



(10) **DE 10 2013 017 107 A1** 2015.04.16

(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2013 017 107.5**

(22) Anmeldetag: **15.10.2013**

(43) Offenlegungstag: **16.04.2015**

(51) Int Cl.: **C23C 14/32 (2006.01)**

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

(74) Vertreter:
**HOFFMANN - EITLE Patent- und Rechtsanwälte
PartmbB, 81925 München, DE**

(72) Erfinder:
**Ihde, Jörg, Dr., 28865 Lilienthal, DE; Degenhardt,
Jost, 28201 Bremen, DE; Wilken, Ralph, Dr., 26180
Rastede, DE; Popp, Matthias, Dr., 28209 Bremen,
DE; Stepanov, Sergey, Dr., 28329 Bremen, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

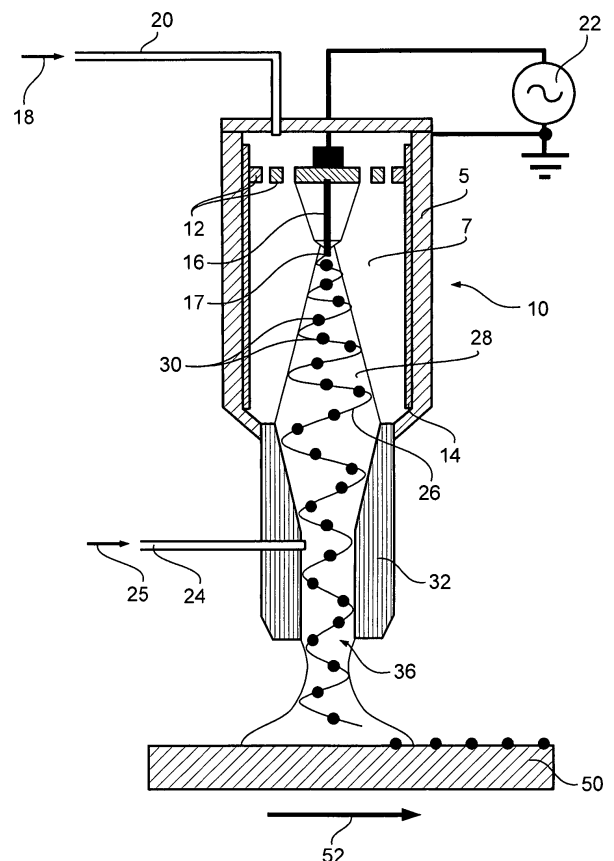
DE	102 23 865	B4
DE	10 2006 015 591	B3
DE	10 2009 048 397	A1

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Vorbehandlung einer Substratoberfläche, Verfahren zur Beschichtung der Substratoberfläche und Verfahren zum Verbinden eines Substrats mit einem Element**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Vorbehandlung einer Oberfläche eines Substrats (50), insbesondere für einen nachfolgenden Klebprozess, wobei bei dem Verfahren durch eine Entladung zwischen Elektroden (16; 5, 32) in einem Prozessgas (18) ein Atmosphärendruckplasma erzeugt wird, mindestens eine der Elektroden eine Opferelektrode (16) ist, von der durch die Entladung Material abgetragen wird, es sich bei dem abgetragenen Material um Partikel handelt und/oder aus dem abgetragenen Material Partikel entstehen, und die Partikel so auf der Oberfläche des Substrats abgeschieden werden, dass sie an der Oberfläche des Substrats zumindest teilweise freiliegen. Die auf der Oberfläche des Substrats abgeschiedenen Partikel sind metallhaltige oder metallionenhaltige Partikel. Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Beschichtung einer so vorbehandelten Substratoberfläche und ein Verfahren zum Verbinden eines Substrats, das eine so vorbehandelte Substratoberfläche aufweist, mit einem Element. Die Erfindung betrifft überdies ein durch das Vorbehandlungsverfahren erhältliches Vorbehandlungsprodukt und durch das Beschichtungsverfahren und das Verbindungsverfahren erhältliche Produkte.



Beschreibung**GEBIET DER ERFINDUNG**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft gemäß einem ersten Aspekt ein Verfahren zur Vorbehandlung einer Oberfläche eines Substrats, insbesondere für einen nachfolgenden Klebprozess. Gemäß weiteren Aspekten betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Beschichtung der vorbehandelten Oberfläche des Substrats und ein Verfahren zum Verbinden eines Substrats, das eine solche vorbehandelte Oberfläche aufweist, mit einem Element. Schließlich betrifft die Erfindung auch Produkte, die durch diese Verfahren erhältlich sind.

STAND DER TECHNIK

[0002] In der Technik sind Klebstoffsysteme bekannt, deren Aushärtung durch homogene Katalyse oder heterogene Katalyse ermöglicht oder beschleunigt wird. Eine solche Katalyse kann beispielsweise durch die Verwendung von sogenannten Härterlacken bewirkt werden. Härterlacke sind Werkstoffe, die eine katalytisch wirksame Komponente oder katalytisch wirksame Komponenten enthalten.

[0003] Insbesondere werden solche Härterlacke in sogenannten No-Mix-Verfahren verwendet, bei denen der Härterlack und der auszuhärtende Klebstoff getrennt voneinander auf die miteinander zu verklebenden Oberflächen aufgebracht werden.

[0004] Üblicherweise sind Härterlackzubereitungen sehr schnell trocknend und bilden innerhalb einer kurzen Zeit, wie z. B. annähernd 4 min, nach dem Ablüften einen Film. Der getrocknete Härterlackfilm enthält die katalytisch wirksame Komponente in fein verteilter Form. Mit Härterlack beschichtete Bauteile können üblicherweise nach dem Trocknen des Härterlacks bei Raumtemperatur über einen längeren Zeitraum, beispielsweise bis zu 30 Tage, gelagert werden, ohne dass die katalytischen Eigenschaften des Härterlacks merklich beeinträchtigt werden.

[0005] Folglich kann die Verklebung von Bauteilen bei Verwendung solcher Härterlacke im Wesentlichen wie bei einem 1-Komponenten-System durchgeführt werden und müssen Topfzeiten nicht berücksichtigt werden. Zusätzlich zu dieser Vereinfachung der Verarbeitung ermöglichen No-Mix-Verfahren zudem eine räumliche und zeitliche Trennung der Vorbehandlung der Bauteiloberflächen und deren Verklebung.

[0006] Mit Härterlack beschichtete Oberflächen können beispielsweise mit anaerob härtenden Klebstoffen oder Methacrylat-Klebstoffen nach relativ kurzen Härtingszeiten klebtechnisch verbunden werden.

[0007] Härterlacke können beispielsweise Katalysatoren auf Basis von Übergangsmetallionen, wie z. B. Cu(II), beinhalten. Diese Übergangsmetallionen katalysieren beispielsweise die Aushärtung anaerob härtender Klebstoffe. Somit können unter Verwendung von Härterlacken, die solche Ionen enthalten, Bauteile auch mit Oberflächen verbunden werden, die nicht metallisch sind und folglich keine Metallionen aufweisen. Insbesondere können solche Härterlacke auf Kunststoffoberflächen oder auch auf hochlegierten Stahloberflächen angewandt werden, die ohne Härterlack keine anaerobe Härtung von Klebstoffen zulassen.

[0008] Eine Übersicht über solche Klebstoffsysteme, insbesondere anaerob härtende Klebstoffe und Methacrylat-Klebstoffe, wird von Dr. Gerd Habenicht in „Kleben: Grundlagen, Technologie, Anwendungen“, 3. Auflage, Springer-Verlag, 1997 (ISBN 3-540-62445-7) gegeben.

[0009] Die bekannten Vorbehandlungsverfahren unter Verwendung von Härterlacken erfordern somit das gezielte Auftragen solcher Härterlacke auf eine der zu verklebenden Oberflächen, wodurch die Vorbehandlung zeitaufwendig und kostenintensiv wird. Zusätzliche Kosten entstehen überdies durch die erforderliche Lagerung der Härterlacke. Des Weiteren bestehen auf Grund der in den Härterlacken enthaltenen Lösungsmittel Probleme bezüglich der Umweltverträglichkeit der verwendeten Materialien.

[0010] Im Licht des zuvor erörterten Stands der Technik liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein effizientes, kostengünstiges und umweltverträgliches Verfahren zur Vorbehandlung einer Oberfläche eines Substrats, insbesondere für einen nachfolgenden Klebprozess, bereitzustellen. Überdies zielt die Erfindung darauf ab, ein Verfahren zur Beschichtung einer solchen vorbehandelten Substratoberfläche, ein Verfahren zur Verbindung eines Substrats, das eine so vorbehandelte Oberfläche aufweist, mit einem Element sowie Produkte, die durch diese Verfahren erhältlich sind, zur Verfügung zu stellen.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0011] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1, ein Vorbehandlungsprodukt mit den Merkmalen des Anspruchs 13, ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 14, ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 16 und ein Produkt mit den Merkmalen des Anspruchs 19 gelöst. Vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung folgen aus den Unteransprüchen.

[0012] Gemäß dem ersten Aspekt stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Vorbehandlung einer Oberfläche eines Substrats, insbesondere für

einen nachfolgenden Klebprozess, bereit. Bei dem Verfahren wird durch eine Entladung zwischen Elektroden in einem Prozessgas ein Atmosphärendruckplasma erzeugt, ist mindestens eine der Elektroden eine Opferelektrode oder Targetelektrode, von der durch die Entladung Material abgetragen oder abgelöst wird, wobei es sich (i) bei dem abgetragenen Material um Partikel handelt und/oder (ii) aus dem abgetragenen Material Partikel entstehen, und werden die Partikel so auf der Oberfläche des Substrats abgeschieden oder auf die Oberfläche des Substrats aufgebracht, dass sie an der Oberfläche des Substrats zumindest teilweise freiliegen, wobei die auf der Oberfläche des Substrats abgeschiedenen Partikel metallhaltige oder metallionenhaltige Partikel sind.

[0013] Die Begriffe „Opferelektrode“ und „Targetelektrode“ werden hierin synonym verwendet.

[0014] Partikel können durch Agglomerationsprozesse des abgetragenen Materials, insbesondere in einem relaxierenden Bereich des Atmosphärendruckplasmas, entstehen oder gebildet werden. Im Einzelnen kann es im Zeitraum zwischen dem Abtragen des Materials von der Opferelektrode und der Abscheidung auf der Oberfläche des Substrats zur Entstehung bzw. Bildung von Partikeln kommen. Wie sich zeigte, erfolgt die Entstehung bzw. Bildung von Partikeln vor allem in einem relaxierenden Bereich des Atmosphärendruckplasmas. Die Erfinder haben festgestellt, dass sich im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens die Ausbeute an Partikeln, insbesondere Nanopartikeln, durch Kontrolle der Verweildauer des Materials in dem relaxierenden Bereich des Atmosphärendruckplasmas, steigern lässt. Die Verweildauer in dem relaxierenden Bereich des Atmosphärendruckplasmas kann durch Vergrößern der Weglänge in dem relaxierenden Bereich des Atmosphärendruckplasmas erhöht werden.

[0015] Die Kontrolle der Verweildauer wird vorteilhaft unter Berücksichtigung des Befunds vorgenommen, dass durch Erhöhen der Verweildauer des Materials in dem relaxierenden Bereich des Atmosphärendruckplasmas zunächst die Ausbeute an Nanopartikeln gesteigert werden kann, wobei es eine Obergrenze der Verweildauer gibt, von der an es zur vermehrten Bildung größerer Partikel, insbesondere Mikropartikel, kommt.

[0016] Unter einem „aktiven“ Plasmabereich wird allgemein ein Plasmabereich verstanden, der sich innerhalb des Volumens befindet, das von den Elektroden begrenzt wird, zwischen denen eine Spannung anliegt, durch die das Plasma erzeugt wird. In dem aktiven Plasmabereich liegen freie Elektronen und Ionen getrennt vor.

[0017] Hingegen befindet sich der relaxierende Bereich des Plasmas außerhalb der Anregungszone, die durch die genannten Elektroden begrenzt ist. Der relaxierende Bereich des Plasmas wird gelegentlich auch als „after glow“-Bereich bezeichnet. In dem relaxierenden Bereich des Plasmas liegen keine freien Elektronen und Ionen mehr vor, sondern vielmehr angeregte Atome oder Moleküle.

[0018] Der relaxierende Bereich des Atmosphärendruckplasmas ist im Falle einer Plasmadüse der Bereich auf der Abströmseite der Anregungszone (also beginnend an der Elektrode näher am Auslass der Plasmadüse), der durch das Ende der sichtbaren Plasmaflamme begrenzt wird. Typischerweise erstreckt sich die Plasmaflamme etwa 10 mm über den Auslass der Plasmadüse hinaus.

[0019] Bei einer Standard-Atmosphärendruckplasmadüse ist der Abstand zwischen der Elektrode, die näher am Auslass der Plasmadüse liegt, und dem Auslass typischerweise im Bereich von 2–5 mm. Wie die Erfinder festgestellt haben, war die Ausbeute an Nanopartikeln, verglichen mit der o. g. Standard-Atmosphärendruckplasmadüse, signifikant größer, wenn eine Atmosphärendruckplasmadüse mit einem Abstand zwischen der Elektrode, die näher am Auslass der Plasmadüse liegt, und dem Auslass der Düse von etwa 50 mm verwendet wurde. In beiden Fällen war die Länge der Plasmaflamme, die sich über den Auslass der Plasmadüse hinaus erstreckte, vergleichbar groß (etwa 10 mm)

[0020] Als Elektrode im erfindungsgemäßen Sinn wird jedes Element, z. B. jeder Bestandteil einer Vorrichtung zur Erzeugung des Atmosphärendruckplasmas, insbesondere einer Plasmadüse, verstanden, das zumindest zeitweise Ausgangs- oder Endpunkt des Entladungsfilaments ist.

[0021] Im Sinne der vorliegenden Anmeldung wird die Elektrode, von der in dem erfindungsgemäßen Verfahren durch die das Plasma erzeugende Entladung Material abgetragen oder abgelöst wird, als „Opferelektrode“ oder „Targetelektrode“ bezeichnet. In dem erfindungsgemäßen Verfahren können mehrere Elektroden, insbesondere Elektroden aus den gleichen oder unterschiedlichen Elektrodenmaterialien, Opferelektroden sein. Jedoch kann auch genau eine der Elektroden Opferelektrode sein.

[0022] Unter einem „Atmosphärendruckplasma“, das auch als AD-Plasma oder Normaldruckplasma bezeichnet wird, versteht man ein Plasma, bei dem der Druck ungefähr dem Atmosphärendruck entspricht. C. Tendero et al. geben in „Atmospheric pressure Plasmas: A review“, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2006, S. 2–30 einen Überblick über Atmosphärendruckplasmen.

[0023] Der Begriff „Partikel“ bezeichnet Teilchen eines bestimmten Materials, insbesondere makroskopische Teilchen, in Abgrenzung von einzelnen Atomen oder Molekülen oder Clustern davon.

[0024] Der Begriff „metallhaltige Partikel“ bezeichnet hierin Partikel, die ein Metall und/oder eine Metallverbindung, insbesondere ein Metallhalogenid, wie beispielsweise ein Metallchlorid, ein Metallbromid oder ein Metallioid, oder auch ein Metallchalkogenid, wie beispielsweise ein Metalloxid oder ein Metallsulfid, oder auch ein Metallhydroxid, ein Metallcarbonat oder ein Metallcarboxylat oder sonstige Metallsalze, enthalten. Der Begriff „metallhaltige Partikel“ umfasst insbesondere auch Partikel, die vollständig aus einem Metall oder aus mehreren Metallen bestehen.

[0025] Die auf der Oberfläche des Substrats abgeschiedenen Partikel sind metallhaltige oder metallionenhaltige Partikel. Bevorzugt sind die auf der Oberfläche des Substrats abgeschiedenen Partikel metallionenhaltige Partikel.

[0026] Das Substrat kann ein Festkörper beliebiger Ausführung, z. B. ein Werkstück, ein Bauteil, ein Füge- teil oder dergleichen, sein.

[0027] Die Partikel werden so auf der Oberfläche des Substrats abgeschieden, dass sie an der Oberfläche des Substrats zumindest teilweise freiliegen, also zumindest teilweise nicht durch eine Schicht eines anderen Materials bedeckt sind.

[0028] Die Anordnung der Partikel an der Oberfläche des Substrats, so dass sie an der Substratoberfläche zumindest teilweise freiliegen, ist vorzugsweise ein mechanisch stabiler Zustand. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform sind die abgeschiedenen Partikel in ihren Positionen an der Oberfläche des Substrats so fixiert, dass sie an der Substratoberfläche zumindest teilweise freiliegen.

[0029] Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren können metallhaltige oder metallionenhaltige Partikel in effizienter und kostengünstiger Weise hergestellt werden. Überdies können die so hergestellten Partikel direkt auf der Oberfläche des Substrats abgeschieden werden. Da die Partikel so auf der Oberfläche des Substrats abgeschieden werden, dass sie an der Oberfläche des Substrats zumindest teilweise freiliegen, können die freiliegenden Oberflächen der Partikel in einfacher und effizienter Weise mit einem auf die Substratoberfläche aufgetragenen Material, insbesondere einer Schicht aus einem Klebstoff, also einer Klebstoffschicht, katalytisch wechselwirken. Insbesondere können in den Partikeln vorhandene Metallionen eine solche katalytische Wechselwirkung ermöglichen.

[0030] Durch das erfindungsgemäße Verfahren vorbehandelte Substratoberflächen können somit ohne weiteren Behandlungsschritt einem Klebprozess unter Verwendung katalytisch aushärtender Klebstoffe zugeführt werden. Der Einsatz lösungsmittelhaltiger Härterlacke ist nicht erforderlich. Folglich bietet das erfindungsgemäße Verfahren auch eine erheblich verbesserte Umweltverträglichkeit. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren vorbehandelte Substrate können außerdem unter geeigneten Lagerbedingungen über einen praktisch unbegrenzten Zeitraum ohne nennenswerte Verschlechterung der katalytischen Eigenschaften der auf der Substratoberfläche abgeschiedenen Partikel gelagert werden.

[0031] Die Partikel können so auf der Oberfläche des Substrats abgeschieden werden, dass sie an der Substratoberfläche separat oder getrennt voneinander angeordnet sind. In diesem Fall wird durch die abgeschiedenen Partikel keine durchgehende Schicht an der Substratoberfläche gebildet.

[0032] Vorzugsweise beträgt der Metallgehalt oder der Metallionengehalt innerhalb eines Bereichs des vorbehandelten Substrats, der sich von der Substratoberfläche 10 nm in das Substrat hinein erstreckt, relativ zu diesem Bereich des Substrats nicht weniger als 0,5 at%, bevorzugt nicht weniger als 1 at%, bevorzugter nicht weniger als 2 at%, noch bevorzugter nicht weniger als 3 at% und am bevorzugtesten nicht weniger als 5 at%. In diesem Fall kann eine besonders effektive katalytische Wirkung der auf der Substratoberfläche abgeschiedenen Partikel gewährleistet werden.

[0033] Der Metallgehalt oder Metallionengehalt innerhalb dieses Bereichs des vorbehandelten Substrats kann mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) mit einer Eindringtiefe von 10 nm gemessen werden.

[0034] Vorzugsweise beträgt das Verhältnis der Gesamtheit der freiliegenden Oberflächen der auf der Substratoberfläche abgeschiedenen Partikel zu der Fläche der gesamten Substratoberfläche, also die Oberflächenbelegungsdichte, nicht weniger als 1%, bevorzugt nicht weniger als 2%, bevorzugter nicht weniger als 5%, noch bevorzugter nicht weniger als 10% und am bevorzugtesten nicht weniger als 15%. In diesem Fall kann eine besonders effektive katalytische Wirkung der auf der Substratoberfläche abgeschiedenen Partikel gewährleistet werden.

[0035] Die Oberflächenbelegungsdichte kann mit Rasterelektronenmikroskopie (REM) oder mit Rasterkraftmikroskopie (AFM) gemessen werden.

[0036] Die Partikel können so auf der Oberfläche des Substrats abgeschieden werden, dass sie zumindest teilweise von der Oberfläche des Substrats

hervorstehen. Dadurch kann die katalytische Wirkung der Partikel weiter erhöht werden. Überdies bewirkt die durch das Hervorstehen der Partikel von der Substratoberfläche hervorgerufene Unebenheit oder Rauigkeit der Substratoberfläche ein verbessertes Anhaften einer auf diese Oberfläche aufgetragenen Schicht, wie beispielsweise einer Klebstoffschicht.

[0037] Die Partikel können so auf der Oberfläche des Substrats abgeschieden werden, dass sie teilweise in die Substratoberfläche eindringen oder einsinken. Auf diese Weise kann eine besonders stabile Haftung der Partikel an dem Substrat erzielt werden.

[0038] Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Oberfläche der Partikel durch ein oder mehrere Oxidationsmittel modifiziert. Dabei reagiert das Oxidationsmittel mit dem Metall auf der Oberfläche der Partikel und es kommt zur Bildung von einer oder mehreren chemischen Metallverbindungen. In einer Ausführungsform reagieren die Partikel mit dem Oxidationsmittel vollständig unter Bildung der entsprechenden Metallverbindungen ab. In einer anderen, bevorzugten Ausführungsform kommt es jedoch nur zu einer teilweisen Reaktion zwischen dem Material der Partikel und dem Oxidationsmittel, so dass es dabei zur Bildung metallhaltiger Partikel mit einem metallischen Kern und einer äußeren Schicht aus einer Metallverbindung an der Partikeloberfläche kommt. Die Metallverbindungsschicht besteht aus einer oder mehreren Verbindungen des entsprechenden Metalls. Bei diesen Metallverbindungen kann es sich beispielsweise um Metallchalkogenide, wie beispielsweise Metalloxide oder Metallsulfide; Metallhydroxide; um Metallhalogenide, wie beispielsweise Metallchloride; Metallbromide; Metalliodide; oder auch um Metallcarbonate oder Metallcarboxylate oder um sonstige Metallsalze handeln. Des Weiteren kann die Metallverbindungsschicht aus einem Gemisch aus mehreren der oben genannten Metallverbindungen bestehen.

[0039] Die Metallionen in der Metallverbindungsschicht können in mehreren Oxidationsstufen vorliegen, beispielsweise als Cu(I)/Cu(II), Co(II)/Co(III), Fe(II)/Fe(III), Ti(III)/Ti(IV) oder Mn(II)/Mn(IV). Dies ist beispielsweise bei Mischoxiden der Fall.

[0040] Vorzugsweise weist die Metallverbindungsschicht jedes der auf der Substratoberfläche abgeschiedenen Partikel eine durchschnittliche Dicke von 1 bis 200 nm, bevorzugt von 2 bis 100 nm, bevorzugter von 2 bis 50 nm, und am bevorzugtesten von 3 bis 10 nm, auf.

[0041] Geeignete Oxidationsmittel zur Verwendung in dem erfindungsgemäßen Verfahren sind dem Fachmann bekannt. Diese umfassen unter anderem gasförmige Halogene, gasförmige Chalkogene, Oxide der Nichtmetalle sowie anorganische und organische Säuren.

Bei gasförmigen Halogenen kann es sich um Chlorgas, Bromdämpfe oder Joddämpfe handeln. Als gasförmiges Chalkogen wird vorzugsweise Sauerstoff verwendet. Als Oxide der Nichtmetalle werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt Kohlendioxid, Wasserdampf sowie Schwefel(VI)oxid eingesetzt. Die anorganischen Säuren zur Verwendung in dem erfindungsgemäßen Verfahren umfassen gasförmige Halogenwasserstoffsäuren, wie Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure, sowie sonstige anorganische Säuren, wie beispielsweise Schwefelsäure. Als organische Säuren sind insbesondere Ameisensäure, Essigsäure, Trifluoressigsäure sowie Trifluormethansulfonsäure für die Verwendung als ein Oxidationsmittel besonders geeignet.

[0042] Das Oxidationsmittel kann in flüssigem Zustand als Aerosol verwendet werden, bevorzugt ist jedoch die Verwendung des Oxidationsmittels im gasförmigen Zustand.

[0043] Das Oxidationsmittel kann in dem Prozessgas enthalten sein. In diesem Fall kann das Oxidationsmittel zusammen mit dem Prozessgas über eine gemeinsame Leitung in eine Vorrichtung zur Erzeugung des Atmosphärendruckplasmas, insbesondere eine Plasmadüse, eingeleitet werden. Vorzugsweise wird das Oxidationsmittel jedoch dem Partikelstrom in einem unteren Abschnitt einer solchen Vorrichtung über eine separate Leitung zugeführt. Diese Vorgehensweise verhindert, dass es zu unerwünschten Reaktionen zwischen dem Oxidationsmittel und dem Opferelektrodenmaterial oder zur Zersetzung des Oxidationsmittels in dem Plasma kommt.

[0044] Die Vorrichtung zur Erzeugung des Atmosphärendruckplasmas, insbesondere die Plasmadüse, umfasst bevorzugt zwei getrennte Leitungen bzw. Zuleitungen, nämlich eine zum Zuführen des Prozessgases und eine zum Zuführen des Oxidationsmittels. Die Leitung zum Zuführen des Oxidationsmittels ist vorzugsweise unterhalb der Leitung zum Zuführen des Prozessgases angeordnet.

[0045] Die Leitung zum Zuführen des Oxidationsmittels ist vorzugsweise an der Vorrichtung in einem relaxierenden Bereich des Plasmas angeordnet. Durch eine solche Anordnung der Leitung zum Zuführen des Oxidationsmittels können unerwünschte Reaktionen zwischen dem Oxidationsmittel und dem Opferelektrodenmaterial und eine Zersetzung des Oxidationsmittels in dem Plasma besonders zuverlässig verhindert werden.

[0046] Das Oxidationsmittel kann als reine Substanz oder als Gemisch mit einem geeigneten Trägergas in die Vorrichtung, insbesondere die Plasmadüse, eingeleitet werden. Bei einem solchen Trägergas

kann es sich unter anderem um Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, ein Edelgas wie Argon oder Mischungen davon, insbesondere um Druckluft, handeln. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Trägergas identisch mit dem verwendeten Prozessgas. Die Verdünnung des Oxidationsmittels durch ein Trägergas sowie die gezielte Einleitung dieses Gemisches durch eine Leitung ermöglichen es, die Dicke sowie die Zusammensetzung der Metallverbindingsschicht der Partikel auf eine besonders effiziente Weise zu kontrollieren.

[0047] In einer weiteren Ausführungsform wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kein Oxidationsmittel verwendet und die abgeschiedenen Partikel bestehen im Wesentlichen aus einem oder mehreren Metallen. Wenn das durch das erfindungsgemäße Verfahren vorbehandelte Substrat anschließend in Gegenwart von Luftsauerstoff/Luftfeuchtigkeit/CO₂ gelagert wird, kann es dabei zur Bildung einer aus Metalloxiden, -hydroxiden, -carbonaten und Mischverbindungen davon bestehenden Schicht auf der Oberfläche der abgeschiedenen Partikel kommen. Diese Schicht kann auch aus Mischoxiden, wie Cu(I)/Cu(II)-Oxid, bestehen.

[0048] Die Metallverbindingsschicht bleibt nach dem Abscheiden der metallhaltigen Partikel auf der Oberfläche des Substrats zumindest teilweise auf den metallhaltigen Partikeln haften. Vorzugsweise bleiben mehr als 10 Gew.-%, bezogen auf das ursprüngliche Gewicht der Metallverbindingsschicht, bevorzugter mindestens 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-% der Metallverbindingsschicht nach dem Abscheiden der Partikel auf der Oberfläche des Substrats erhalten.

[0049] Die Partikel können bei Atmosphärendruck auf der Oberfläche des Substrats abgeschieden werden. Dies ermöglicht eine besonders einfache und kostengünstige Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, da keine Niederdruckeinrichtungen, wie z. B. Niederdruckkammern, Vakuumpumpen, Vakuumventile und dergleichen, erforderlich sind.

[0050] Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung kann, insbesondere bei Verwendung einer Plasmadüse zur Erzeugung des Atmosphärendruckplasmas und zur Herstellung der Partikel, die Oberfläche des Substrats durch das Atmosphärendruckplasma aufgeraut werden. Durch das Aufrauen wird in erster Linie die Topografie der Substratoberfläche geändert.

[0051] Durch dieses Aufrauen der Substratoberfläche kann die Haftung der Partikel und/oder die Haftung einer in einem nachfolgenden Schritt aufgetragenen Schicht, insbesondere einer Klebstoffschicht, weiter verbessert werden. Da sowohl die Erzeugung des Atmosphärendruckplasmas als auch die Herstellung der Partikel durch die Entladung zwi-

schen den Elektroden erfolgt, können das Plasma und die Partikel in einem Schritt unter Verwendung einer einzelnen Vorrichtung, wie beispielsweise einer Plasmadüse, bereitgestellt werden. Somit wird das erfindungsgemäße Verfahren weiter vereinfacht und kann die Verfahrenseffizienz weiter erhöht werden. Überdies ist eine solche Aufrauhung der Substratoberfläche durch das Atmosphärendruckplasma ökologisch unbedenklich.

[0052] Die Oberfläche des Substrats kann durch das Atmosphärendruckplasma aktiviert werden. Durch die Aktivierung wird in erster Linie die Topochemie der Substratoberfläche geändert. Insbesondere können die Benetzungseigenschaften und/oder die adhäsiven Eigenschaften der Oberfläche verbessert werden, wodurch eine bessere Haftung der Partikel und/oder einer nachfolgend aufgetragenen Schicht, insbesondere einer Klebstoffschicht, ermöglicht wird.

[0053] Eine Aktivierung der Substratoberfläche durch das Atmosphärendruckplasma ist insbesondere bei Substratoberflächen mit schlechten adhäsiven Eigenschaften, wie beispielsweise bei polymeren Substraten aus Polypropylen (PP), Polyethylen (PE), Ethylentetrafluorethylen (ETFE), Polyphenylsulfid (PPS) etc., besonders vorteilhaft. Beispielsweise können bei der Aktivierung von Kunststoffoberflächen neue funktionelle Gruppen durch den Einbau von Elementen, bevorzugt Sauerstoff, in die Oberfläche gebildet werden. Diese funktionellen Gruppen können mit einer in einem späteren Schritt auf die Substratoberfläche aufgetragenen Schicht, insbesondere einer Klebstoffschicht, reagieren und dadurch die Haftung einer solchen Schicht an der Substratoberfläche weiter verbessern.

[0054] Da das Atmosphärendruckplasma und die Partikel erfindungsgemäß in einem Schritt erzeugt werden, wie oben bereits ausführlich dargelegt wurde, kann eine solche Aktivierung in besonders einfacher und effizienter Weise durchgeführt werden.

[0055] Die Oberfläche des Substrats kann durch das Atmosphärendruckplasma gereinigt werden. Insbesondere kann durch das Atmosphärendruckplasma eine Feinstreinigung der Oberfläche des Substrats erfolgen. Beispielsweise können durch das Atmosphärendruckplasma Kohlenwasserstoffe, Adsorbatschichten, Ölschichten oder dergleichen von der Substratoberfläche entfernt werden.

[0056] Die Oberfläche des Substrats kann durch das Atmosphärendruckplasma aufgeraut und/oder aktiviert und/oder gereinigt werden.

[0057] Das Aufrauen und/oder das Aktivieren und/oder das Reinigen der Oberfläche des Substrats durch das Atmosphärendruckplasma kann vor dem Abscheiden der Partikel auf der Substratoberfläche

und/oder im Wesentlichen während bzw. während des Abscheidens der Partikel auf der Substratoberfläche erfolgen. Somit können das Abscheiden der Partikel und das Aufrauen und/oder Aktivieren und/oder Reinigen der Substratoberfläche in besonders einfacher und effizienter Weise in einem Verfahrensschritt durchgeführt werden.

[0058] Die Oberfläche des Substrats kann vollständig mit den darauf abgeschiedenen Partikeln belegt oder bedeckt werden, z. B. für spätere vollflächige Klebungen, wie beispielsweise bei Elektroblechen. Insbesondere kann durch die abgeschiedenen Partikel eine dichte metallhaltige oder metallionenhaltige Beschichtung auf der Substratoberfläche ausgebildet werden.

[0059] Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung wird die Oberfläche des Substrats nicht vollständig mit den darauf abgeschiedenen Partikeln belegt oder bedeckt. In diesem Fall kann eine in einem späteren Schritt aufgebrachte Schicht, wie z. B. eine Klebstoffschicht, direkt mit der Substratoberfläche, beispielsweise einer Polymeroberfläche, wechselwirken. Eine solche Wechselwirkung kann die Haftung der nachfolgend aufgetragenen Schicht weiter verbessern.

[0060] Die Partikel können beispielsweise lokal, z. B. im Bereich von späteren Klebnähten, auf der Substratoberfläche abgeschieden werden.

[0061] Das Substrat kann aus einem Material bestehen, das nicht metallisch ist. Insbesondere kann das Substrat aus Kunststoff, wie beispielsweise einem Polymer (z. B. PP, PE, ETFE, PPS etc.), oder auch aus Holz, Glas oder Keramik bestehen. Das Substrat kann aus einem Kompositmaterial, wie z. B. CFK (kohlenstoffverstärkter Kunststoff) oder GFK (glasfaserverstärkter Kunststoff), oder aus Gummi bestehen. Eine mit den Partikeln zu versehende Oberfläche des Substrats kann mit einem Lack und/oder einer Farbe oder dergleichen beschichtet sein.

[0062] Insbesondere bei Verwendung eines Kunststoffsubstrats können die Partikel aufgrund der Temperatur des Atmosphärendruckplasmas und der Wärmekapazität der metallhaltigen oder metallionenhaltigen Partikel mit besonders hoher Haftung auf das Substrat aufgebracht werden. Beispielsweise können die Partikel direkt oder unmittelbar nach ihrer Herstellung, z. B. mit einer Plasmadüse, auf der Substratoberfläche abgeschieden werden. Aufgrund der durch den Plasmaprozess erhöhten Temperatur der metallhaltigen oder metallionenhaltigen Partikel können diese teilweise in die Kunststoffoberfläche einschmelzen und werden somit besonders stabil und zuverlässig an dieser Oberfläche gehalten.

[0063] Bei Verwendung eines Glas- oder Keramiksubstrats kann die Haftung der Partikel an der Sub-

stratoberfläche beispielsweise durch eine Aktivierung oder Funktionalisierung der Substratoberfläche, z. B. durch das Atmosphärendruckplasma, verbessert werden. Insbesondere kann, z. B. durch das Atmosphärendruckplasma, eine Adsorbatschicht an der Substratoberfläche entfernt werden, wodurch die Reaktivität der Oberfläche erhöht und somit eine bessere Haftung der Partikel an der Oberfläche ermöglicht wird.

[0064] Das Substrat kann aus einem metallischen Material bestehen, insbesondere aus einem metallischen Material, das keine freien Metallionen aufweist oder abgeben kann, wie beispielsweise hochlegiertem Stahl. Das Substrat kann beispielsweise aus Edelstahl oder anodisiertem Aluminium bestehen und/oder eine verchromte oder vernickelte Oberfläche aufweisen. Das Substrat kann aus Cd, Cr, Au, Mg, Ti, Zn oder Legierungen mit diesen Metallen bestehen oder eine mit einem solchen Material beschichtete Oberfläche aufweisen.

[0065] Die metallhaltigen oder metallionenhaltigen Partikel können aus einem Material mit einem Schmelzpunkt von mehr als 400°C bestehen. In diesem Fall kann ein sogenanntes Absprätzen von Material von der Opferelektrode besonders zuverlässig vermieden werden. Somit kann eine Beeinträchtigung der Eigenschaften einer später auf die vorbehandelte Substratoberfläche aufgetragenen Beschichtung, insbesondere eine Verschlechterung der Oberflächenstruktur der Beschichtung, die durch solche großen Partikel hervorgerufen werden könnte, besonders zuverlässig verhindert werden.

[0066] Die Opferelektrode kann ein Übergangsmetall umfassen. Bevorzugt besteht die Opferelektrode aus einem Übergangsmetall. Die Opferelektrode kann aus Cu, einer Cu-haltigen Legierung, insbesondere Messing, Mn, Bronze, Co, Ni, V, Fe, Zr oder Al und/oder aus einer Legierung eines oder mehrerer dieser Metalle bestehen. Cu, Cu-haltige Legierungen, insbesondere Messing, und Mn sind als Material für die Opferelektrode besonders bevorzugt.

[0067] Die auf der Oberfläche des Substrats abgeschiedenen Partikel können ein Übergangsmetall und/oder ein Übergangsmetalloxid umfassen. Bevorzugt bestehen die auf der Oberfläche des Substrats abgeschiedenen Partikel aus einem Übergangsmetall und/oder einem Übergangsmetalloxid.

[0068] Partikel aus einem Übergangsmetall können durch Verwendung einer aus einem Übergangsmetall bestehenden Opferelektrode erzeugt werden. Die so hergestellten Übergangsmetallpartikel können auf der Oberfläche des Substrats abgeschieden werden. An der Substratoberfläche können die Übergangsmetallpartikel, z. B. bei Raumluft, teilweise oder vollständig oxidiert werden. Auf diese Weise kön-

nen Übergangsmetalloxidpartikel oder Übergangsmetallpartikel mit einer äußeren Übergangsmetalloxidschicht an der Substratoberfläche hergestellt werden. Der Grad der Oxidation der Übergangsmetallpartikel kann beispielsweise durch die Sauerstoffzufuhr/Luftfeuchtigkeit/ CO_2 und/oder die Partikelgröße gesteuert werden.

[0069] Auf der Oberfläche des Substrats abgeschiedene Partikel können auch durch die aktive Zufuhr eines Oxidationsmittels modifiziert werden. Der Grad der Modifikation der Partikel kann in diesem Fall insbesondere durch die Art und Konzentration sowie die Einwirkzeit des Oxidationsmittels gesteuert werden.

[0070] Überdies besteht die Möglichkeit, auf der Oberfläche des Substrats abgeschiedene Partikel durch Plasma, vorzugsweise das Atmosphärendruckplasma, zu modifizieren, beispielsweise zu aktivieren und/oder zu oxidieren.

[0071] Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können Übergangsmetalloxidpartikel oder Übergangsmetallpartikel mit einer äußeren Übergangsmetalloxidschicht durch Oxidieren von Partikeln, die unter Verwendung einer Übergangsmetall-Opferelektrode erhalten wurden, vor Abscheidung der Partikel auf der Substratoberfläche, insbesondere durch Verwendung eines sauerstoffhaltigen Prozessgases, wie z. B. Luft, hergestellt werden.

[0072] Die auf der Oberfläche des Substrats abgeschiedenen Partikel können aus Cu, einer Cu-haltigen Legierung, insbesondere Messing, Mn, Bronze, Co, Ni, V, Fe, Zr oder Al und/oder aus einer Legierung eines oder mehrerer dieser Metalle und/oder aus einem Oxid eines dieser Metalle bestehen. Oxide dieser Metalle können insbesondere in der oben beschriebenen Weise erzeugt werden. Besonders bevorzugt bestehen die auf der Oberfläche des Substrats abgeschiedenen Partikel aus Cu, einer Cu-haltigen Legierung, insbesondere Messing, oder Mn und/oder aus einem Oxid eines dieser Materialien.

[0073] Das Prozessgas kann ein sauerstoffhaltiges Prozessgas, wie z. B. Luft, sein. Luft kann insbesondere in Form von Druckluft zugeführt werden. Bei Verwendung eines sauerstoffhaltigen Prozessgases können in besonders einfacher Weise Metalloxidpartikel hergestellt werden, wie oben bereits ausführlich dargelegt wurde. Überdies ermöglicht die Verwendung sauerstoffhaltiger Prozessgase auch eine besonders effiziente Aktivierung der Substratoberfläche durch das Atmosphärendruckplasma. Insbesondere können in diesem Fall neue funktionelle Gruppen durch den Einbau von Sauerstoff in die Substratoberfläche, insbesondere in Kunststoffoberflächen, wie z. B. PP, PE, ETFE, PPS etc., gebildet werden, die eine nachfolgende Reaktion mit einer auf die Substratoberfläche aufgetragenen Schicht, insbesondere

einer Klebstoffschicht, bewirken und somit die Haftung der Schicht an der Substratoberfläche verbessern können.

[0074] Alternativ können andere Prozessgase verwendet werden. Verwendbare Prozessgase, die beispielsweise in Plasmadüsen verwendet werden können, sind dem Fachmann geläufig. Beispielsweise können Stickstoff, Wasserstoff, Edelgase (insbesondere Argon), Ammoniak (NH_3), Schwefel-Wasserstoff (H_2S) und Mischungen davon, insbesondere Stickstoff-Wasserstoff-Gemische und Edelgas-Wasserstoff-Gemische zum Einsatz kommen.

[0075] Die Durchflussmenge des Prozessgases durch das Atmosphärendruckplasma ist nicht besonders beschränkt und kann beispielsweise im Bereich von 300 bis 10000 l/h liegen. Da sich zeigte, dass geringere Durchflussmengen des Prozessgases tendenziell den Materialabtrag erhöhen, liegt die Durchflussmenge erfindungsgemäß vorzugsweise im Bereich von 500 bis 4000 l/h.

[0076] Das abgetragene Material und/oder die Partikel werden im erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise von dem Prozessgas transportiert. Insbesondere können die Partikel durch das Prozessgas auf der Substratoberfläche abgeschieden werden.

[0077] Die Opferelektrode kann eine längliche Form aufweisen. Im Sinne der vorliegenden Anmeldung bezeichnet der Begriff „längliche Form“ eine Form, deren Abmessung in einer Dimension größer, insbesondere erheblich größer, ist als in den zwei weiteren Dimensionen.

[0078] Insbesondere kann die Opferelektrode ein Draht, ein Stab oder ein Hohlprofil, insbesondere ein längliches Hohlprofil, sein. Die Entladung kann an einem Ende der länglichen Opferelektrode, insbesondere eines Drahts, erfolgen. Das Ende der länglichen Opferelektrode kann in Form einer Spitze, insbesondere einer Drahtspitze, vorliegen. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung weist die längliche Opferelektrode, insbesondere der Draht, der Stab oder das Hohlprofil, einen mittleren Durchmesser von 0,1 bis 20 mm, bevorzugt von 0,1 bis 10 mm, bevorzugter von 0,1 bis 5 mm und noch bevorzugter von 0,5 bis 1,5 mm, auf.

[0079] Aufgrund des Materialabtrags ist die Opferelektrode vorzugsweise nachführbar. In der vorliegenden Beschreibung bedeutet der Begriff „nachführbar“ im Zusammenhang mit einer Elektrode, dass der durch den Materialabtrag verbrauchte Teil der Elektrode, beispielsweise des Drahtes, durch Nachschieben der Elektrode ersetzt werden kann. Überdies kann die Opferelektrode drehbar oder rotierbar sein, so dass ein durch den Materialabtrag verbrauchter

Teil der Elektrode durch eine Drehung der Elektrode ersetzt werden kann.

[0080] Die Opferelektrode kann in einer Richtung parallel zu einer Strömungsrichtung des Prozessgases in der Plasmadüse oder in einer Richtung senkrecht zu der Strömungsrichtung des Prozessgases in der Plasmadüse in die Plasmadüse eingeführt sein. Für den Fall einer länglichen Opferelektrode kann die Längsachse der Opferelektrode parallel zu der Strömungsrichtung des Prozessgases in der Plasmadüse oder senkrecht zu der Strömungsrichtung des Prozessgases in der Plasmadüse liegen.

[0081] Die Entladung kann eine gepulste oder pulsierende Entladung sein. Die gepulste oder pulsierende Entladung kann insbesondere durch einen gepulsten oder pulsierenden Betrieb einer Spannungsquelle, wie z. B. eines Generators, erzeugt werden, die dafür eingerichtet ist, eine Spannung, insbesondere eine Hochspannung, zwischen den Elektroden anzulegen, und mit der die Entladung, bei der es sich vorzugsweise um eine Bogenentladung handelt, bewirkt wird. Auf diese Weise kann eine gepulste oder pulsierende Spannung erzeugt werden. Vorzugsweise wird eine asymmetrische Wechselspannung erzeugt.

[0082] Die Pulsfrequenz der Spannungsquelle, z. B. des Generators, ist nicht besonders beschränkt und kann 5 bis 70 kHz betragen, wobei der Bereich von 15 bis 40 kHz bevorzugt ist. Für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens haben sich Pulsfrequenzen von 16 bis 25 kHz, insbesondere von 17 bis 23 kHz, als besonders vorteilhaft erwiesen.

[0083] Vorzugsweise sind die Partikel Mikro- und/oder Nanopartikel. Im Sinne der vorliegenden Anmeldung werden unter Mikro- und Nanopartikeln Partikel verstanden, deren Durchmesser im Bereich von Mikrometern bzw. Nanometern liegt. Die Partikel können eine Partikelgröße bzw. einen Partikeldurchmesser im Bereich von 2 nm bis 20 µm, bevorzugt von 2 nm bis 10 µm, bevorzugter von 5 nm bis 5 µm, noch bevorzugter von 5 nm bis 1 µm und am bevorzugtesten von 5 nm bis 200 nm, aufweisen. Die Partikelgröße bzw. der Partikeldurchmesser der Partikel kann auch in einem Bereich von 5 nm bis 10 µm, 2 nm bis 5 µm, 10 nm bis 5 µm, 2 nm bis 1 µm, 10 nm bis 1 µm, 2 nm bis 200 nm, 10 nm bis 200 nm, 20 nm bis 200 nm oder 50 nm bis 200 nm liegen.

[0084] Für die Erzeugung solcher Mikro- und/oder Nanopartikel können die zwischen den Elektroden angelegte Spannung, das Material der Opferelektrode, das verwendete Prozessgas und/oder der Leistungseintrag pro Fläche der Opferelektrode geeignet gewählt werden.

[0085] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den Partikeln um Nanopartikel, also um Partikel, deren Durchmesser im Nanometerbereich, insbesondere im Bereich von 2 bis 100 nm, liegt. Ferner liegt auch der mittlere (volumengemittelte) Partikeldurchmesser der Partikel vorzugsweise im Bereich von Nano- oder Mikrometern, bevorzugter im Bereich von 2 nm bis 20 µm, besonders bevorzugt im Bereich von 2 bis 100 nm.

[0086] Die Bestimmung der Korngröße von sehr kleinen Partikeln, wie z. B. Nanopartikeln, ist beispielsweise mit Laserstreuungsverfahren oder Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) möglich. Für größere Partikel stehen auch die Siebanalyse und Zentrifugationsverfahren zur Verfügung.

[0087] Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung werden das Erzeugen des Atmosphärendruckplasmas, das Abtragen von Material und das Abscheiden der Partikel auf der Oberfläche des Substrats unter Verwendung einer Vorrichtung zur Herstellung von Partikeln in einem Atmosphärendruckplasma, insbesondere einer Plasmadüse, durchgeführt. In diesem Fall können Plasmaerzeugung, Partikelherstellung und Partikelabscheidung unter Verwendung einer einzigen Vorrichtung erfolgen, so dass das erfindungsgemäße Verfahren besonders einfach und effizient durchgeführt werden kann.

[0088] Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die Vorrichtung zur Partikelherstellung, insbesondere die Plasmadüse, ein Gehäuse mit einem Kanal, strömt das Prozessgas durch den Kanal und sind die Elektroden zumindest teilweise in dem Kanal angeordnet. Somit können die Plasmaerzeugung und die Herstellung der Partikel mit einem besonders einfachen Vorrichtungsaufbau realisiert werden. Solche Plasmadüsen sind vom grundlegenden Aufbau her aus der DE-A-10 2009 048 397 bekannt. Die DE-A-10 2009 048 397 betrifft insbesondere ein Verfahren zur Herstellung oberflächenmodifizierter Partikel in einem Atmosphärendruckplasma in einer Plasmadüse unter Verwendung einer Sputterelektrode, von der durch eine Entladung Partikel abgesputtert werden. Die abgesputterten Partikel werden beschichtet und/oder in einer auf einer Substratoberfläche abgeschiedenen Schicht dispergiert.

[0089] Die gemäß dem in der DE-A-10 2009 048 397 offenbarten Verfahren hergestellten Partikel werden in einem Auffangmedium dispergiert oder zusammen mit Beschichtungsvorläuferverbindungen auf ein Substrat auf gebracht, so dass auf dem Substrat eine Beschichtung mit darin dispergierten Partikeln ausgebildet wird. Folglich sind die Partikel vollständig in dem Auffangmedium oder in der Beschichtung aufgenommen und liegen nicht an einer Substratoberfläche frei. Substrate, die durch das in der DE-A-10 2009 048 397 offenbarte Verfahren behan-

delt werden, sind daher nicht für einen nachfolgenden Klebprozess unter Verwendung eines unter Katalyse aushärtenden Klebstoffs geeignet.

[0090] Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist das Gehäuse einen Auslass auf und werden die Partikel durch den Auslass auf der Oberfläche des Substrats abgeschieden. Bei diesem Aufbau des Gehäuses können die Partikel in einfacher Weise unmittelbar nach ihrer Erzeugung auf der Substratoberfläche abgeschieden werden.

[0091] Zumindest ein Teil des Atmosphärendruckplasmas kann als Plasmastrahl durch den Auslass auf die Oberfläche des Substrats aufgebracht werden. In diesem Fall wird in besonders einfacher Weise ein Aufräuen und/oder Aktivieren und/oder Reinigen der Substratoberfläche durch das Atmosphärendruckplasma ermöglicht.

[0092] Da sowohl die Partikel als auch der Plasmastrahl durch den Auslass des Gehäuses abgeführt werden können, kann ein Aufräuen und/oder Aktivieren und/oder Reinigen der Substratoberfläche durch das Atmosphärendruckplasma während oder im Wesentlichen während des Abscheidens der Partikel auf der Substratoberfläche einfach durchgeführt werden.

[0093] Die Vorrichtung zur Partikelherstellung, insbesondere die Plasmadüse, kann während des Abscheidens der Partikel auf der Oberfläche des Substrats relativ zu dem Substrat bewegt werden.

[0094] Durch eine Bewegung der Vorrichtung relativ zu dem Substrat in einer Richtung, die im Wesentlichen senkrecht zu der Substratoberfläche liegt, kann in einfacher und genauer Weise der Flächenbetrag der Substratoberfläche gesteuert oder eingestellt werden, auf dem die Partikel abgeschieden werden.

[0095] Die Vorrichtung zur Partikelherstellung, insbesondere die Plasmadüse, kann während des Abscheidens der Partikel auf der Oberfläche des Substrats relativ zu dem Substrat in einer Richtung oder mehreren Richtungen bewegt werden, die im Wesentlichen parallel zu der Oberfläche des Substrats liegt oder liegen. Auf diese Weise kann die Substratoberfläche gezielt lokal mit den Partikeln versehen werden. Beispielsweise kann die Substratoberfläche für eine spätere Aufbringung einer lokalen Klebstoffschicht, wie beispielsweise einer Klebnaht, vorbehandelt werden. Eine Verwendung von Masken oder dergleichen ist nicht erforderlich.

[0096] Gemäß einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Vorbehandlungsprodukt, insbesondere ein vorbehandeltes Substrat, das durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Oberflächenvorbehandlung erhältlich ist.

[0097] Bei dem Vorbehandlungsprodukt können die metallhaltigen oder metallionenhaltigen Partikel zumindest teilweise von der Oberfläche des Substrats hervorstehen.

[0098] Bei dem Vorbehandlungsprodukt kann das Substrat aus einem Material bestehen, das nicht metallisch ist. Insbesondere kann das Substrat aus Kunststoff, wie z. B. einem Polymer (z. B. PP, PE, ETFE, PPS, etc.), oder auch aus Holz, Glas oder Keramik bestehen. Das Substrat kann aus einem Kompositmaterial, wie z. B. CFK oder GFK, oder aus Gummi bestehen. Eine mit den Partikeln versehene Oberfläche des Substrats kann mit einem Lack und/oder einer Farbe oder dergleichen beschichtet sein.

[0099] Bei dem Vorbehandlungsprodukt kann das Substrat aus einem metallischen Material bestehen, insbesondere aus einem metallischen Material, das keine freien Metallionen aufweist oder abgeben kann, wie beispielsweise hochlegiertem Stahl. Das Substrat kann beispielsweise aus Edelstahl oder anodisiertem Aluminium bestehen und/oder eine verchromte oder vernickelte Oberfläche aufweisen. Das Substrat kann aus Cd, Cr, Au, Mg, Ti, Zn oder Legierungen mit diesen Metallen bestehen oder eine mit einem solchen Material beschichtete Oberfläche aufweisen.

[0100] Bei dem Vorbehandlungsprodukt kann die Oberfläche des Substrats vollständig mit den metallhaltigen oder metallionenhaltigen Partikeln belegt oder bedeckt sein.

[0101] Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Oberfläche des Substrats bei dem Vorbehandlungsprodukt nicht vollständig mit den metallhaltigen oder metallionenhaltigen Partikeln belegt oder bedeckt.

[0102] Bei dem Vorbehandlungsprodukt können die auf der Oberfläche des Substrats abgeschiedenen Partikel ein Übergangsmetall und/oder ein Übergangsmetalloxid umfassen. Bevorzugt bestehen die auf der Oberfläche des Substrats abgeschiedenen Partikel aus einem Übergangsmetall und/oder einem Übergangsmetalloxid.

[0103] Die auf der Oberfläche des Substrats abgeschiedenen Partikel können aus Cu, einer Cu-haltigen Legierung, insbesondere Messing, Mn, Bronze, Co, Ni, V, Fe, Zr oder Al und/oder aus einer Legierung eines oder mehrerer dieser Metalle und/oder aus einem Oxid eines dieser Metalle bestehen. Besonders bevorzugt bestehen die auf der Oberfläche des Substrats abgeschiedenen Partikel aus Cu, einer Cu-haltigen Legierung, insbesondere Messing, oder Mn und/oder aus einem Oxid eines dieser Materialien.

[0104] Bei dem Vorbehandlungsprodukt können die metallhaltigen oder metallionenhaltigen Partikel eine Partikelgröße im Bereich von 2 nm bis 20 µm, bevorzugt von 2 nm bis 10 µm, bevorzugter von 5 nm bis 5 µm, noch bevorzugter von 5 nm bis 1 µm und am bevorzugtesten von 5 nm bis 200 nm, aufweisen. Die Partikelgröße der Partikel kann auch in einem Bereich von 5 nm bis 10 µm, 2 nm bis 5 µm, 10 nm bis 5 µm, 2 nm bis 1 µm, 10 nm bis 1 µm, 2 nm bis 200 nm, 10 nm bis 200 nm, 20 nm bis 200 nm oder 50 nm bis 200 nm liegen.

[0105] Bei dem Vorbehandlungsprodukt können die metallhaltigen oder metallionenhaltigen Partikel zumindest teilweise in die Oberfläche des Substrats eingedrungen, beispielsweise eingeschmolzen, sein. Die metallhaltigen oder metallionenhaltigen Partikel können zumindest teilweise so in der Oberfläche des Substrats aufgenommen sein, dass der gesamte Bereich der Partikel, der sich innerhalb des Substrats befindet, in direktem oder unmittelbarem Kontakt zu dem Substrat steht.

[0106] In dem Bereich, in dem die Partikel aus dem Substrat hervortreten bzw. hervorstehen, kann ein Vorsprung, z. B. in der Form eines Seitenwalls, entlang der Umfangsrichtung der Partikel parallel zu der Substratoberfläche vorliegen. Ein solcher Vorsprung kann beispielsweise durch ein Einschmelzen von durch den Plasmaprozess erwärmten metallhaltigen oder metallionenhaltigen Partikeln an der Oberfläche eines Kunststoffsubstrats und durch ein Verdrängen von geschmolzenem Kunststoffmaterial an die Seiten der Partikel, in ähnlicher Weise wie bei einem Meteoriteneinschlag, erzeugt werden.

[0107] Eine solche Struktur der Substratoberfläche unterscheidet sich grundlegend von den durch konventionelle Vorbehandlungsverfahren erzielten Strukturen. Insbesondere liegen Metallionen in Härterlacken nicht als Partikel vor, so dass mit solchen Härterlacken behandelte Oberflächen keine metallhaltigen oder metallionenhaltigen Partikel aufweisen.

[0108] Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren vorbehandelte Oberfläche des Vorbehandlungsprodukts weist verglichen mit der unbehandelten Oberfläche verbesserte adhäsive Eigenschaften auf. Insbesondere erhöht sich durch das erfindungsgemäße Vorbehandlungsverfahren die Oberflächenenergie der Oberfläche des Vorbehandlungsprodukts, also des Substrats. Beispielsweise kann bei einem PE-Substrat mit einer ursprünglichen Oberflächenenergie von 31 mN/m die Oberflächenenergie durch das erfindungsgemäße Vorbehandlungsverfahren auf mehr als 40 mN/m, bevorzugt auf mehr als 50 mN/m, erhöht werden.

[0109] Die Oberflächenenergie einer Substratoberfläche kann auf die folgende Weise gemessen werden:

Die Kontur flüssiger Tropfen auf Festkörperoberflächen wird durch ihre Gravitationskraft, ihre Oberflächenspannung sowie die Oberflächenenergie der Festkörperunterlage bestimmt. Daher kann der Kontaktwinkel einer bekannten Testflüssigkeit mit definierter Oberflächenspannung verwendet werden, um die freie Oberflächenenergie sowie die polaren und dispersen Bindungskräfte eines Festkörpers zu bestimmen.

[0110] Für die Analyse der Oberflächenenergie kann ein „Krüss G2“ Kontaktwinkelmessgerät eingesetzt werden. Die Testflüssigkeit wird, z. B. mit einer Spritze, auf die Oberfläche appliziert. Die Kontur des entstehenden Flüssigkeitstropfens wird, z. B. mit Hilfe einer CCD Kamera, digital aufgezeichnet. Der Benetzungswinkel des sich vergrößernden Tropfens wird in-situ mit Hilfe einer Fit-Prozedur bestimmt. Die Oberflächenenergie wird nach der Methode von Owens-Wendt-Rabel und Kaebel unter der Verwendung von Wasser (Oberflächenspannung: 72,8 mN/m; disperser Anteil: 21,8 mN/m; polarer Anteil: 51,0 mN/m), Diiodmethan (Oberflächenspannung: 50,8 mN/m; disperser Anteil: 50,0 mN/m; polarer Anteil: 0,0 mN/m) und Ethylenglykol (Oberflächenspannung: 47,7 mN/m; disperser Anteil: 30,9 mN/m; polarer Anteil: 16,0 mN/m) als Testflüssigkeiten ermittelt.

[0111] Die Messung der Kontaktwinkel wird dynamisch während des Auftrags der Testflüssigkeiten vorgenommen. Der dynamische Modus wird verwendet, um den Effekt der chemischen Wechselwirkung zwischen Testflüssigkeit und Oberfläche zu minimieren. Zur Bestimmung der Kontaktwinkel sowie des statistischen Fehlers werden der Mittelwert sowie die Standardabweichung aus 25 Einzelmessungen ermittelt.

[0112] Gemäß einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Beschichtung einer Oberfläche eines Substrats. Das Verfahren umfasst die Schritte des Vorbehandelns der Oberfläche des Substrats durch das erfindungsgemäße Vorbehandlungsverfahren und des Aufbringens einer Schicht auf die vorbehandelte Oberfläche des Substrats.

[0113] Vorzugsweise beträgt der Metallgehalt oder der Metallionengehalt innerhalb eines Bereichs des vorbehandelten Substrats, der sich von dem mit der Schicht zu versehenen Abschnitt der Substratoberfläche 10 nm in das Substrat hinein erstreckt, relativ zu diesem Bereich des Substrats nicht weniger als 0,5 at%, bevorzugt nicht weniger als 1 at%, bevorzugter nicht weniger als 2 at%, noch bevorzugter nicht weniger als 3 at% und am bevorzugtesten nicht weniger als 5 at%. In diesem Fall kann eine besonders effek-

tive katalytische Wirkung der auf der Substratoberfläche abgeschiedenen Partikel gewährleistet werden.

[0114] Vorzugsweise werden die Partikel so auf der Oberfläche des Substrats abgeschieden, dass das Verhältnis der Gesamtheit der freiliegenden Oberflächen der Partikel in dem Abschnitt der Substratoberfläche, auf den die Schicht aufzubringen ist, zu der Fläche dieses Abschnitts der Substratoberfläche nicht weniger als 1%, bevorzugt nicht weniger als 2%, bevorzugter nicht weniger als 5%, noch bevorzugter nicht weniger als 10% und am bevorzugtesten nicht weniger als 15%, beträgt. In diesem Fall kann eine besonders effektive katalytische Wirkung der auf der Substratoberfläche abgeschiedenen Partikel gewährleistet werden.

[0115] Vorzugsweise werden die Partikel nur auf den Abschnitt der Substratoberfläche abgeschieden, auf den die Schicht aufzubringen ist.

[0116] Zum Aufbringen der Schicht auf die vorhandene Substratoberfläche können z. B. konventionelle Beschichtungsverfahren, wie z. B. Sprühen, Streichen, Drucken oder dergleichen, verwendet werden.

[0117] Die Schicht kann eine Klebstoffschicht, also eine Schicht, die einen oder mehrere Klebstoffe enthält oder aus einem oder mehreren Klebstoffen besteht, sein.

[0118] Der Begriff „Klebstoff“ bezeichnet hierin einen nichtmetallischen Werkstoff, der Füge­teile, bzw. allgemein Elemente und/oder Substrate, durch Flächenhaftung (Adhäsion) und innere Festigkeit (Kohäsion) verbinden kann (siehe DIN EN 923). Der Begriff der Flächenhaftung bzw. Adhäsion umfasst hierbei auch eine mechanische Flächenhaftung bzw. Adhäsion, bei der der Klebstoff in Vertiefungen einer Füge­teiloberfläche, beispielsweise einer Substratoberfläche und/oder Elementoberfläche, eindringt, so dass nach einem Aushärten des Klebstoffs ein Formschluss zwischen Oberfläche und Klebstoff entsteht, durch den Oberfläche und ausgehärteter Klebstoff miteinander verbunden werden. Der Klebstoff kann ein reaktiver Werkstoff, beispielsweise eine reaktive Mischung von Chemikalien, sein, der zu einem Zeitpunkt des Fügens der Elemente und/oder Substrate fließfähig ist und zu einem Feststoff ausreagiert. Der Klebstoff ist vorzugsweise ein Klebstoff, dessen Aushärtung durch Katalyse durch Metalle oder Metallionen ermöglicht oder beschleunigt wird.

[0119] Der Klebstoff ist vorzugsweise ein chemisch härtender Klebstoff (Reaktivklebstoff). Die Gruppe der chemisch härtenden Klebstoffe ist dem Fachmann bekannt und beinhaltet unter anderem Polymerisationsklebstoffe, Polykondensationsklebstoffe sowie Polyadditionsklebstoffe. In einer besonders be-

vorzugten erfindungsmäßigen Ausführungsform handelt es sich bei der Hauptkomponente der Klebstoffschicht um einen Polymerisationsklebstoff. Insbesondere kann die Klebstoffschicht aus einem Polymerisationsklebstoff bestehen. Der Begriff „Polymerisationsklebstoff“ bezeichnet einen Klebstoff, der durch radikalische oder ionische Polymerisation von Monomeren aushärtet.

[0120] Der Polymerisationsklebstoff kann ein Klebstoff sein, der nur unter Ausschluss von Sauerstoff und/oder unter Katalyse durch Metallionen aushärtet.

[0121] Das Aushärten des Polymerisationsklebstoffs kann durch die auf der Oberfläche des Substrats abgeschiedenen metallhaltigen oder metallionenhaltigen Partikel katalysiert werden. Auf diese Weise kann eine schnelle Aushärtung des Klebstoffs, beispielsweise innerhalb von weniger als 10 min, und somit beispielsweise eine zuverlässige und feste Verbindung des Substrats mit einem Element erzielt werden.

[0122] Der erfindungsgemäß eingesetzte Klebstoff, insbesondere Polymerisationsklebstoff, ist vorzugsweise ein anaerob härtender Klebstoff. Anaerob härtende Klebstoffe (gelegentlich auch kurz als „anaerobe Klebstoffe“ bezeichnet) sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in Gerd Habenicht „Kleben: Grundlagen, Technologie, Anwendungen“, 3. Auflage, Springer-Verlag 1997, Seiten 24–31, und in Bodo Müller/Walter Rath „Formulierung von Kleb- und Dichtstoffen“, Hannover 2009, beschrieben. Anaerob härtende Klebstoffe basieren üblicherweise auf Diacrylsäureestern. In der Regel enthalten anaerob härtende Klebstoffe als Hauptkomponente Bis-(meth)acrylsäureester von Diolen oder Bis-(meth)acrylsäureester von Urethanen (Urethan-Acrylate). Die Bis-(meth)acrylsäureester von Urethanen (Urethan-Acrylate) können dabei durch Umsetzung von Diisocyanaten mit Mono(meth)acrylsäureestern von Diolen erhalten werden. Als Dirole kommen beispielsweise Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, 1,2-Butandiol, 2-Methyl-1,3-propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol, 2-Methylpentan-1,5-diol, 2-Ethylbutan-1,4-diol, 1,10-Decandiol, 2,2,4-Trimethylpentan-1,5-diol, 2,2-Dimethylpropan-1,3-diol, 1,4-Dimethylolcyclohexan, 1,6-Dimethylolcyclohexan, 1,1'-Isopropyl-bis-(p-phenylenoxy)-di-β-ethanol oder 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A) zum Einsatz. Besonders bevorzugt basiert der anaerob härtende Klebstoff auf Bis-methacrylsäureestern von Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol oder Tetraethylenglykol, wie beispielsweise Tetraethylenglycoldimethacrylat (TEGMA). Als eine weitere Komponente enthalten anaerob härtende Klebstoffe eine radikalbildende Substanz (Härter), wobei es sich in der Regel um ein organisches Peroxid handelt, beispielsweise um Cumolhydroperoxid. Ferner enthal-

ten die anaerob härtenden Klebstoffe ein Beschleunigersystem, das ein tertiäres Amin und ein, vorzugsweise cyclisches, Amid umfasst, wobei das Amid vorzugsweise mit dem tertiären Amin ein Aminoal bilden kann. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist das tertiäre Amin N,N-dimethyl-p-toluidin. Saccharin wird bevorzugt als das Amid verwendet.

[0123] Der Begriff „anaerob härtender Klebstoff“ bezeichnet einen Klebstoff, der nur unter Ausschluss von Sauerstoff aushärtet.

[0124] Die Härtung des anaerob härtenden Klebstoffs wird durch die auf der Oberfläche des Substrats abgeschiedenen metallhaltigen oder metallionenhaltigen Partikel katalysiert. In einer Ausführungsform erfolgt die katalytische Härtung unmittelbar auf der Oberfläche der metallhaltigen oder metallionenhaltigen Partikel, wobei die Reaktion durch die metallhaltige Oberfläche der Partikel katalysiert wird (heterogene Katalyse). In einer besonders bevorzugten Ausführungsform jedoch, wie bereits erläutert, bestehen die metallhaltigen oder metallionenhaltigen Partikel aus einem metallischen Kern und einer Metallverbindungsschicht. Vorzugsweise weisen die Komponenten der Metallverbindungsschicht eine höhere katalytische Aktivität auf als das Metall des metallischen Kerns. Bei Hauptkomponenten der Metallverbindungsschicht kann es sich beispielsweise um Oxide, Hydroxide, Carbonate oder Carboxylate der Übergangsmetalle handeln, wobei entsprechende Kupferverbindungen sowie Manganverbindungen besonders bevorzugt sind. Des Weiteren weisen Aluminiumverbindungen eine hohe katalytische Aktivität auf. Beispielsweise kann die Härtung des anaerob härtenden Klebstoffs durch die Oberfläche der aluminiumhaltigen Partikeln katalysiert werden. Die aluminiumhaltigen Partikeln bestehen in der Regel aus einem metallischen Aluminiumkern und einer Aluminiumoxidschicht.

[0125] In einer weiteren Ausführungsform kommt es bei dem Auftragen der Klebstoffschicht zu einer zumindest teilweisen Auflösung der Metallverbindungsschicht in dem Polymerisationsklebstoff. Die dabei entstehenden Metallionen, wie beispielsweise Cu- und Mn-Ionen, können durch Bildung von Komplexen mit Komplexbildnern stabilisiert und somit die Auflösung der Metallverbindungsschicht begünstigt werden. Als solche Komplexbildner kommen Amine, insbesondere Diamine, wie z. B. 1,2-Ethylendiamin, in Frage. Die Komplexbildner können Komponenten des Klebstoffs sein oder zusätzlich zugegeben werden. Die Geometrie der aus Metallion(en) und Komplexbildner entstehenden Komplexe ist vorteilhaft so, dass die katalytische Aktivität der Metallion(en) nicht nachteilig beeinflusst wird. Das Aminoal, das sich aus dem tertiären Amin und dem Amid (beispielsweise Saccharin) bilden kann, kann als solcher Komplexbildner fungieren und ferner als Reduktions-

mittel (beispielsweise für die Umsetzung von Cu(II) in das für die Aushärtung des anaerob härtenden Klebstoffs deutlich reaktivere Cu(I)) dienen.

[0126] Die Metallverbindungsschicht kann Metalloxide oder Metallsalze, wie beispielsweise Metallhalogenide, Metallacetate, Metalltrifluoracetate sowie Metalltrifluormethansulfonate enthalten. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform beinhaltet die Metallverbindungsschicht Verbindungen wie Kupfer(II)-chlorid, Kupfer(II)-bromid, Kupfer(II)-acetat, Kupfer(II)-trifluoracetat sowie Kupfer(II)-trifluormethylsulfonat. Da es zu einer zumindest teilweisen Auflösung dieser Verbindungen in der Klebstoffschicht kommt, wird die Härtung des Polymerisationsklebstoffs zumindest teilweise durch gelöste Cu-Ionen, insbesondere durch Cu(I)-Ionen katalysiert, die in dem anaerob härtenden Klebstoffsystem durch Reduktion von Cu(II)-Ionen entstehen (homogene Katalyse). Diese Ausführungsform ermöglicht somit eine besonders schnelle und gleichmäßige Härtung der Klebstoffschicht. Des Weiteren weist die so erhaltene Klebverbindung des Substrats mit einem entsprechenden Element, beispielsweise einem Fügepart, hervorragende mechanische Eigenschaften auf.

[0127] Als ein weiteres Beispiel für die homogene Katalyse ist Härtung des Polymerisationsklebstoffs durch kupferhaltige Partikel zu nennen. Die kupferhaltigen Partikel bestehen in der Regel aus einem metallischen Kupferkern und einer Kupferoxidschicht. Die Kupferoxidschicht besteht weitgehend aus Kupfer(I)oxid und kann gegebenenfalls weitere Kupferoxide, insbesondere Kupfer(II)oxid enthalten.

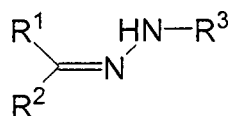
[0128] Ebenfalls geeignet für die homogene Katalyse sind manganhaltige Partikel, welche vorzugsweise aus einem metallischen Mangankern und, gegebenenfalls, einer Manganoxidschicht bestehen. Die Manganoxidschicht kann beispielsweise Verbindungen wie MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnO oder deren Gemische enthalten. Die Zusammensetzung der Manganoxidschicht hängt von den verwendeten Prozessbedingungen ab und kann entsprechend variiert werden.

[0129] In einer weiteren Ausführungsform handelt es sich bei dem Polymerisationsklebstoff um einen aerob härtenden Klebstoff.

[0130] Sie werden auch kurz als „aerobe Klebstoffe“ bezeichnet und sind dem Fachmann bekannt. Es sei beispielhaft auf das Lehrbuch von Gerd Habenicht „Kleben: Grundlagen, Technologie, Anwendungen“, 3. Auflage, Springer-Verlag 1997, Seiten 47–48, verwiesen. Die aerob härtenden Klebstoffe enthalten in der Regel olefinische ungesättigte Monomere, wie beispielsweise (Meth)acrylate, insbesondere Methylmethacrylate, sowie eine weitere Verbindung,

die bei Sauerstoffkontakt zur Hydroperoxidbildung fähig ist.

[0131] Derartige, zu Hydroperoxidbildung neigende Verbindungen sind beispielsweise Hydrazone der allgemeinen Formel

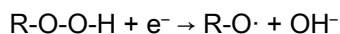
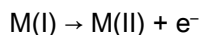


in der R^1 , R^2 und R^3 geradkettige, verzweigte, oder zyklische Alkylgruppen oder auch substituierte Arylgruppen sein können. Nach dem Auftragen der Klebstoffschicht auf die Oberfläche des Substrats erfolgt eine Oxidation des Hydrazons durch Luftsauerstoff, wobei es zur Bildung eines entsprechenden Peroxids kommt.

[0132] Die Härtung des aerob härtenden Klebstoffs kann ebenfalls durch eine heterogene Katalyse auf der Oberfläche der metallhaltigen oder metallionenhaltigen Partikel oder durch eine homogene Katalyse durch in der Klebstoffschicht zumindest teilweise gelöste und/oder komplexierte Metallionen eingeleitet werden.

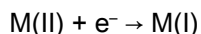
[0133] Die Metall-katalysierte Aushärtung der anaerob härtenden und aerob härtenden Polymerisationsklebstoffe erfolgt in der Regel durch eine radikalische Polymerisation. Der genauere Reaktionsmechanismus der Aushärtung hängt unter anderem von dem eingesetzten Metall ab und beinhaltet meistens eine Metall-katalysierte Zersetzung eines Radikalbildners. Dieser Reaktionsschritt wird in der Regel durch eine Einelektronenübertragung von oder zu einem Übergangsmetallion M^{m+} eingeleitet. Dabei kommt es zur Oxidation bzw. Reduktion des Übergangsmetallions M^{m+} . Die homogene Metall-katalysierte Zersetzung eines Radikalbildners kann somit schematisch wie folgt dargestellt werden:

a) Das Metall M, wie beispielsweise Kupfer, wird oxidiert und reduziert dabei den Radikalbildner ROOH , wie z. B. Cumolhydroperoxid:



und/oder

b) Das Metall M, wie beispielsweise Kupfer, wird reduziert und oxidiert dabei den Radikalbildner ROOH , wie z. B. Cumolhydroperoxid:



[0134] Die Metall-katalysierte Zersetzung eines Radikalbildners auf der Oberfläche der metallhaltigen

oder metallionenhaltigen Partikel läuft im Wesentlichen nach demselben Mechanismus ab.

[0135] Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann eine Schicht aus einem anaerob härtenden Klebstoff auf die vorbehandelte Substratoberfläche aufgebracht werden, der nur unter Ausschluss von Sauerstoff und unter Katalyse durch Metallionen aushärtet. Ein so behandeltes Substrat kann bei Raumluftatmosphäre über einen längeren Zeitraum gelagert werden, da der in der Raumluft enthaltene Sauerstoff ein Aushärten des Klebstoffs zuverlässig verhindert. Erst wenn die mit der Klebstoffschicht versehene Substratoberfläche mit einem zu verbindenden Element in Kontakt gebracht wird, so dass die zwischen Substratoberfläche und Element angeordnete Klebstoffschicht nicht mehr mit der Raumluft in Kontakt steht, härtet die Klebstoffschicht unter Katalyse durch die an der Substratoberfläche abgeschiedenen metallhaltigen oder metallionenhaltigen Partikel aus.

[0136] Gemäß einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Produkt, das durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Beschichtung einer Oberfläche eines Substrats erhältlich ist.

[0137] Die Struktur eines solchen Produkts unterscheidet sich insbesondere hinsichtlich der Anordnung der metallhaltigen oder metallionenhaltigen Partikel an der Substratoberfläche, also an der Grenzfläche zwischen dem Substrat und der darauf aufgetragenen Schicht, grundlegend von der Struktur eines unter Verwendung konventioneller Vorbehandlungsverfahren und Beschichtungsverfahren erhaltenen Produkts, wie aus den obigen ausführlichen Erläuterungen diesbezüglich hervorgeht. Insbesondere liegen bei der Verwendung von Härterlacken die in diesen Härterlacken enthaltenen Metallionen nicht als Partikel vor.

[0138] Gemäß einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Verbinden eines Substrats mit einem Element. Das Verfahren umfasst die Schritte des Vorbehandelns einer Oberfläche des Substrats durch das erfindungsgemäße Vorbehandlungsverfahren, des Aufbringens einer Schicht aus einem Klebstoff auf die vorbehandelte Oberfläche des Substrats und/oder auf eine Oberfläche des Elements, das zumindest teilweise Aneinanderbringen der vorbehandelten Oberfläche des Substrats und der Oberfläche des Elements und das Aushärten des Klebstoffs, so dass das Substrat und das Element durch den ausgehärteten Klebstoff miteinander verbunden werden.

[0139] Der Begriff „Element“ bezeichnet hierin einen Festkörper beliebiger Ausführung, wie z. B. ein Werkstück, ein Bauteil, ein Fügepart oder dergleichen.

[0140] Der Begriff „Aneinanderbringen“ definiert, dass die vorbehandelte Oberfläche des Substrats und die Oberfläche des Elements zusammen gebracht bzw. über die Klebstoffschicht miteinander in Kontakt gebracht werden. Insbesondere werden die vorbehandelte Oberfläche des Substrats und die Oberfläche des Elements zumindest teilweise aneinander gebracht, so dass die Klebstoffschicht zumindest teilweise zwischen diesen Oberflächen angeordnet ist und mit diesen Oberflächen in Kontakt steht.

[0141] Zum Aufbringen der Klebstoffschicht auf die vorbehandelte Substratoberfläche und/oder auf die Oberfläche des Elements können z. B. konventionelle Beschichtungsverfahren, wie z. B. Sprühen, Streichen, Drucken oder dergleichen, verwendet werden.

[0142] Vorzugsweise beträgt der Metallgehalt oder der Metallionengehalt innerhalb eines Bereichs des vorbehandelten Substrats, der sich von dem mit der Schicht aus dem Klebstoff zu versiehenden Abschnitt der Substratoberfläche 10 nm in das Substrat hinein erstreckt, relativ zu diesem Bereich des Substrats nicht weniger als 0,5 at%, bevorzugt nicht weniger als 1 at%, bevorzugter nicht weniger als 2 at%, noch bevorzugter nicht weniger als 3 at% und am bevorzugtesten nicht weniger als 5 at%. In diesem Fall kann eine besonders effektive katalytische Wirkung der auf der Substratoberfläche abgeschiedenen Partikel gewährleistet werden.

[0143] Vorzugsweise werden die Partikel so auf der Oberfläche des Substrats abgeschieden, dass das Verhältnis der Gesamtheit der freiliegenden Oberflächen der Partikel in dem Abschnitt der Substratoberfläche, auf den die Schicht aus dem Klebstoff aufzubringen ist, zu der Fläche dieses Abschnitts der Substratoberfläche nicht weniger als 1%, bevorzugt nicht weniger als 2%, bevorzugter nicht weniger als 5%, noch bevorzugter nicht weniger als 10% und am bevorzugtesten nicht weniger als 15%, beträgt. In diesem Fall kann eine besonders effektive katalytische Wirkung der auf der Substratoberfläche abgeschiedenen Partikel gewährleistet werden.

[0144] Vorzugsweise werden die Partikel nur auf den Abschnitt der Substratoberfläche abgeschieden, auf den die Schicht aus dem Klebstoff aufgebracht werden soll.

[0145] Die Schicht aus dem Klebstoff kann nur auf die vorbehandelte Oberfläche des Substrats aufgebracht werden. Die Schicht aus dem Klebstoff kann nur auf die Oberfläche des Elements aufgebracht werden. Eine Schicht des Klebstoffs kann sowohl auf die vorbehandelte Oberfläche des Substrats als auch auf die Oberfläche des Elements aufgebracht werden. Im letzteren Fall kann der auf die Oberfläche des Elements aufgebraute Klebstoff mit dem auf die vor-

behandelte Substratoberfläche auf gebrachten Klebstoff identisch oder von diesem unterschiedlich sein.

[0146] Als Klebstoff können insbesondere die oben bereits genannten Materialien verwendet werden. Beispielsweise kann der Klebstoff ein Polymerisationsklebstoff sein.

[0147] Das Aushärten des Klebstoffs, insbesondere des Polymerisationsklebstoffs, kann durch die auf der Oberfläche des Substrats abgeschiedenen metallhaltigen oder metallionenhaltigen Partikel katalysiert werden. Auf diese Weise kann eine schnelle Aushärtung des Klebstoffs, beispielsweise innerhalb von weniger als 10 min, und somit eine zuverlässige und feste Verbindung des Substrats mit dem Element erzielt werden.

[0148] Das Element kann ein Substrat mit einer Oberfläche sein, die durch das erfindungsgemäße Vorbehandlungsverfahren vorbehandelt wurde. In diesem Fall können in dem Schritt des zumindest teilweisen Aneinanderbringens die vorbehandelten Oberflächen der Substrate zumindest teilweise aneinander gebracht werden. Da bei dieser Ausführungsform beide miteinander zu verbindenden Oberflächen mittels des erfindungsgemäßen Vorbehandlungsverfahrens mit metallhaltigen oder metallionenhaltigen Partikeln versehen wurden, kann eine besonders homogene, schnelle und effiziente Aushärtung des Klebstoffs, insbesondere des Polymerisationsklebstoffs, erzielt werden.

[0149] Eine Klebstoffschicht, insbesondere eine Polymerisationsklebstoffschicht, kann auf eine der beiden vorbehandelten Oberflächen der Substrate oder auf beide vorbehandelten Oberflächen der Substrate aufgebracht werden.

[0150] Das Element kann aus einem Material, das nicht metallisch ist, oder aus einem metallischen Material bestehen.

[0151] Für den Fall eines nicht metallischen Elements kann das Element insbesondere aus Kunststoff, wie z. B. PP, PE, ETFE, PPS, etc., oder auch aus Holz, Glas oder Keramik bestehen. Das Element kann aus einem Kompositmaterial, wie z. B. CFK oder GFK, oder aus Gummi bestehen. Eine Oberfläche des Elements kann mit einem Lack und/oder einer Farbe oder dergleichen beschichtet sein.

[0152] Für den Fall eines metallischen Elements kann das Element insbesondere aus einem metallischen Material bestehen, das keine freien Metallionen abgeben kann, wie beispielsweise hochlegiertem Stahl. Das Element kann beispielsweise aus Edelstahl oder anodisiertem Aluminium bestehen und/oder eine verchromte oder vernickelte Oberfläche aufweisen. Das Element kann aus Cd, Cr, Au, Mg,

Ti, Zn oder Legierungen mit diesen Metallen bestehen oder eine mit einem solchen Material beschichtete Oberfläche aufweisen.

[0153] Das erfindungsgemäße Verfahren zum Verbinden eines Substrats mit einem Element ermöglicht eine schnelle, effiziente und zuverlässige Verbindung ohne den Einsatz von Härterlacken oder dergleichen. Folglich ist das Verfahren kostengünstig und umweltfreundlich.

[0154] Gemäß einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Produkt, das durch das erfindungsgemäße Verfahren zum Verbinden eines Substrats mit einem Element erhältlich ist.

[0155] Die Struktur eines solchen Produkts unterscheidet sich insbesondere hinsichtlich der Anordnung der metallhaltigen oder metallionenhaltigen Partikel an der Substratoberfläche, also an der Grenzfläche zwischen dem Substrat und der darauf aufgetragenen Klebstoffschicht bzw. der Oberfläche des Elements, grundlegend von der Struktur eines unter Verwendung konventioneller Vorbehandlungsverfahren und Verbindungsverfahren erhaltenen Produkts, wie aus den obigen ausführlichen Erläuterungen diesbezüglich hervorgeht. Insbesondere liegen bei der Verwendung von Härterlacken die in diesen Härterlacken enthaltenen Metallionen nicht als Partikel vor.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNG

[0156] Nachfolgend wird die Erfindung rein beispielhaft anhand der beigelegten Figur beschrieben, wobei

[0157] Fig. 1 eine schematische Querschnittsdarstellung einer Vorrichtung zum Durchführen des Vorbehandlungsverfahrens gemäß einem Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung ist.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG BEVORZUGTER AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0158] Fig. 1 zeigt eine schematische Querschnittsdarstellung einer Vorrichtung zur Durchführung eines Verfahrens zur Vorbehandlung einer Oberfläche eines Substrats gemäß einem Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung.

[0159] Die in Fig. 1 gezeigte Vorrichtung umfasst eine Plasmadüse 10, eine Gaszufuhreinrichtung 20 und einen Generator 22 als Spannungsquelle. Die Plasmadüse 10 weist ein elektrisch leitfähiges Gehäuse 5, das vorzugsweise länglich, insbesondere rohrförmig, ausgebildet ist, und einen elektrisch leitfähigen Düsenkopf 32 auf. Das Gehäuse 5 und der Düsenkopf 32 bilden einen von einem Prozessgas 18 durchströmten Düsenkanal 7.

[0160] Eine Opferelektrode 16 ist so vorgesehen, dass sie zumindest teilweise in dem Düsenkanal 7 angeordnet ist. In dem in Fig. 1 gezeigten Ausführungsbeispiel ist die Opferelektrode 16 als Drahtelektrode ausgebildet. In den Düsenkanal 7 ist ein Rohr 14 eines Isolatormaterials, beispielsweise einer Keramik, eingesetzt.

[0161] Mittels des Generators 22, der als Pulsgenerator ausgebildet ist, wird eine Spannung zwischen der Opferelektrode 16 und dem Gehäuse 5/Düsenkopf 32 angelegt. Die Pulsfrequenzen des Generators 22 sind nicht besonders beschränkt und liegen vorzugsweise in den im allgemeinen Teil der Beschreibung genannten Bereichen. Zwischen den Generator 22 und die Opferelektrode 16 kann vorteilhaft ein Gleichrichter (nicht gezeigt) geschaltet werden. Das Gehäuse 5 und der Düsenkopf 32 sind in dem in Fig. 1 gezeigten Ausführungsbeispiel geerdet.

[0162] Das Prozessgas 18 wird durch die Gaszufuhreinrichtung 20 in den Düsenkanal 7 eingeleitet und zwar in dem in Fig. 1 gezeigten Ausführungsbeispiel so, dass es drallförmig durch den Düsenkanal 7 hindurch strömt. Die drallförmige bzw. wirbelförmige Strömung des Prozessgases 18 ist in Fig. 1 durch die spiralartige Linie 26 veranschaulicht. Eine solche Strömung des Prozessgases 18 kann durch eine Dralleinrichtung 12 erreicht werden. Dabei kann es sich um eine Platte mit Öffnungen oder Löchern handeln.

[0163] Durch eine von dem Generator 22 zwischen der Opferelektrode 16 und dem Gehäuse 5/Düsenkopf 32 angelegte Hochspannung wird eine Entladung, insbesondere eine Bogenentladung, von der Opferelektrode 16 zu dem nicht mit dem isolierenden Rohr 14 bedeckten Teil des Gehäuses, hier dem Düsenkopf 32, gezündet. Der Entladungsbereich 17 der Opferelektrode 16, also der Bereich der Opferelektrode 16, in dem die Entladung überwiegend erfolgt, ist deren Spitze, wie in Fig. 1 schematisch veranschaulicht. Der Begriff „überwiegend“ definiert hierin, dass der Entladungsbereich 17 der Opferelektrode 16 der Bereich der Opferelektrode 16 ist, in dem die Entladung über einen Zeitraum erfolgt, der 50% oder mehr des gesamten Entladungszeitraums beträgt, also des gesamten Zeitraums, in dem die Entladung an der Opferelektrode 16 erfolgt.

[0164] Durch die Entladung wird von der Spitze der Opferelektrode 16, also von dem Entladungsbereich 17, Material abgetragen. Aus dem abgetragenen Material entstehen Partikel 30, vorzugsweise Mikro- und Nanopartikel, die mit der wirbelförmigen Gasströmung 28 weitertransportiert werden.

[0165] Wie aus den obigen Ausführungen folgt, wird bei Betrieb der in Fig. 1 gezeigten Vorrichtung ein Plasma in dem Prozessgas 18 durch eine Entladung

zwischen der Opferelektrode **16** und dem Gehäuse **5**/Düsenkopf **32** erzeugt. Durch diese Entladung wird von der Opferelektrode **16** Material abgetragen. Die Opferelektrode **16** besteht aus einem Metall, beispielsweise einem Übergangsmetall, so dass auch die aus dem abgetragenen Material entstehenden Partikel **30** metallisch sind.

[0166] Die Partikel **30** werden von der wirbelförmigen Gasströmung **28** weitertransportiert. Das Prozessgas **18** kann ein sauerstoffhaltiges Gas, wie z. B. Luft, insbesondere Druckluft, sein. In diesem Fall werden die metallischen Partikel **30** durch das Prozessgas **18** zumindest teilweise oxidiert, so dass, je nach Sauerstoffgehalt des Prozessgases **18** und Größe der Partikel **30**, metallische Partikel mit einer äußeren Metalloxidschicht oder Metalloxydpartikel in der Plasmadüse erzeugt werden.

[0167] Ein Oxidationsmittel **25**, wie beispielsweise ein gasförmiges Halogen oder ein gasförmiges Chalkogen, kann in dem Prozessgas **18** enthalten sein und wird in diesem Fall zusammen mit dem Prozessgas **18** über die Gaszuführeinrichtung **20** in den Düsenkanal **7** eingeleitet.

[0168] Vorzugsweise wird das Oxidationsmittel **25** jedoch dem Partikelstrom im unteren Teil des Düsenkanals **7** über eine Leitung **24** zugeführt. Diese Vorgehensweise verhindert, dass es zu unerwünschten Reaktionen zwischen dem Oxidationsmittel **25** und dem Opferelektrodenmaterial oder zur Zersetzung des Oxidationsmittels **25** in dem Plasma kommt.

[0169] Die Partikel **30** treten durch einen Auslass **36** des Düsenkopfes **32** aus der Plasmadüse **10** heraus. Somit können die hergestellten Partikel **30** über den Auslass **36** gezielt auf die Oberfläche eines Substrats **50** aufgebracht werden, wie in **Fig. 1** schematisch gezeigt ist.

[0170] Alternativ kann auch ein sauerstofffreies Prozessgas **18**, wie z. B. Stickstoff oder ein Edelgas, wie z. B. Argon, verwendet werden. In diesem Fall erfolgt keine Oxidation der Partikel **30** durch das Prozessgas **18** in der Plasmadüse **10**. Jedoch können die auf der Substratoberfläche abgeschiedenen Partikel **30** durch natürliche Oxidation in einer Raumluftatmosphäre oder durch die gezielte Zufuhr von Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen auf die Substratoberfläche teilweise oder vollständig oxidiert werden.

[0171] Das Substrat **50** kann beispielsweise aus Kunststoff, wie z. B. PP, PE, ETFE, PPS oder dergleichen, oder auch aus Holz, Glas oder Keramik bestehen.

[0172] Wie durch den Pfeil **52** in **Fig. 1** angedeutet ist, kann während des Abscheidens der Partikel **30** auf der Substratoberfläche das Substrat **50** relativ zu

der Plasmadüse **10** bewegt werden, wodurch eine kontrollierte lokale Aufbringung der Partikel **30** auf der Oberfläche des Substrats **50** ermöglicht wird.

[0173] Wie in **Fig. 1** schematisch gezeigt ist, werden die metallhaltigen Partikel **30** so auf der Oberfläche des Substrats **50** abgeschieden, dass sie an der Substratoberfläche zumindest teilweise freiliegen und zumindest teilweise von der Substratoberfläche hervorstehen. Somit können die auf der Substratoberfläche abgeschiedenen metallhaltigen Partikel **30** in besonders effizienter Weise mit einer auf die Substratoberfläche aufzubringenden Schicht, insbesondere einer Klebstoffschicht, katalytisch wechselwirken.

[0174] Um die Haftung einer solchen Schicht, insbesondere einer Klebstoffschicht, weiter zu verbessern, kann zudem die Oberfläche des Substrats **50**, insbesondere während des Abscheidens der Partikel **30** auf der Oberfläche, durch das über den Auslass **36** des Düsenkopfes **32** ausgebrachte Atmosphärendruckplasma aktiviert und/oder aufgeraut werden.

[0175] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Vorbehandlung einer Oberfläche eines Substrats kann folglich mit der in der **Fig. 1** gezeigten Vorrichtung in besonders effizienter und einfacher Weise durchgeführt werden.

[0176] Wie in **Fig. 1** schematisch gezeigt ist, sind die auf der Oberfläche des Substrats **50** abgeschiedenen Partikel **30** teilweise in der Substratoberfläche aufgenommen bzw. in diese eingesunken. Ein solches teilweises Einsinken der Partikel **30** in die Substratoberfläche kann durch eine geeignete Wahl der Plasmatemperatur und/oder der Wärmekapazität des Partikelmaterials und/oder der Schmelztemperatur des Substratmaterials erzielt werden.

[0177] Im Anschluss an eine wie oben dargelegte Vorbehandlung des Substrats **50** mittels der in **Fig. 1** gezeigten Vorrichtung kann eine Schicht, insbesondere eine Klebstoffschicht, auf die vorbehandelte Oberfläche aufgebracht werden. Zum Aufbringen der Schicht auf die Substratoberfläche können konventionelle Beschichtungsverfahren, wie z. B. Sprühen, Streichen, Drucken oder dergleichen, verwendet werden.

[0178] Überdies kann im Anschluss an eine wie oben dargelegte Vorbehandlung des Substrats **50** mittels der in **Fig. 1** gezeigten Vorrichtung das Substrat **50** in einfacher und effizienter Weise mit einem Element (nicht gezeigt), wie beispielsweise einem Werkstück, einem Bauteil, einem Fügepart oder dergleichen, verbunden werden. Das Element kann beispielsweise aus Kunststoff, wie z. B. PP, PE, ETFE, PPS etc., oder auch aus Holz, Glas oder Keramik bestehen.

[0179] Für eine solche Verbindung kann eine Schicht aus einem Klebstoff, z. B. einem Polymerisationsklebstoff, wie beispielsweise einem anaerob härtenden Klebstoff, z. B. „Loctite 620“, auf die vorbehandelte Oberfläche des Substrats **50** und/oder auf eine mit der vorbehandelten Substratoberfläche zu verbindende Oberfläche des Elements, beispielsweise durch Sprühen, Streichen, Drucken oder dergleichen, aufgebracht werden.

[0180] Anschließend können die vorbehandelte Oberfläche des Substrats und die Oberfläche des Elements zumindest teilweise aneinander gebracht werden. Durch das Aushärten des Klebstoffs unter Katalyse durch die auf der Oberfläche des Substrats **50** abgeschiedenen Partikel **30** werden das Substrat **50** und das Element zuverlässig miteinander verbunden.

[0181] Gemäß einem Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung wurden unter Verwendung eines Kupferdrahts als Opferelektrode **16** in einer wie in **Fig. 1** gezeigten Plasmadüse **10** Nanopartikel aus Kupfer erzeugt und in Druckluft als Prozessgas **18** vollständig oxidiert. Die so hergestellten Kupferoxidpartikel wurden über den Auslass **36** des Düsenkopfes **32** aus der Plasmadüse **10** ausgebracht und auf der Oberfläche eines Glassubstrats abgeschieden. Eine Schicht eines anaerob härtenden Klebstoffs, nämlich „Loctite 620“, wurde auf das so vorbehandelte Glassubstrat durch Streichen aufgebracht.

[0182] Anschließend wurde ein zweites Glassubstrat ohne Oberflächenbehandlung auf die mit der Klebstoffschicht versehene Oberfläche des ersten Glassubstrats aufgebracht. Die Klebstoffschicht härtete innerhalb von weniger als 10 min ohne weitere Behandlungsschritte, insbesondere ohne Wärmezufuhr, bei Raumtemperatur aus, so dass die Glassubstrate nicht mehr gegeneinander verschoben werden konnten.

[0183] Gemäß einem weiteren Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung wurden in der oben dargestellten Weise Nanopartikel aus Kupferoxid auf Oberflächen zweier Glassubstrate abgeschieden. Eine Schicht aus „Loctite 620“ wurde auf die Oberfläche eines der vorbehandelten Glassubstrate durch Streichen aufgebracht.

[0184] Anschließend wurde die vorbehandelte Oberfläche des zweiten Glassubstrats mit der auf der vorbehandelten Oberfläche des ersten Glassubstrats vorgesehenen Klebstoffschicht in Kontakt gebracht. Die Klebstoffschicht härtete innerhalb von weniger als 10 min ohne weitere Behandlungsschritte, insbesondere ohne Wärmezufuhr, bei Raumtemperatur aus, so dass die Glassubstrate nicht mehr gegeneinander verschoben werden konnten.

[0185] Gemäß einem weiteren Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung wurden in der oben dargestellten Weise Nanopartikel aus Kupferoxid auf Oberflächen zweier PE-Substrate abgeschieden. Eine Schicht aus „Loctite 620“ wurde auf die Oberfläche eines der vorbehandelten PE-Substrate durch Streichen aufgebracht.

[0186] Anschließend wurde die vorbehandelte Oberfläche des zweiten PE-Substrats mit der auf der vorbehandelten Oberfläche des ersten PE-Substrats vorgesehenen Klebstoffschicht in Kontakt gebracht. Die Klebstoffschicht härtete innerhalb von weniger als 10 min ohne weitere Behandlungsschritte, insbesondere ohne Wärmezufuhr, bei Raumtemperatur aus, so dass die PE-Substrate nicht mehr gegeneinander verschoben werden konnten.

[0187] Das erfindungsgemäße Verfahren zum Verbinden eines Substrats mit einem Element ermöglicht somit eine schnelle und zuverlässige Verbindung in einfacher Weise ohne die Verwendung umweltschädlicher Materialien, wie beispielsweise lösungsmittelhaltiger Härtelacke.

[0188] Die durch das erfindungsgemäße Verbindungsverfahren ermöglichte einfache und effiziente Verbindung von Komponenten gestattet den Einsatz dieses Verfahrens in vielfältigen Anwendungsgebieten. Beispielsweise kann das erfindungsgemäße Verbindungsverfahren zum klebtechnischen Verbinden oder Fügen von Gläsern und Polymeren, Keramiken usw. verwendet werden. Überdies ist auch der Einsatz dieses Verfahrens zum klebtechnischen Verbinden oder Fügen von Elektroblechen, nicht-kupferhaltigen metallischen Fügeteilen oder CFK-Strukturen möglich.

[0189] Das erfindungsgemäße Verbindungsverfahren kann auch zum klebtechnischen Verbinden oder Fügen von Mischverbunden der oben genannten Materialien, z. B. für Montagehilfsmittel oder Halterungen aus Polyamid (PA) auf CFK-Strukturen, eingesetzt werden.

[0190] Im Folgenden werden die wesentlichen Aspekte der vorliegenden Erfindung nochmal zusammengefasst:

- (1) Verfahren zur Vorbehandlung einer Oberfläche eines Substrats, insbesondere für einen nachfolgenden Klebprozess, wobei bei dem Verfahren durch eine Entladung zwischen Elektroden in einem Prozessgas ein Atmosphärendruckplasma erzeugt wird, mindestens eine der Elektroden eine Opferelektrode ist, von der durch die Entladung Material abgetragen wird, es sich (i) bei dem abgetragenen Material um Partikel handelt und/oder (ii) aus dem abgetragenen Material Partikel entstehen, und

die Partikel so auf der Oberfläche des Substrats abgeschieden werden, dass sie an der Oberfläche des Substrats zumindest teilweise freiliegen, wobei die auf der Oberfläche des Substrats abgeschiedenen Partikel metallhaltige oder metallionenhaltige Partikel sind.

(2) Verfahren nach Punkt (1), bei dem die Partikel so auf der Oberfläche des Substrats abgeschieden werden, dass sie zumindest teilweise von der Oberfläche des Substrats hervorstehen.

(3) Verfahren nach Punkt (1) oder (2), bei dem die Partikel bei Atmosphärendruck auf der Oberfläche des Substrats abgeschieden werden.

(4) Verfahren nach einem der vorhergehenden Punkte, bei dem die Oberfläche des Substrats durch das Atmosphärendruckplasma, insbesondere einen relaxierenden Bereich des Atmosphärendruckplasmas, aufgeraut wird.

(5) Verfahren nach einem der vorhergehenden Punkte, bei dem die Oberfläche des Substrats durch das Atmosphärendruckplasma, insbesondere einen relaxierenden Bereich des Atmosphärendruckplasmas, aktiviert wird.

(6) Verfahren nach einem der vorhergehenden Punkte, bei dem die Oberfläche des Substrats durch das Atmosphärendruckplasma, insbesondere einen relaxierenden Bereich des Atmosphärendruckplasmas, gereinigt wird.

(7) Verfahren nach einem der Punkte (4) bis (6), bei dem das Aufrauen und/oder das Aktivieren und/oder das Reinigen der Oberfläche des Substrats durch das Atmosphärendruckplasma im Wesentlichen während des Abscheidens der Partikel auf der Oberfläche des Substrats erfolgt.

(8) Verfahren nach einem der vorhergehenden Punkte, bei dem die Oberfläche des Substrats nicht vollständig mit den darauf abgeschiedenen Partikeln belegt wird.

(9) Verfahren nach einem der vorhergehenden Punkte, bei dem das Substrat aus einem Material besteht, das nicht metallisch ist.

(10) Verfahren nach einem der vorhergehenden Punkte, bei dem das Substrat aus Kunststoff, Holz, Glas oder Keramik besteht.

(11) Verfahren nach einem der vorhergehenden Punkte, bei dem die auf der Oberfläche des Substrats abgeschiedenen Partikel aus einem Übergangsmetall und/oder einem Übergangsmetall-oxid bestehen.

(12) Verfahren nach einem der Punkte (1) bis (10), bei dem die auf der Oberfläche des Substrats abgeschiedenen Partikel aus Cu, einer Cu-haltigen Legierung, insbesondere Messing, Mn, Bronze, Co, Ni, V, Fe, Zr oder Al und/oder aus einer Legierung eines oder mehrerer dieser Metalle und/oder aus einem Oxid eines dieser Metalle bestehen.

(13) Verfahren nach einem der vorhergehenden Punkte, bei dem das Prozessgas ein sauerstoffhaltiges Prozessgas ist.

(14) Verfahren nach einem der vorhergehenden Punkte, bei dem die Entladung eine gepulste Entladung ist.

(15) Verfahren nach einem der vorhergehenden Punkte, bei dem die Partikel eine Partikelgröße im Bereich von 2 nm bis 20 µm, vorzugsweise 2 nm bis 50 nm, aufweisen.

(16) Verfahren nach einem der vorhergehenden Punkte, bei dem das Erzeugen des Atmosphärendruckplasmas, das Abtragen des Materials und das Abscheiden der Partikel auf der Oberfläche des Substrats unter Verwendung einer Plasmadüse durchgeführt werden.

(17) Verfahren nach einem der vorhergehenden Punkte, insbesondere nach Punkt (16), bei dem Partikel in einem relaxierenden Bereich des Atmosphärendruckplasmas aus dem abgetragenen Material entstehen.

(18) Verfahren nach einem der vorhergehenden Punkte, insbesondere nach Punkt (16) oder (17), bei dem die Verweildauer des Materials in einem relaxierenden Bereich des Atmosphärendruckplasmas kontrolliert wird.

(19) Verfahren nach einem der Punkte (16) bis (18), bei dem die Plasmadüse ein Gehäuse mit einem Kanal umfasst, das Prozessgas durch den Kanal strömt und die Elektroden zumindest teilweise in dem Kanal angeordnet sind.

(20) Verfahren nach Punkt (19), bei dem das Gehäuse einen Auslass aufweist und die Partikel durch den Auslass auf der Oberfläche des Substrats abgeschieden werden.

(21) Verfahren nach Punkt (20), bei dem zumindest ein Teil des Atmosphärendruckplasmas als Plasmastrahl durch den Auslass auf die Oberfläche des Substrats aufgebracht wird.

(22) Verfahren nach einem der Punkte (16) bis (21), bei dem die Plasmadüse während des Abscheidens der Partikel auf der Oberfläche des Substrats relativ zu dem Substrat bewegt wird.

(23) Verfahren nach Punkt (22), bei dem die Plasmadüse während des Abscheidens der Partikel auf der Oberfläche des Substrats relativ zu dem Substrat in einer Richtung oder mehreren Richtungen bewegt wird, die im Wesentlichen parallel zu der Oberfläche des Substrats liegt oder liegen.

(24) Vorbehandlungsprodukt, das durch das Verfahren nach einem der vorhergehenden Punkte erhältlich ist.

(25) Verfahren zur Beschichtung einer Oberfläche eines Substrats, das die folgenden Schritte umfasst:

Vorbehandeln der Oberfläche des Substrats durch das Verfahren nach einem der Punkte (1) bis (23), und

Aufbringen einer Schicht auf die vorbehandelte Oberfläche des Substrats.

(26) Verfahren nach Punkt (25), bei dem es sich bei der aufgetragenen Schicht um eine Schicht aus einem Polymerisationsklebstoff handelt.

(27) Verfahren zum Verbinden eines Substrats mit einem Element, das die folgenden Schritte umfasst:

Vorbehandeln einer Oberfläche des Substrats durch das Verfahren nach einem der Punkte (1) bis (23),

Aufbringen einer Schicht aus einem Klebstoff auf die vorbehandelte Oberfläche des Substrats und/oder auf eine Oberfläche des Elements, zumindest teilweises Aneinanderbringen der vorbehandelten Oberfläche des Substrats und der Oberfläche des Elements, und

Aushärten des Klebstoffs, so dass das Substrat und das Element durch den ausgehärteten Klebstoff miteinander verbunden werden.

(28) Verfahren nach Punkt (27), bei dem der Klebstoff ein Polymerisationsklebstoff ist.

(29) Verfahren nach Punkt (27) oder (28), bei dem das Aushärten des Klebstoffs durch die auf der Oberfläche des Substrats abgeschiedenen Partikel katalysiert wird.

(30) Verfahren nach einem der Punkte (27) bis (29), bei dem

das Element ein Substrat mit einer Oberfläche ist, die durch das Verfahren nach einem der Punkte (1) bis (23) vorbehandelt wurde, und

in dem Schritt des zumindest teilweisen Aneinanderbringens die vorbehandelten Oberflächen der Substrate zumindest teilweise aneinander gebracht werden.

(31) Verfahren nach Punkt (30), bei dem in dem Schritt des Aufbringens einer Schicht aus einem Klebstoff eine Schicht aus einem Klebstoff auf eine der vorbehandelten Oberflächen der Substrate oder auf beide vorbehandelten Oberflächen der Substrate aufgebracht wird.

(32) Verfahren nach einem der Punkte (27) bis (31), bei dem das Element aus einem Material besteht, das nicht metallisch ist.

(33) Verfahren nach einem der Punkte (27) bis (32), bei dem das Element aus Kunststoff, Holz, Glas oder Keramik besteht.

(34) Verfahren nach einem der Punkte (26), (28) oder (29) bis (33) wie abhängig von Punkt (28), bei dem der Polymerisationsklebstoff ein anaerob härtender Klebstoff ist.

(35) Produkt, das durch das Verfahren nach einem der Punkte (25) bis (34) erhältlich ist.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- DE 102009048397 A [0088, 0088, 0089, 0089]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Dr. Gerd Habenicht in „Kleben: Grundlagen, Technologie, Anwendungen“, 3. Auflage, Springer-Verlag, 1997 (ISBN 3-540-62445-7) [0008]
- DIN EN 923 [0118]
- Gerd Habenicht „Kleben: Grundlagen, Technologie, Anwendungen“, 3. Auflage, Springer-Verlag 1997, Seiten 24–31 [0122]
- Bodo Müller/Walter Rath „Formulierung von Kleb- und Dichtstoffen“, Hannover 2009 [0122]
- Gerd Habenicht „Kleben: Grundlagen, Technologie, Anwendungen“, 3. Auflage, Springer-Verlag 1997, Seiten 47–48 [0130]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Vorbehandlung einer Oberfläche eines Substrats (**50**), insbesondere für einen nachfolgenden Klebprozess, wobei bei dem Verfahren durch eine Entladung zwischen Elektroden (**16**; **5**, **32**) in einem Prozessgas (**18**) ein Atmosphärendruckplasma erzeugt wird, mindestens eine der Elektroden eine Opferelektrode (**16**) ist, von der durch die Entladung Material abgetragen wird, es sich bei dem abgetragenen Material um Partikel handelt und/oder aus dem abgetragenen Material Partikel entstehen, und die Partikel so auf der Oberfläche des Substrats abgeschieden werden, dass sie an der Oberfläche des Substrats zumindest teilweise freiliegen, wobei die auf der Oberfläche des Substrats abgeschiedenen Partikel metallhaltige oder metallionenhaltige Partikel sind.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Partikel so auf der Oberfläche des Substrats abgeschieden werden, dass sie zumindest teilweise von der Oberfläche des Substrats hervorstehen.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Oberfläche des Substrats durch das Atmosphärendruckplasma, insbesondere einen relaxierenden Bereich des Atmosphärendruckplasmas, aufgeraut und/oder aktiviert und/oder gereinigt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem das Aufrauen und/oder das Aktivieren und/oder das Reinigen der Oberfläche des Substrats durch das Atmosphärendruckplasma im Wesentlichen während des Abscheidens der Partikel auf der Oberfläche des Substrats erfolgt.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Oberfläche des Substrats nicht vollständig mit den darauf abgeschiedenen Partikeln belegt wird.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Substrat aus einem Material besteht, das nicht metallisch ist.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Prozessgas ein sauerstoffhaltiges Prozessgas ist.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Partikel eine Partikelgröße im Bereich von 2 nm bis 20 µm, vorzugsweise 2 nm bis 50 nm, aufweisen.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Erzeugen des Atmosphä-

rendruckplasmas, das Abtragen des Materials und das Abscheiden der Partikel auf der Oberfläche des Substrats unter Verwendung einer Plasmadüse (**10**) durchgeführt werden.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, insbesondere nach Anspruch 9, bei dem Partikel in einem relaxierenden Bereich des Atmosphärendruckplasmas aus dem abgetragenen Material entstehen.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, insbesondere nach Anspruch 9 oder 10, bei dem die Verweildauer des Materials in einem relaxierenden Bereich des Atmosphärendruckplasmas kontrolliert wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, bei dem die Plasmadüse ein Gehäuse (**5**) mit einem Kanal (**7**) umfasst, das Prozessgas durch den Kanal strömt und die Elektroden zumindest teilweise in dem Kanal angeordnet sind; und/oder die Plasmadüse während des Abscheidens der Partikel auf der Oberfläche des Substrats relativ zu dem Substrat bewegt wird.

13. Vorbehandlungsprodukt, das durch das Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche erhältlich ist.

14. Verfahren zur Beschichtung einer Oberfläche eines Substrats, das die folgenden Schritte umfasst: Vorbehandeln der Oberfläche des Substrats durch das Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, und Aufbringen einer Schicht auf die vorbehandelte Oberfläche des Substrats.

15. Verfahren nach Anspruch 14, bei dem es sich bei der aufgetragenen Schicht um eine Schicht aus einem Polymerisationsklebstoff handelt.

16. Verfahren zum Verbinden eines Substrats mit einem Element, das die folgenden Schritte umfasst: Vorbehandeln einer Oberfläche des Substrats durch das Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, Aufbringen einer Schicht aus einem Klebstoff auf die vorbehandelte Oberfläche des Substrats und/oder auf eine Oberfläche des Elements, zumindest teilweises Aneinanderbringen der vorbehandelten Oberfläche des Substrats und der Oberfläche des Elements, und Aushärten des Klebstoffs, so dass das Substrat und das Element durch den ausgehärteten Klebstoff miteinander verbunden werden.

17. Verfahren nach Anspruch 16, bei dem der Klebstoff ein Polymerisationsklebstoff ist.

18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17, bei dem das Element ein Substrat mit einer Oberfläche ist, die durch das Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12 vorbehandelt wurde, und in dem Schritt des zumindest teilweisen Aneinanderbringens die vorbehandelten Oberflächen der Substrate zumindest teilweise aneinander gebracht werden.

19. Produkt, das durch das Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 18 erhältlich ist.

Es folgt eine Seite Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

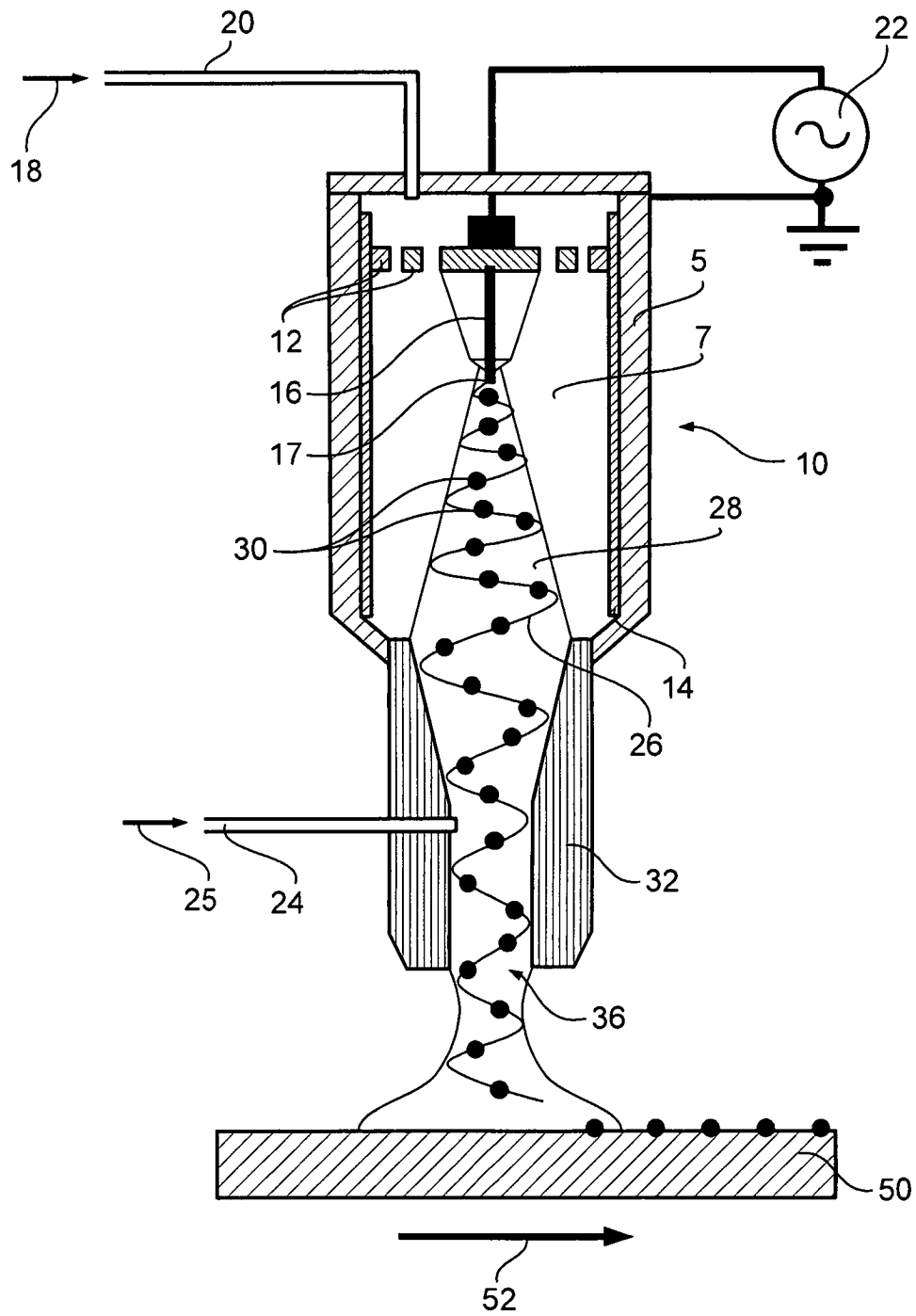


Fig. 1