

**SCHWEIZERISCHE EidGENOSSENSCHAFT**  
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) **CH** **696 811 A5**

(51) Int. Cl.: **C23C 4/12** (2006.01)  
**C23C 4/06** (2006.01)

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) **PATENT SCHRIFT**

(21) Gesuchsnummer: 01639/03

(22) Anmeldedatum: 26.09.2003

(24) Patent erteilt: 14.12.2007

(45) Patentschrift veröffentlicht: 14.12.2007

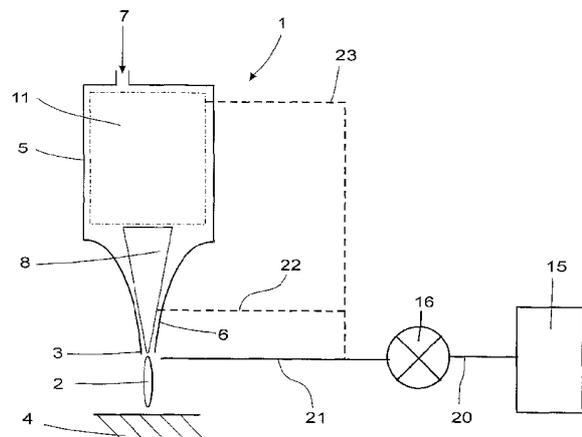
(73) Inhaber:  
Dr.-Ing. Dipl.Phys. Michael Dvorak,  
Feuerwerkerstrasse 39  
3602 Thun (CH)

(72) Erfinder:  
Dr.-Ing. Dipl.Phys. Michael Dvorak, 3602 Thun (CH)

(74) Vertreter:  
Luchs & Partner Patentanwälte, Schulhausstrasse 12  
8002 Zürich (CH)

(54) **Verfahren zur Beschichtung einer Substratoberfläche unter Verwendung eines Plasmastrahles.**

(57) Bei einem Verfahren wird zur Beschichtung einer Substratoberfläche (4) unter Verwendung eines Plasmastrahles (2) auf die Substratoberfläche (4) ein Strahl (2) eines Niedertemperaturplasmas gerichtet. Dem Strahl (2) wird hierbei ein feinkörniges, die Beschichtung bildendes Pulver in genau dosierter Menge zugefügt. Vorteilhaft ist die Korngrösse des feinkörnigen Pulvers oder der Pulvergemische im Nanometerbereich bzw. zwischen 1 bis 10 000 Nanometer. Damit kann das Pulver gut haftend und mit einer hohen Lebensdauer aufgetragen werden.



## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung einer Substratoberfläche unter Verwendung eines Plasmastrahles gemäss dem Oberbegriff des Anspruchs 1 sowie eine Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 12.

**[0002]** Es ist bekannt, mittels eines Plasmastrahles hochschmelzende Schichten auf eine Substratoberfläche aufzutragen, indem geeignete Stoffe wie z.B. Wolfram oder Oxidkeramik in Pulverform in einen Plasmafreistrahle zugeführt werden. Es handelt sich dabei um sogenannte thermische Plasmen, bei denen im Kern des austretenden freien Plasmastrahles Temperaturen bis zu 20 000°C herrschen. Die Plasmastabilisierung findet hierbei durch hohe Stromstärken (> 200 A) und einfach zu ionisierende Gase statt. Ein derartiges Plasma bedingt eine hohe Temperaturbelastung des zu beschichtenden Bauteiles. Findet der Beschichtungsvorgang unter Atmosphäre statt, oxidieren ausserdem metallische Beschichtungswerkstoffe teilweise. Daher ist der Verwendungsbereich sehr eingegrenzt. Die Beschichtung und oder Verarbeitung niedrigschmelzender Werkstoffe ist, wenn überhaupt, nur durch eine äusserst aufwendige Prozessführung und den Einsatz starker Kühlung möglich.

**[0003]** Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art vorzuschlagen, mittels welchem gut haftende Schichten auf Metall, Glas, Kunststoff oder andere Substratoberflächen aufgetragen werden können.

**[0004]** Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst.

**[0005]** Bevorzugte Weitergestaltungen des erfindungsgemässen Verfahrens bilden den Gegenstand der abhängigen Ansprüche.

**[0006]** Besonders vorteilhaft ist die Anwendung des erfindungsgemässen Verfahrens zum Aufbringen einer Zinkschicht auf Schweis- oder Lötstellen von verzinkten Metallteilen oder Blechen, idealerweise direkt nach dem Schweis- bzw. Lötvorgang, in dem das Plasmatron hinter dem Schweissverfahren nachgeführt wird und die Prozesswärme des vorherigen Fügevorganges ausnutzt, um eine verbesserte Anbindung der Zinkschicht an das Bauteil zu erreichen.

**[0007]** Das vom freien Plasmastrahl auf die Substratoberfläche aufgebrachte Pulver wird auf diese gut haftend aufgetragen, ohne dass die Substrattemperatur unzulässig ansteigt. Dennoch wird durch diesen mikroskopischen Plasmaprozess auch unter Luftatmosphäre eine ausgezeichnete Haftung der aufgetragenen Schicht erreicht. Metallische Schichten zeichnen sich ferner durch ihren äusserst geringen Sauerstoffgehalt aus.

**[0008]** Die Erfindung wird nachfolgend anhand der Zeichnung näher erläutert. Es zeigt:

Fig. 1 schematisch ein Prinzip des erfindungsgemässen Verfahrens.

**[0009]** Fig. 1 zeigt eine an sich bekannte Plasmadüse 1 zur Erzeugung eines freien Plasmastrahles 2, der aus einer unteren Düsenöffnung 3 des Plasmatrons 1 austritt und auf eine Substratoberfläche 4 gerichtet ist.

**[0010]** Das Plasmatron 1 weist üblicherweise ein langgestrecktes, rohrförmiges Gehäuse 5 auf, das sich im unteren Bereich 6 zu der bereits erwähnten Düsenöffnung 3 konisch verjüngt. Das metallene Gehäuse 5 ist geerdet und bildet mit der Düsen Spitze zum Beispiel eine Aussen- oder Innenelektrode. Ein primäres Ungleichgewichts-Plasma mit niedriger elektrischer Leistung (< 5 kW) wird innerhalb des Plasmatrons 5 – mit Box 11 angedeutet – durch hochfrequenten Wechselstrom (> 10 KHz) beispielsweise über ein Magnetron, ein RF-Plasma, eine direkte Hochspannungsentladung, eine Coronabarriereentladung oder Ähnliches erzeugt. In das Plasmatron 1 wird von oben durch eine Zuleitung 7 ein Plasma- bzw. Arbeitsgas so strömungstechnisch eingeleitet, dass dadurch das primäre Plasma stabilisiert wird (gasstabilisiertes Plasmatron und bspw. auch vortexstabilisiertes Plasmatron).

**[0011]** Als Plasma- bzw. Arbeitsgas wird vorzugsweise Luft oder auch Wasserdampf eingesetzt (kostengünstig). Der Luft können bei Bedarf noch z.B. Stickstoff, Kohlendioxid, Methan oder Edelgase beigemischt werden. Diese anderen Gase können jedoch auch in reiner Form oder in Mischungen verwendet werden. Auch sind Dämpfe anderer Flüssigkeiten in reiner Form oder in Mischungen als Plasmagase zu verwenden.

**[0012]** Der austretende atmosphärische Plasmafreistrahle 2 zeichnet sich insbesondere durch eine niedrige Temperatur (im Kernbereich < 500°C) und geringe geometrische Ausdehnung aus (Durchmesser typischerweise < 5 mm). Erfindungsgemäss wird nun dem freien Plasmastrahl 2 als ein fluidisiertes, feinkörniges Pulver dasjenige Material in genau dosierter Menge zugefügt, das die vorgesehene Beschichtung der Substratoberfläche bilden soll. Dort wird es infolge der Wechselwirkung mit dem Plasma auf- oder auch nur angeschmolzen und in Richtung der zu beschichtenden Oberfläche beschleunigt, wo es sich letztlich niederschlägt. Das Pulvermaterial wird dabei aus einem Behälter 15 mittels eines Pulverförderers 16 geliefert und wahlweise in das sekundäre Plasma oder auch primäre Plasma eingeleitet.

**[0013]** Das Niedertemperaturplasma zeichnet sich dadurch aus, dass das nach Ausbildung eines elektrisch oder elektromagnetisch erzeugten primären Ungleichgewichts-Plasmas (Nichtthermisches Plasma) in einem partiell geschlossenen Plasmaerzeuger, der durch geeignete Massnahmen gerichtete primäre Plasmastrahl mittels einer ringförmigen Düse am Übergang zur Umgebung (Austrittsöffnung 3) stark beschleunigt wird und sich folgedessen nach der Düse ein sekundäres Plasma bei Umgebungsdruck ausbildet. Ist die Substratoberfläche elektrisch leitend, kann zudem eine weitere Spannung

(sogenannter übertragener Lichtbogen oder auch direktes Plasmatron) zwischen Düse und dem Substrat angelegt werden. Die Temperatur des Plasmas gemessen mit einem Thermoelement Typ NiCr/Ni, Spitzendurchmesser 4 mm, in 10 mm Abstand vom Düsenaustritt beträgt weniger als 900°C im Kern des sekundären Plasmastrahles (2) bei Umgebungsdruck.

**[0014]** Als Pulverförderer 16 wird vorzugsweise eine aus der PCT-Patentanmeldung Nr. PCT/EP02/10 709 bekannte Vorrichtung zur Zuführung dosierter Mengen eines feinkörnigen Schüttgutes verwendet, die mindestens zwei wechselweise füll- und entleerbare Dosierkammern aufweist, wobei die Dosierkammern jeweils durch Anschluss an eine Saug- bzw. Vakuumleitung mit dem Pulver gefüllt und durch Anschluss an eine Druckgasleitung entleert und dabei das Pulver vom Druckgas fluidisiert und pneumatisch weitergefördert wird.

**[0015]** Das Einschalten und Ausschalten des Sauganschlusses sowie das Einschalten und Ausschalten des Druckgasanschlusses erfolgt über pneumatisch und/oder hydraulisch gesteuerte Ventile. Eine solche Vorrichtung als Pulverförderer 16 erlaubt eine höchst präzise Dosierung und sowohl eine gepulste als auch eine kontinuierliche, agglomerationsfreie Zuführung des feinsten Pulvers, dessen Korngrösse im Nanometerbereich bis Mikrometerbereich (1 nm bis 10 µm) liegt. Die möglichen Ausgestaltungen eines derartigen Pulverförderers zur elektronisch steuerbaren Förderung sind der vorstehend genannten Patentanmeldung zu entnehmen und werden daher hier im Detail nicht näher beschrieben.

**[0016]** Das fluidisierte, feinkörnige Pulver wird über eine Leitung 20 in das Plasmatron 1 und dort in das sekundäre Plasma eingeführt und/oder über eine Leitung 21 direkt in den aus der Düsenöffnung 3 austretenden Plasmastrahl 2 eingeleitet. Von Vorteil ist auch eine Pulverzuführung in den sich zur Düsenöffnung 3 hin verjüngenden Bereich 6 des Plasmatrons 1 (oder in die Düsenöffnung 3 selber) über eine in Fig. 1 gestrichelt angedeutete Leitung 22. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, das Pulver über eine ebenfalls gestrichelt angedeutete Leitung 23 direkt durch das primäre Plasma hindurch in Strömungsrichtung des Plasmastrahles bis zu der Düsenöffnung 3 zuzuführen.

**[0017]** Die Menge des für die pneumatische Förderung des Pulvermaterials benötigten Druckgases beträgt vorzugsweise 2 bis 20% der Plasmagasmenge. Der Plasmagasverbrauch liegt etwa bei 100 bis 5000 nl/h).

**[0018]** Das vom Plasmafreistrahl 2 auf die Substratoberfläche 4 aufgebrachte Pulver wird auf diese gut haftend aufgetragen, ohne dass die Substrattemperatur unzulässig ansteigt. Die Temperatur des Plasmas gemessen mit einem Thermoelement Typ NiCr/Ni, Spitzendurchmesser 3 mm, in 10 mm Abstand vom Düsenaustritt beträgt weniger als 900°C im Kern des sekundären Plasmafreistrahles bei Umgebungsdruck. Die Substrattemperaturerhöhung liegt während und nach dem Beschichtungsprozess deutlich unterhalb 100°C, vorzugsweise unter 50°C. Dennoch wird durch diesen mikroskopischen atmosphärischen Plasmaprozess eine ausgezeichnete Haftung der aufgetragenen Schicht erreicht.

**[0019]** Ein Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens besteht darin, dass die zu beschichtende Substratoberfläche 4 keiner speziellen Vorbereitung bedarf.

**[0020]** Eine Oberflächenreinigung kann durch den Plasmaprozess selber durchgeführt werden. Mit Vorteil wird zu diesem Zweck anfänglich ein- oder mehrmals der Plasmastrahl ohne Pulverzusatz auf die zu beschichtende Fläche gerichtet, bevor die eigentliche Beschichtung erfolgt. Dieser Vorgang dient vor allem zur Temperierung der Oberfläche und zu deren Mikro- bzw. Nanostrukturierung.

**[0021]** Das erfindungsgemässe Verfahren eignet sich ausgezeichnet beispielsweise zum Aufbringen einer Zinkschicht auf Schweiss- oder Lötstellen von verzinkten Metallteilen oder Blechen, die insbesondere in der Autoindustrie verwendet werden. Bekanntlich wird die Zinkschicht der konventionell verzinkten Metallteile oder Bleche beim Schweißen oder Löten entfernt, wodurch eine Korrosionsgefahr an solchen Stellen besteht. Mit dem erfindungsgemässen Verfahren kann ein Plasmastrahl mit genau definierter Breite auf die zu behandelnde Stelle, beispielsweise eine Schweissnaht, gerichtet werden und durch einen relativen Vorschub Substrat/Plasmadüse (z.B. 0,3 m/s) eine Zinkschicht mit einer entsprechenden Breite (z.B. 2 bis 8 mm) exakt aufgetragen werden. Als das feinkörnige, dem Plasmastrahl zugefügte Pulvermaterial wird kommerziell erhältlicher Zinkstaub verwendet. Die Pulverzufuhr liegt im Bereich von ca. 0,5 bis 10 g/min. Die erzielbaren Schichtdicken betragen typischerweise 0,1 bis 100 Mikrometer pro Überlauf. Die Vorrichtung kann direkt dem Schweissprozess nachlaufend angewendet werden (In-Line-Prozess).

**[0022]** Selbstverständlich können auch andere Materialien (Metalle, Keramiken, Thermoplaste oder auch deren Mischungen etc.) auf andere Substratflächen (Metall, Glas, Kunststoff etc.) mit dem erfindungsgemässen Verfahren aufgetragen werden und Funktionsschichten wie beispielsweise Schutz-, Verschleiss-, Isolierschichten oder auch Schichten mit antibakteriellen, selbstreinigenden oder auch katalytischen Eigenschaften bilden. Das Verfahren kann aber auch zu medizinischen Zwecken genutzt werden und beispielsweise zum Aufbringen von biologisch aktiven Schichten auf Hautersatz oder Knochenimplantaten dienen, mit Ziel einer schnelleren und verbesserten Integration des Implantates in das menschliche Gewebe.

**[0023]** Wird das in den Plasmastrahl eingegebene Pulver oder Pulvergemisch nachfolgend nicht auf eine Oberfläche als Schicht aufgetragen, sondern über eine geeignete Vorrichtung gefangen, ergeben sich Pulver mit gezielt chemisch und oder physikalisch veränderter Oberfläche. Diese Pulver können dann als verbessertes oder neues Vorprodukt für andere Prozesse dienen (bspw. Änderung des hydrophoben Verhaltens von Russ in ein hydrophiles Verhalten).

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Beschichtung einer Substratoberfläche (4) unter Verwendung eines Plasmastrahles (2), dadurch gekennzeichnet, dass auf die Substratoberfläche (4) ein Strahl (2) eines Niedertemperaturplasmas gerichtet wird, dem ein feinkörniges, die Beschichtung bildendes Pulver in genau dosierter Menge zugefügt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Korngrösse des feinkörnigen Pulvers oder der Pulvergemische im Nanometerbereich bzw. zwischen 1 bis 10 000 Nanometer liegt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das feinkörnige Pulver aus einem Behälter (15) mittels eines mindestens zwei wechselweise füll- und entleerbare Dosierkammern aufweisenden Pulverförderers (16) geliefert wird, wobei die Dosierkammern jeweils durch Anschluss an eine Saug- bzw. Vakuumleitung mit dem Pulver gefüllt und durch Anschluss an eine Druckgasleitung entleert und dabei das Pulver vom Druckgas fluidisiert und pneumatisch weitergefördert wird, wobei das Einschalten und Ausschalten des Sauganschlusses sowie des Druckgasanschlusses über pneumatisch und/oder hydraulisch gesteuerte Ventile erfolgt
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Plasma in einer Plasmadüse (1) unter Zuführung eines Arbeitsgases und/oder einer verdampfbareren Flüssigkeit und Erzeugung einer Entladung die durch Hochspannung oder hochfrequenter elektrischer und/oder elektromagnetischer Einkopplung entsteht und der primäre Plasmastrahl (8) durch eine als Düse ausgeformte Öffnung (3) des Plasmatrons (1) zu der Substratoberfläche (4) ausgeblasen wird, wobei das feinkörnige Pulver in das primäre Plasma beispielsweise über das Arbeitsgas eingeleitet und von dort in den sekundären Plasmastrahl (2) gelangt und/oder direkt in den aus der Düsenöffnung (3) austretenden sekundären Plasmastrahl (2) eingeleitet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das feinkörnige Pulver in einen sich zur Düsenöffnung (3) hin verjüngenden Bereich (6) der Plasmadüse (1) eingeleitet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das feinkörnige Pulver direkt (23) in das primäre Plasma eingegeben wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Druckgasmenge zur pneumatischen Förderung (20) des feinkörnigen Pulvers 2 bis 20% der Plasmagasmenge (7) beträgt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Arbeits- bzw. Plasmagas Luft verwendet wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass nach Ausbildung des elektrisch oder elektromagnetisch erzeugten primären Ungleichgewichts-Plasmas in einem partiell geschlossenen Plasmaerzeuger der durch geeignete Massnahmen gerichtete primäre Plasmastrahl mittels einer ringförmigen Düse (3) am Übergang zur Umgebung stark beschleunigt wird und sich folgedessen nach der Düse das sekundäre Plasma bei Umgebungsdruck ausbildet.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Substratoberfläche (4) durch den sekundären Plasmastrahl (2) ohne Pulverzufuhr gereinigt und/oder Mikro- bzw. nanostrukturiert wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass zur Erzeugung des primären Plasmas (8) ein hochfrequenter Wechsel- oder Gleichstrom mit Frequenzen von 10 kHz bis 10 GHz und einer elektrischen Leistung von weniger als 5 kW verwendet werden.
12. Anwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 11 zum Aufbringen einer Zinkschicht auf Schweiss- oder Lötstellen von verzinkten Metallteilen oder Blechen.
13. Anwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 11 zum Aufbringen von Loten mit und ohne Flussmittel auf Bauteile.
14. Anwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 11 zum Aufbringen von hochwertigen, sauerstoffarmen Kupferschichten.
15. Anwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 11 zum Vormetallisieren von Kunststoffen.

Fig.1

