

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
23. Mai 2013 (23.05.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/072293 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
B05D 5/10 (2006.01) *B05D 5/02* (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/072447
- (22) Internationales Anmeldedatum:
13. November 2012 (13.11.2012)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2011 086 399.0
15. November 2011 (15.11.2011) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E. V.** [DE/DE]; Hansastraße 27c, 80686 München (DE).
- (72) Erfinder; und
- (71) Anmelder (nur für US): **EMMERICH, Rudolf** [DE/DE]; Fortelgasse 5, 76456 Kuppenheim (DE). **GRAF, Matthias** [DE/DE]; Händelstr. 21, 76327 Pfinztal (DE). **URBAN, Helfried** [DE/DE]; Albrecht-Dürer-Strasse 36, 75015 Bretten (DE). **BRÄUNING, Rüdiger** [DE/DE]; Südhangstrasse 15, 76703 Kraichtal (DE). **NAUENBURG, Klaus-Dieter** [DE/DE]; Leutzenheldstr. 5, 76327 Pfinztal (DE). **DREHER, Ralf** [DE/DE]; Steinacker 17, 76698 Ubstadt-Weiher (DE).
- (74) Anwalt: **MAIWALD PATENTANWALTS GMBH**; Elisenstr. 3 / Elisenhof, 80335 Munich (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: NANOSCALE SURFACE STRUCTURE FOR IMPROVING ADHESION

(54) Bezeichnung : NANOSKALIGE OBERFLÄCHENSTRUKTUR ZUR VERBESSERUNG DER ADHÄSION

(57) Abstract: The invention relates to a porous, nanostructured layer system comprising a carrier material that has a substrate onto which one or more layers can optionally be applied, and there being, on said carrier material, at least one first porous layer AL1 which comprises gaps, which is obtained by plasma-enhanced chemical vapour deposition (PECVD), and which comprises agglomerates that are spaced apart and broaden towards the top in at least some sections. As a result of these spaced agglomerates, this porous PECVD agglomerate layer AL1 containing gaps has an average gap width $\langle d_1 \rangle$ ranging from 3 to 500 nm, determined on a scanning electron micrograph in plan view.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein poröses, nanostrukturiertes Schichtsystem, umfassend ein Trägermaterial, das ein Substrat aufweist, auf dem optional eine oder mehrere Schichten aufgebracht sein können, auf dem Trägermaterial zumindest eine erste poröse, Spalten aufweisende und durch plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD) erhältliche Schicht AL1, die beabstandete, sich nach oben zumindest abschnittsweise verbreiternde Agglomerate umfasst, wobei die poröse, Spalten aufweisende PECVD-Agglomeratschicht AL1 aufgrund der beabstandeten Agglomerate eine mittlere Spaltenbreite $\langle d_1 \rangle$ im Bereich von 3-500 nm, bestimmt an einer rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme in Draufsicht, aufweist.



WO 2013/072293 A1

5

10

Nanoskalige Oberflächenstruktur zur Verbesserung der Adhäsion

15

Für eine Reihe von Anwendungen sind Composit-Materialien erforderlich, bei denen eine erste Materialkomponente, z.B. eine Polymerkomponente, mit einer zweiten Materialkomponente, z.B. ebenfalls ein Polymerteil oder ein anderer Stoff wie Keramik, Glas oder Metall, verbunden ist, d.h. eine gemeinsame Grenzfläche aufweisen. Bisher war es z.B. üblich, dass das aufzubringende Material wie z.B. ein Polymer auf ein Substrat nur (zum Teil mittels eines Primers) aufgeschmolzen oder mit diesem Substrat verklebt wurde. Zwischen den Stoffen wurde ein Klebstoff oder Primer eingebracht oder die Oberfläche wurde derart modifiziert, dass die beiden Bauteile durch chemische Bindungen verbunden wurden. Eine Erhöhung der Haftfestigkeit erfolgte dabei in einigen Fällen durch eine einfache Aufrauung der Oberfläche und der damit verbundenen Oberflächenvergrößerung. Es gibt jedoch auch Stoffe, die sich wegen ihrer chemischen Inertheit nur sehr schlecht oder gar nicht verkleben lassen.

30

Bauteile wurden daher bisher entweder untereinander geklebt oder als Einlegeteil mit flüssigem Material (z.B. flüssigem Polymer) umgossen, wodurch sich das flüssige Material zusätzlich an makroskopischen geometrischen Vorrichtungen wie z.B. Hinterschnitten verhakt und nach seiner Verfestigung bzw. Aushärtung gut anhaftet.

35

Die Verwendung von Klebstoffen zur Verbindung von Materialkomponenten wie z.B. Polymeren mit anderen Bauteilen ist allerdings mit einer Reihe von Nachteilen verbunden, wie z.B. chemische Oberflächenvorbehandlung, begrenzte Tropfzeit oder Umweltbelastung.

5

Bekannt ist weiterhin, dass nanostrukturierte Oberflächen spezielle Oberflächeneigenschaften wie z.B. ein hydrophiles oder hydrophobes Verhalten aufweisen können. So wurden z.B. die Pfoten des Geckos untersucht, die eine nanostrukturierte und haftvermittelnde Oberfläche aufweisen, wodurch der Gecko befähigt wird, an nahezu glatten Wänden zu klettern. Derzeit werden die Einsatzmöglichkeiten solcher nanostrukturierten Oberflächen diskutiert. Eine mögliche Herstellung solcher nanostrukturierten Schichten kann z.B. über Lithographieverfahren erfolgen. Dabei ist aber zu berücksichtigen, dass es mit lithographischen Verfahren nicht möglich ist, die nanostrukturierte Schicht direkt auf dem Substrat aufzubringen, so dass hierzu weitere Verfahrensschritte notwendig wären. Auch sind keine Nano-Hinterschnitte möglich.

Weiterhin bekannt sind auch Ätzverfahren, mit denen es möglich ist hinterschnittbildende Kavitäten im Substrat selbst zu erzeugen, in die ein anschließend flüssig aufgetragenes Polymer eindringen kann und nach dem Erhärten dort verhakt bleibt. Diese Verfahren sind allerdings vorwiegend auf spezielle Metalle bzw. Metalllegierungen (z.B. Aluminium) begrenzt und bringen umweltrelevante Nachteile mit sich (giftige oder ätzende Nasschemie).

Weiterhin bekannt ist das Aufbringen von Oberflächenbeschichtungen durch plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD). Dabei ist es in erster Linie erwünscht, geschlossene (d.h. möglichst dichte und defektfreie) PECVD-Filme auf die Oberfläche aufzubringen.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht daher in der Bereitstellung einer haftvermittelnden Schicht, die auf einer Vielzahl unterschiedlicher Substrate aufgebracht werden kann und auch ohne Anwesenheit eines Klebstoffs oder sonstigen chemischen Haftvermittlers eine ausreichend hohe Haftfestigkeit zwischen

- 5 Substrat und einem nachträglich aufgebrachten Material vermitteln kann. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Bereitstellung eines effizienten Verfahrens für die Herstellung einer solchen haftvermittelnden Schicht auf der Oberfläche eines Substrats.
- 10 Die Aufgabe wird gelöst durch die Bereitstellung eines porösen, nanostrukturierten Schichtsystems, umfassend
- ein Trägermaterial, das ein Substrat aufweist, auf dem optional eine oder mehrere Schichten aufgebracht sein können,
 - auf dem Trägermaterial zumindest eine erste poröse, Spalten aufweisende

15 Agglomeratschicht AL1, die beabstandete, sich nach oben zumindest abschnittsweise verbreiternde Agglomerate umfasst, wobei die poröse, Spalten aufweisende Agglomeratschicht AL1 aufgrund der beabstandeten Agglomerate eine mittlere Spaltenbreite $\langle d_1 \rangle$ im Bereich von 3-500 nm, bestimmt an einer rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme in Draufsicht,

20 aufweist.

Die auf dem Trägermaterial vorliegende Agglomeratschicht AL1 besteht somit überwiegend aus diskreten Agglomeraten, die gegenüber ihren Nachbaragglomeraten beabstandet sind, wodurch dreidimensional verwinkelte Zwischenräume bzw.

- 25 Spalten bzw. Kavitäten zwischen den Agglomeraten vorliegen. Wie nachfolgend noch eingehender erläutert wird, kann ein flüssiges Material wie z.B. eine Polymerschmelze, die nachträglich auf das erfindungsgemäße nanostrukturierte Schichtsystem aufgebracht wird, tief in diese Zwischenräume der ersten Agglomeratschicht AL1 eindringen und somit die dort vorhandenen Spalten bzw.
- 30 Kavitäten ausfüllen. Durch die Auswahl eines geeigneten Bereichs für die mittlere

- Spaltenbreite $\langle d_1 \rangle$ dringt ein nachträglich aufgebracht flüssiges Material genügend in die Spalten zwischen den Agglomeraten ein und haftet nach seiner Verfestigung besonders gut auf dem nanostrukturierten Schichtsystem. Da sich außerdem die über geeignete Prozessparameter auf der Oberfläche des Trägermaterials abgeschiedenen
- 5 Agglomerate zumindest abschnittsweise nach oben hin verbreitern (d.h. zumindest abschnittsweise mit zunehmendem Abstand von der Trägermaterialoberfläche einen zunehmenden Durchmesser aufweisen), kommt es zu einer intensiven Verzahnung zwischen der Nanostruktur und einem nachträglich aufgebracht Material (Ausbildung von Hinterschnitten). Die Agglomerate zeigen eine hohe kohäsive
- 10 Belastbarkeit und werden durch den so entstandenen Verbund gleichzeitig stabilisiert, insbesondere gegen Seitenkräfte. Zudem hat die dreidimensional stark verzweigte, Spalten aufweisende und nanoskalig-poröse Agglomeratschicht AL1 eine extrem große Oberfläche, was bei einem gleichzeitig guten und tiefen Eindringen einer Schmelze (in diese Hohlräume) zu einer sehr großen aktiven
- 15 Grenzfläche -und damit auch zu entsprechend großen Adhäsionskräften führt – selbst dann, wenn nur Van-der-Waals-Kräfte und keine chemischen Bindungen zwischen erstarrter Schmelze und Schichtoberfläche vorliegen. Bei passend eingestellter Oberflächenenergie der Schicht wird das gewünschte Eindringen einer Schmelze in die bereitgestellten Kavitäten gleichzeitig durch starke Kapillarkräfte unterstützt.
- 20 Bevorzugt wird diese poröse, Spalten aufweisende Agglomeratschicht AL1 durch eine plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD) hergestellt (nachfolgend auch als PECVD-Agglomeratschicht AL1 bezeichnet).
- 25 Wie oben ausgeführt, weist die poröse, Spalten aufweisende Agglomeratschicht (bevorzugt PECVD-Agglomeratschicht) AL1 aufgrund der beabstandeten Agglomerate eine mittlere Spaltenbreite $\langle d_1 \rangle$ im Bereich von 3-500 nm, bestimmt an einer rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme in Draufsicht, auf.

Bevorzugt liegt die mittlere Spaltenbreite $\langle d_1 \rangle$ im Bereich von 10-200 nm, bevorzugter im Bereich von 20-150 nm.

Die Spaltenbreite d_1 zwischen zwei benachbarten Agglomeraten entspricht der kürzesten Verbindungslinie zwischen deren Agglomeraträndern in der REM-Aufnahme. Gemittelt über viele benachbarte Agglomerate erhält man $\langle d_1 \rangle$.

In der Schicht AL1 können einzelne Agglomerate in direktem Kontakt zu einem Nachbaragglomerat stehen (d.h. für diese konkreten Agglomerate wäre $d_1=0$). Entscheidend ist aber, dass sich für eine Vielzahl von Agglomeraten der ersten Agglomeratschicht AL1 ein ausreichend großer Abstand zu den jeweiligen Nachbaragglomeraten ergibt, so dass die mittlere Spaltenbreite $\langle d_1 \rangle$ im Bereich von 3-500 nm liegt und daher der durchschnittliche Zwischenraum ausreichend groß für die Aufnahme eines nachträglich aufgetragenen Polymers und eine effektive Verzahnung zwischen Polymer und nanostrukturierter Schicht ist.

In Abhängigkeit von der mittleren Agglomeratgröße oder der mittleren Spaltenbreite kann der Fachmann eine geeignete Vergrößerung auswählen, um eine entsprechende optische Auswertung und damit eine Bestimmung der mittleren Spaltenbreite durchzuführen. Geeignet kann z.B. eine REM-Aufnahme mit 20.000-facher Vergrößerung sein.

In Übereinstimmung mit seiner üblichen Bedeutung wird in der vorliegenden Erfindung unter dem Begriff „Agglomerat“ eine Zusammenballung kleinerer Partikel zu einem festen Verbund verstanden. Die Agglomerate sind somit aus kleineren Partikeln aufgebaut, die gegebenenfalls ihrerseits aus noch kleineren Partikeln aufgebaut sein können. Wegen dieser selbstähnlichen, fraktalartigen Struktur der hier hergestellten Agglomerate ist nachfolgend mit $\langle \text{Agglomerat} \rangle$ die jeweils größtmögliche einzeln erkennbare Struktureinheit gemeint. Diese Agglomerate lassen sich als diskrete strukturelle Einheiten mittels rasterelektronischer Aufnahmen

detektieren und deren jeweilige Abmessungen durch optische Auswertung der REM-Aufnahmen bestimmen.

- In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die Agglomerate der ersten
- 5 Agglomeratschicht AL1 einen mittleren Durchmesser $\langle D_1 \rangle$ im Bereich von 10-1000 nm, bevorzugter im Bereich von 50 bis 600 nm, bestimmt an einer REM-Aufnahme in Draufsicht, auf.

- Die Bestimmung des mittleren Durchmessers der Agglomerate $\langle D_1 \rangle$ erfolgt durch
- 10 optische Auswertung von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (REM-Aufnahmen) in Draufsicht. Die Agglomerate lassen sich in den REM-Aufnahmen als diskrete strukturelle Einheiten detektieren (in Form ihrer jeweiligen maximalen Ausdehnungsfläche parallel zur Oberfläche des Trägermaterials) und deren jeweilige Abmessungen können durch optische Auswertung der REM-Aufnahmen bestimmt
- 15 werden. Der größte Durchmesserwert dieser Ausdehnungsfläche wird als D_1 angesehen. Für die in den REM-Aufnahmen als diskrete strukturelle Einheiten detektierbaren Agglomerate lässt sich der jeweilige Wert für D_1 bestimmen. Gemittelt über viele Agglomerate erhält man $\langle D_1 \rangle$.

- 20 In Abhängigkeit von der Agglomeratgröße kann der Fachmann eine geeignete Vergrößerung auswählen, um eine entsprechende optische Auswertung und damit eine Bestimmung des mittleren Agglomeratdurchmessers anhand der REM-Aufnahme durchzuführen. Bevorzugt wird die gleiche Vergrößerung wie bei der Bestimmung von $\langle d_1 \rangle$ gewählt.

- 25 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform beträgt das Verhältnis von $\langle d_1 \rangle$ zu $\langle D_1 \rangle$ 0,05-1,5, bevorzugter 0,1-1,0, noch bevorzugter 0,1-0,5.

- Durch ein geeignetes Verhältnis von mittlerer Spaltenbreite der Agglomeratschicht
- 30 AL1 und mittlerem Agglomeratdurchmesser können Eindringvermögen eines

nachträglich aufgetragenen Materialien und kohäsive Belastbarkeit der beabstandeten Agglomerate, insbesondere gegen Seitenkräfte, optimiert werden.

5 Eine beispielhafte Agglomeratmorphologie, die sich zumindest abschnittsweise nach oben verbreitert, ist in Fig. 1 schematisch dargestellt. Weiterhin zeigt Fig. 1 den Durchmesser D_1 eines auf einem Trägermaterial aufgetragenen Agglomerats, der in einer REM-Aufnahme als Durchmesser seiner maximalen Ausdehnungsfläche erscheint, den Agglomeratdurchmesser D_0 , der unterhalb der Schichtoberfläche auftritt und geringer als D_1 ist, sowie die Spaltenbreite d_1 zwischen zwei
10 benachbarten Agglomeraten.

Dieselben Maße zeigt beispielhaft Fig. 2, welche eine REM-Aufnahme der Bruchkante einer solchen 1 μm -dicken Schicht AL1 auf Glas zeigt.

15 Die auf der Oberfläche des Trägermaterials vorliegenden Agglomerate sind bevorzugt über eine plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung PECVD herstellbar. Solche über PECVD herstellbare Agglomerate können aus polymeren Materialien, welche aus organischen und/oder metallorganischen Ausgangsverbindungen bzw. Monomeren erhältlich sind, gebildet sein.

20

Geeignete organische bzw. metallorganische Ausgangsverbindungen bzw. Monomere, mit denen sich über PECVD polymere Materialien herstellen lassen, sind dem Fachmann grundsätzlich bekannt. Als geeignete Monomere können z.B. Kohlenwasserstoffe, Alkoholate, Acetylacetonate oder Alkylverbindungen
25 geeigneter Metalle (z.B. Ti, Zn, Sn, Ta, Si, etc.), Siloxane (wie z.B. Hexamethylsiloxan (HMDSO)), Silazane, Metallcarbonyle oder vergleichbare Verbindungen, optional in Kombination mit Reaktivgasen (wie Sauerstoff, Wasserstoff und/oder Stickstoff) und/oder Inertgasen (wie Argon, Helium), oder Gemische dieser Monomere genannt werden.

30

Diese über PECVD erhältlichen polymeren Materialien werden auch als „Plasmapolymere“ bezeichnet.

- 5 Geeignete anorganische Materialien, aus denen die Agglomerate des nanostrukturierten Schichtsystems gebildet sein können, sind z.B. Oxide, Nitride, Oxynitride, Carbide oder Gemische oder Mischphasen dieser Materialien.

- 10 Substrate, die für ein Beschichtungsverfahren, insbesondere ein plasmaunterstütztes chemisches Gasphasenabscheidungsverfahren (PECVD) geeignet sind, sind dem Fachmann grundsätzlich bekannt.

- 15 Bei dem Substrat kann es sich z.B. um ein Metallsubstrat, Kunststoffsubstrat, Keramiksubstrat, Glassubstrat, Kohlenstoffsubstrat, oder eine Kombination dieser Substratmaterialien handeln. In Abhängigkeit von dem spezifischen Verwendungszweck des nanostrukturierten Schichtsystems kann das Substrat eine starre Platte oder alternativ auch eine flexible Folie sein.

- 20 Optional können auf dem Substrat eine oder mehrere Schichten aufgebracht sein. Dabei kann es sich um eine oder mehrere Funktionsschichten (z.B. zur Optimierung von Eigenschaften wie Haftung, Härte, Optik, Leitfähigkeit etc.) bzw. auch strukturierte oder texturierte Schichten (erhältlich z.B. durch Lithographie, Prägen, Ätzen oder auch durch vakuumtechnische Verfahren wie Sputtern, PECVD oder Plasmaätzen) handeln.

- 25 Diese zusätzlichen Schichten können auf dem Substrat durch herkömmliche, dem Fachmann bekannte Beschichtungsverfahren aufgebracht werden. Beispielsweise können eine oder mehrere dieser optionalen Schichten durch PECVD aufgebracht werden. Hinsichtlich geeigneter Ausgangsverbindungen/Monomere und Materialien für PECVD kann auf die obigen Anmerkungen verwiesen werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das Trägermaterial ein Substrat und ein oder mehrere auf dem Substrat angebrachte Substrat-Schichten, wobei die mit der ersten Agglomeratschicht AL1 in Kontakt stehende Substrat-Schicht SL1 bevorzugt ebenfalls eine über PECVD herstellbare Schicht („PECVD-Substratschicht“) ist.

- 5 Bevorzugt handelt es sich dabei um eine geschlossene PECVD-Substratschicht. Sofern diese PECVD-Substratschicht SL1 aus Agglomeraten aufgebaut ist, die sich in einer REM-Aufnahme erkennen lassen, sind diese Agglomerate im Unterschied zur ersten Agglomeratschicht AL1 bevorzugt überwiegend in Kontakt miteinander, so dass eine im Wesentlichen geschlossene PECVD-Substratschicht SL1 vorliegt, bei
10 der bevorzugt $\langle d_1 \rangle / \langle D_1 \rangle < 0,01$, bevorzugter $< 0,001$ ist. Die Größen $\langle d_1 \rangle$ und $\langle D_1 \rangle$ haben hinsichtlich dieser Substrat-Schicht SL1 die gleiche Bedeutung wie in der ersten Agglomeratschicht AL1. Wie nachfolgend noch eingehender erörtert werden wird, erfolgt die Herstellung einer solchen geschlossenen Substrat-Schicht SL1 bevorzugt zeitlich überlappend (z.B. zeitgleich) mit der Herstellung der ersten
15 Agglomeratschicht AL1 in einem Verfahrensschritt, bevorzugt einem PECVD-Verfahrensschritt. Dies führt zu einer verbesserten Verankerung der Agglomerate auf der Oberfläche der obersten Substratschicht.

- Bevorzugt weist die auf dem Trägermaterial vorliegende erste Agglomeratschicht
20 AL1 eine mittlere Höhe $\langle H \rangle$ im Bereich von 50-1500 nm auf. Die mittlere Höhe $\langle H \rangle$ wird im Bruchkantenbild im REM oder durch einen Interferometer bestimmt. Ein solches Bruchkantenbild ist in Figur 2 gezeigt.

- Wenn die mittlere Höhe $\langle H \rangle$ der ersten Agglomeratschicht AL1 in etwa um den
25 Faktor 1,5-3 größer ist als der mittlere Durchmesser $\langle D_1 \rangle$ der Agglomerate, kann die mechanische Stabilität der Agglomerate weiter optimiert werden. Dies wirkt sich wiederum vorteilhaft auf die mechanische Stabilität eines Kompositmaterials, das die erfindungsgemäße nanostrukturierte Schicht umfasst, aus.

Bevorzugt liegt das Verhältnis von $\langle H \rangle / \langle D_1 \rangle$ im Bereich von 0,5 bis 5, bevorzugter im Bereich von 1,5 bis 3.

- Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es möglich, dass das nanostrukturierte
- 5 Schichtsystem nur eine als Haftvermittler zwischen Trägermaterial und nachträglich aufgebrachtem Material fungierende Agglomeratschicht AL1 aufweist. Alternativ können auf dieser ersten Agglomeratschicht AL1 weitere Partikel- bzw. Agglomeratschichten aufgebracht sein, wobei es sich ebenfalls um die bereits oben beschriebenen Agglomerate oder alternativ um andere Agglomerat- bzw.
- 10 Partikelschichten handeln kann.
- Sind auf der ersten Agglomeratschicht AL1 weitere Partikel- bzw. Agglomeratschichten aufgebracht, weisen diese eine ausreichende Porosität auf, so dass eine nachträglich aufgebrachte Polymerschmelze noch bis zur ersten
- 15 Agglomeratschicht AL1 durchdringen, in deren Kavitäten eindringen und diese ausfüllen kann. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung hat sich herausgestellt, dass die erste, unmittelbar auf dem Trägermaterial aufgebrachte Agglomeratschicht AL1 entscheidend ist für die Haftvermittlung zwischen Trägermaterial und nachträglich aufgebrachtem Polymer, so dass die Eigenschaften weiterer Partikelschichten über
- 20 einen breiteren Bereich variiert werden können. Wichtig ist in erster Linie nur, dass diese weiteren Partikelschichten eine Porosität aufweisen, die ein Durchdringen der Polymerschmelze bis zur ersten Agglomeratschicht AL1 und deren Kavitäten ermöglicht.
- 25 Diese zusätzlichen Schichten können ebenfalls durch das nachfolgend beschriebene PECVD-Verfahren oder durch alternative, dem Fachmann bekannte Abscheidungsverfahren aufgebracht werden.

Die Beschaffenheit dieser zusätzlichen Schicht(en) wird bevorzugt so ausgewählt, dass deren Oberflächenenergie an ein anschließend aufzubringendes Polymermaterial angepasst ist, um so eine möglichst gute Benetzung zu gewährleisten.

- 5 Die Anpassung der Oberflächenenergie kann beispielsweise durch Anpassung des Monomers bei der Herstellung der Agglomerate; und/oder Behandlung mit einem Gasplasma erfolgen.

- Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es möglich, dass die erste
- 10 Agglomeratschicht AL1 nur auf einer Seite des Trägermaterials angebracht ist. Alternativ ist es auch möglich, dass das Trägermaterial des nanostrukturierten Schichtsystems sowohl auf seiner Vorderseite als auch auf seiner Rückseite die erste Agglomeratschicht AL1 aufweist. Letztere Variante, d.h. Agglomeratschicht AL1 auf Vorder- und Rückseite des Trägermaterials, kann beispielsweise als
- 15 Haftvermittlerplatte oder Haftvermittlerfolie fungieren, wenn die nanostrukturierte Oberfläche eine Haftvermittlung zwischen Polymeren bewirken soll, die für eine Plasmabeschichtung nicht zugänglich sind.

- In einer spezifischen Ausführungsform weist das Trägermaterial des
- 20 nanostrukturierten Schichtsystems ein Substrat, eine Haftschrift (bevorzugt eine temporäre Haftschrift) sowie eine Funktionsschicht auf. Das Substrat kann starr oder auch flexibel (z.B. in Form einer Folie) ausgestaltet sein. Bei der Funktionsschicht kann es sich beispielsweise um eine die Kratzfestigkeit erhöhende Schicht (z.B. anorganische Oxid- oder Nitridschicht, Schicht aus organisch-anorganischem
- 25 Hybridmaterial) handeln. Auf dem Trägermaterial, d.h. entweder unmittelbar auf der die Kratzfestigkeit erhöhenden Schicht oder auf einer weiteren Zwischenschicht, wird die erste Agglomeratschicht AL1 aufgebracht.

- Eine solche Ausgestaltung des nanostrukturierten Schichtsystems kann
- 30 beispielsweise als Transferfolie oder Transferplatte eingesetzt werden. Die

Transferfolie wird auf der Seite der nanoskaligen Agglomeratschicht AL1 mit dem Polymer bzw. Polymerlack infiltriert, beschichtet und verbunden, danach wird die Transferfolie abgezogen, was durch die schlechtere Haftung der temporären Haftschicht möglich wird. Damit können Kunststoffbauteile wie z.B. ein PMMA-
5 Bauteil ganz oder teilweise mit einer sehr guten Kratzfestbeschichtung versehen werden, was im direkten Plasma-CVD nicht möglich ist.

Gemäß eines weiteren Aspekts betrifft die vorliegende Erfindung ein Kompositmaterial, umfassend das oben beschriebene nanostrukturierte
10 Schichtsystem und ein auf das nanostrukturierte Schichtsystem aufgebracht und an diesem anhaftendes Material, welches zumindest mit einem Teil der durch die Spalten gebildeten Kavitätsoberfläche der Agglomeratschicht AL1 in Kontakt steht.

Bei dem auf das nanostrukturierte Schichtsystem aufgebrachte und an diesem
15 anhaftenden Material kann es sich um ein Polymer, ein Metall bzw. eine Metalllegierung, ein anorganisches Material, ein organisch-anorganisches Hybridmaterial, oder ein Gemisch davon handeln.

Bei dem auf dem nanostrukturierten Schichtsystem vorliegenden Polymer kann es
20 sich um einen Thermoplasten, einen Duroplasten, ein Elastomer, oder Gemische dieser Polymere handeln. Geeignete Polymere können z.B. aus einem Polyolefin, einem Epoxidharz, einem Fluorpolymer, einem Polyamid, einem Polyacrylat, Polymethacrylat, Polycarbonat, Gummi, thermoplastischem Olefin (TPO) oder Gemischen dieser Polymere ausgewählt werden.

25 Ein anorganisches Material oder ein organisch-anorganisches Hybridmaterial kann beispielsweise aufgebracht werden, indem zunächst eine geeignete flüssige Vorstufe bzw. Precursor-Verbindung auf das nanostrukturierte Material aufgebracht wird und diese flüssige Vorstufe, nachdem sie ausreichend tief in die Spalten bzw. Kavitäten

der ersten Agglomeratschicht AL 1 eingedrungen ist, durch geeignete Verfahrensschritte wie z.B. einen Sol-Gel-Prozess verfestigt bzw. ausgehärtet wird.

Bei dem auf das nanostrukturierte Schichtsystem aufgebrachten Material kann es
5 sich auch um Stoffe oder Stoffgemische mit einer bestimmten Funktionalität handeln. Solche Stoffe können allein oder in Kombination mit anderen Materialien (z.B. eine Matrix, insbesondere eine Polymermatrix, in der der Stoff gelöst oder dispergiert ist) auf das nanostrukturierte Schichtsystem aufgebracht werden.

10 Als mögliche Stoffe bzw. Materialien mit bestimmter Funktionalität können beispielsweise pharmazeutisch oder biochemisch wirksame Substanzen bzw. Wirkstoffe, biologische Zellen, chemische Sensoren, UV-Absorber, selbstheilende Polymere, durch Oxidation und/oder Hydrolyse polymerisierbare Monomere, Öle (die bevorzugt hochviskos sind) und/oder Schmierstoffe, Metallpartikel (bevorzugt
15 Metallnanopartikel) genannt werden. Wie bereits oben erwähnt, können diese Stoffe gegebenenfalls in einer geeigneten Matrix (z.B. eine Polymermatrix) gelöst oder dispergiert sein.

Die Kavitäten des nanostrukturierten Schichtsystems können in vorteilhafter Weise
20 dazu verwendet werden, Materialien bzw. Stoffe wie beispielsweise die oben genannten aufzunehmen und zeitweise oder dauerhaft zu deponieren.

Folgende mögliche Anwendungen lassen sich daher mit dem nanostrukturierten Schichtsystem bzw. einem ein solches nanostrukturiertes Schichtsystem enthaltendes
25 Kompositmaterial realisieren:

- Einlagerung von Chemikalien, pharmazeutisch, medizinisch oder biochemisch wirksamen Substanzen oder Stoffen oder Stoffgemischen. Mittels einer zusätzlich abgeschiedenen Schicht können diese Wirkstoffe
30 gezielt über einen bestimmbaren Zeitraum wieder freigesetzt werden. Die

Wirkstoffe können in einem Matrixmaterial (z.B. ein Polymer) gelöst bzw. dispergiert sein.

- 5 - Aufbringen von biologischen Zellen. Das erfindungsgemäße nanostrukturierte Schichtsystem ist für die Besiedlung mit Zellen geeignet, z.B. für Implantate oder Zellkulturen. Die vorliegende Erfindung betrifft daher auch die Verwendung des nanostrukturierten Schichtsystems zur Herstellung von Implantaten und Zellkulturen.
- 10 - Verwendung als physikalische bzw. biochemische Sensoren durch gezielte Dimensionierung und Funktionalisierung – z.B. Hydrophil/hydrophil oder ambipolar -von Kavitäten und gezielte Dimensionierung der Poren in der Deckschicht, sowie Funktionalisierung deren Oberfläche.
- Analog hierzu Einlagerung von chemischen Substanzen, die als chemische Sensoren dienen.
- 15 - Analoge Verwendung solcher Strukturen als Medium zur Stofftrennung (z.B. strömender Flüssigkeiten).
- Einlagerung von UV-Absorbern zum Schutz vor Bewitterungsschäden (insbesondere bei Kratzfestschichten auf PC) – Bevorzugt wird das Kompositmaterial anschließend mit einer Barrierschicht bzw. Kratzfestschicht versiegelt werden. Eine solche Barrierschicht kann
- 20 beispielsweise durch PECVD aufgebracht werden.
- Einlagerung z.B. von selbstheilenden Polymeren bzw. von durch Oxidation bzw. Hydrolyse polymerisierbaren Monomeren in die Nanoschicht zur Herstellung einer selbstheilenden Oberfläche. Anschließend wird bevorzugt mit einer Barrierschicht (bevorzugt über PECVD) versiegelt. Bei Verletzung
- 25 wird die Oberfläche durch die eingelagerten Polymere/Monomere wieder von selbst verschlossen.
- Einlagerung z.B. von hochviskosen Ölen oder Schmierstoffen zur Herstellung einer permanenten Schmierung und/oder Gas/Vakuum/Medien-Abdichtung (z.B. für Wellenlager). Optional partielle Überbeschichtung.

- Einlagerung von Metall-Partikeln wie z.B. Edelmetallpartikeln in die Nanostruktur, z.B. durch Zugabe entsprechender Ausgangsverbindungen gegen Ende des PECVD-Prozesses, zur Herstellung von Katalysatoren (z.B. Pd-Katalysator-Membranen für Brennstoffzellen).
- 5 - Analog Zugabe entsprechender Ausgangsverbindungen zur gezielten Herstellung spezifisch funktionalisierten Oberflächen zum Aufbau von Mikroreaktorsystemen.
- Verwendung dieser Strukturen auf der Innenseite geschlossener Rohr/Gefäßsysteme, z.B. von Wärmetauschern bzw. Kühlern zum Transport von Flüssigkeiten auf Oberflächen mittels Kapillareffekt /Benetzung.
- 10 - Verwendung des nanostrukturierten Schichtsystems als Antibeschlag- bzw. Antifog-Beschichtung. Das erfindungsgemäße nanostrukturierte Schichtsystem ist in der Lage, kondensierende Tröpfchen von Wasserdampf in den Kavitäten aufzunehmen und den Wasserdampf zeitlich gestreckt
- 15 unmerklich wieder abzugeben und damit die Oberfläche frei von störendem Beschlag zu halten (z.B.: für Visiere; Linsen, Streuscheiben etc.). Gemäß eines weiteren Aspekts betrifft die vorliegende Erfindung daher eine Antifog- bzw. Antibeschlag-Beschichtung, die das erfindungsgemäße nanostrukturierte Schichtsystem oder Kompositmaterial enthält. Weiterhin betrifft die
- 20 vorliegende Erfindung die Verwendung des erfindungsgemäßen nanostrukturierten Schichtsystems oder Kompositmaterials zur Herstellung einer Antifog-Beschichtung.

Das auf die nanostrukturierte Schicht aufgebrachte Material steht zumindest mit

25 einem Teil der durch die Spalten der ersten Agglomeratschicht AL1 gebildeten Kavitätsoberfläche in Kontakt und füllt daher zumindest teilweise die zwischen den beabstandeten Agglomeraten vorliegenden Zwischenräume bzw. Kavitäten aus. Da sich die Agglomerate außerdem zumindest über eine gewisse Agglomeratlänge nach oben hin verbreitern, kommt es zu einer effektiven Verhakung zwischen Polymer

30 und nanostrukturiertem Schichtsystem (Ausbildung von Hinterschnitten).

Bevorzugt stehen mindestens 50%, bevorzugter mindestens 70%, noch bevorzugter mindestens 90% oder sogar nahezu 100% der Kavitätsoberfläche der auf dem Trägermaterial vorliegenden ersten Agglomeratschicht AL1 in Kontakt mit dem aufgetragenen Material. Unter der Kavitätsoberfläche wird diejenige Oberfläche der haftvermittelnden Agglomeratschicht AL1 verstanden, die durch die dreidimensional geformten Hohlräume bzw. Spalten in dieser porösen Schicht bereitgestellt werden.

Da die Agglomeratschicht AL1 als äußerst effektive Haftvermittlungsschicht zwischen Trägermaterial und einem nachträglich aufgetragenen Material wie z.B. einem Polymer fungiert, ist es auch nicht mehr notwendig, eine zusätzliche Klebstoffschicht zwischen Trägermaterial und Materialschicht anzubringen. In einer bevorzugten Ausführungsform weist daher das nanostrukturierte Kompositmaterial keine Klebstoffschicht zwischen Trägermaterial und aufgetragener Materialschicht (z.B. Polymerschicht) auf. Bevorzugt ist das Kompositmaterial frei von Klebstoff.

Gemäß eines weiteren Aspekts betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung des oben beschriebenen nanostrukturierten Schichtsystems als Haftvermittler zwischen einem Substrat bzw. Trägermaterial und einem nachträglich auf dieses nanostrukturierte Schichtsystem aufgetragenen Materials.

Hinsichtlich möglicher Materialien, die auf das Trägermaterial aufgebracht und unter Vermittlung des nanostrukturierten Schichtsystems bzw. der ersten Agglomeratschicht AL1 besonders gut auf diesem Trägermaterial haften, kann auf die obigen Ausführungen verwiesen werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde auch festgestellt, dass das nanostrukturierte Schichtsystem einen niedrigen Brechwert (etwa 1,3 oder weniger) aufweisen kann. Gemäß eines weiteren Aspekts betrifft die vorliegende Erfindung daher eine Antireflexbeschichtung, die das oben beschriebene nanostrukturierte

Schichtsystem oder Kompositmaterial enthält. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung des oben beschriebenen nanostrukturierten Schichtsystems oder Kompositmaterials zur Herstellung einer Antireflexbeschichtung.

5

Gemäß eines weiteren Aspekts betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung des oben beschriebenen nanostrukturierten Schichtsystems, umfassend

- die Bereitstellung eines Trägermaterials und
- die Abscheidung einer ersten Agglomeratschicht AL1 auf der Oberfläche des

10

Trägermaterials.

Bevorzugt erfolgt die Abscheidung einer ersten Agglomeratschicht AL1 auf der Oberfläche des Trägermaterials durch eine plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung PECVD.

15

Hinsichtlich der Eigenschaften des Trägermaterials (d.h. Substrat und optionale Schicht(en) auf diesem Substrat) und der Agglomeratschicht AL1 kann an dieser Stelle auf die obigen Ausführungen verwiesen werden.

- 20 Wie bereits oben erwähnt, können die optionalen Schichten, sofern vorhanden, auf dem Substrat durch herkömmliche, dem Fachmann bekannte Beschichtungsverfahren aufgebracht werden. Beispielsweise können eine oder mehrere dieser optionalen Schichten durch PECVD aufgebracht werden.

- 25 Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung sowie geeignete Vorrichtungen zur Durchführung des PECVD-Verfahrens sind dem Fachmann grundsätzlich bekannt. Es handelt sich um eine Sonderform der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD), bei der die chemische Abscheidung durch ein Plasma unterstützt wird. Generell wird bei diesen Verfahren zumindest eine reaktive
- 30 Ausgangsverbindung bzw. Monomer-Verbindung in gasförmigem Zustand unter

ausreichender Energieeinwirkung (z.B. thermischer Energie oder auch der Energie beschleunigter Elektronen wie im Fall des PECVD-Verfahrens) mit einem geeigneten Substrat in einer Reaktionskammer in Kontakt gebracht, so dass in Folge einer chemischen Reaktion ein Feststoff auf der Substratoberfläche ausgebildet wird.

5

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, große Substratflächen in definierter Weise mit der haftvermittelnden Agglomerat-Schicht AL1 zu beschichten.

Geeignete Ausgangsverbindungen bzw. Monomere, mit denen sich über PECVD polymere Materialien herstellen lassen, sind dem Fachmann grundsätzlich bekannt. Es kann an dieser Stelle auf die obigen Ausführungen verwiesen werden.

10

Optional können die Monomere in Kombination mit Reaktivgasen (wie Sauerstoff, Wasserstoff und/oder Stickstoff) und/oder Inertgasen (wie Argon, Helium) verwendet werden.

15

Liegen eine oder mehrere optionale Schichten auf dem Substrat vor, kann es bevorzugt sein, dass die Abscheidung der ersten Agglomeratschicht (bevorzugt der ersten PECVD-Agglomeratschicht) AL1 erst erfolgt, wenn die Abscheidung der optionalen Schicht(en) abgeschlossen ist.

20

Alternativ kann es bevorzugt sein, dass die Abscheidung der Agglomerat-Schicht AL1 und die Abscheidung der mit ihr in Kontakt stehenden Substratschicht SL1 zeitlich überlappend (z.B. zeitgleich) erfolgen, wobei bevorzugt auch die optionale Substratschicht SL1 durch die plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung abgeschieden wird.

25

Bevorzugt werden die Prozessparameter wie Druck, Gasfluss und Leistung der plasmaunterstützten chemischen Gasphasenabscheidung PECVD so gewählt, dass einerseits bereits in der Gasphase eine Partikel- bzw. Agglomeratbildung stattfindet,

30

während gleichzeitig auf dem Trägermaterial durch die PECVD eine optionale Substratschicht SL1, bevorzugt eine geschlossene Substratschicht SL1, ausgebildet wird. Sobald die bereits in der Gasphase gebildeten Partikel bzw. Agglomerate eine ausreichende Größe erreicht haben, setzen sich diese Partikel bzw. Agglomerate auf
5 der Oberfläche der Substratschicht SL1 ab, sind hinreichend gut mit dieser verbunden bzw. in dieser verankert und wachsen dort ggf. weiter und bilden die PECVD-Agglomeratschicht AL1. Gegebenenfalls kann die plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung so lange fortgesetzt werden, bis die auf der optionalen Substratschicht SL1 vorliegenden Agglomerate den oben beschriebenen
10 Bedingungen hinsichtlich der Agglomeratschicht AL1 genügen.

Dem Fachmann ist grundsätzlich bekannt, dass in Abhängigkeit von den gewählten Prozessbedingungen im PECVD-Verfahren feste geschlossene Filme auf der Oberfläche des Substrats aufwachsen können, alternativ bzw. parallel aber auch
15 (hochviskose) Flüssigkeitsfilme und/oder „Staubpartikel“ abgeschieden werden können, je nachdem wie der Plasmaabscheidungsprozess geführt wird (z.B. Gasfluss, Leistung, Druck etc.), und wie die geometrischen Verhältnisse in der Prozesskammer sind (z.B. Abstand Plasmaquelle – Substrat). Diese Produkte können unter bestimmten Bedingungen auch gleichzeitig abgeschieden werden. Die
20 Prozessbedingungen, die jeweils erforderlich sind, um eine dieser Varianten zu begünstigen, sind dem Fachmann bekannt bzw. durch Routineversuche bestimmbar. In der Regel war der Fachmann bisher ausschließlich an der Abscheidung von Funktionsschichten in Form fester geschlossener Filme interessiert (optische Schichten, kratzfeste Schichten, Korrosionsschutzschichten Permeationsbarrieren
25 etc. etc.). Einschlüsse von Staubpartikeln oder das Auftreten eher flüssig anmutender Filme wurden als Beschichtungsfehler angesehen und wurden durch eine entsprechende Anpassung der Prozessführung vermieden, z.T. verbunden mit erheblichem Aufwand.

Beispielhaft werden nachfolgend bevorzugte Prozessbedingungen für eine PECVD mit Siloxanen wie z.B. Hexamethyldisiloxan als Ausgangsverbindung bzw.

Monomer in einer für diese Bedingungen geeigneten Anlage angegeben, die es ermöglichen, dass zeitlich überlappend mit der Ausbildung einer obersten optionalen

- 5 Substratschicht SL1 durch PECVD die Abscheidung der ersten Agglomerat-Schicht AL1 auf dieser optionalen Schicht SL1 erfolgt.

PECVD-Mikrowellenanlage: Mikrowellen-Duoline-Plasmabeschichtungsanlage mit einer aktiven Plasmafläche von 20 x 20 cm, bestehend aus vier zu einem Array

- 10 angeordneten Plasma-Quarzröhren, einer nutzbaren Beschichtungsfläche von 18 x 18 cm, einer unter den Quarzröhren liegenden unteren Gasdusche und einem Abstand zwischen der Oberkante der Quarzröhren und der über den Quarzröhren gehaltenen Substratoberfläche von 95 mm. Außerdem ein Vakuum-Pumpstand, bestehend aus einer Roots-Pumpe (Saugvermögen 250 m³/h) und einer Drehschieberpumpe
15 (Saugvermögen 65 m³/h), der über einen DN63 Flansch der Plasmaquelle gegenüberliegend, über dem Substrat an den Rezipienten angeschlossen ist.

Bevorzugt liegt der Gasfluss des Monomers im Bereich von 50 bis 500 sccm, bevorzugter im Bereich von 100 bis 300 sccm. Bevorzugt liegt der Gasfluss des

- 20 Reaktivgases oder Hilfsgases (z.B. Sauerstoff, Argon,...) im Bereich von 100 sccm bis 5 slm, bevorzugter im Bereich 500 sccm bis 3 slm.

Bevorzugt liegt der Druck (in der PECVD-Vorrichtung) im Bereich von 0,05 mbar bis 2,0 mbar, bevorzugter im Bereich von 0,2 bis 1,0 mbar.

- Bevorzugt liegt die (Plasma-)Leistung im Bereich von 2 bis 4 kW cw, bevorzugter
25 im Bereich von 3,0 bis 3,5 kW cw.

Andere PECVD-Mikrowellenanlagen sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls verwendbar. Gegebenenfalls müssen die oben angegebenen Parameter (Gasfluss, Druck, Plasmaleistung, etc.) dann entsprechend abgeändert werden, um

die erfindungsgemäße Agglomerat-Schicht AL1 auf dem Trägermaterial zu realisieren.

5 In dem erfindungsgemäßen Verfahren kann optional vor der Abscheidung der ersten Agglomeratschicht AL1 eine Vorbehandlung der Oberfläche des Trägermaterials durchgeführt wird, und/oder eine Haftvermittlungsschicht auf der Oberfläche des Trägermaterials angebracht wird. Die Vorbehandlung kann z.B. mittels eines Plasmas durchgeführt werden. Eine Haftvermittlungsschicht kann z.B. durch PECVD aufgebracht werden.

10

Gemäß eines weiteren Aspekts betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung des oben beschriebenen Kompositmaterials, umfassend:

- die Bereitstellung des oben beschriebenen nanostrukturierten Schichtsystems,
 - in Kontakt bringen des nanostrukturierten Schichtsystems mit einem flüssigen
- 15 Material oder einer flüssigen Vorstufe eines Materials.

Bevorzugt erfolgt die Bereitstellung des oben beschriebenen nanostrukturierten Schichtsystems durch plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung PECVD.

20

Hinsichtlich möglicher Materialien, die auf das Trägermaterial aufgebracht und unter Vermittlung des nanostrukturierten Schichtsystems bzw. der ersten Agglomeratschicht AL1 besonders gut auf diesem Trägermaterial haften, kann auf die obigen Ausführungen verwiesen werden.

25

Bei der flüssigen Vorstufe eines Polymermaterials kann es sich z.B. um organische Ausgangsverbindungen handeln, die erst noch einer Polymerisation bzw. Vernetzung unterzogen werden müssen, um die Polymerkomponente des Kompositmaterials zu bilden.

30

Die Verfestigung des flüssigen Polymermaterials bzw. der flüssigen Vorstufe eines Polymermaterials kann z.B. durch Temperaturänderung (z.B. Abkühlen der Polymerschmelze oder auch Temperaturerhöhung zur Aushärtung eines Harzes oder Vulkanisats) erfolgen.

5

Bei der flüssigen Vorstufe des anorganischen Materials oder des organisch-anorganischen Hybridmaterials kann es sich beispielsweise um solche Verbindungen handeln, die sich über einen Sol-Gel-Prozess zu dem anorganischen Material bzw. dem organisch-anorganischen Hybridmaterial umsetzen lassen.

10

Um eine möglichst gute Benetzung des nanostrukturierten Schichtsystems mit dem flüssigen Material bzw. der flüssigen Materialvorstufe zu erzielen, kann es bevorzugt sein, dass vor dem in Kontakt bringen des nanostrukturierten Schichtsystems mit dem Material oder der Vorstufe des Materials eine weitere Schicht, z.B. durch
15 PECVD, auf dem nanostrukturierten Schichtsystem aufgebracht wird, deren Oberflächenenergie an das anschließend aufzubringende Material bzw. die anschließend aufzubringende Vorstufe des Materials angepasst ist.

20 In den nachfolgend beschriebenen Beispielen wird die Herstellung eines erfindungsgemäßen nanostrukturierten Schichtsystems eingehender erläutert.

In einer Reaktionskammer ist das Substrat in einem Substrathalter angebracht. Objektträgerglas, Edelstahl und Polycarbonat (PC) wurden als Substrate verwendet.

25 Für die Herstellung eines nanostrukturierten Schichtsystems mit hydrophober Oberfläche enthielt das Prozessgas ausschließlich Hexamethyldisiloxan (optional noch Argon), während für die Herstellung einer amphiphilen Probe das Prozessgas zusätzlich Sauerstoff (und optional Argon) enthielt.

Die Zuführung des Prozessgases erfolgte über eine untere Zuleitung und eine untere Gasdusche (unterhalb der Plasmaquelle). Alternativ oder zusätzlich kann die Zuführung des Prozessgases auch über eine obere Zuleitung und eine obere Gasdusche (oberhalb der Plasmaquelle) erfolgen.

5

In der Reaktionskammer sind außerdem Mikrowellenantennen und Quarzröhren zur Erzeugung des Plasmas angebracht.

Der Abstand untere Gasdusche/Oberkante der Quarzröhren betrug 46 mm. Der
10 Durchmesser der Quarzröhren betrug 15 mm und der Abstand h von Oberkante der Quarzröhren/Substratoberfläche betrug 95 mm.

Über eine Ableitung ist die Reaktionskammer mit einer Vakuumpumpe verbunden. Saugvermögen/Vakuumpumpstand: 250 m³/h, angeschlossen durch ein DN63-Absaugrohr, wodurch der nachfolgend angegebene Prozessdruck realisiert wird.

15

Folgende Prozessparameter wurden bei der Herstellung der nanostrukturierten Schicht mit amphiphiler Oberfläche verwendet:

Beschichtungszeit $t=25$ s

20 Mikrowellenleistung $P = 2 \times 1,5$ kW cw

Gasflüsse:

Sauerstoff: 2,400 SLM

HMDSO: 0,200 SLM

Anfangsdruck $p(\text{start}) = 0,70$ mbar

25 Enddruck $p(\text{end}) = 0,85$ mbar

Oberflächentemperatur des Substrats:

Starttemperatur $T_0 = 25^\circ\text{C}$

Endtemperatur $T(\text{end}) = 50^\circ\text{C}$

Mit diesen Prozessparametern wurde auf dem Substrat eine amphiphile Schicht von Polyorganosiloxan-Agglomeraten mit einer Schichtdicke von 200 nm erzeugt.

5 Eine REM-Aufnahme dieser Probe ist in Figur 3 gezeigt. Anhand der optischen Auswertung dieser REM-Aufnahme ergibt sich eine mittlere Spaltbreite $\langle d_1 \rangle$ im erfindungsgemäßen Bereich.

Das Verhältnis von $\langle d_1 \rangle$ zu $\langle D_1 \rangle$ liegt im Bereich von 0,05-1,5.

10 Für diese amphiphile Schicht betrugen die Kontaktwinkel gegenüber Wasser, Dijodmethan und Paraffinöl jeweils 0°.

Auf das oben beschriebene nanostrukturierte Schichtsystem mit amphiphiler Oberfläche wurde geschmolzenes Polypropylen aufgebracht. Da die Agglomerate
15 beabstandet sind, kann die Polymerschmelze in die dadurch bereitgestellten Hinterschnitt-bildenden Kavitäten einfließen und sich dort verhaken. Nach der Verfestigung des Polymers werden Haftwerte erreicht, die der inneren Kohäsion von Polypropylen vergleichbar sind. Ohne eine solche haftvermittelnde Schicht der Polyorganosiloxan-Agglomerate beträgt die Haftung von PP auf Metall oder Glas
20 nahezu Null.

Die Figuren 6 und 7 zeigen eine REM-Seitenansicht einer Bruchkante eines Materials, bei dem flüssiges Polypropylen (PP) auf eine erfindungsgemäße Agglomeratschicht aufgetragen wurde (Substrat: Glas) und in die Spalten dieser
25 Schicht eingedrungen ist, wobei an dem verfestigten Polypropylen anschließend so stark gezogen wurde, dass ein Adhäsionsversagen gerade begonnen hat, wie in den REM-Aufnahmen anhand der Fadenbildung zu erkennen ist.

Man erkennt, wie das PP tief in die Agglomerat-Schicht AL1 eingedrungen ist und
30 sich mit den Agglomeraten mechanisch verzahnt hat. Die vorhandenen Kavitäten in

der Agglomeratschicht wurden fast vollständig von dem PP ausgefüllt. Das Haftungsversagen ist hier bei entsprechenden Abzugskräften auf ein Kohäsionsversagen des PP selbstzurückzuführen (unter Fadenbildung), nicht auf ein Versagen der PECVD-Agglomeratschicht oder auf eine adhäsive Trennung der

5 Grenzsicht Kavitätsfläche/PP oder ein Versagen der Grenzsicht Glassubstrat/nanostrukturierte PECVD-Schicht.

Ein solches Abzugs-Bruchbild (Fadenbildung beim Abzug) ist charakteristisch für die erfindungsgemäße nanostrukturierte Schicht, wenn ein Polymer wie PP in die

10 Schicht eingeschmolzen und nach dem Erkalten wieder abgezogen wird. Auch nach dem Abriss bzw. Abzug einer solchen Polymerschicht verbleibt noch Polymermaterial in den Spalten bzw. Kavitäten dieser nanostrukturierten Schicht.

Um den Einfluss von Agglomeratgröße und Agglomeratabstand auf die

15 Haftvermittlung zwischen Substrat und aufgebrachtem Polymer zu verdeutlichen, wurden Vergleichsschichten mit unterschiedlicher Topologie, aber ähnlicher Schichtchemie/Schichtzusammensetzung hergestellt.

In der Vergleichsprobe 1, deren REM-Aufnahme in Figur 4 gezeigt wird, liegt eine

20 „praktisch dichte“ Schicht von Polyorganosiloxan-Agglomeraten vor. Da die auf dem Substrat aufgetragenen Agglomerate dicht gepackt und in Kontakt zueinander sind, sind $\langle d_1 \rangle$ und somit auch das Verhältnis $\langle d_1 \rangle / \langle D_1 \rangle \approx 0$. Beim Aufbringen einer chemisch inaktiven Polymerschmelze (z.B. PP) auf diesen Film zeigt sich, dass das Polymer nicht in interpartikuläre Zwischenräume eindringen und mit der Schicht

25 verzahnt werden kann. Haftung des Polymers auf dem Substrat ≈ 0 .

In der Vergleichsprobe 2, deren REM-Aufnahme in Figur 5 gezeigt wird, liegt eine völlig geschlossene, „dichte“ Polyorganosiloxanschicht vor: Selbst mit der größtmöglichen REM-Auflösung sind keinerlei Spalten, Porositäten oder Löcher

bzw. „Pinholes“ mehr auszumachen. Für die meisten Anwendungen war bisher genau so eine Schichtmorphologie das Ziel des Beschichters.

Hier gilt exakt: $\langle d_1 \rangle = 0$, und somit ist auch das Verhältnis $\langle d_1 \rangle / \langle D_1 \rangle = 0$.

Haftung eines chemisch inaktiven Polymers (z.B. PP) auf dem Substrat ≈ 0 .

Ansprüche

- 5 1. Ein poröses, nanostrukturiertes Schichtsystem, umfassend
- ein Trägermaterial, das ein Substrat aufweist, auf dem optional eine oder mehrere Schichten aufgebracht sein können,
 - auf dem Trägermaterial zumindest eine erste poröse, Spalten aufweisende Agglomeratschicht AL1, die beabstandete, sich nach oben
- 10 zumindest abschnittsweise verbreiternde Agglomerate umfasst, wobei die poröse, Spalten aufweisende Agglomeratschicht AL1 aufgrund der beabstandeten Agglomerate eine mittlere Spaltenbreite $\langle d_1 \rangle$ im Bereich von 3-500 nm, bestimmt an einer rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme in Draufsicht, aufweist.
- 15
2. Das nanostrukturierte Schichtsystem gemäß Anspruch 1, wobei die Agglomerat-Schicht AL1 durch plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD) erhältlich ist.
- 20 3. Das nanostrukturierte Schichtsystem gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei die Agglomerate der ersten Agglomeratschicht AL1 einen mittleren Durchmesser $\langle D_1 \rangle$ im Bereich von 10-1000 nm, bestimmt an einer rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme in Draufsicht, aufweisen.
- 25 4. Das nanostrukturierte Schichtsystem gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Verhältnis von $\langle d_1 \rangle$ zu $\langle D_1 \rangle$ 0,05-1,5 beträgt.
5. Das nanostrukturierte Schichtsystem gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei auf dem Substrat eine oder mehrere Substratschichten
- 30 aufgebracht sind und es sich bei der mit der ersten Agglomeratschicht AL1 in Kontakt stehenden Substratschicht SL1 um eine geschlossene Schicht handelt.
6. Das nanostrukturierte Schichtsystem gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die auf dem Trägermaterial vorliegende erste

Agglomeratschicht AL1 eine mittlere Höhe $\langle H \rangle$ im Bereich von 50-1500 nm aufweist.

- 5 7. Das nanostrukturierte Schichtsystem gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die mittlere Höhe $\langle H \rangle$ der ersten Agglomeratschicht AL1 um den Faktor 1,5-3 größer ist als der mittlere Durchmesser $\langle D_1 \rangle$ der Agglomerate der ersten Agglomeratschicht AL1.
- 10 8. Das nanostrukturierte Schichtsystem gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die erste Agglomeratschicht AL1 sowohl auf der Vorderseite wie auch der Rückseite des Trägermaterials vorliegt.
- 15 9. Das nanostrukturierte Schichtsystem gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Trägermaterial des nanostrukturierten Schichtsystems zusätzlich zu dem Substrat eine temporäre Haftschrift sowie eine Funktionsschicht aufweist.
- 20 10. Ein Kompositmaterial, umfassend das nanostrukturierte Schichtsystem gemäß einem der Ansprüche 1-9 und ein auf das nanostrukturierte Schichtsystem aufgebrachtes und an diesem anhaftendes Material, welches zumindest mit einem Teil der durch die Spalten gebildeten Kavitätsoberfläche der ersten Agglomeratschicht AL1 in Kontakt steht.
- 25 11. Das Kompositmaterial nach Anspruch 10, wobei es sich bei dem auf das nanostrukturierte Schichtsystem aufgebrachten und an diesem anhaftenden Material um ein Polymer, ein Metall, eine Metalllegierung, ein anorganisches Material, ein organisch-anorganisches Hybridmaterial, oder ein Gemisch davon handelt.

12. Das Kompositmaterial nach Anspruch 10 oder 11, wobei das auf das nanostrukturierte Schichtsystem aufgebrachte und an diesem anhaftende Material pharmazeutische oder biochemische Wirkstoffe, biologische Zellen, chemische Sensoren, UV-Absorber, selbstheilende Polymere, durch
5 Oxidation und/oder Hydrolyse polymerisierbare Monomere, Öle und/oder Schmierstoffe, Metallpartikel, oder ein Gemisch dieser Stoffe enthält.
13. Das Kompositmaterial gemäß einem der Ansprüche 10-12, wobei mindestens 50% der Kavitätsoberfläche der ersten Agglomeratschicht AL1 in Kontakt
10 mit dem aufgebrachten Material stehen.
14. Ein Verfahren zur Herstellung des nanostrukturierten Schichtsystems gemäß einem der Ansprüche 1-9, umfassend
- die Bereitstellung eines Trägermaterials und
 - 15 - die Abscheidung einer ersten Agglomerat-Schicht AL1 auf der Oberfläche des Trägermaterials.
15. Das Verfahren nach Anspruch 14, wobei die Abscheidung der ersten Agglomeratschicht AL1 auf der Oberfläche des Trägermaterials durch eine
20 plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung PECVD erfolgt.
16. Das Verfahren nach Anspruch 14 oder 15, wobei auf dem Substrat des Trägermaterials eine oder mehrere Substrat-Schichten aufgebracht werden, die mit der ersten Agglomeratschicht AL1 in Kontakt stehende
25 Substratschicht SL1 eine geschlossene Substratschicht ist, und die Abscheidung der geschlossenen Substratschicht SL1 zeitlich überlappend mit der Abscheidung der Agglomeratschicht AL1 erfolgt, wobei die geschlossene Substratschicht SL1 ebenfalls bevorzugt durch die plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung PECVD aufgebracht wird.

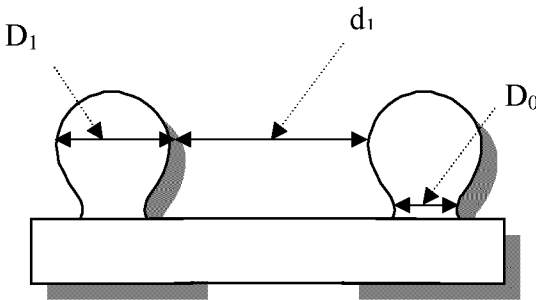
17. Ein Verfahren zur Herstellung des Kompositmaterials nach einem der Ansprüche 10-13, umfassend:
- die Bereitstellung des nanostrukturierten Schichtsystems gemäß einem der Ansprüche 1-9,
 - 5 - in Kontakt bringen des nanostrukturierten Schichtsystems mit dem flüssigen Material oder einer flüssigen Vorstufe des Materials.
18. Das Verfahren nach Anspruch 17, wobei vor dem in Kontakt bringen des nanostrukturierten Schichtsystems mit dem flüssigen Material oder der flüssigen Vorstufe des Materials eine weitere Schicht auf dem
10 nanostrukturierten Schichtsystem aufgebracht wird, deren Oberflächenenergie an das anschließend aufzubringende Material bzw. die anschließend aufzubringende Vorstufe des Materials angepasst ist.

Zeichnungen

5

10

Figur 1



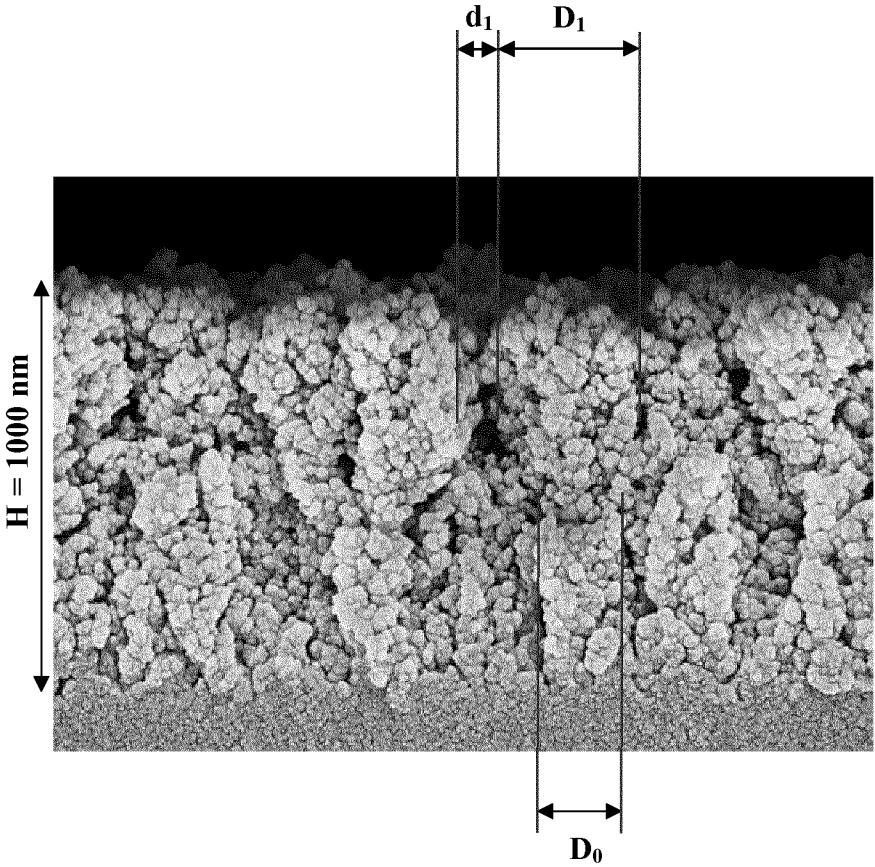
15

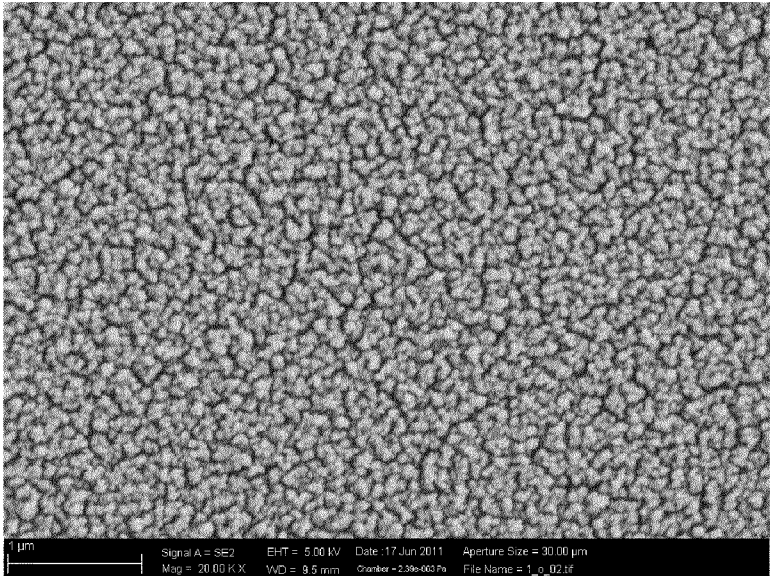
20

25

30

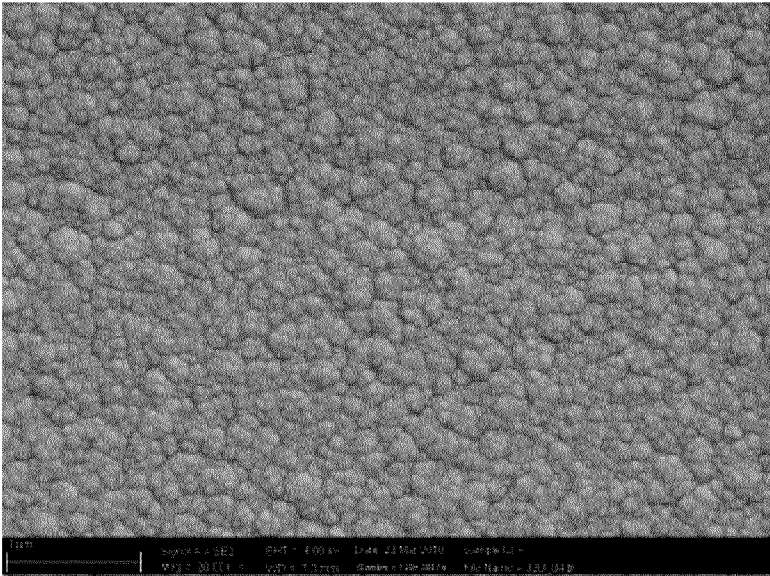
Figur 2





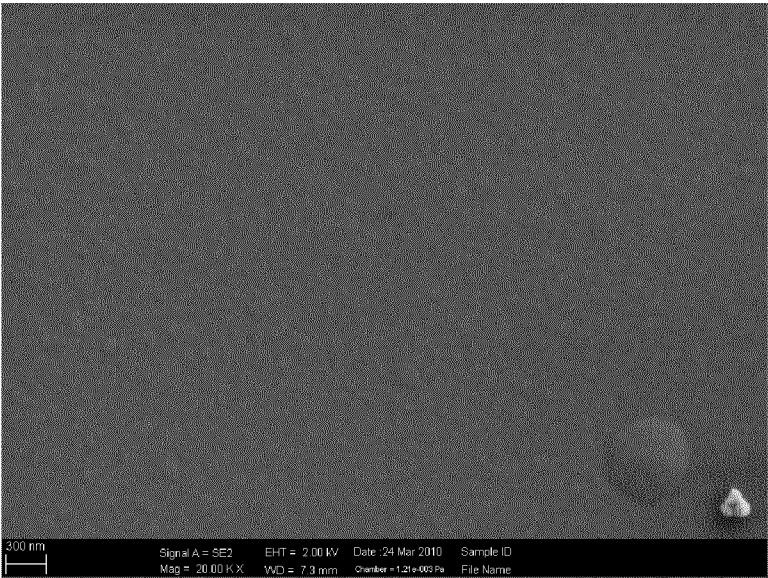
Figur 3

5



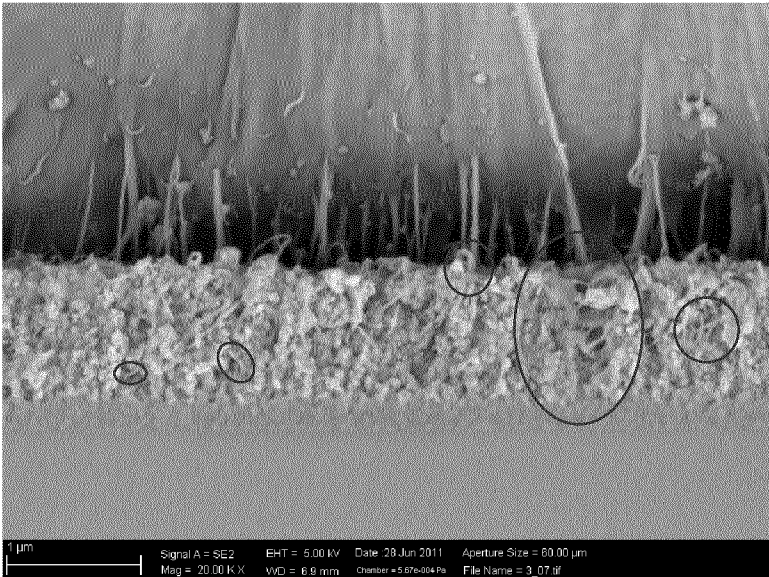
Figur 4

10

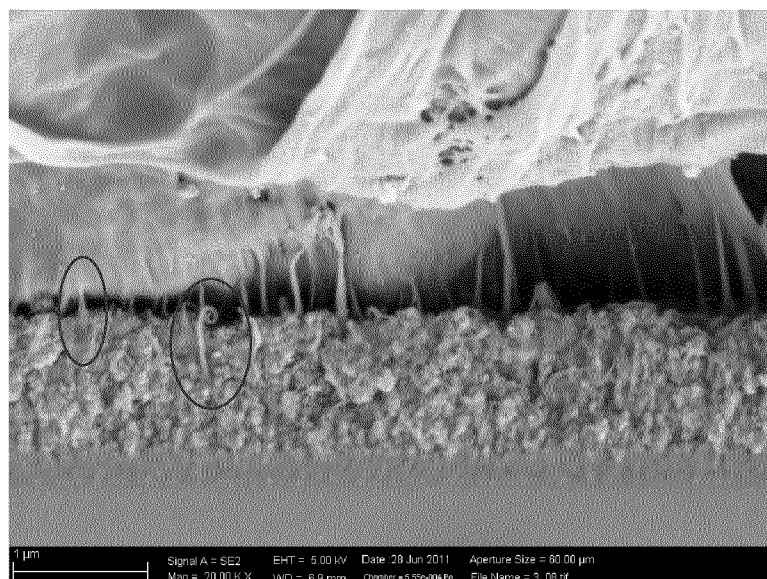


Figur 5

5



Figur 6



Figur 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/072447

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B05D5/10
ADD. B05D5/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B05D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	MAHRIAH E. ALF ET AL: "Chemical Vapor Deposition of Conformal, Functional, and Responsive Polymer Films", ADVANCED MATERIALS, vol. 22, no. 18, 11 May 2010 (2010-05-11), pages 1993-2027, XP055015404, ISSN: 0935-9648, DOI: 10.1002/adma.200902765 paragraphs [01.1], [02.1], [02.2], [2.3.1], [2.4.1], [04.1], [04.4], [0005] figures 1,2,4 ----- -/-	1-18



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 March 2013

Date of mailing of the international search report

13/03/2013

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Riederer, Florian

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/072447

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PEI-ZHI YANG ET AL: "Characterization of PECVD grown porous SiO₂ thin films with potential application in an uncooled infrared detector", SEMICONDUCTOR SCIENCE AND TECHNOLOGY, IOP PUBLISHING LTD, GB, vol. 25, no. 4, 1 April 2010 (2010-04-01), page 45017, XP020172899, ISSN: 0268-1242 abstract page 1, column 2, paragraph 1 - page 2, column 1, paragraph 1 page 2, column 2, paragraph 3 page 4, column 1, paragraph 2 - page 4, column 2, paragraph 2 figure 1; tables 1,2 -----	1-3,14,15
X	V. A. VIKULOV ET AL: "PECVD nanocrystalline silicon films versus porous silicon: Structural and optical properties", RUSSIAN MICROELECTRONICS, vol. 36, no. 2, 1 March 2007 (2007-03-01), pages 97-103, XP055055286, ISSN: 1063-7397, DOI: 10.1134/S1063739707020059 abstract page 97 - page 98 page 100 figure 2 -----	1-3
A	REMACHE L ET AL: "Design of porous silicon/PECVD SiO_x antireflection coatings for silicon solar cells", MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING B, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 176, no. 1, 15 January 2011 (2011-01-15), pages 45-48, XP027501916, ISSN: 0921-5107, DOI: 10.1016/J.MSEB.2010.08.010 [retrieved on 2010-11-16] abstract paragraphs [0001], [0003] -----	14

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. B05D5/10

ADD. B05D5/02

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

B05D

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	MAHRIAH E. ALF ET AL: "Chemical Vapor Deposition of Conformal, Functional, and Responsive Polymer Films", ADVANCED MATERIALS, Bd. 22, Nr. 18, 11. Mai 2010 (2010-05-11), Seiten 1993-2027, XP055015404, ISSN: 0935-9648, DOI: 10.1002/adma.200902765 Absätze [01.1], [02.1], [02.2], [2.3.1], [2.4.1], [04.1], [04.4], [0005] Abbildungen 1,2,4 ----- -/-	1-18



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. März 2013

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13/03/2013

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Riederer, Florian

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PEI-ZHI YANG ET AL: "Characterization of PECVD grown porous SiO₂ thin films with potential application in an uncooled infrared detector", SEMICONDUCTOR SCIENCE AND TECHNOLOGY, IOP PUBLISHING LTD, GB, Bd. 25, Nr. 4, 1. April 2010 (2010-04-01), Seite 45017, XP020172899, ISSN: 0268-1242 Zusammenfassung Seite 1, Spalte 2, Absatz 1 - Seite 2, Spalte 1, Absatz 1 Seite 2, Spalte 2, Absatz 3 Seite 4, Spalte 1, Absatz 2 - Seite 4, Spalte 2, Absatz 2 Abbildung 1; Tabellen 1,2 -----	1-3,14,15
X	V. A. VIKULOV ET AL: "PECVD nanocrystalline silicon films versus porous silicon: Structural and optical properties", RUSSIAN MICROELECTRONICS, Bd. 36, Nr. 2, 1. März 2007 (2007-03-01), Seiten 97-103, XP055055286, ISSN: 1063-7397, DOI: 10.1134/S1063739707020059 Zusammenfassung Seite 97 - Seite 98 Seite 100 Abbildung 2 -----	1-3
A	REMACHE L ET AL: "Design of porous silicon/PECVD SiO_x antireflection coatings for silicon solar cells", MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING B, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, Bd. 176, Nr. 1, 15. Januar 2011 (2011-01-15), Seiten 45-48, XP027501916, ISSN: 0921-5107, DOI: 10.1016/J.MSEB.2010.08.010 [gefunden am 2010-11-16] Zusammenfassung Absätze [0001], [0003] -----	14