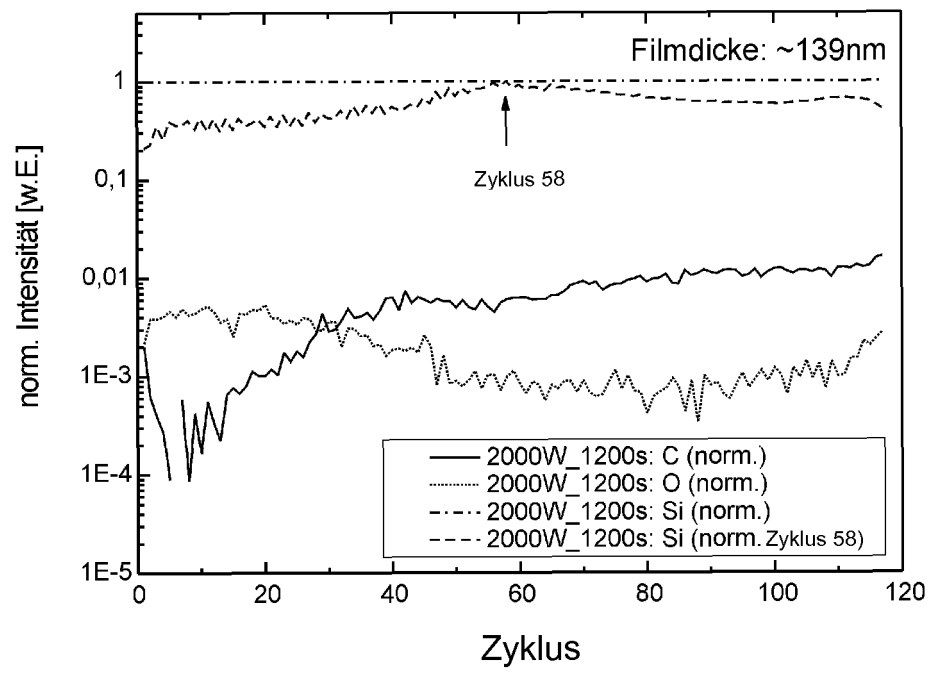


Fig. 11

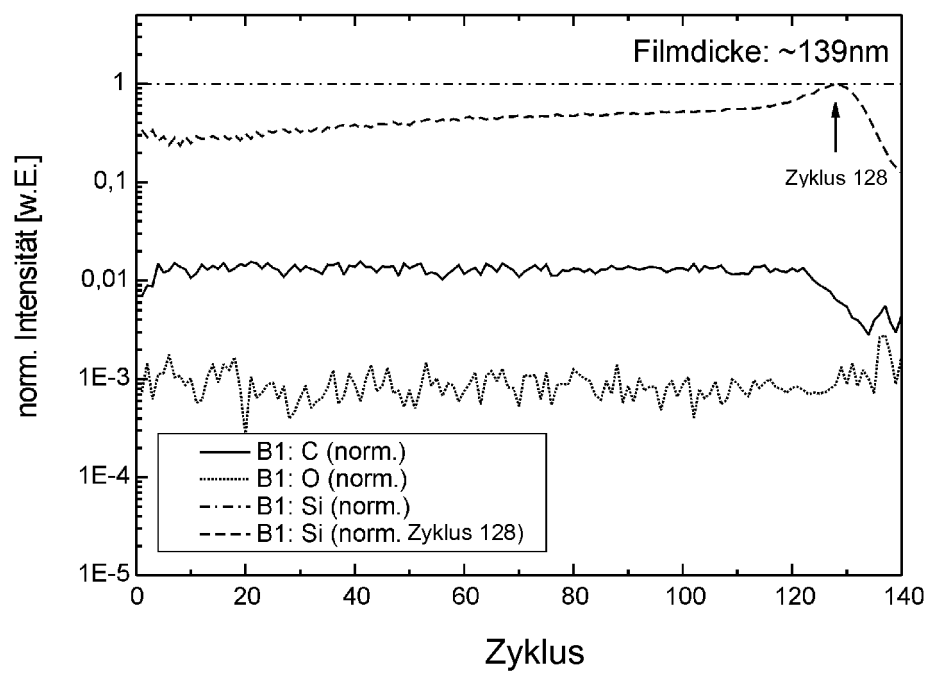


Fig. 12

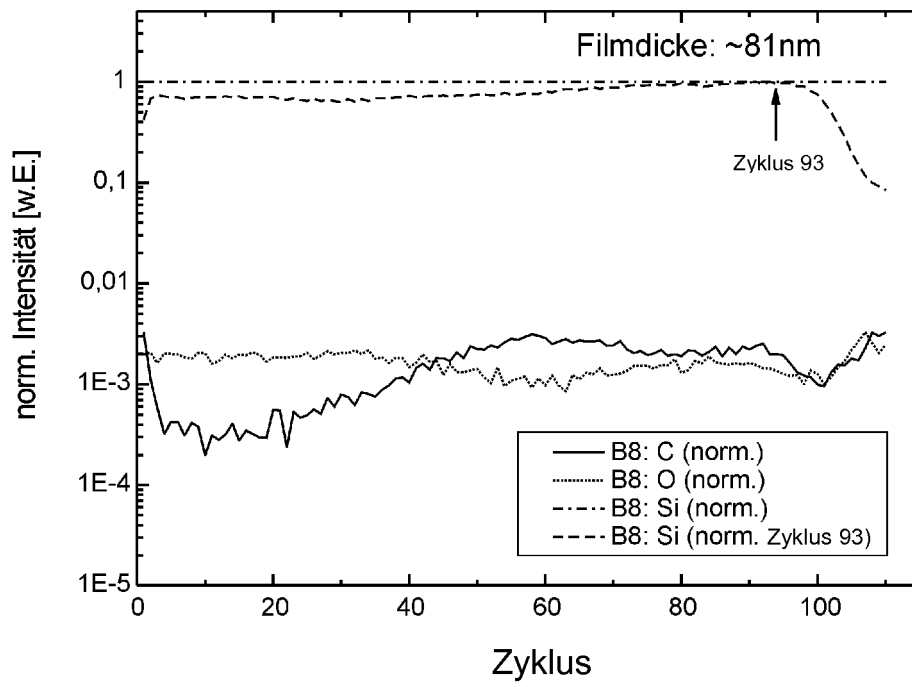


Fig. 13

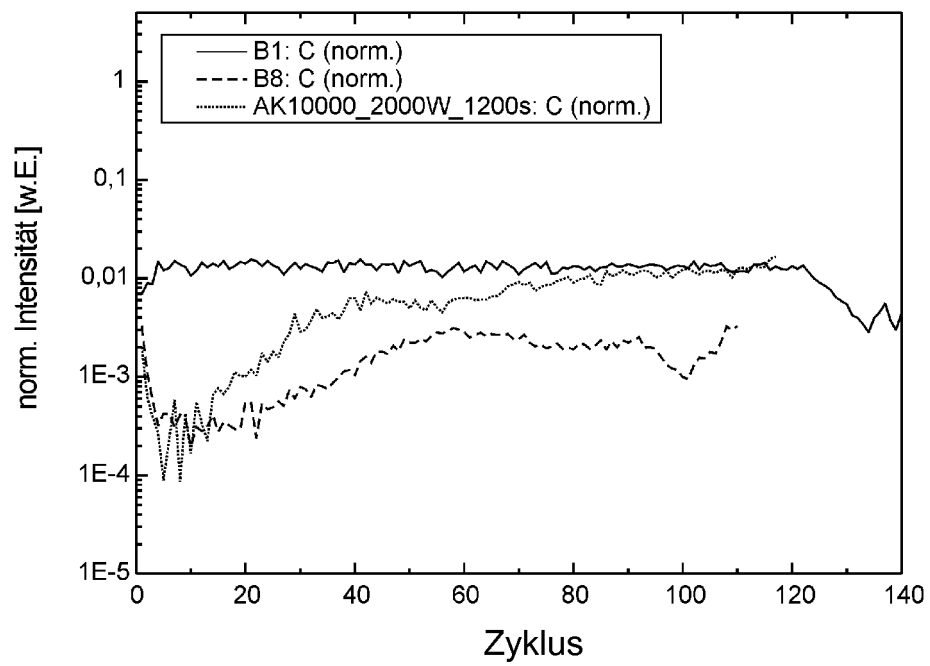


Fig. 14

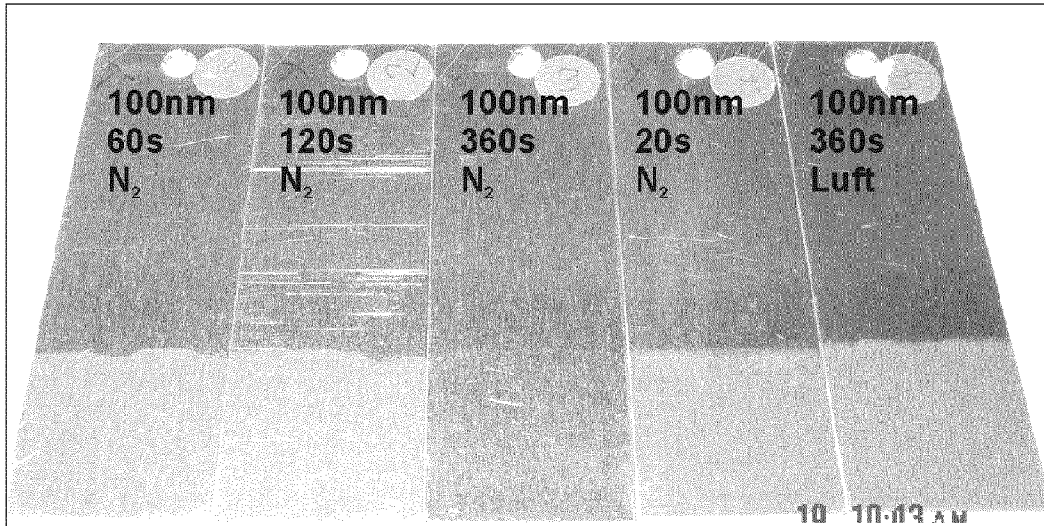


Fig. 15

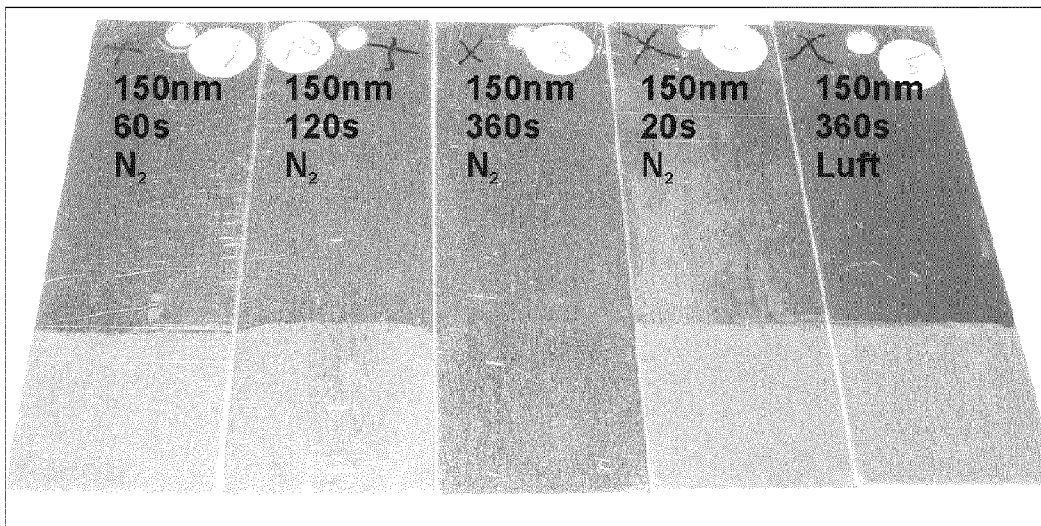


Fig. 16

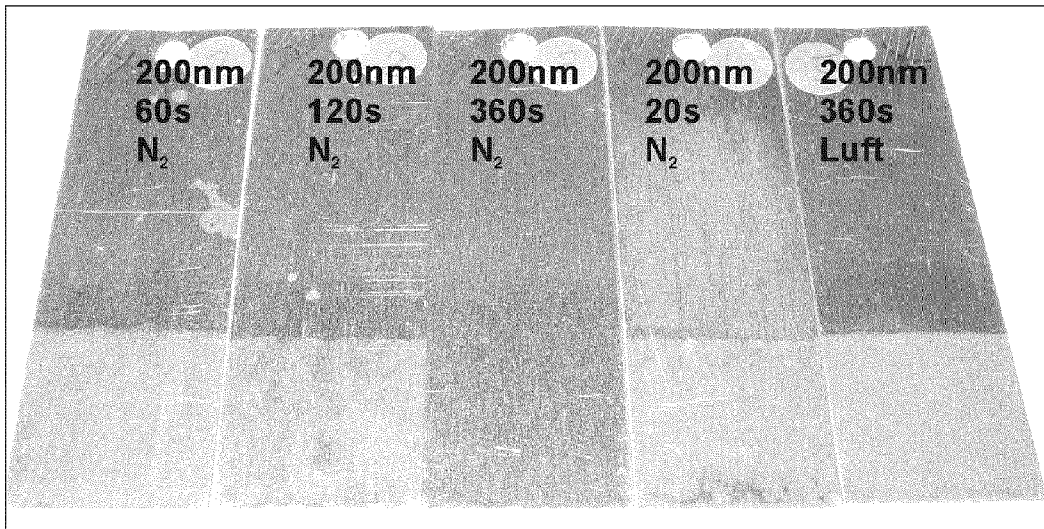


Fig. 17

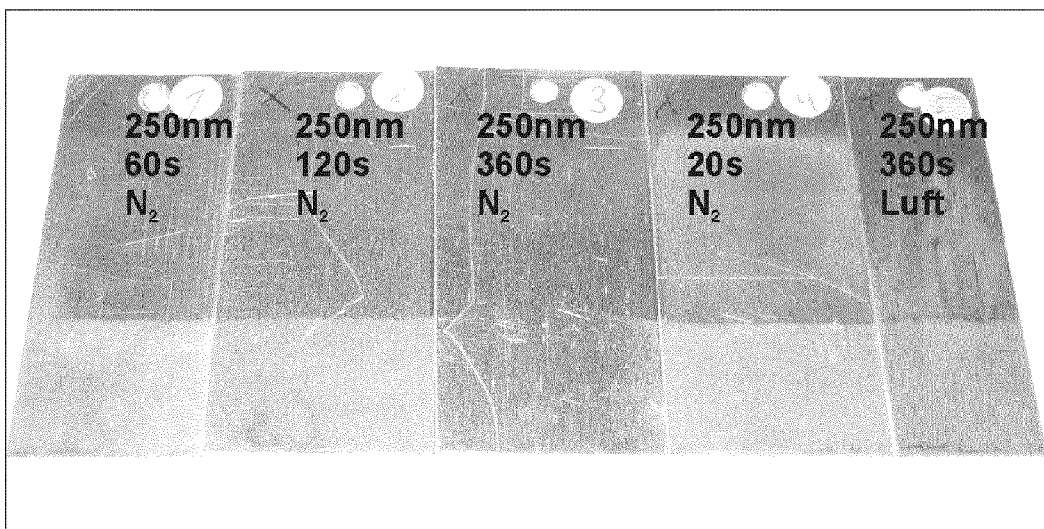


Fig. 18

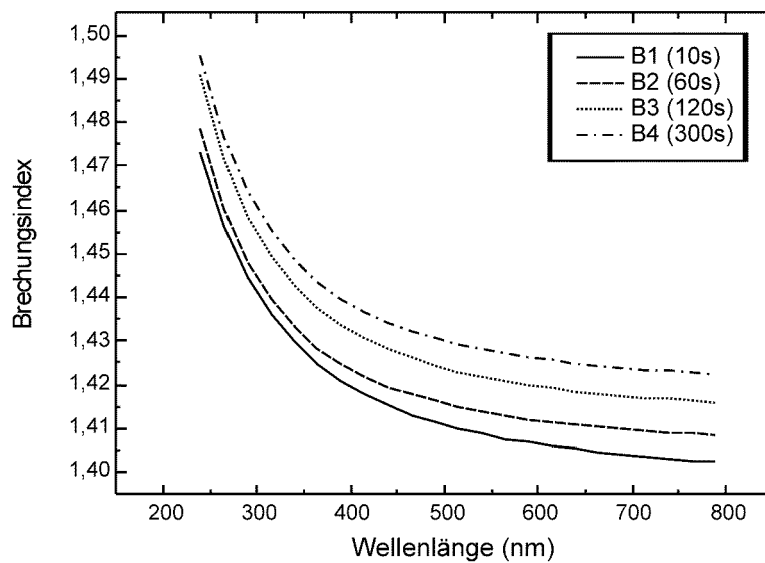


Fig. 19

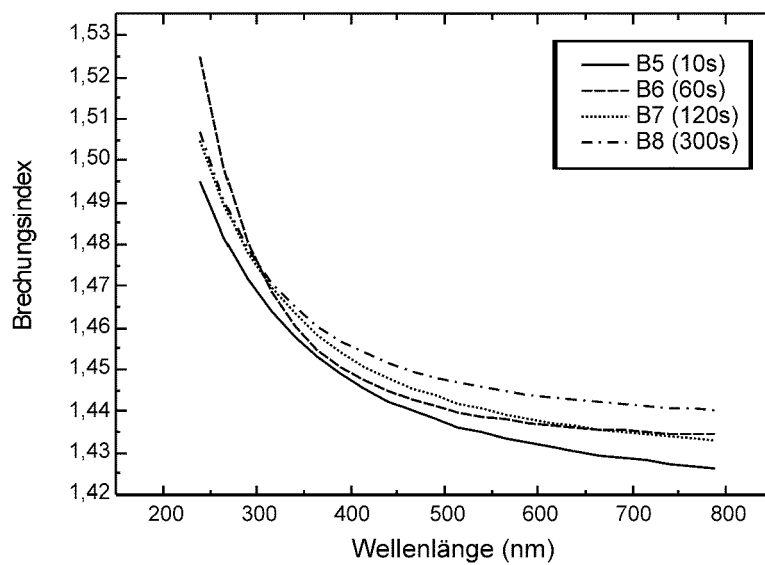


Fig. 20

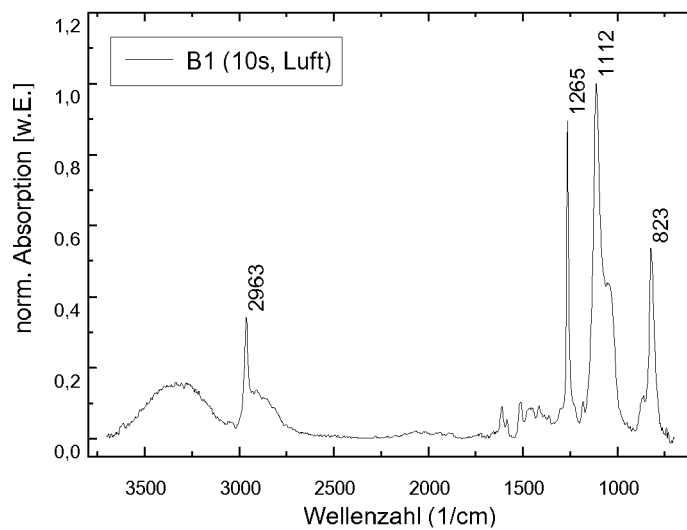


Fig. 21

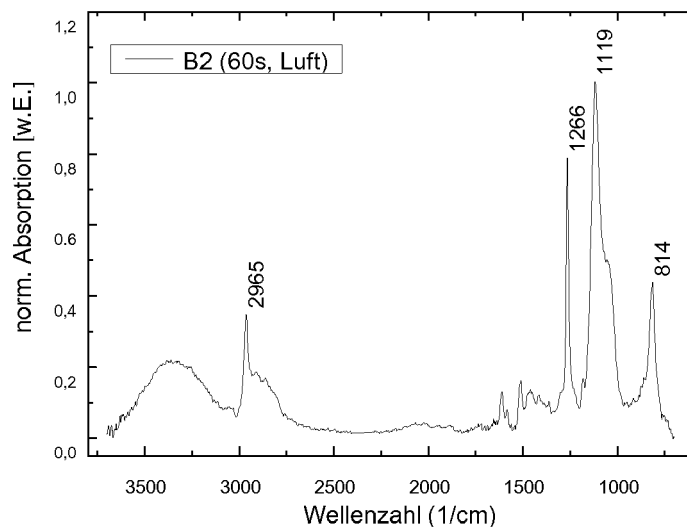


Fig. 22

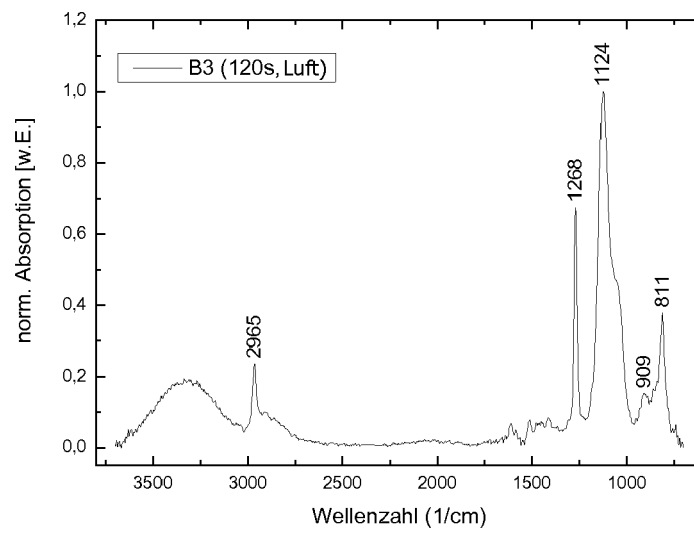


Fig. 23

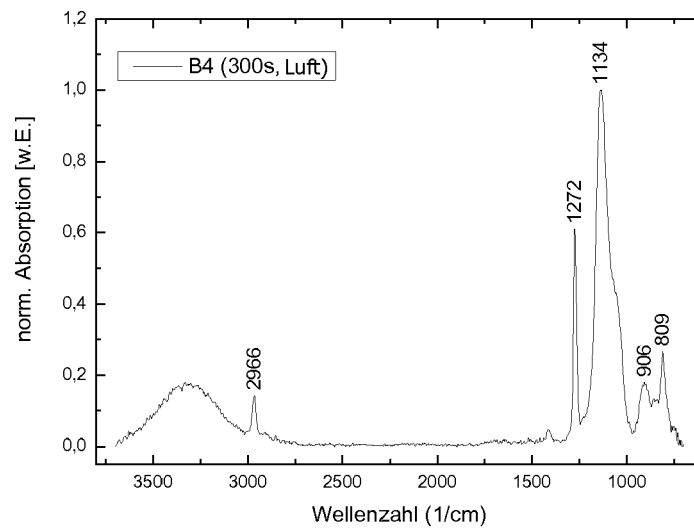


Fig. 24

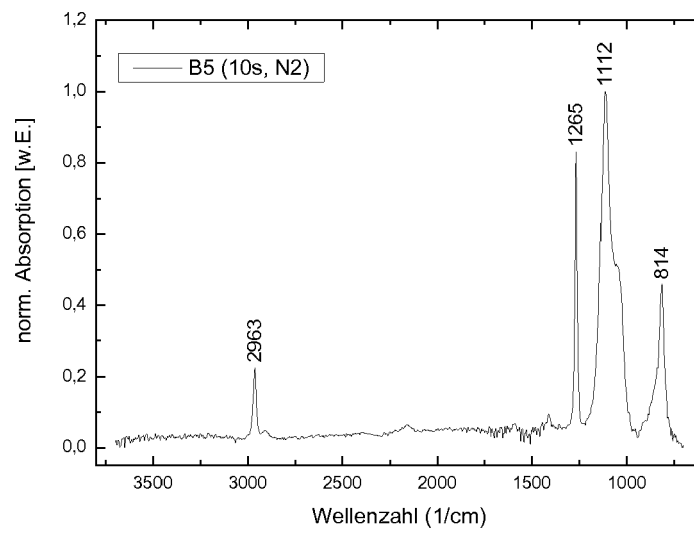


Fig. 25

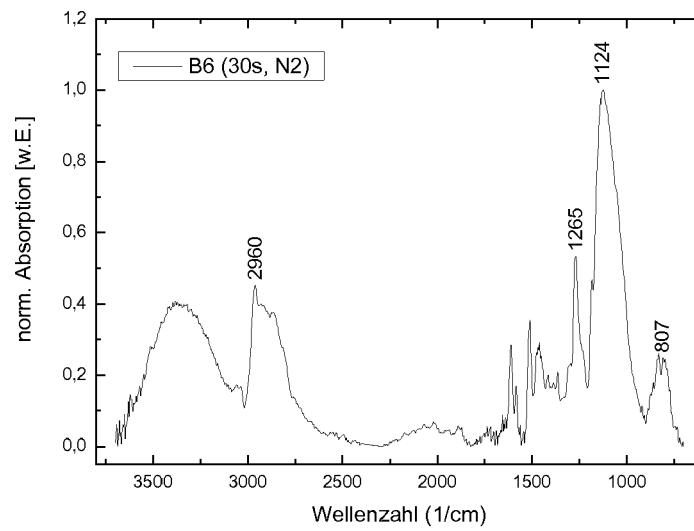


Fig. 26

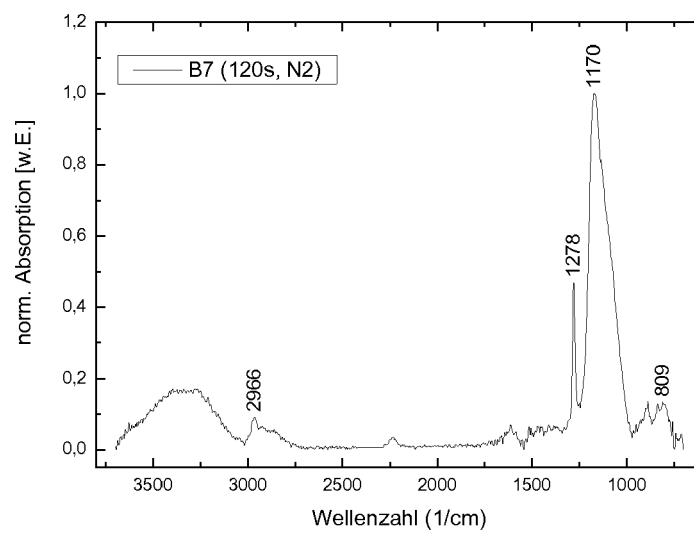


Fig. 27

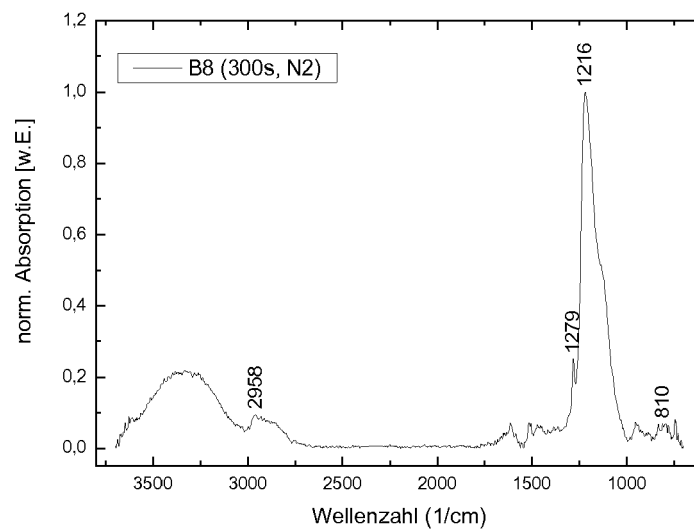


Fig. 28

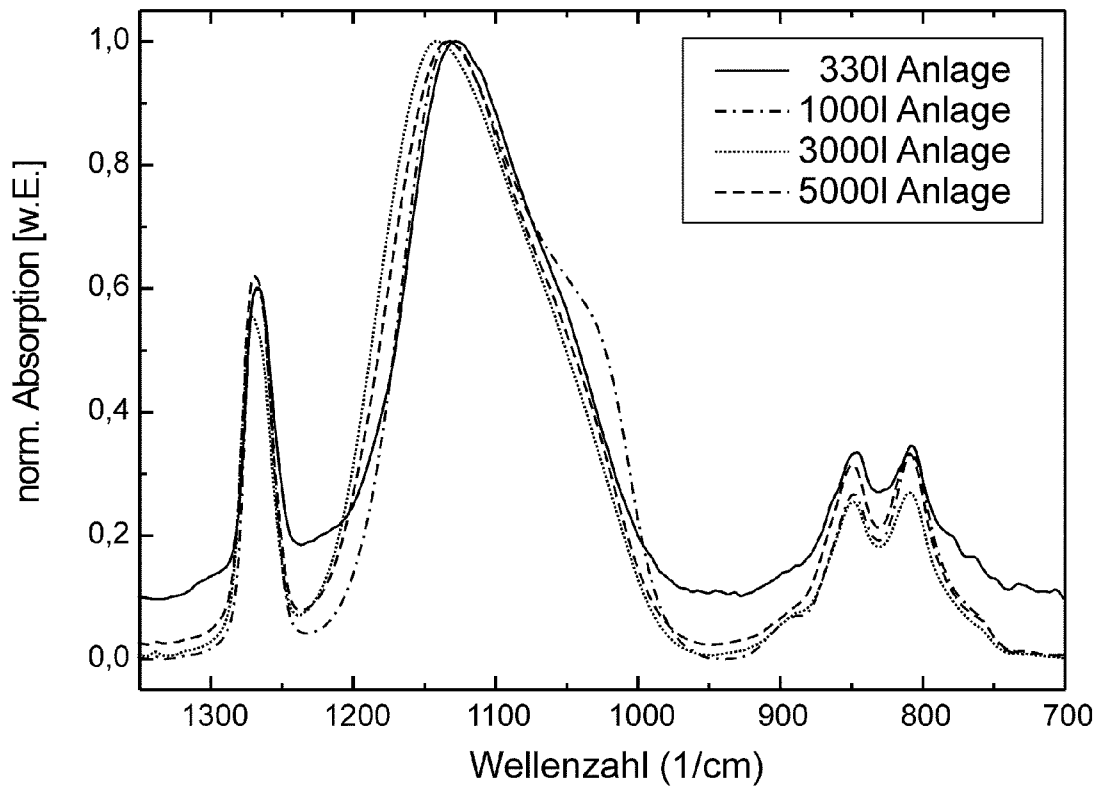


Fig. 29

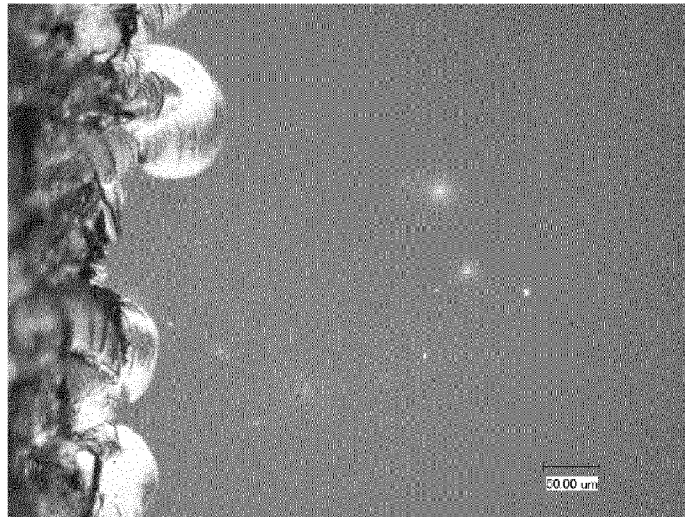


Fig. 30

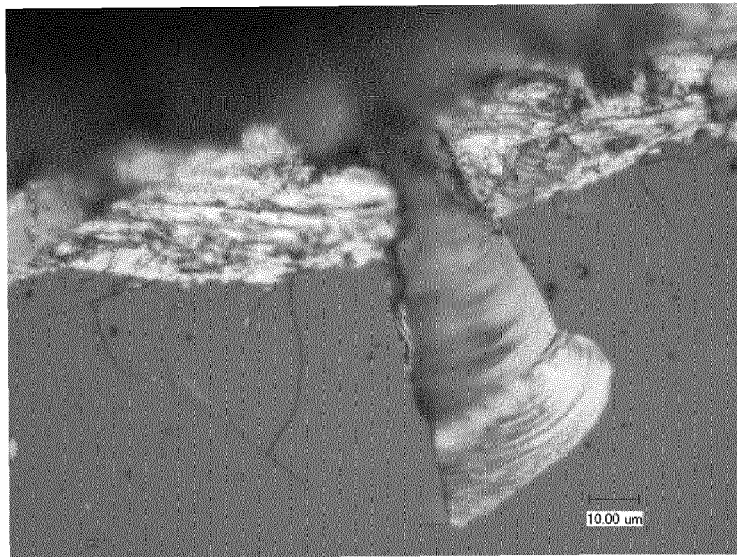


Fig. 31

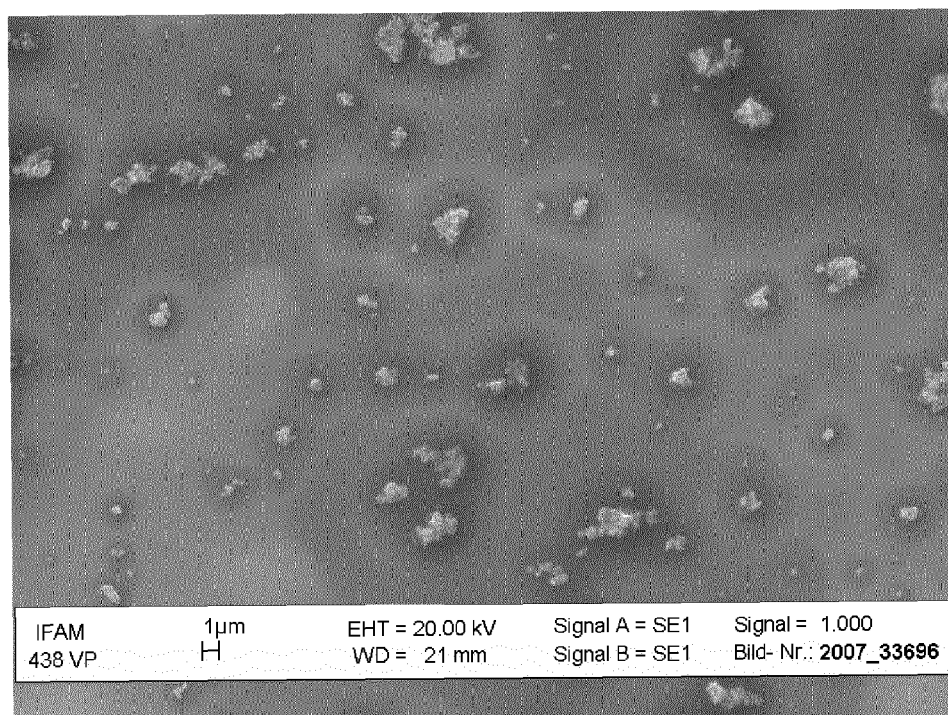


Fig. 32

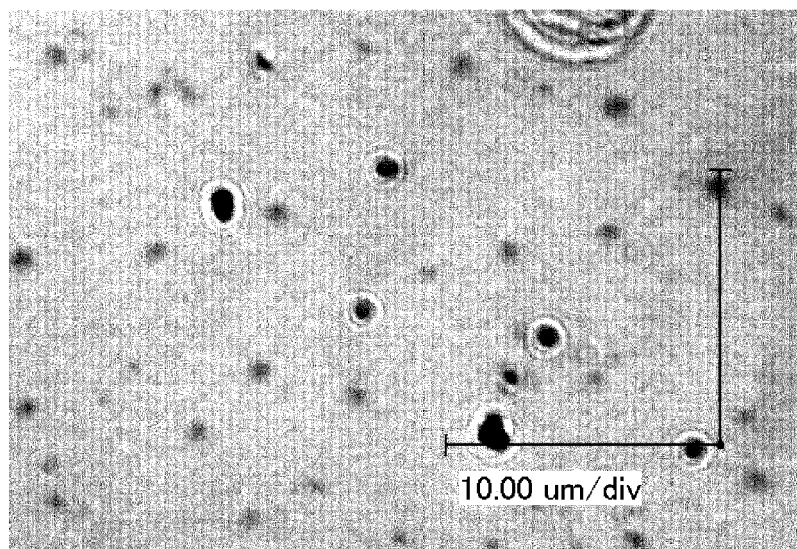


Fig. 33

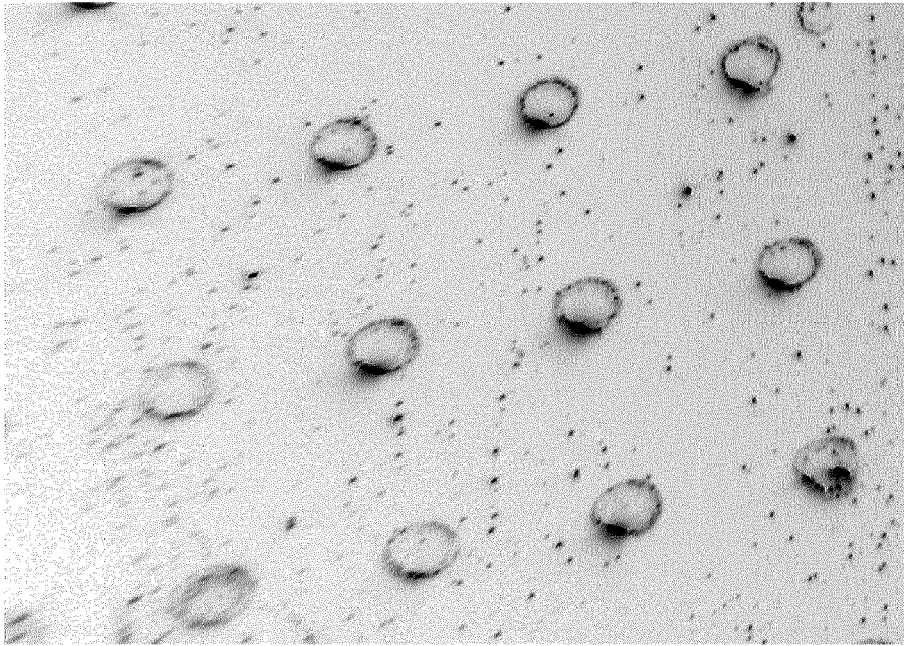


Fig. 34

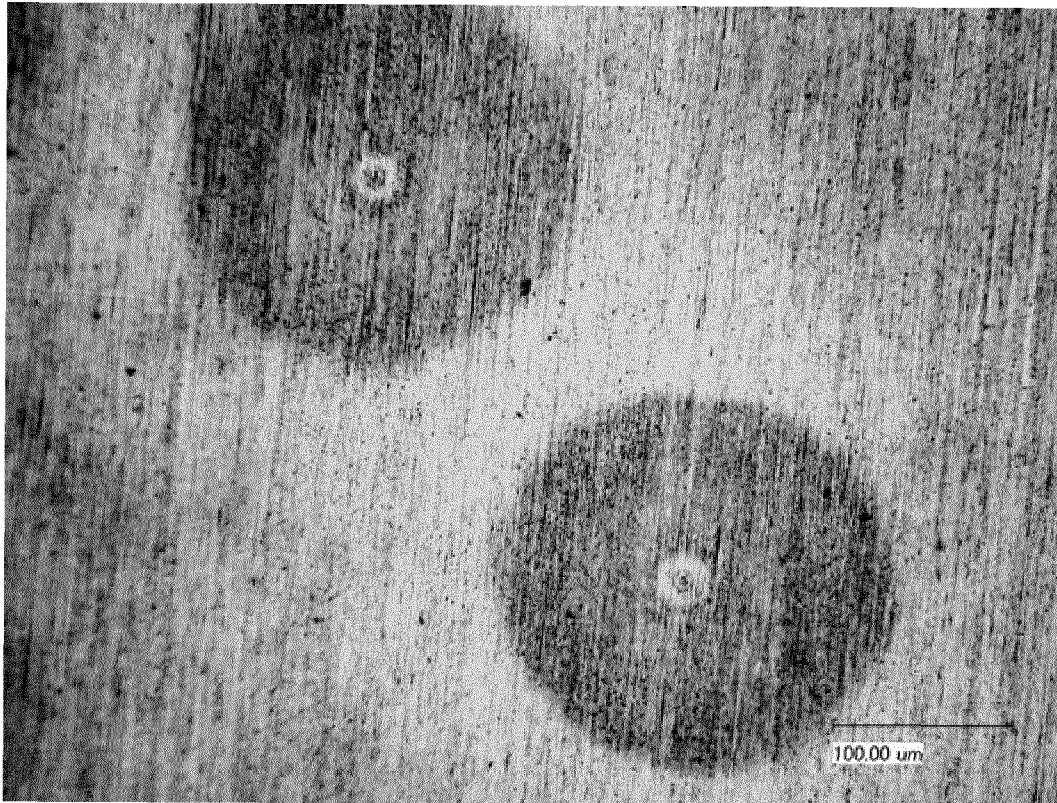


Fig. 35

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

- CH 675178 A5 [0019]
- CH 676168 A5 [0019]
- DE 102005046233 A1 [0019]
- DE 19916474 A1 [0019]
- DE 4019539 A1 [0029] [0129] [0413] [0415] [0423] [0437]
- DE 10034737 A1 [0030]
- DE 10131156 A1 [0031]
- DE 102004026479 A1 [0031]
- DE 10353530 A1 [0031]
- WO 9634700 A [0033]
- DE 19957034 B4 [0034]
- DE 4230149 A1 [0035]
- DE 19961632 A1 [0038]
- EP 0894029 B1 [0040]
- JP 11035713 B [0041]
- DE 19756790 A1 [0223]
- DE 102006018491 [0235]
- DE 10353756 [0249] [0275]
- EP 2004013035 W [0249]
- EP 1301286 B1 [0267]
- DE 19756790 [0279] [0282]
- WO 2005049699 A [0280]
- DE 10353756 A1 [0284]
- EP 1027169 A [0287]
- WO 03002269 A2 [0324]
- US 7128559 B [0359]
- EP 2006062987 W [0384] [0524] [0525]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **H. YASUDA.** Plasmapolymersation. Academic Pres., Inc, 1985 [0010]
- **KITAMURA, M et al.** A practical high power excimer-lamp excited by a microwave discharge. *Applied Surface Science*, 1994, vol. 79/80, 507-513 [0019]
- **U. KOGELSCHATZ.** Dielectric-barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications. *Plasma Chem. And Plasma Proc.*, 2003, vol. 23 (1), 1-46 [0019]
- **C.J. BRINKER ; G. SCHERER.** Sol-Gel-Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel-Processing. Academic Press, 1989 [0028]
- **SCHERZER, T. et al.** UV Curing Without Photoinitiators. *Institut für Oberflächenmodifizierung e.V., Proc. Rad. Tech. Europe*, 2001 [0032]
- **HORN, M.W. et al.** Plasma-deposited organosilicon thin films as dry resists for deep ultraviolet lithography. *J. Vac. Sci. Technol.*, November 1990, vol. B 8 (6) [0036]
- **RESNICK, D.** Release Layers for Contact and Imprint Lithography. *Semiconductor International*, Juni 2002 [0037]
- **XIA, Y. et al.** Soft Lithography. *Angew. Ref. Matter. Sci.*, 1998 [0037]
- **MEHNERT, R. et al.** Funktionelle Schichten durch UV- und Elektronenstrahlhärtung. *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.*, 2001, vol. 32, 774-780 [0039]
- **AWATSU, K. ; ONOKI, I.** Photo induced synthesis of amorphous SiO₂ with tetrametoxilane. *Appl. Phys. Lett.*, 22. Juli 1996, vol. 69 (4) [0042]
- **GRAUBNER, V. et al.** Wettability and surface composition of poly(dimethylsiloxane) irradiated at 172 nm. *Polymeric Materials: Science & Engineering*, 2003, vol. 88, 488 [0043]
- **BERKOVICH INDENTOR ; OLIVER ; PHARR ; W.C. OLIVER ; G.M. PHARR.** *J. Mater. Res.*, 1992, vol. 7 (6), 1564 [0078]
- **VERFAHREN: K. I. ; SCHIFFMANN, R. ; L.A. KÜSTER.** *Z. Metallkunde*, 2004, vol. 95, 311 [0078]
- **BERND LOECHEL.** Providing a Direct-LIGA Service - A Status Report. *Anwenderzentrum Mikrotechnik - BESSY* [0359]
- **M. COLBURN et al.** Step and Flash Imprint Lithography: A New Approach to High-Resolution Printing. *Proc. SPIE*, 1999, 379 [0359]