



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
27.05.2015 Patentblatt 2015/22

(51) Int Cl.:
B05D 3/14 (2006.01) B05D 1/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **14191221.2**

(22) Anmeldetag: **31.10.2014**

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

(72) Erfinder:
• **Barz, Jakob**
70199 Stuttgart (DE)
• **Umlauf, Georg**
04288 Lepizig (DE)
• **Haupt, Michael**
70771 Echterdingen (DE)

(30) Priorität: **31.10.2013 DE 102013222199**
24.07.2014 DE 102014214493

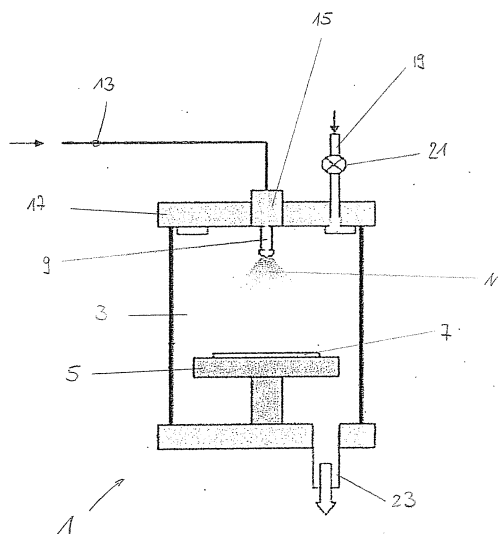
(74) Vertreter: **Schrell, Andreas et al**
Gleiss Große Schrell und Partner mbB
Patentanwälte Rechtsanwälte
Leitzstrasse 45
70469 Stuttgart (DE)

(71) Anmelder: **Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V.**
80686 München (DE)

(54) **Nieder- und Mitteldruckplasmaverfahren zur Oberflächenbeschichtung mittels Percursorzuführung ohne Trägergas**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung mindestens einer Oberfläche eines zwei- oder dreidimensionalen Körpers, einer Vorrichtung zum Beschichten mindestens einer Oberfläche eines zwei- oder dreidimensionalen Körpers, die beschichtete

Oberfläche an sich sowie die Verwendung eines trägergasfreien Einbringens eines flüssigen, mindestens eine Vorläuferverbindung enthaltenden Mediums in eine Beschichtungskammer.



Figur 1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung mindestens einer Oberfläche eines zwei- oder dreidimensionalen Körpers, einer Vorrichtung zum Beschichten mindestens einer Oberfläche eines zwei- oder dreidimensionalen Körpers, die beschichtete Oberfläche an sich sowie die Verwendung eines trägergasfreien Einbringens eines flüssigen, mindestens eine Vorläuferverbindung enthaltenden Mediums in eine Beschichtungskammer.

[0002] Im Stand der Technik werden Vorläuferverbindungen im Nieder- und/oder Mitteldruckplasma, gegebenenfalls nach einem Verdampfungsschritt, der Plasmaentladung gasförmig, teilweise mithilfe eines Trägergases, zugeführt. Die gegebenenfalls erforderliche Verdampfung der Vorläuferverbindung erfolgt dabei meist außerhalb des Reaktors durch Erhitzen.

[0003] Bei Plasmabeschichtungsverfahren, die bei einem Druck von mehr als 600 mmHg (ca. 800 mbar) durchgeführt werden, werden die Vorläuferverbindungen meist als Spray einer (Bogen-)Entladung zugeführt. Oft handelt es sich hierbei um Suspensionen, wobei die Vorläuferverbindungen pulverförmig mittels eines Trägergases, Wasser und/oder eines Plasmastroms in die Reaktionskammer eingebracht werden (Zotov et al., Journal of Membrane Science, 2013, 442, 119 bis 123). Auf diese Weise werden beispielsweise Fluorpolymere, wie Polyvinylidenfluorid-, Ethylenchlorotrifluorethylen-, Perfluoralkoxyalkan- und Perfluorethylenpropylen-Beschichtungen aufgebracht (Leivo et al., Progress in Organic Coatings, 2004, 49, 69-73).

[0004] Im Stand der Technik sind Nieder- und/oder Mitteldruckplasmaprozesse, welche zur Beschichtung von Oberflächen eingesetzt werden, auf gas- und/oder dampfförmige Vorläuferverbindungszugabe angewiesen. Da die Vorläuferverbindungen bei einigen Beschichtungsverfahren in großer Menge eingeführt werden müssen, jedoch einen sehr niedrigen Dampfdruck haben, stellt dies prozesstechnisch einen erheblichen Nachteil dar. Im Stand der Technik gibt es bislang noch kein Verfahren und/oder Vorrichtung, die dazu geeignet ist/sind, flüssige Medien in eine Beschichtungskammer, bevorzugt in großen Mengen, einzubringen, wobei die Beschichtungskammer einen Druck von weniger als 1 bar aufweist, ohne dass dabei ein Verdampfen des flüssigen Mediums erfolgen muss.

[0005] Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, insbesondere die vorstehend genannten Nachteile zu überwinden, insbesondere ein Verfahren und/oder Vorrichtung bereitzustellen, wobei hohe Abscheideraten einer Vorläuferverbindung, insbesondere eines Monomers oder einer metallorganischen Verbindung, erzielt werden können, ohne dass die Vorläuferverbindung in den gasförmigen Zustand gebracht werden muss. Insbesondere soll gewährleistet werden, dass homogene Beschichtungen aus temperaturstabilen Substanzen, insbesondere Polymeren, insbesondere zusammen mit

Edelmetallionen, in einem Abscheidvorgang erzeugt werden können.

[0006] Die der Erfindung zugrundeliegende technische Aufgabe wird durch die technische Lehre der unabhängigen Ansprüche gelöst.

[0007] Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Beschichtung mindestens einer Oberfläche eines zwei- oder dreidimensionalen Körpers, wobei das Verfahren folgende Schritte umfasst:

a) Bereitstellen eines flüssigen, mindestens eine Vorläuferverbindung enthaltenden Mediums,

b) Bereitstellen einer Beschichtungskammer, die einen zu beschichtenden zwei- oder dreidimensionalen Körper und eine Plasmaerzeugungsvorrichtung aufweist, wobei in der Beschichtungskammer ein Druck von weniger als 1 bar vorliegt,

c) Einbringen des flüssigen, mindestens eine Vorläuferverbindung enthaltenden Mediums ohne Trägergas mittels einer Düse in die Beschichtungskammer,

d) Aktivieren der mindestens einen Vorläuferverbindung und/oder von mindestens einer Oberfläche des zwei- oder dreidimensionalen Körpers mittels eines durch die Plasmaerzeugungsvorrichtung erzeugten Niedertemperaturplasmas,

e) Abscheiden der mindestens einen, bevorzugt aktivierten, Vorläuferverbindung auf mindestens einer, bevorzugt aktivierten, Oberfläche des zwei- oder dreidimensionalen Körpers, und

f) Erhalten einer Beschichtung auf der mindestens einer Oberfläche eines zwei- oder dreidimensionalen Körpers.

[0008] Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht überraschenderweise sehr hohe Abscheideraten und auch einen hohen Materialdurchsatz der mindestens einen, bevorzugt aktivierten, Vorläuferverbindung. Die Beschichtung erfolgt zudem bei einem Druck von weniger als 1 bar, bevorzugt weniger als 600 mbar, bevorzugt weniger als 1 mbar, wodurch bevorzugt unerwünschte Nebenreaktionen, bevorzugt die Agglomeration der mindestens einen Vorläuferverbindung, vermindert, bevorzugt ausgeschlossen, werden. Aufgrund des erfindungsgemäßen Verfahrens können insbesondere Beschichtungen mit glasartigen, keramikartigen, keramischen oder metalloxidischen Schichten mit einer hohen Abscheiderate hergestellt werden. Ebenfalls lassen sich Monomere, Oligomere oder Polymere in prozesstechnisch einfacher Weise auf die mindestens eine Oberfläche des zwei- oder dreidimensionalen Körpers aufbringen.

[0009] Ebenfalls ist es mit dem erfindungsgemäßen

Verfahren möglich, Polymere mit zusätzlichen funktionellen Gruppen auszustatten, die ansonsten aufwendig in weiteren, bevorzugt nachträglichen Verfahrensschritten in die Beschichtung eingebracht werden müssen. Beispielsweise ist es mit dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich, Monomere, insbesondere Acrylsäuremonomere, zusammen mit Edelmetallionen, bevorzugt Silberionen, aufzutragen. Im Stand der Technik ist das gemeinsame Auftragen von Monomeren mit Silberionen nicht möglich gewesen. Die Silberionen hätten entweder mithilfe von Co-SputterVerfahren oder über nasschemische Prozessschritte zu der polymeren Beschichtung hinzugefügt werden müssen.

[0010] Außerdem ist es mit dem erfindungsgemäßen Verfahren überraschenderweise möglich, homogene, defektfreie und sehr glatte Beschichtungen, auf der Oberfläche des zwei- oder dreidimensionalen Körpers zu erzeugen.

[0011] Insbesondere lässt sich durch den Verzicht auf das Trägergas die mindestens eine Vorläuferverbindung ohne unnötige zusätzliche Belastung der Vakuumpumpen, die zum Erzeugen des Drucks von weniger als 1 bar eingesetzt werden, in die Beschichtungskammer einbringen.

[0012] Bevorzugt wird der Schritt d) vor dem Schritt e) durchgeführt. Alternativ wird der Schritt d) bevorzugt nach dem Schritt e) durchgeführt. Bevorzugt wird der Schritt d) sowohl vor als auch nach dem Schritt e) durchgeführt.

[0013] Bevorzugt wird zunächst in Schritt d) die mindestens eine Vorläuferverbindung mittels des durch die Plasmaerzeugungsvorrichtung erzeugten Niedertemperaturplasmas aktiviert und anschließend wird die mindestens eine aktivierte Vorläuferverbindung in Schritt e) auf mindestens einer nicht-aktivierten Oberfläche des zwei- oder dreidimensionalen Körpers abgeschieden.

[0014] Alternativ wird bevorzugt zunächst in Schritt d) die mindestens eine Vorläuferverbindung und die mindestens eine Oberfläche des zwei- oder dreidimensionalen Körpers mittels des durch die Plasmaerzeugungsvorrichtung erzeugten Niedertemperaturplasmas aktiviert und anschließend wird die mindestens eine aktivierte Vorläuferverbindung in Schritt e) auf der mindestens einen aktivierten Oberfläche des zwei- oder dreidimensionalen Körpers abgeschieden.

[0015] Alternativ wird bevorzugt zunächst in dem Schritt d) die mindestens eine Oberfläche des zwei- oder dreidimensionalen Körpers mittels des durch die Plasmaerzeugungsvorrichtung erzeugten Niedertemperaturplasmas aktiviert und anschließend wird die mindestens eine nicht-aktivierte Vorläuferverbindung in Schritt e) auf der mindestens einen aktivierten Oberfläche des zwei- oder dreidimensionalen Körpers abgeschieden. Bevorzugt wird die mindestens eine nicht-aktivierte und auf der mindestens einen aktivierten Oberfläche des zwei- oder dreidimensionalen Körpers abgeschiedene Vorläuferverbindung anschließend gemäß Schritt d) mittels eines durch die Plasmaerzeugungsvorrichtung erzeugten Nie-

dertemperaturplasmas aktiviert.

[0016] Alternativ wird bevorzugt zunächst in Schritt e) die mindestens eine nicht-aktivierte Vorläuferverbindung auf der mindestens einen nicht-aktivierten Oberfläche des zwei- oder dreidimensionalen Körpers abgeschieden und anschließend in Schritt d) die mindestens eine nicht-aktivierte Vorläuferverbindung und/oder die mindestens eine nicht-aktivierte Oberfläche des zwei- oder dreidimensionalen Körpers gemäß Schritt d) mittels eines durch die Plasmaerzeugungsvorrichtung erzeugten Niedertemperaturplasmas aktiviert.

[0017] Erfindungsgemäß wird daher bevorzugt ein Verfahren zur Beschichtung mindestens einer Oberfläche eines zwei- oder dreidimensionalen Körpers bereitgestellt, wobei das Verfahren folgende Schritte umfasst:

a) Bereitstellen eines flüssigen, mindestens eine Vorläuferverbindung enthaltenden Mediums,

b) Bereitstellen einer Beschichtungskammer, die einen zu beschichtenden zwei- oder dreidimensionalen Körper und eine Plasmaerzeugungsvorrichtung aufweist, wobei der zu beschichtende zwei- oder dreidimensionale Körper mindestens eine Oberfläche aufweist, die beschichtet werden soll, wobei in der Beschichtungskammer ein Druck von weniger als 1 bar, bevorzugt von weniger als 600 mbar, bevorzugt von weniger als 1 mbar, vorliegt,

c) Einbringen, bevorzugt Einleiten, des flüssigen, mindestens eine Vorläuferverbindung enthaltenden Mediums ohne Trägergas mittels einer Düse in die Beschichtungskammer, sodass sich das flüssige, mindestens eine Vorläuferverbindung enthaltende Medium in der Beschichtungskammer fein verteilt, bevorzugt in Form von Tröpfchen, wobei mindestens 90% aller Tröpfchen einen Durchmesser von 100 μm oder weniger aufweisen,

d) Aktivieren der mindestens einen Vorläuferverbindung und/oder der mindestens einer Oberfläche des zwei- oder dreidimensionalen Körpers mittels eines durch die Plasmaerzeugungsvorrichtung erzeugte Niedertemperaturplasmas, sodass zumindest ein Teil der in die Beschichtungskammer eingebrachten Vorläuferverbindung und/oder der mindestens einer Oberfläche des zwei- oder dreidimensionalen Körpers aktiviert wird,

e) Abscheiden der mindestens einen, bevorzugten aktivierten, Vorläuferverbindung auf mindestens einer, bevorzugt aktivierten, Oberfläche des zwei- oder dreidimensionalen Körpers, sodass sich eine polymere, polymerartige, glasartige, keramikartige, keramische oder metalloxidische Beschichtung daraus ausbildet, und

f) Erhalten einer polymeren, polymerartigen, glasar-

tigen, keramikartigen, keramischen oder metalloxi-
dischen Beschichtung auf der mindestens einen
Oberfläche eines zwei- oder dreidimensionalen Kör-
pers.

[0018] Unter dem Begriff "zweidimensionaler Körper" wird in einem dreidimensionalen Raum mit den Raumachsen x, y und z ein Körper mit den räumlichen Ausdehnungen x', y' und z' entlang der Raumachsen verstanden, wobei die räumlichen Ausdehnungen von x' und y' deutlich größer als die räumliche Ausdehnung z' sind, bevorzugt um den Faktor 5, bevorzugt um den Faktor 10, bevorzugt um den Faktor 50, bevorzugt um den Faktor 100, bevorzugt um den Faktor 1000. Der Begriff "zweidimensionaler Körper" bedeutet demgemäß, dass eine gewisse räumliche Ausdehnung in jeder der drei Raumachsen erfolgt.

[0019] Unter dem Begriff "flüssiges Medium" wird ein Medium verstanden, das über eine Düse in die Beschichtungskammer eingebracht werden kann. Das flüssige Medium weist daher eine gewisse Viskosität bei 25 °C, bevorzugt eine Viskosität von 100 mPa · s (Millipascalsekunde) oder weniger, bevorzugt von 10 mPa · s oder weniger, bevorzugt von 5 mPa · s oder weniger, bevorzugt 1 mPa · s oder weniger bei 25 °C auf. Das flüssige Medium weist neben der mindestens einen Vorläuferverbindung bevorzugt ein Lösungsmittel, bevorzugt ein organisches Lösungsmittel und/oder Wasser, auf. Das Lösungsmittel dient bevorzugt dazu, die Viskosität der mindestens einen Vorläuferverbindung soweit zu reduzieren, dass sie über die eingesetzte Düse in die Beschichtungskammer eingebracht werden kann. Bevorzugt hat das Lösungsmittel eine geringere Viskosität als die mindestens eine Vorläuferverbindung. Bevorzugt ist das verwendete Lösungsmittel ebenfalls eine Vorläuferverbindung im Sinne der vorliegenden Erfindung. Bevorzugt weist das flüssige Medium ein Gemisch aus mindestens zwei Vorläuferverbindungen auf, bevorzugt besteht daraus, wobei das Gemisch mindestens eine Vorläuferverbindung und mindestens ein als Vorläuferverbindung einsetzbares Lösungsmittel aufweist, bevorzugt daraus besteht. Bevorzugt weist das flüssige Medium ein Gemisch aus zwei Vorläuferverbindungen auf, bevorzugt besteht daraus, wobei das Gemisch eine Vorläuferverbindung und ein als Vorläuferverbindung einsetzbares Lösungsmittel aufweist, bevorzugt daraus besteht. Bevorzugt besteht das flüssige Medium aus der mindestens einer Vorläuferverbindung.

[0020] Bevorzugt ist das Lösungsmittel ein organisches Lösungsmittel, das bevorzugt ein protisches oder aprotisches Lösungsmittel ist. Bevorzugt ist das organische Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kohlenwasserstoffen, Aceton, Acetonitril, Alkoholen, tert-Butylmethylether, Benzylalkohol, Chloroform, Dibutylether, Diethylenglycol, Diethylether, Diiodmethan, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, 1,4-Dioxan, Essigsäureethylester, Ethanol, Ethylenglycol, Ethylenglycoldimethylester und Formamid. Bevorzugt sind

die Kohlenwasserstoffe ausgewählt aus halogenierten, bevorzugt perhalogenierten, Kohlenwasserstoffen und nicht-substituierten Kohlenwasserstoffen, bevorzugt aus Toluol, Pentan, Cyclohexan, n-Hexan und Heptan, die optional halogeniert oder perhalogeniert sind, wobei das Halogen bevorzugt ausgewählt ist aus Fluor, Chlor und Gemischen davon. Bevorzugt sind die Alkohole Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol und Pentanol. Bevorzugt scheiden sich die Lösungsmittel nicht auf der zu beschichtenden Oberfläche ab. Bevorzugt verdampfen diese Lösungsmittel aufgrund ihres Dampfdruckes und werden deshalb nicht abgeschieden.

[0021] Bevorzugt geht die mindestens eine Vorläuferverbindung unter den während des Verfahrens zur Beschichtung mindestens einer Oberfläche eines zwei- oder dreidimensionalen Körper in der Beschichtungskammer vorliegenden Bedingungen zu mindestens 90 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 95 Gew.-% nicht in die Gasphase über. Das Lösungsmittel geht bevorzugt unter diesen Bedingungen zu mindestens 20 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 50 Gew.-% in die Gasphase über.

[0022] Die Lösungsmittel haben bevorzugt einen Siedepunkt (bei 1013 mbar und in Reinsubstanz) von weniger als 80° C, bevorzugt von weniger als 70° C. Die Vorläuferverbindungen haben bevorzugt einen Siedepunkt (bei 1013 mbar und in Reinsubstanz) von mehr als 80° C, bevorzugt mehr als 90° C.

[0023] Bevorzugt werden deshalb als Lösungsmittel im Sinne der Erfindung Aceton, Acetonitril, Benzol, tert-Butylmethylether, Chloroform, Cyclohexan, Diethylether, Essigsäureethylester, Ethanol, Ethylendichlorid, Hexan, 2-Propanol, Methanol, 2-Methyl-2-propanol, Methylenchlorid, Methylethylketon, Pentan, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Tetrahydrofuran verstanden.

[0024] Als Vorläuferverbindung werden bevorzugt Benzonitril, 1-Butanol, 2-Butanol, Chlorbenzol, Diethylenglycol, Dimethylacetamid, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, 1,4-Dioxan, Eisessig, Eisessiganhydrid, Ethylenglycol, Ethylenglycoldimethylether, Formamid, substituierte und nicht-substituierte Alkane mit mindestens 6 C-Atomen, substituierte und nicht-substituierte Alkene mit mindestens 6 C-Atomen, substituierte und nicht-substituierte Alkine mit mindestens 6 C-Atomen, 3-Methyl-1-butanol, 2-Methyl-2-propanol, N-Methyl-2-pyrrolidon, N-Methylformamid, Nitrobenzol, Piperidin, Propylencarbonat, Pyridin, Toluol und Triethylglycoldimethylether angesehen. Alternative oder zusätzlich bevorzugt sind die Vorläuferverbindungen ausgewählt aus Monomeren mit Doppelbindungen, bevorzugt aus Acrylaten, Styrolen und Fluorethenen, sowie metallorganischen Verbindungen, bevorzugt Silane und Siloxane, die bevorzugt stabil bis zu einer Temperatur von 200° C sind. Bevorzugt sind die Metalle der metallorganischen Verbindungen Seltenerdmetalle, Übergangsmetalle, Silizium, Aluminium, Gallium, Indium, Zinn, Bismut oder Gemische davon. Bevorzugt ist das flüssige Medium eine

Lösung. Bevorzugt ist das flüssige Medium frei von Schwebeteilchen und/oder partikulären Bestandteilen und/oder suspendierbaren Bestandteilen und/oder Feststoffen und/oder Pulvern und/oder Trübstoffen. Bevorzugt besteht das flüssige Medium aus der mindestens einen Vorläuferverbindung.

[0025] Unter dem Begriff "Vorläuferverbindung" wird eine Verbindung verstanden, die als Ausgangsverbindung für die herzustellende Beschichtung dient. Die erfindungsgemäßen Vorläuferverbindungen zeichnen sich bevorzugt dadurch aus, dass sie aktivierbare, über eine Düse in eine Beschichtungskammer einbringbare und zu einer polymeren, polymerartigen und/oder Hartstoffbeschichtung umsetzbare Verbindungen sind. Bevorzugt ist die Vorläuferverbindung in einem Lösungsmittel lösbar. Bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Vorläuferverbindungen polymerisierbare Monomere und/oder Oligomere sowie metallorganische Komplexe. Die Monomere weisen bevorzugt eine polymerisierbare Doppelbindung und/oder polymerisierbare funktionelle Gruppen auf. Bevorzugt weisen die polymerisierbaren funktionellen Gruppen mindestens ein Heteratom, bevorzugt Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel auf. Die erfindungsgemäßen Vorläuferverbindungen sind aktivierbar, insbesondere durch thermische, elektronische und/oder rotatorische Anregung und/oder durch chemische Umsetzung, bevorzugt zu Radikalen, Ionen oder Fragmenten. Als Vorläuferverbindungen können bevorzugt Monomere, wie Acrylsäure, Acrylat, Methacrylat, Methacrylsäure, Hexamethyldisiloxan, Polydimethylsiloxan, Tetramethyldisiloxan oder Oligomere davon, verwendet werden. Alternativ bevorzugt können als Vorläuferverbindungen Glycole, bevorzugt Ethylenglycol, Diethylenglycol oder Ethylenglycoldimethylester, verwendet werden. Falls Glycole als Vorläuferverbindung eingesetzt werden, gelten sie nicht als Lösungsmittel.

[0026] Unter den Begriff "Oligomere" werden Verbindungen verstanden, die mehrere identische Einheiten, auch Monomere genannt, aufweisen, bevorzugt daraus bestehen, wobei die Einheiten sich zwei- bis zehnmal, bevorzugt vier- bis achtmal wiederholen.

[0027] Unter dem Begriff "aktivierbar" wird verstanden, dass die mindestens eine Vorläuferverbindung in einen Zustand versetzt werden kann, wodurch diese aktivierten Moleküle der mindestens einen Vorläuferverbindung mit aktivierten und/oder nicht-aktivierten, bevorzugt im Grundzustand vorliegende Moleküle der mindestens einen Vorläuferverbindung reagieren können, insbesondere zu polymerartigen oder polymeren Verbindungen. Ohne die erfindungsgemäße Aktivierung ist es nicht möglich, dass die mindestens eine Vorläuferverbindung unter den während der Durchführung des erfindungsgemäßen oder erfindungsgemäß bevorzugten Verfahrens vorliegenden Bedingungen chemisch umgesetzt werden kann, insbesondere zu einem Oligomer oder einer polymeren oder polymerartigen Verbindung.

[0028] Unter dem Begriff "Aktivieren" wird bevorzugt ein Behandeln verstanden, das ausgewählt ist aus plas-

machemischem Behandeln, einem Behandeln mit Ladungsträgern, einem Behandeln mit Strahlung und mehreren davon. Dementsprechend kann das Aktivieren der mindestens einer Vorläuferverbindung oder der mindestens einer Oberfläche des zwei- oder dreidimensionalen Körpers bevorzugt durch Ionen, Radikale, Elektronen, insbesondere energiereiche Elektronen, oder elektromagnetische Strahlung erfolgen. Bevorzugt können die Moleküle der mindestens einer Vorläuferverbindung oder der mindestens einer Oberfläche des zwei- oder dreidimensionalen Körpers durch verschiedene Aktivierungsmöglichkeiten, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ionen, Radikalen, Elektronen, bevorzugt energiereichen Elektronen, und elektromagnetische Strahlung aktiviert werden. Durch das Aktivieren der mindestens einer Vorläuferverbindung und/oder der mindestens einer Oberfläche des zwei- oder dreidimensionalen Körpers erfolgt ein Vernetzen der Moleküle der mindestens einer Vorläuferverbindung untereinander und/oder mit der mindestens einen, bevorzugt aktivierten, Oberfläche des zwei- oder dreidimensionalen Körpers.

[0029] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist auch die mindestens eine Oberfläche des zwei- oder dreidimensionalen Körpers aktivierbar. Bevorzugt sind somit sowohl die mindestens eine Vorläuferverbindung als auch die mindestens eine Oberfläche des zwei- oder dreidimensionalen Körpers aktivierbar.

[0030] In Schritt d) wird die mindestens eine Vorläuferverbindung und/oder die mindestens eine Oberfläche des zwei- oder dreidimensionalen Körpers mittels des durch die Plasmaerzeugungsvorrichtung erzeugten Niedertemperaturplasmas derart aktiviert, dass sie bevorzugt mit aktivierten oder nicht-aktivierten Molekülen der mindestens einer Vorläuferverbindung oder mit der aktivierten oder nicht-aktivierten Oberfläche des zwei- oder dreidimensionalen Körpers reagieren können. Bevorzugt entstehen während der Aktivierung reaktive radikalische und/oder reaktive ionische und/oder reaktive radikalisch-ionische Strukturen, in den Molekülen der mindestens einer Vorläuferverbindung und/oder auf der mindestens einer Oberfläche des zwei- oder dreidimensionalen Körpers. Durch die Aktivierung der mindestens einer Vorläuferverbindung erfolgt bevorzugt eine kovalente Verknüpfung der aktivierten Moleküle der mindestens einer Vorläuferverbindung mit der aktivierten oder nicht-aktivierten Oberfläche des zwei- oder dreidimensionalen Körpers und/oder mit anderen aktivierten oder nicht-aktivierten Molekülen der mindestens einer Vorläuferverbindung. Durch die Aktivierung der mindestens einer Oberfläche des zwei- oder dreidimensionalen Körpers erfolgt bevorzugt eine kovalente Verknüpfung mit aktivierten und/oder nicht-aktivierten Molekülen der mindestens einer Vorläuferverbindung.

[0031] Unter dem Begriff "ohne Trägergas" wird verstanden, dass das Einbringen des flüssigen, mindestens einer Vorläuferverbindung enthaltende Mediums ohne

Trägergas erfolgt. Dies bedeutet, dass kein Gas zusammen mit dem flüssigen Medium über die Düse in die Beschichtungskammer eingebracht wird. Selbstverständlich kann das, bevorzugt fein verteilt vorliegende, flüssige Medium nach dem Eintritt in die Beschichtungskammer entweder teilweise verdampfen, bevorzugt im Bereich des Niedertemperaturplasmas, oder mithilfe eines Trägergases nach oder während der Niedertemperaturplasmabehandlung zu der zu beschichtenden mindestens einen Oberfläche des zwei- oder dreidimensionalen Körpers transportiert werden. Erfindungsgemäß wird insbesondere unter dem Begriff "ohne Trägergas" verstanden, dass die durch die Düse transportierten, wandernden Tropfen oder Tröpfchen nicht durch ein Gas, insbesondere das Trägergas, abgeschert werden müssen.

[0032] Unter dem Begriff "Niedertemperaturplasma" wird ein Plasma verstanden, wobei die Temperatur der durch die Plasmaerzeugungsvorrichtung erzeugten Neutralteilchen und Ionen deutlich geringer ist als die Temperatur der Elektronen. Insbesondere liegt ein Niedertemperaturplasma vor, wenn die Neutralteilchen und die Ionen des Plasmas eine Temperatur von weniger als 200 °C, bevorzugt weniger als 120 °C, und die erzeugten Elektronen eine Temperatur von mehr als 5000 °C, bevorzugt mehr als 9000 °C, aufweisen.

[0033] Unter dem Begriff "Düse" wird eine Vorrichtung verstanden, wodurch die Strömungsgeschwindigkeit des flüssigen Mediums vergrößert wird. Insbesondere erhöht die Düse die Strömungsgeschwindigkeit des flüssigen Mediums durch eine sich verjüngende Form. Bevorzugt ist die Austrittsöffnung der Düse kleiner als die Eintrittsöffnung in die Düse.

[0034] Entscheidend für die vorliegende Erfindung ist es, dass die mindestens eine Vorläuferverbindung gemäß Schritt c) in flüssiger Form mittels einer Düse in die Beschichtungskammer eingebracht wird. Dementsprechend soll der Aggregationszustand der mindestens einen Vorläuferverbindung oder des mindestens eine Vorläuferverbindung enthaltenden Mediums unmittelbar vor der Zerstäubung mittels der Düse flüssig sein. Bevorzugt kann demnach eine unter Normalbedingungen ($p = 1013$ mbar und $T = 20$ °C) gasförmig vorliegende Vorläuferverbindung verwendet werden, falls sie unter den erfindungsgemäßen oder erfindungsgemäß bevorzugten Verfahrensbedingungen, d. h. bei einem entsprechenden Druck und Temperatur, in verflüssigter Form oder in einem flüssigen Medium gelöst vorliegen kann. Entsprechendes gilt auch für unter Normalbedingungen feste Vorläuferverbindungen, die unter den erfindungsgemäßen oder erfindungsgemäß bevorzugten Verfahrensbedingungen in flüssiger Form oder in einem flüssigen Medium gelöst vorliegen können.

[0035] Die vorliegende Erfindung betrifft in bevorzugter Ausführungsform ein Verfahren, wobei das flüssige, die mindestens eine Vorläuferverbindung enthaltende Medium in Form von Tröpfchen in die Beschichtungskammer eingebracht wird, wobei mindestens 90 % aller Tröpfchen einen Durchmesser von 100 μm oder weniger

aufweisen. Bevorzugt weisen mindestens 90 % aller Tröpfchen einen Durchmesser von 50 μm oder weniger, bevorzugt 30 μm oder weniger, bevorzugt 20 μm oder weniger auf.

5 **[0036]** Die vorliegende Erfindung betrifft in bevorzugter Ausführungsform ein Verfahren, wobei das flüssige, die mindestens eine Vorläuferverbindung enthaltende Medium in einer Vorkammer der Düse vorhanden ist, wobei in der Vorkammer ein Druck von mehr als 0,5 bar vorliegt und das flüssige, die mindestens eine Vorläuferverbindung enthaltende Medium bevorzugt durch Öffnen eines Ventils in die Beschichtungskammer mittels der Düse eingebracht wird.

10 **[0037]** Erfindungsgemäß ist die Düse so an oder in der Beschichtungskammer angebracht, dass sie den Eintritt des flüssigen Mediums in die Beschichtungskammer ermöglicht. Bevorzugt ist die Düse gasdicht von der Beschichtungskammer umschlossen, sodass allein durch die mindestens eine, bevorzugt genau eine, Öffnung der Düse das flüssige Medium in die Beschichtungskammer eingebracht werden kann.

15 **[0038]** Bevorzugt steht die Vorkammer der Düse derart in Kontakt mit der Düse, dass das flüssige, die mindestens eine Vorläuferverbindung enthaltende Medium aus der Vorkammer, bevorzugt durch eine Leitung, zur Düse gelangen kann. Bevorzugt liegt zwischen der Vorkammer, bevorzugt mit Druck beaufschlagbaren Vorkammer, und der Düse mindestens ein verschließbares Ventil vor. In einem bevorzugten Verfahren der vorliegenden Erfindung wird das flüssige, die mindestens eine Vorläuferverbindung enthaltende flüssige Medium in die Vorkammer der Düse eingebracht. Anschließend wird bevorzugt bei verschlossenem Ventil der Druck durch Einleiten, bevorzugt Einpressen, von Gas, insbesondere Inertgas, auf
20 mindestens 0,5 bar, bevorzugt 1,5 bar, bevorzugt mindestens 2 bar, bevorzugt mindestens 5 bar, bevorzugt mindestens 7 bar, erhöht. Anschließend wird bevorzugt das Ventil zwischen der Vorkammer der Düse und der Düse zumindest teilweise, bevorzugt komplett geöffnet, sodass das flüssige Medium von der Vorkammer durch das Ventil und die Düse in die Beschichtungskammer eingebracht wird, insbesondere in Form von Tröpfchen, wobei mindestens 90 % aller Tröpfchen einen Durchmesser von 100 μm oder weniger aufweisen. Bevorzugt liegt bei dieser Vorgehensweise eine Druckdifferenz von mehr als 1 bar, bevorzugt mehr als 2 bar, bevorzugt von mehr als 4 bar, bevorzugt von mehr als 5 bar, bevorzugt von mehr als 6 bar, bevorzugt von mehr als 8 bar, vor. Die Druckdifferenz ergibt sich aus der Differenz des Druckes, welcher in der Vorkammer der Düse, bevorzugt unmittelbar vor Öffnen des Ventils, vorliegt und dem Druck, welcher in der Beschichtungskammer, bevorzugt unmittelbar vor Einbringen des flüssigen Mediums, vorliegt. Bevorzugt wird die Düse mit Vorkammer als Düsenvorrichtung bezeichnet. Bevorzugt weist die Düsenvorrichtung zusätzlich eine Leitung und ein verschließbares Ventil auf, welche wie oben ausgeführt angeordnet und ausgebildet sind.

[0039] Bevorzugt ist die Düse dazu geeignet, fein verteilte Tröpfchen des flüssigen Mediums in die Beschichtungskammer einzubringen, wobei der Druck in der Beschichtungskammer bei weniger als 1 bar, bevorzugt bei weniger als 600 mbar, bevorzugt weniger als 1 mbar, liegt. Bevorzugt ist die erfindungsgemäß eingesetzte Düse dazu geeignet, hohe Scherkräfte auf das flüssige Medium einwirken zu lassen. Die Erzeugung der hohen Scherkräfte erfolgt insbesondere durch Ultraschall, hohen Druck und/oder durch starke Verwirbelungen. Eine Vielzahl im Stand der Technik bekannter Düsen weist eine entsprechende Eignung nicht auf. Die meisten im Stand der Technik bekannten Düsen können allein bei Atmosphärendruck oder einem höheren Druck Flüssigkeiten in Form von feinverteilten Tröpfchen, insbesondere in Form eines Sprays, generieren. Bei üblichen im Stand der Technik bekannten Düsen können die erforderlichen Abscherkräfte zum Abscheren der Tröpfchen ohne einen entsprechenden Gegendruck, das heißt einem Druck von 1 bar oder mehr, nicht erzeugt werden. Dementsprechend benötigen diese im Stand der Technik bekannten Düsen einen Gasstrom, insbesondere einen Trägergasstrom, falls diese Düsen bei Druckbedingungen von weniger als 1 bar, insbesondere von weniger als 600 mbar, bevorzugt weniger als 1 mbar, eingesetzt werden.

[0040] Durch die erfindungsgemäß eingesetzte Düse ist es insbesondere möglich, eine einheitliche Tröpfchengrößenverteilung bereitzustellen, insbesondere weisen mindestens 90 % der Tröpfchen, bevorzugt mindestens 99 % der Tröpfchen, einen Durchmesser von weniger als 30 μm , bevorzugt 10 bis 30 μm auf. Insbesondere weisen mindestens 90 %, bevorzugt mindestens 99 % aller durch die Düse erzeugten Tröpfchen einen Durchmesser auf, wobei sich der geringste Durchmesser dieser Tröpfchen von dem größten Durchmesser dieser Tröpfchen um maximal 10 μm , bevorzugt um maximal 5 μm , bevorzugt um maximal 2 μm unterscheidet.

[0041] Die Abscheiderate in dem erfindungsgemäßen oder erfindungsgemäß bevorzugten Verfahren beträgt bevorzugt 50 bis 100 nm (Schichtdicke) pro Sekunde, bevorzugt 60 bis 70 nm pro Sekunde. Die Schichtdicke wird durch das im Stand der Technik übliche Elipsometrie-Verfahren bestimmt.

[0042] Bevorzugt ist die erfindungsgemäße Düse eine Wirbelkammer aufweisende Düse.

[0043] Bevorzugt weist die Düse eine Eintrittsöffnung für das flüssige Medium, eine Wirbelkammer und eine Austrittsöffnung für das flüssige Medium auf, wobei die Düse bevorzugt durch ein Ätzverfahren hergestellt wurde. Durch das Ätzverfahren werden glatte, fließende Übergänge erhalten, was zu einer erhöhten Verwirbelung und damit zur homogenen Tröpfchenverteilung führt. Zudem wird durch diese Düse wirksam ein Wirbel in der Wirbelkammer und die Erzeugung des Sprühnebels beim Austritt des flüssigen Mediums aus der Austrittsöffnung ermöglicht. Die Wirbelkammer hat bevorzugt eine Form, in der sich das flüssige Medium wirkbel-

artig zur Mitte der Wirbelkammer hin bewegen kann. Die Austrittsöffnung liegt in der Mitte der Wirbelkammer, so dass das zu versprühende flüssige Medium die Wirbelkammer in einem kegelförmigen dünnen Film verlassen kann, der unmittelbar nach dem Verlassen der Austrittsöffnung zu feinen Tröpfchen zerstäubt.

[0044] Die erfindungsgemäß eingesetzte Düse weist zudem Zuführschlitze auf. Diese Zuführschlitze sind bevorzugt nicht-radial angeordnet und erstrecken sich in die Wirbelkammer hinein, sodass über diese Zuführschlitze, bevorzugt allein dadurch das flüssige Medium in die Wirbelkammer gelangt. Durch die nicht-radiale Anordnung der Zuführschlitze, welche sich in die Wirbelkammer hinein erstrecken, wird das flüssige Medium so in die Wirbelkammer geleitet, dass eine Wirbelbewegung entsteht.

[0045] Ebenfalls weist die erfindungsgemäß eingesetzte Düse bevorzugt einen Zuführring auf, der konzentrisch um die Wirbelkammer herum vorliegt, wobei die nicht-radialen Zuführungsschlitze den Zuführring mit der Wirbelkammer verbinden.

[0046] Bevorzugt weist die Düse eine Scheibe, eine Scheibenhalterung und eine Einlassstück auf. Die Scheibe besitzt eine flache Oberseite und eine flache Unterseite. Die Scheibenhalterung ist bevorzugt kreisförmig. Der Durchmesser der Scheibe ist bevorzugt im Wesentlichen gleich, bevorzugt gleich dem Innendurchmesser der Halterung. Zusammen mit dem Einlassstück bilden die Scheibe und die Halterung eine zylindrische Düse aus, welche eine Austrittsöffnung in der Mitte der zylindrischen Düseneinrichtung aufweist. In der Unterseite der Scheibe sind eine Wirbelkammer, Einlassschlitze und ein Zuführring ausgebildet. Die Wirbelkammer besitzt eine Schalenform und ist in der Mitte der Scheibe ausgebildet. Unter dem Begriff "Schalenform" ist zu verstehen, dass die Wirbelkammer rund ist und dass die Seiten der Wirbelkammer mit einer im Wesentlichen vertikalen, bevorzugt vertikalen Außenwand und einer im Wesentlichen horizontalen, bevorzugt horizontalen Innenwand, leicht gekrümmt sind. Die Austrittsöffnung erstreckt sich durch die Oberseite der Scheibe bis zur Mitte der Wirbelkammer.

[0047] Die Wirbelkammer weist bevorzugt an der breitesten Stelle einen Durchmesser von 1 bis 3 mm, bevorzugt von 1,5 mm auf. An der tiefsten Stelle weist die Wirbelkammer bevorzugt eine Erstreckung von 0,1 bis 0,5 mm, besonders bevorzugt von 0,33 mm auf. Das Verhältnis zwischen dem Durchmesser der Wirbelkammer und dem Durchmesser der Sprühöffnung, auch als Austrittsöffnung bezeichnet, liegt vorzugsweise in einem Bereich von 2:1 bis 10:1, bevorzugt 2:1 bis 5:1.

[0048] Die Länge der Austrittsöffnung, das heißt die Erstreckung von der Wirbelkammer bis hin zur Oberseite der Scheibe, beträgt vorzugsweise 0,1 bis 5 mm, bevorzugt 0,15 mm. Das Verhältnis von Länge zu Durchmesser der Austrittsöffnung ist 1:3 oder weniger.

[0049] Der Durchmesser der Austrittsöffnung liegt vorzugsweise im Bereich von 0,05 bis 2,50 mm

[0050] Um den Wirbelstrom in der Wirbelkammer auszulösen, sind die Einlassschlitze in der Scheibe so ausgebildet, dass sie sich nicht-radial von der Wirbelkammer aus erstrecken. Vorzugsweise erstreckt sich jeder Schlitz in der gleichen Rotationsrichtung, sodass die Verwirbelung in der Wirbelkammer in der gleichen Richtung bewirkt wird.

[0051] Die Wirbelkammer und die Zuführschlitze sind von einem Zuführring umgeben. Der Zuführring besitzt eine kreisförmige Außenwand und eine kreisförmige Innenwand, die durch die Schlitze unterbrochen werden. Der Ring besitzt vorzugsweise die Form einer Mulde mit abgerundeten Wänden. Ebenfalls weist der Ring bevorzugt dieselbe Tiefe wie die Schlitze und der angrenzende Teil der Wirbelkammer auf.

[0052] Das Einlassstück ist bevorzugt eine flache Scheibe mit einem oder mehreren Einlassdurchtritten, die sich durch diese Scheibe erstrecken. Die Einlassdurchtritte stehen mit dem Zuführring in Verbindung. Sie ermöglichen, dass das flüssige Medium durch das Einlassstück, insbesondere durch die Einlassdurchtritte zum Zuführring gelangt. In einer bevorzugten Ausführungsform strömt somit das flüssige Medium zunächst durch die Einlassdurchtritte in den Zuführring. Anschließend verlässt das flüssige Medium den Zuführring über die nicht-radial angeordneten Zuführschlitze, hin zu der Wirbelkammer. Die Wirbelkammer erzeugt hohe Scherkräfte, wodurch das flüssige Medium diese Wirbelkammer über die Austrittsöffnung in Form eines dünnen Strahls und nach dem Austritt in Form von fein verteiltem Nebel verlässt, bevorzugt in Form von fein verteilten Tröpfchen, wobei mindestens 90 % aller Tröpfchen einen Durchmesser von 100 µm oder weniger aufweisen.

[0053] Bevorzugt ist die Düse eine Düse gemäß den Figuren 3 bis 6 von DE 694 29 354 T2 und den dazugehörigen Figurenbeschreibung. Auf einen entsprechenden Offenbarungsgehalt wird vorliegend Bezug genommen. Der Offenbarungsgehalt der Figuren 3 bis 6 von DE 694 29 354 T2 und der dazugehörigen Figurenbeschreibung ist in den Offenbarungsgehalt der vorliegenden Erfindung einbezogen.

[0054] Die vorliegende Erfindung betrifft in einer bevorzugten Ausführungsform ein Verfahren, wobei das flüssige, zumindest eine Vorläuferverbindung enthaltende Medium mittels Ultraschalls zerstäubt wird und durch die Düse in die Beschichtungskammer eingebracht wird.

[0055] In dieser bevorzugten Ausführungsform wird das flüssige Medium zunächst einer Ultraschallzerstäubungsvorrichtung, insbesondere des Herstellers Sonozap, zugeführt, bevor es in zerstäubter Form durch die Düse in die Beschichtungskammer eingebracht, insbesondere eingeleitet, wird. Die Ultraschallzerstäubungsvorrichtung weist insbesondere eine mit einer Stromquelle verbundene Piezokeramik auf, wodurch das flüssige Medium zerstäubt wird. Durch die Ultraschallzerstäubungsvorrichtung wird das flüssige Medium bevorzugt in Tröpfchen überführt.

[0056] In einer bevorzugten Ausführungsform wird das

flüssige, die mindestens eine Vorläuferverbindung enthaltende Medium mittels Ultraschall zerstäubt. Dabei wird das flüssige Medium in die Düse mittels einer Leitung eingebracht, wobei die Düse bevorzugt Titan, Edelstahl oder ein Fluorpolymer aufweist, bevorzugt daraus besteht. Eine ebenfalls in der Düse bevorzugt vorhandene Piezokeramik wandelt den von einer Stromquelle erzeugten Strom in mechanische Vibrationen um. Die Vibrationen setzen sich bevorzugt bis an die Spitze der Düse, das heißt bis an die Austrittsöffnung der Düse fort, und werden dort zur Piezokeramik hin zurückgeworfen, wodurch stehende Wellen erzeugt werden. Durch diese stehenden Wellen entsteht bevorzugt eine Pumpwirkung, wodurch das flüssige Medium hin zur Mitte der Düse gezogen wird. Das flüssige Medium wird durch die Düse mittels einer Leitung geleitet, welche an der Austrittsöffnung endet. Die ebenfalls in der Düse bevorzugt vorhandene Piezokeramik, welche den Ultraschall erzeugt, ist bevorzugt um die das flüssige Medium leitende Leitung angebracht. Die Leitung wird durch den erzeugten Ultraschall, insbesondere durch die erzeugten stehenden Wellen des Ultraschalls, in Schwingungen versetzt, wodurch das flüssige Medium in feinst verteilte Tröpfchen nach dem Austritt aus der Austrittsöffnung zerstäubt.

[0057] Alternativ kann der Ultraschall auch durch Druckluft, auch als komprimierte Luft bezeichnet, erzeugt werden. Bei dieser Ultraschallzerstäubungsvorrichtung grenzt die das flüssige Medium leitende Leitung bevorzugt an eine Druckluft-Leitung an, bevorzugt wird von dieser umschlossen. Durch die Druckluft-Leitung strömt zur Ultraschallerzeugung die Druckluft, welche die das flüssige Medium leitende Leitung in Ultraschallvibration versetzt, wobei diese Vibrationen das flüssige Medium zerstäubt.

[0058] Bevorzugt wird das flüssige, die mindestens eine Vorläuferverbindung enthaltende Medium nicht mittels Ultraschall zerstäubt. Bevorzugt ist daher das Einbringen des flüssigen, die mindestens eine Vorläuferverbindung enthaltenden Mediums frei von einer Zerstäubung mittels Ultraschall. Bevorzugt wird das flüssige, die mindestens eine Vorläuferverbindung enthaltende Medium ohne die Erzeugung von Vibrationen in die Beschichtungskammer eingebracht wird. Bevorzugt wird das flüssige, die mindestens eine Vorläuferverbindung enthaltende Medium ohne die Hilfe einer Piezokeramik und/oder mechanischer Vibrationen in die Beschichtungskammer eingebracht. Bevorzugt ist die Düsenvorrichtung, bevorzugt die Düse, bevorzugt eine eine Wirbelkammer aufweisende Düse, frei von einer Vorrichtung zur Erzeugung von Vibrationen, bevorzugt mechanischen Vibrationen, bevorzugt Ultraschall. Bevorzugt ist die Düsenvorrichtung, bevorzugt die Düse, bevorzugt eine eine Wirbelkammer aufweisende Düse, frei von einer Piezokeramik. Bevorzugt ist die Düsenvorrichtung, bevorzugt die Düse, bevorzugt eine eine Wirbelkammer aufweisende Düse, frei von einer Druckluftleitung, wodurch die das flüssige Medium leitende Leitung in Ultra-

schallvibrationen versetzt werden kann. Bevorzugt ist die Düse, bevorzugt die eine Wirbelkammer aufweisende Düse, keine Ultraschalldüse. Bevorzugt ist die Düse, bevorzugt die eine Wirbelkammer aufweisende Düse, eine Ultraschallzerstäubungsvorrichtung-freie Düse.

[0059] Die vorliegende Erfindung betrifft in bevorzugter Ausführungsform ein Verfahren, wobei in der Beschichtungskammer, bevorzugt unmittelbar vor Einbringen des flüssigen Mediums, ein Druck von weniger als 800 mbar, bevorzugt weniger als 600 mbar, bevorzugt weniger als 400 mbar, bevorzugt weniger als 100 mbar, bevorzugt weniger als 50 mbar, bevorzugt weniger als 1 mbar, bevorzugt weniger als 0,1 mbar vorliegt.

[0060] Die vorliegende Erfindung betrifft in bevorzugter Ausführungsform ein Verfahren, wobei das Nieder-temperaturplasma eine Temperatur von maximal 200 °C, bevorzugt maximal 150 °C, bevorzugt maximal 120 °C, bevorzugt maximal 100 °C, bevorzugt maximal 60 °C (jeweils bezogen auf die Neutralteilchen und/oder die Ionen des Plasmas) aufweist.

[0061] Die vorliegende Erfindung betrifft in bevorzugter Ausführungsform ein Verfahren, wobei das Nieder-temperaturplasma durch kapazitive oder induktive Kopplung, Mikrowellen, Gleichstrom oder dielektrische behinderte Entladung erzeugt wird. Bevorzugt wird das Nieder-temperaturplasma durch kapazitive oder induktive Kopplung, Mikrowellen oder Gleichstrom erzeugt, wenn ein Druck von 100 mbar oder weniger in der Beschichtungskammer vorliegt. Diese Plasmen werden auch als Volumenplasmen bezeichnet. Bevorzugt wird das Nieder-temperaturplasma durch dielektrische behinderte Entladung erzeugt, wenn ein Druck von mehr als 100 mbar in der Beschichtungskammer vorliegt. Dieses Plasma wird auch als oberflächennahes Plasma bezeichnet.

[0062] Das Einbringen des flüssigen, mindestens eine Vorläuferverbindung enthaltenden Mediums gemäß Schritt c) erfolgt bevorzugt mittels einer Ultraschalldüse in die Beschichtungskammer, wobei die Ultraschalldüse mit einer Frequenz von mindestens 30 kHz, bevorzugt mindestens 60 kHz, bevorzugt mindestens 100 kHz, bevorzugt von mindestens 130 kHz, betrieben wird.

[0063] Bevorzugt wird in Schritt c) das flüssige, mindestens eine Vorläuferverbindung enthaltende Medium in die Beschichtungskammer bei einer Temperatur von -50° C bis 300° C, bevorzugt von -20° C bis 100° C, bevorzugt 0 bis 50° C eingebracht. Bevorzugt weist das Medium eine Temperatur von -50° C bis 300° C, bevorzugt von -20° C bis 100° C, bevorzugt 0 bis 50° C, auf, bevor es mit der Düse, bevorzugt der Ultraschalldüse, in Kontakt gebracht wird, bevorzugt zerstäubt wird, wobei die Ultraschalldüse bevorzugt mit einer Frequenz von mindestens 30 kHz, bevorzugt mindestens 60 kHz, bevorzugt mindestens 100 kHz, bevorzugt von mindestens 130 kHz, betrieben wird.

[0064] Alternativ oder zusätzlich weist das flüssige, mindestens eine Vorläuferverbindung enthaltende Medium eine Viskosität von mindestens 10 mPa · s, bevorzugt von mindestens 30 mPa · s, bevorzugt von mindestens

50 mPa · s, bevorzugt von mindestens 70 mPa · s, bevorzugt von mindestens 100 mPa · s, bevorzugt von 30 mPa · s bis 200 mPa · s, bevorzugt von 50 mPa · s bis 150 mPa · s auf, bevor es bevorzugt mit der Düse, bevorzugt der Ultraschalldüse, in Kontakt gebracht wird, bevorzugt zerstäubt wird, wobei die Ultraschalldüse bevorzugt mit einer Frequenz von mindestens 30 kHz, bevorzugt mindestens 60 kHz, bevorzugt mindestens 100 kHz, bevorzugt von mindestens 130 kHz, betrieben wird. Vorteilhafterweise kann mit einer Ultraschalldüse, welche mit einer Frequenz von mindestens 30 kHz, bevorzugt mindestens 60 kHz, bevorzugt mindestens 100 kHz, bevorzugt von mindestens 130 kHz, betrieben wird, ein hoch viskoses Medium, bevorzugt mit einer Viskosität von mindestens 10 mPa · s, bevorzugt von mindestens 30 mPa · s, bevorzugt von mindestens 50 mPa · s, bevorzugt von mindestens 70 mPa · s, bevorzugt von mindestens 100 mPa · s, bevorzugt von 30 mPa · s bis 200 mPa · s, bevorzugt von 50 mPa · s bis 150 mPa · s in die Beschichtungskammer, bevorzugt fein verteilt und in großen Mengen, eingebracht werden.

[0065] Alternativ oder zusätzlich weist das flüssige, mindestens eine Vorläuferverbindung enthaltende Medium eine Viskosität von maximal 100 mPa · s, bevorzugt von maximal 70 mPa · s, bevorzugt von maximal 50 mPa · s, bevorzugt von maximal 30 mPa · s, bevorzugt von maximal 10 mPa · s, bevorzugt von 1 mPa · s bis 70 mPa · s, bevorzugt von 1 mPa · s bis 30 mPa · s auf, bevor es bevorzugt mit der Düse, bevorzugt der Düse mit Wirbelkammer, in Kontakt gebracht wird, bevorzugt zerstäubt wird.

[0066] Alternativ oder zusätzlich weist das flüssige, mindestens eine Vorläuferverbindung enthaltende Medium eine Salzkonzentration von 0,1 mmol bis 50 mol, bevorzugt von 1 mol bis 30 mol, bevorzugt von 5 bis 10 mol auf, bevor es bevorzugt mittels der Düse, bevorzugt der Ultraschalldüse, in Kontakt gebracht wird, bevorzugt zerstäubt wird, wobei die Ultraschalldüse bevorzugt mit einer Frequenz von mindestens 30 kHz, bevorzugt mindestens 60 kHz, bevorzugt mindestens 100 kHz, bevorzugt von mindestens 130 kHz, betrieben wird.

[0067] Alternativ oder zusätzlich weist das flüssige, mindestens eine Vorläuferverbindung enthaltende Medium eine Salzkonzentration von 0,1 mmol bis 50 mol, bevorzugt von 0,1 mol bis 10 mol, bevorzugt von 1 bis 5 mol auf, bevor es bevorzugt mit der Düse, bevorzugt der Düse mit Wirbelkammer, in Kontakt gebracht wird, bevorzugt zerstäubt wird.

[0068] Bevorzugt wird in Schritt c) das flüssige, mindestens eine Vorläuferverbindung enthaltende Medium bei einem Druck von mindestens 5 bar, bevorzugt mindestens 10 bar, bevorzugt von mindestens 50 bar, bevorzugt von 5 bar bis 100 bar, bevorzugt von 10 bar bis 50 bar, in die Beschichtungskammer eingebracht.

[0069] Bevorzugt liegt dieser Druck von mindestens 5 bar, bevorzugt mindestens 10 bar, bevorzugt von mindestens 50 bar, bevorzugt von 5 bar bis 100 bar, bevorzugt von 10 bar bis 50 bar vor, bevor das Medium mit

der Düse, bevorzugt der Ultraschalldüse, in Kontakt gebracht wird, bevorzugt zerstäubt wird, wobei die Ultraschalldüse bevorzugt mit einer Frequenz von mindestens 30 kHz, bevorzugt mindestens 60 kHz, bevorzugt mindestens 100 kHz, bevorzugt von mindestens 130 kHz, betrieben wird.

[0070] Die vorliegende Erfindung betrifft in bevorzugter Ausführungsform ein Verfahren, wobei das flüssige, die mindestens eine Vorläuferverbindung enthaltende Medium als Vorläuferverbindung durch das Niedertemperaturplasma aktivierbare Monomere aufweist, die vor und/oder nach dem Abscheiden gemäß Schritt e) auf der Oberfläche des zwei- oder dreidimensionalen Körpers zu einer polymeren, polymerartigen oder Hartstoff-Beschichtung reagieren.

[0071] Bevorzugt weist das flüssige Medium mindestens zwei unterschiedliche Vorläuferverbindungen, bevorzugt genau zwei unterschiedliche Vorläuferverbindungen, bevorzugt mindestens drei unterschiedliche Vorläuferverbindungen, bevorzugt genau drei Vorläuferverbindungen, auf. Bevorzugt weist das flüssige Medium Monomere oder Oligomere, bevorzugt Monomere auf. Bevorzugt sind die Monomere und/oder die Oligomere von Acryl- und/oder Methacrylsäureverbindungen. Bevorzugt weist das flüssige Medium darin gelöste Salze, bevorzugt von Metallionen, bevorzugt Edelmetallionen, bevorzugt Silberionen, auf.

[0072] Bevorzugt weist das flüssige, mindestens eine Vorläuferverbindung enthaltende Medium unlösliche, suspendierbare Bestandteile mit einer maximalen Partikelgröße von 1 μm , bevorzugt 100 nm, bevorzugt 10 nm auf. Bevorzugt weist das flüssige Medium neben der mindestens einen Vorläuferverbindung ein Lösungsmittel, bevorzugt Wasser auf, um so gezielt die Viskosität der mindestens einen Vorläuferverbindung einzustellen, bevorzugt zu reduzieren. Bevorzugt ist das flüssige Medium frei von Lösungsmitteln, insbesondere frei von weiteren Bestandteilen. Bevorzugt besteht das flüssige Medium aus der mindestens einen Vorläuferverbindung. Bevorzugt besteht das flüssige Medium aus Verbindungen, welche die chemischen Elemente ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Fluor, Silicium und Kohlenstoff enthalten.

[0073] Bevorzugt ist das flüssige, die mindestens eine Vorläuferverbindung enthaltende Medium frei von Pulvern, bevorzugt Metallpulvern, bevorzugt mehr als 1 μm , bevorzugt mehr als 100 nm, bevorzugt mehr als 10 nm.

[0074] Bevorzugt werden die aktivierten Vorläuferverbindungen bei einer Temperatur in die Beschichtungskammer eingebracht, welche unterhalb des Siedepunktes der mindestens einen Vorläuferverbindung liegt.

[0075] Bevorzugt wird die mindestens eine aktivierbare Vorläuferverbindung bei einer Temperatur in die Beschichtungskammer eingebracht, welche unterhalb des Siedepunktes der mindestens einen Vorläuferverbindung liegt.

[0076] Bevorzugt liegt in der Beschichtungskammer mindestens ein Plasmaprozessgas vor, bevorzugt wird

dieses eingeleitet. Das Plasmaprozessgas ist bevorzugt ausgewählt aus Argon, Sauerstoff, Stickstoff, Stickstoffmonoxid und ein Gemisch davon, bevorzugt Sauerstoff.

[0077] Unter dem Begriff "Hartstoff-Beschichtung" wird eine glasartige, keramische, keramikartige oder metalloxidische Beschichtung verstanden.

[0078] Diese Hartstoffbeschichtungen können bevorzugt so hergestellt werden, dass metallhaltige Vorläuferverbindungen, insbesondere metallorganische, bis zu einer Temperatur von 200 °C unter den erfindungsgemäßen Verfahrensbedingungen stabile Verbindungen eingebracht werden und diese Verbindungen bevorzugt dem Niedertemperaturplasma und dem Prozessgas, bevorzugt Sauerstoff, ausgesetzt werden. Bevorzugt sind die als Vorläuferverbindungen eingesetzten metallorganischen Verbindungen, auch als metallorganische Komplexe bezeichnet, Trialkylverbindungen des jeweiligen Metalls, wobei die Alkylreste gleich oder verschieden sein können und bevorzugt ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl, bevorzugt Methyl. Bevorzugt ist das Metall der metallhaltigen Verbindung, insbesondere der metallorganischen Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halbmetall und Metall, bevorzugt Titan, Aluminium und Silizium.

[0079] Bevorzugt ist es alternativ möglich, die Hartstoff-Beschichtungen so herzustellen, dass zunächst mindestens eine Vorläuferverbindung auf der mindestens einen Oberfläche des zwei- oder dreidimensionalen Körpers abgeschieden wird und im Anschluss daran diese beschichtete Oberfläche, insbesondere durch Sauerstoff und/oder Temperaturen von über 200 °C, bevorzugt von über 500 °C, behandelt wird.

[0080] Bevorzugt wird Hexamethyldisiloxan, Polydimethylsiloxan, Tetramethyldisiloxan, fluorierte oder perfluorierte Verbindungen davon oder Gemische davon als Vorläuferverbindung eingesetzt. Aus diesen Vorläuferverbindungen entstehen durch das erfindungsgemäße oder erfindungsgemäß bevorzugte Verfahren bevorzugt polymere oder polymerartige Verbindungen nach dem Abscheiden auf der mindestens einen Oberfläche des zwei- oder dreidimensionalen Körpers. Anschließend können diese polymeren oder polymerartigen Beschichtungen durch Einwirken von Sauerstoff und/oder hohen Temperaturen von mehr als 200 °C, bevorzugt mehr als 500 °C zu entsprechenden glasartigen Beschichtungen umgesetzt werden. Entsprechende glasartige Beschichtungen können auch erhalten werden, indem während des Beschichtungsverfahrens das Plasmaprozessgas Sauerstoff eingesetzt wird und das Verfahren bei einer Temperatur zwischen 50 und 200 °C, bevorzugt 100 bis 150 °C durchgeführt wird.

[0081] Bevorzugt wird die mindestens eine Vorläuferverbindung allein in der Beschichtungskammer durch das Niedertemperaturplasma aktiviert. Erst nach dem Abscheiden auf der mindestens einen, bevorzugt aktivierten, Oberfläche des zwei- oder dreidimensionalen Körpers reagiert diese aktivierte mindestens eine Vor-

läuferverbindung zu den polymerartigen oder polymeren Verbindungen. Bevorzugt ist es auch möglich, dass aufgrund des vorherrschenden Druckes und der hohen Menge des eingebrachten flüssigen Mediums sich die mindestens eine aktivierte Vorläuferverbindung bereits zu kleineren Einheiten, bevorzugt zu Oligomeren, verbindet, bevor sie sich auf der mindestens einen, bevorzugt aktivierten, Oberfläche des zwei- oder dreidimensionalen Körpers abscheidet. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Beschichtung mindestens einer Oberfläche eines zwei- oder dreidimensionalen Körpers bereitgestellt, wobei das Verfahren folgende Schritte umfasst:

a) Bereitstellen eines flüssigen, mindestens eine Vorläuferverbindung enthaltenden Mediums, wobei polymerisierbare Monomere und/oder Oligomere sowie metallorganische Komplexe als die mindestens eine Vorläuferverbindung eingesetzt werden, wobei die Monomere bevorzugt ausgewählt sind aus Acrylsäure, Acrylat, Methacrylat, Methacrylsäure, Hexamethyldisiloxan, Polydimethylsiloxan und Tetramethyldisiloxan, und wobei das flüssige Medium frei von Partikel mit einer Partikelgröße von mehr als 1 μm , bevorzugt mehr als 100 nm, bevorzugt mehr als 10 nm und frei von Lösungsmitteln ist,

b) Bereitstellen einer Beschichtungskammer, die einen zu beschichtenden zwei- oder dreidimensionalen Körper und eine Plasmaerzeugungsvorrichtung aufweist, wobei in der Beschichtungskammer ein Druck von weniger als 1 bar, bevorzugt weniger als 800 mbar, bevorzugt weniger als 600 mbar, bevorzugt weniger als 400 mbar, bevorzugt weniger als 100 mbar, bevorzugt weniger als 50 mbar, bevorzugt weniger als 1 mbar, bevorzugt weniger als 0,1 mbar vorliegt,

c) Einbringen des flüssigen, mindestens eine Vorläuferverbindung enthaltenden Mediums ohne Trägergas mittels einer Düse in die Beschichtungskammer in Tröpfchenform, wobei mindestens 90 % aller Tröpfchen einen Durchmesser von 100 μm oder weniger, bevorzugt von 50 μm oder weniger, bevorzugt 30 μm oder weniger, bevorzugt 20 μm oder weniger, bevorzugt 10 bis 30 μm aufweisen, wobei die Düse bevorzugt dazu geeignet, hohe Scherkräfte auf das flüssige Medium einwirken zu lassen, und wobei die Düse bevorzugt eine Eintrittsöffnung für das flüssige Medium, eine Wirbelkammer und eine Austrittsöffnung für das flüssige Medium aufweist,

d) Aktivieren der mindestens einen Vorläuferverbindung und/oder von mindestens einer Oberfläche des zwei- oder dreidimensionalen Körpers mittels eines durch die Plasmaerzeugungsvorrichtung erzeugten Niedertemperaturplasmas, wobei das Niedertempe-

raturplasma eine Temperatur von maximal 200 °C, bevorzugt maximal 150 °C, bevorzugt maximal 120 °C, bevorzugt maximal 100 °C, bevorzugt maximal 60 °C (jeweils bezogen auf die Neutralteilchen und/oder die Ionen des Plasmas) aufweist, und wobei das Niedertemperaturplasma bevorzugt durch kapazitive oder induktive Kopplung, Mikrowellen, Gleichstrom oder dielektrische behinderte Entladung erzeugt wird, und bevorzugt ein Plasmaprozessgas vorliegt, bevorzugt dieses eingeleitet wird,

e) Abscheiden der mindestens einen, bevorzugt aktivierten, Vorläuferverbindung oder Oligomere davon auf mindestens einer, bevorzugt aktivierten, Oberfläche des zwei- oder dreidimensionalen Körpers, sodass sich eine polymere, polymerartige, glasartige, keramikartige, keramische oder metalloxidische Beschichtung daraus ausbildet, und

f) Erhalten einer Beschichtung auf der mindestens einer Oberfläche eines zwei- oder dreidimensionalen Körpers.

[0082] Die vorliegende Erfindung sieht auch eine Vorrichtung zum Beschichten mindestens einer Oberfläche eines zwei- oder dreidimensionalen Körpers vor, bevorzugt zum Durchführen eines erfindungsgemäßen oder erfindungsgemäß bevorzugten Verfahrens, aufweisend

i) eine Beschichtungskammer, die eine Niedertemperaturplasmaerzeugungsvorrichtung aufweist und in der ein Druck von weniger als 1 bar vorliegen kann, und

ii) eine Düse, die dazu geeignet ist, ein flüssiges, mindestens eine Vorläuferverbindung enthaltendes Medium ohne Trägergas in die Beschichtungskammer einzubringen, wobei in der Beschichtungskammer ein Druck von weniger als 1 bar vorliegt.

[0083] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung gelten die in Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen, und/oder erfindungsgemäß bevorzugten Verfahrens offenbarten Ausführungsformen oder bevorzugten Ausführungsformen hinsichtlich der Beschichtungskammer der Plasmaerzeugungsvorrichtung, der Düse und des flüssigen Mediums mutatis mutandis auch für die Vorrichtung zum Beschichten mindestens einer Oberfläche eines zwei- oder dreidimensionalen Körpers sowie die Verwendung eines trägergasfreien Einbringens eines flüssigen Mediums gemäß der vorliegenden Erfindung.

[0084] Die Erfindung betrifft insbesondere auch eine beschichtete Oberfläche eines zwei- oder dreidimensionalen Körpers, hergestellt durch ein erfindungsgemäßes oder erfindungsgemäß bevorzugtes Verfahren.

[0085] Die Erfindung betrifft ebenfalls die Verwendung eines trägergasfreien Einbringens eines flüssigen, min-

destens eine Vorläuferverbindung enthaltenden Mediums in eine Beschichtungskammer, wobei die Beschichtungskammer einen Druck von weniger als 1 bar und eine Niedertemperaturplasmaerzeugungsvorrichtung aufweist, zur homogenen Beschichtung mindestens einer Oberfläche eines zwei- oder dreidimensionalen Körpers. Insbesondere weist die Beschichtungskammer einen Druck von weniger als 800 mbar, bevorzugt weniger als 600 mbar, bevorzugt weniger als 400 mbar, bevorzugt weniger als 100 mbar, bevorzugt weniger als 1 mbar, bevorzugt weniger als 0,1 mbar auf. Bevorzugt gelten die in Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen oder erfindungsgemäß bevorzugten Verfahren getroffenen Aussagen, insbesondere erfindungsgemäßen oder erfindungsgemäß bevorzugten Ausführungsformen, mutatis mutandis auch für die Verwendung des trägergasfreien Einbringens eines flüssigen Mediums.

[0086] Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist es überraschenderweise möglich, homogene sehr glatte Beschichtungen auf mindestens einer Oberfläche des zwei- oder dreidimensionalen Körpers herzustellen. Dementsprechend kann das vorliegende Verfahren bevorzugt in der Dünnschichttechnologie eingesetzt werden. Ebenfalls spezielle, durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellte Beschichtungen, insbesondere polymere Beschichtungen mit Zusatzstoffen, bevorzugt Silberionen, können im Bereich der Medizintechnik eingesetzt werden.

[0087] Der Begriff "homogen" bedeutet, dass sowohl eine einheitliche Schichtdicke der Beschichtung vorliegt als auch über die wesentliche Teile der, bevorzugt über die gesamte, beschichtete(n) Oberfläche des zwei- oder dreidimensionalen Körpers eine im Wesentlichen stofflich und/oder strukturell gleiche, bevorzugt stofflich und/oder strukturell gleiche polymere, polymerartige, keramikartige, keramische oder metalloxidische Beschichtung.

[0088] Bevorzugt ist der zwei- oder dreidimensionale Körper als Keramik, Glas oder Folie ausgebildet. Bevorzugt ist der zwei- oder dreidimensionale Körper als Spritze, Zahn, Prothese, Orthese, Implantat, Transplantat, Bioanalysegefäß, Biokulturgefäß, medizintechnisches Gerät, Automobilteil, Teil eines Motors, Brillenglas oder Linse ausgebildet.

[0089] Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen ergeben sich aus den Unteransprüchen.

[0090] Die vorliegende Erfindung wird anhand der vorliegenden Figuren und dem Beispiel näher erläutert. Dabei zeigen

Figur 1 eine vorteilhafte Ausgestaltung der vorliegenden Vorrichtung zur Beschichtung mindestens einer Oberfläche eines zwei- oder dreidimensionalen Körpers, und

Figuren 2 und 3 eine vorteilhafte Ausgestaltung einer Düse gemäß der vorliegenden Erfin-

dung.

[0091] Figur 1 zeigt eine Vorrichtung 1 zum Beschichten eines zwei- oder dreidimensionalen Körpers, wobei die Vorrichtung eine Beschichtungskammer 3 aufweist. Die Beschichtungskammer 3 weist eine Positionierungsvorrichtung 5 für den zu beschichtenden zwei- oder dreidimensionalen Körper 7 auf. Ebenfalls weist die Vorrichtung 1 eine Düse 9 auf, durch die das flüssige Medium in Form von fein verteilten Tröpfchen 11 in die Beschichtungskammer 3 eingebracht wird und bevorzugt auf mindestens einer Oberfläche des zu beschichtenden zwei- oder dreidimensionalen Körpers 7 trifft. Das flüssige Medium kann über die Zuleitung 13 in eine Vorkammer 15 eingeleitet werden. Die Vorkammer wird entweder mit Druck beaufschlagt und das flüssige Medium somit durch ein nicht gezeigtes Ventil über die Düse 9 in die Beschichtungskammer eingebracht. Alternativ liegt in der Vorkammer 15 eine Piezokeramik vor, die mit einer Stromquelle verbunden ist, sodass die Düse 9 in Ultraschallvibrationen versetzt wird, wodurch das flüssige Medium zerstäubt wird. Ebenfalls ist in der Beschichtungskammer 3 eine Plasmaerzeugungsvorrichtung 17 vorhanden, die dazu geeignet ist, ein Niedertemperaturplasma zu erzeugen. Ebenfalls ist ein mit einem Ventil 21 versehener Gaseinlass 19 zu sehen. Der ebenfalls gezeigte Auslass 23 dient insbesondere dazu, die Beschichtungskammer zu evakuieren und/oder die in der Beschichtungskammer vorhandenen, jedoch unerwünschten Bestandteile zu entfernen, bevorzugt mittels einer nicht gezeigten Vakuumpumpe.

[0092] Figur 2 zeigt eine Scheibe 30 einer bevorzugt erfindungsgemäß eingesetzten Düse, wobei die Unterseite 31 der Scheibe zu sehen ist. In der Mitte der Scheibe befindet sich eine Wirbelkammer 33, welche zentriert eine Austrittsöffnung 35 aufweist. Ebenfalls weist die Unterseite 31 der Scheibe 30 einen Zuführung 37 auf, von dem sich nicht-radial Einlassschlitze 39 bis 42 hin zur Wirbelkammer 33 erstrecken. Ebenfalls weist die Scheibe 30 eine ringförmige Umfangswand 43 und vier Inselflächen 45 bis 48 auf. Die ringförmige Umfangswand 43 und die inselförmigen Erhebungen 45 bis 48 haben dieselbe Höhe und bilden die Unterseite 31 der Scheibe 30.

[0093] Figur 3 zeigt eine Querschnittsansicht einer erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Düse 50. Die Düse 50 enthält eine Scheibe 30, ein Einlassstück 53 und eine Scheibenhalterung 55. Die Scheibe 30 besitzt eine flache Oberseite 32 und eine flache Unterseite 31. Die Scheibenhalterung 55 ist bevorzugt kreisförmig, kann jedoch eine beliebige Form mit einer flachen Oberseite 57 aufweisen, die zu der flachen Oberseite 32 der Scheibe 30 passt. Der Durchmesser der Scheibe 30 ist etwa der gleiche wie der Innendurchmesser der Scheibenhalterung 55. Zusammen bilden die Scheibe 30, das Einlassstück 53 und die Halterung 55 eine zylindrische Düse mit einer Sprühöffnung 35 in der Mitte der zylindrischen Düseninheit 50. In der Unterseite 31 der Scheibe 30 sind eine Wirbelkammer 33, Einlassschlitze 39 bis

42, wobei allein die Einlassschlitze 39 und 41 zu sehen sind, und ein Zuführung 37 ausgebildet. Das Einlassstück 53 weist zwei Einlassdurchtritte 59 und 61 auf, wobei diese Durchlasseintritte 59 und 61 einen Durchgang zu dem Zuführung 37 ausbilden.

Beispiel:

[0094] Der Vorläuferverbindung Hexamethyldisiloxan (HMDSO) wurde Silbernitrat im Überschuss zugesetzt - das heißt es wurde mehr Silbernitrat zugesetzt als sich in HMDSO lösen kann - und miteinander verrührt. Nach dem Verrühren bildete sich ein Bodensatz. Anschließend wurde der flüssige Überstand (Lösung) einer mit Druck beaufschlagbaren Vorkammer, welche vor einer erfindungsgemäßen oder erfindungsgemäß bevorzugten Düse angebracht war, zugeführt und mittels Argon unter Druck gesetzt. Der Druckunterschied gegenüber Atmosphäre betrug dabei etwa 2 bar. In der Beschichtungskammer wurde ein Niedertemperaturplasma gezündet, in welches die Lösung über die Düse eingespritzt wurde. Die so aktivierte Vorläuferverbindung Hexamethyldisiloxan (HMDSO) wurde zusammen mit Silbernitrat, insbesondere mit den Silberionen, auf die zu beschichtete Oberfläche, bevorzugt eines Siliziumwafers, abgeschieden. Die so entstandene Beschichtung enthielt ca. 1 Atom-% Silber und konnte durch Wahl des Plasmagases entweder polymerartig oder als Hartstoffschicht dargestellt werden.

[0095] Die Silbermenge in der Vorläuferverbindung Hexamethyldisiloxan (HMDSO) lässt sich dadurch steigern, dass zusätzlich ein mit HMDSO mischbares Lösemittel verwendet wird, welches Silbernitrat besser löst als HMDSO, und dieses Gemisch durch die Düse in die Beschichtungskammer eingespritzt wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Beschichtung mindestens einer Oberfläche eines zwei- oder dreidimensionalen Körpers, wobei das Verfahren folgende Schritte umfasst:

- a) Bereitstellen eines flüssigen, mindestens eine Vorläuferverbindung enthaltenden Mediums,
- b) Bereitstellen einer Beschichtungskammer, die einen zu beschichtenden zwei- oder dreidimensionalen Körper und eine Plasmaerzeugungsvorrichtung aufweist, wobei in der Beschichtungskammer ein Druck von weniger als 1 bar vorliegt,
- c) Einbringen des flüssigen, mindestens eine Vorläuferverbindung enthaltenden Mediums ohne Trägergas mittels einer Düse in die Beschichtungskammer,
- d) Aktivieren der mindestens einen Vorläuferverbindung und/oder von mindestens einer Oberfläche des zwei- oder dreidimensionalen

Körpers mittels eines durch die Plasmaerzeugungsvorrichtung erzeugten Niedertemperaturplasmas,

e) Abscheiden der mindestens einen, bevorzugt aktivierten, Vorläuferverbindung auf mindestens einer, bevorzugt aktivierten, Oberfläche des zwei- oder dreidimensionalen Körpers, und

f) Erhalten einer Beschichtung auf der mindestens einer Oberfläche eines zwei- oder dreidimensionalen Körpers.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das flüssige, die mindestens eine Vorläuferverbindung enthaltende Medium in Form von Tröpfchen eingebracht wird, wobei mindestens 90% aller Tröpfchen einen Durchmesser von 100 µm oder weniger aufweisen.

3. Verfahren der Ansprüche 1 oder 2, wobei das flüssige, die mindestens eine Vorläuferverbindung enthaltende Medium in einer Vorkammer der Düse vorhanden ist, wobei in der Vorkammer ein Druck von mehr als 0,5 bar vorliegt und das flüssige, die mindestens eine Vorläuferverbindung enthaltende Medium durch Öffnen eines Ventils in die Beschichtungskammer mittels der Düse eingebracht wird.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das flüssige, die mindestens eine Vorläuferverbindung enthaltende Medium mittels Ultraschalls zerstäubt wird und durch die Düse in die Beschichtungskammer eingebracht wird.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Düse eine Wirbelkammer aufweist.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das flüssige, die mindestens eine Vorläuferverbindung enthaltende Medium ohne die Erzeugung von Vibrationen in die Beschichtungskammer eingebracht wird.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in der Beschichtungskammer ein Druck von weniger als 800 mbar vorliegt.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Niedertemperaturplasma eine Temperatur von maximal 200 °C (bezogen auf die Neutralteilchen und/oder die Ionen des Plasmas) aufweist.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Niedertemperaturplasma durch kapazitive oder induktive Koppelung, Mikrowellen, Gleichstrom oder dielektrische behinderte Entladung erzeugt wird.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche

che, wobei das flüssige, die mindestens eine Vorläuferverbindung enthaltende Medium als Vorläuferverbindung durch das Niedertemperaturplasma aktivierbare Monomere aufweist, die nach dem Abscheiden gemäß Schritt e) auf der Oberfläche des zwei- oder dreidimensionalen Körpers zu einer polymeren, polymerartigen oder Hartstoff-Beschichtung reagieren.

5

11. Vorrichtung zum Beschichten mindestens einer Oberfläche eines zwei- oder dreidimensionalen Körpers, bevorzugt zum Durchführen eines Verfahrens nach einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 10, aufweisend

10

(i) eine Beschichtungskammer, die eine Niedertemperaturplasmaerzeugungsvorrichtung aufweist und in der ein Druck von weniger als 1 bar vorliegen kann, und

15

(ii) eine Düse, die dazu geeignet ist, ein flüssiges, mindestens eine Vorläuferverbindung enthaltendes Medium ohne Trägergas in die Beschichtungskammer einzubringen, wobei in der Beschichtungskammer ein Druck von weniger als 1 bar vorliegt.

20

25

12. Beschichtete Oberfläche eines zwei- oder dreidimensionalen Körpers, hergestellt durch ein Verfahren nach einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 10.

30

13. Verwendung eines trägergasfreien Einbringens eines flüssigen, mindestens eine Vorläuferverbindung enthaltenden Mediums in eine Beschichtungskammer, wobei die Beschichtungskammer einen Druck von weniger als 1 bar und eine Niedertemperaturplasmaerzeugungsvorrichtung aufweist, zur homogenen Beschichtung mindestens einer Oberfläche eines zwei- oder dreidimensionalen Körpers.

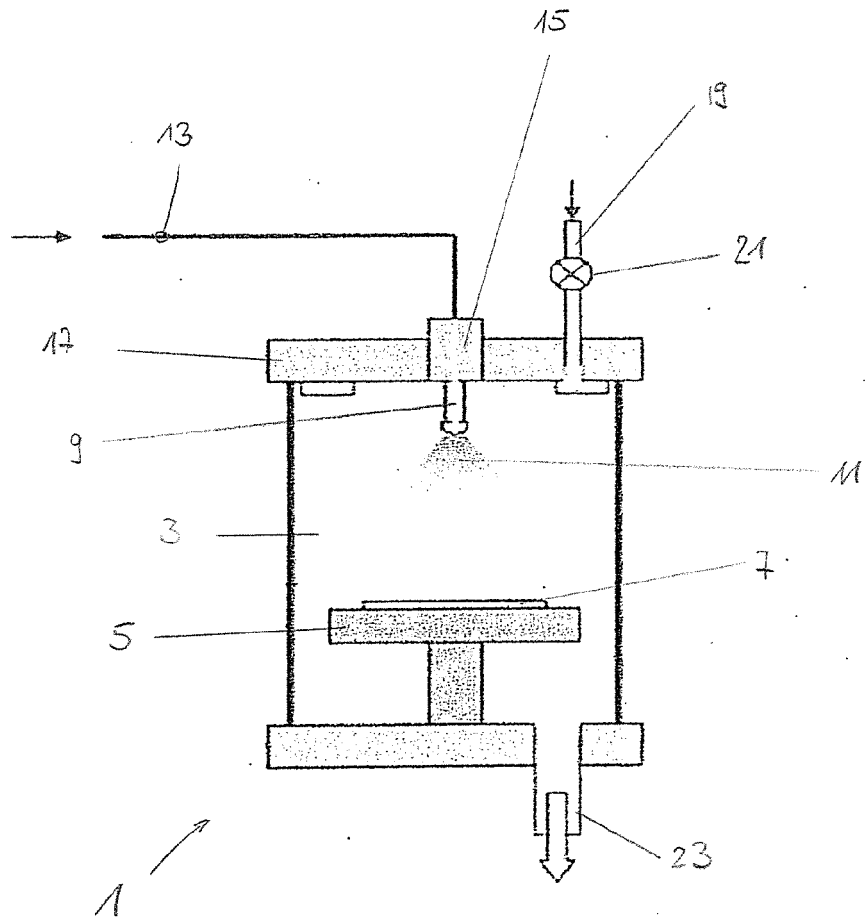
35

40

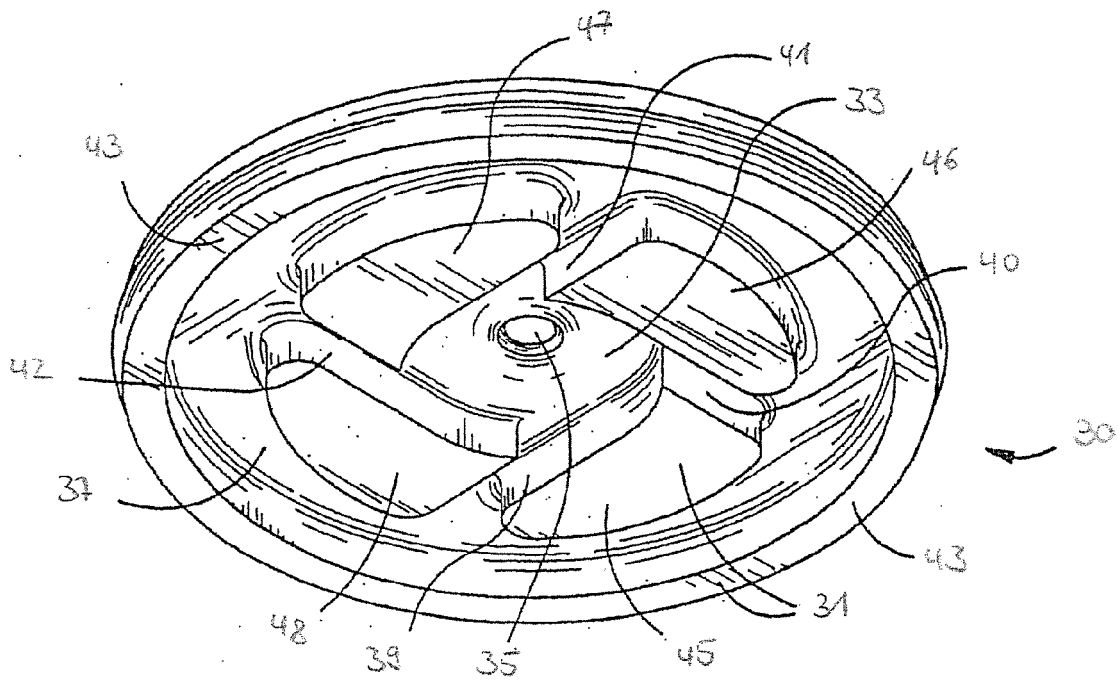
45

50

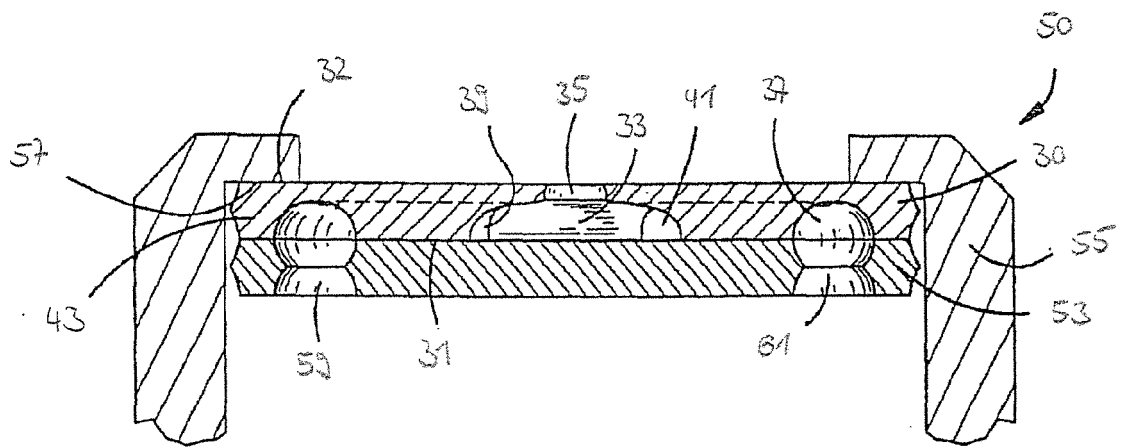
55



Figur 1



Figur 2



Figur 3



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 14 19 1221

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
7 X	EP 2 051 311 A1 (APPLIED MATERIALS INC [US]) 22. April 2009 (2009-04-22) * Zusammenfassung * * Absätze [0007], [0009], [0012], [0013] * * Ansprüche 1,5,8,10,14 * -----	1-13	INV. B05D3/14 B05D1/00
10 A,D	EP 0 720 514 B1 (PARKER HANNIFIN CORP [US]) 5. Dezember 2001 (2001-12-05) * Abbildung 3 * -----	1	
			RECHERCHIERTES SACHGEBIETE (IPC)
			B05D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
4	Recherchenort Den Haag	Abschlußdatum der Recherche 21. April 2015	Prüfer Riederer, Florian
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03.02 (P04CO3)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 14 19 1221

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

21-04-2015

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2051311	A1	22-04-2009	KEINE	
EP 0720514	B1	05-12-2001	CA 2173162 A1	06-04-1995
			DE 69429354 D1	17-01-2002
			DE 69429354 T2	23-05-2002
			DE 69433370 D1	08-01-2004
			DE 69433370 T2	09-09-2004
			DE 69435006 T2	17-04-2008
			EP 0720514 A1	10-07-1996
			EP 0970751 A2	12-01-2000
			EP 1369180 A2	10-12-2003
			JP 3289913 B2	10-06-2002
			JP H09503159 A	31-03-1997
			US 5435884 A	25-07-1995
			US 5740967 A	21-04-1998
			US 5951882 A	14-09-1999
			WO 9509053 A1	06-04-1995

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

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

- DE 69429354 T2 [0053]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **ZOTOV et al.** *Journal of Membrane Science*, 2013, vol. 442, 119-123 [0003]
- **LEIVO et al.** *Progress in Organic Coatings*, 2004, vol. 49, 69-73 [0003]