Schlussbericht zum Vorhaben

„Grundlegende Untersuchung der anlagentechnischen Aspekte für die Innenbeschichtung von Hohlkörpern mit Atmosphärendruckplasmen“

Förderkennzeichen 13N9006
Laufzeit: 01.05.2006 bis 30.04.2009

innerhalb des BMBF – Verbundprojektes

„Neue Plasmaverfahren bei mittleren Drücken zur Polymeroberflächenfunktionalisierung“
„Plasmitt“

Verbundpartner:

Forschungseinrichtungen:

Fraunhofer IGB

BAM - Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung

Innovent e.V.

Unternehmen:

GAMBRO Dialysatoren GmbH

SURA Instruments GmbH

AHLBRANDT System GmbH

Gerresheimer Bünde GmbH

COTEC GmbH

FutureCarbon GmbH PolyAn GmbH ibidi GmbH

Koordinierende Stelle: INNOVENT e.V. Technologieentwicklung Jena

Projektkoordination: Prof. Dr. H. J. Tiller

vorgelegt von SURA Instruments GmbH
Prüssingstraße 27B
07745 Jena

Autor: Christian Tiller

25.10.2009

Inhalt:

SCHLUSSBERICHT TEIL I 3

1. Aufgabenstellung 3

2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde 6

3. Planung und Ablauf des Vorhabens 7

SCHLUSSBERICHT TEIL II 11

1. Darstellung der Verwendung der Zuwendung und der erzielten Ergebnisse 11
Arbeiten bis zum Meilenstein 11
Meilenstein 23
Arbeiten bis zum Projektende 24

2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises 37

3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit 37

4. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit der Ergebnisse im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplanes 38

5. Inzwischen von dritter Seite bekannt gewordene FuE-Ergebnisse, die für die Durchführung des Vorhabens relevant sind 39

6. Erfolgte und geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse 40

Schlussbericht Teil I

1. Aufgabenstellung

Das Vorhaben gliedert sich ein in die Thematik des Gesamtverbundvorhabens „PLASMITT“. Dieser Verbund hatte sich die Aufgabe gestellt, durch Nutzung neuer verfahrenstechnischer Ansätze die Anwendungsbreite plasmabasierter Technologien zu erweitern. Zu diesem Zweck wurde einerseits innerhalb des Verbundes die Schaffung neuer Plasmaprozesse vorangetrieben, andererseits sollte die Kopplung von Plasmaprozessen mit bestehenden Technologien untersucht werden. Diese zunächst sehr grundlagenorientierten Untersuchungen wurden begleitet von konkreten technischen Zielstellungen der Industriepartner, um eine Vermarktung der Forschungsergebnisse durch die im Verbund engagierten Firmen anzustreben. Bedingt durch die Zielstellungen der Industriepartner und die Ausrichtungen der Forschungsunternehmen wurden in dem Verbund drei Subcluster, die sich mit unterschiedlichen Fragestellungen innerhalb des oben benannten umfassenden Themas befassen, gebildet.

Der hier vorgestellte Schlussbericht zum SURA Instruments GmbH - Teilvorhaben C2 ist im engen Kontext mit den Teilvorhaben C1 des Innovent e.V. und C3 der Gerresheimer Bünde GmbH zu sehen, die innerhalb des Gesamtverbundes einen Subcluster bilden. Inhaltlich geht es in diesem Teilvorhaben um die anlagentechnische Umsetzung technologischer Grundlagen für spezielle Oberflächenmodifizierungen von Hohlkörpern. Diese Oberflächenmodifizierungen sollten im Hinblick auf ihr Wirkprinzip durch die Anwendung plasmachemischer Prozesse, die bei Atmosphärendruck ablaufen, realisiert werden.

Zu diesem Zweck sollen Freistrahlcoronaprozesse ausgenutzt werden, wobei die Oberflächenmodifizierungen entweder gänzlich ohne chemische Vorläufersubstanzen (Precursoren) oder aber unter gleichzeitiger bzw. nachgeschalteter Verwendung chemischer Precursoren erzielt werden. Ziel der geplanten Oberflächenmodifizierungen ist es, Kunststoffoberflächen (PET/PE/PP) von Hohlkörpern für Pharmazieverpackungen mit funktionellen Eigenschaften zu versehen. Ausgehend von dieser potenziellen Anwendung geht es vorzugsweise um die Erhöhung der Barrierewirkung gegenüber Wasserdampf und Sauerstoff, die

Ausstattung der Kunststoffoberflächen mit bakteriziden Wirkungen, die Spurenbindung von Wasser durch hydrophile Oberflächen und die Kombination der benannten Funktionalitäten. Weiterhin ist zwar eine Konzentration auf den Markt der Pharmazieverpackungen durch die Struktur des Subclusters gegeben, alternative Anwendungsgebiete der Forschungsergebnisse waren selbstverständlich ebenso erwünscht.

Um die Integration der Oberflächenmodifizierungen in bestehende Produktionsprozesse zu erleichtern, sollte die Anwendung der Freistrahlcorona mit dem Kunststoffformgebungsprozess, d.h. mit Blasextrusionsprozessen, verknüpft werden. Zu diesem Zweck sollen Blasextrusionsköpfe durch Integration eines Freistrahlcorona-Equipments und spezieller Gasversorgungen entsprechend modifiziert und im folgenden die Funktionalität der Geräte und Verfahren untersucht werden. Somit ist an dieser Stelle die Einordnung in das Gesamtverbundthema erkennbar: Die Entwicklung neuer Plasmaverfahren, die im erhöhten Druckbereich arbeiten und welche die Funktionalität der Freistrahlcorona mit CVD-Beschichtungsprozessen verbinden, und deren Implementierung in bestehende Produktionsprozesse. Ausgehend von diesen Zielstellungen ist mit der Gerresheimer Bünde GmbH ein potentieller Anwender aus dem Bereich der Pharmaverpackungs-industrie in den Subcluster involviert. Die SURA Instruments GmbH fungiert innerhalb des Subclusters als Gerätehersteller im Bereich der Plasma- und Dosiertechnik.

Im Ergebnis von Umstrukturierungen innerhalb der Gerresheimer-Gruppe erfolgte nach etwa der Hälfte der Projektlaufzeit eine thematische Neuausrichtung des Subclusters C auf die Produktgruppe Glas. Somit wurden auch bei der Projektzielstellung Änderungen vorgenommen, die sich einerseits in der völligen Aufgabe der Aktivitäten im Bereich Integration von Plasmatechniken in den Extrusionsprozess von Pharmaverpackungen sowie andererseits in der Konzentration auf Innenbeschichtungen von Rohrglas äußerten.

Aus den formulierten allgemeinen Zielstellungen und unter Berücksichtigung der Gerresheimer-Neuausrichtung wurden letzten Endes folgende konkrete wissenschaftliche und technische Arbeitsziele des Teilvorhabens abgeleitet:

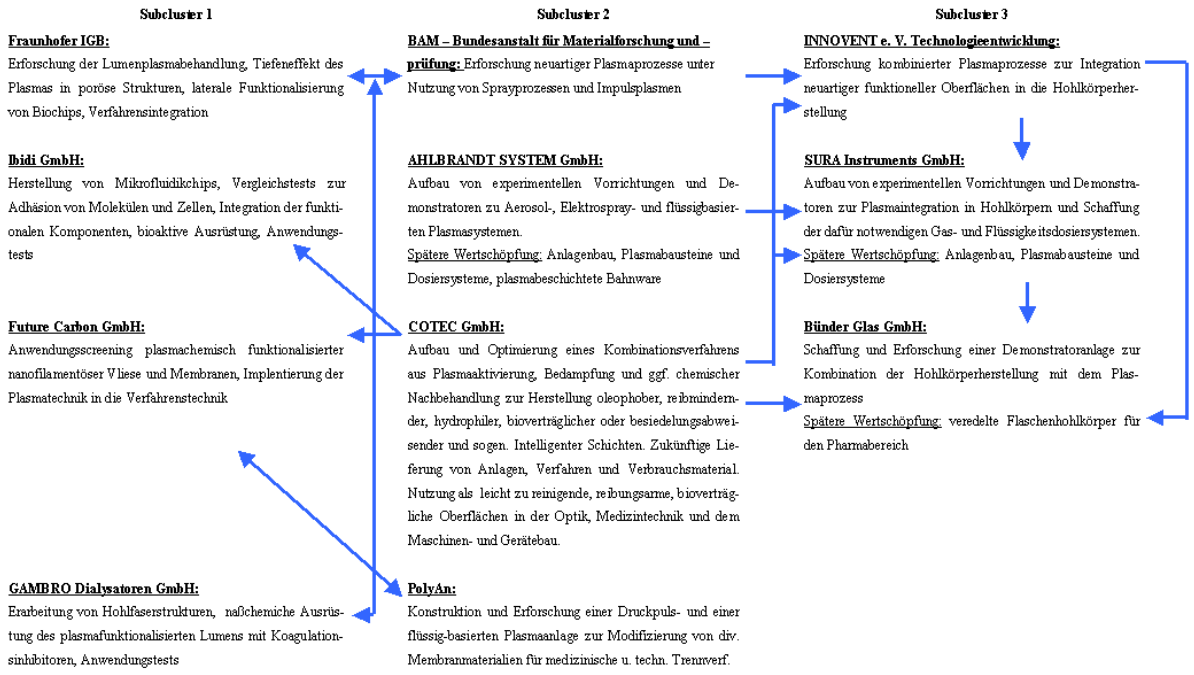
- Erste Aufgabe war die Minimierung einer Freistrahlplasmaquelle für die Eindosierung in Hohlkörper. Darauf aufbauend sollte diese so modifiziert

werden, dass auch die Einspeisung von Precusoren möglich ist. Aufbauend auf den Ergebnissen wurde die Planung des Einbaus einer solchen Vorrichtung in einen Blasextrusionskopf angeschlossen.

- Eine weitere Aufgabe war die Erarbeitung einer Innenbeschichtungs-möglichkeit mittels Blascorona.
- Es erfolgte von Seiten Bünder Glas nun eine Umstellung auf Glashohlkörper (Spritzen), deren Eigenschaften ebenfalls durch eine Innenbeschichtung verändert werden sollten. Dazu sollte ein Versuchsaufbau erarbeitet und umgesetzt werden.
- Da für Funktionalitäten, wie bspw. bakterizide Eigenschaften, Elemente mittels Plasma aufgebracht werden sollen, die nicht mehr verdampfbar sind, war die Entwicklung einer neuen Einspeisung Zielstellung. Darüber hinaus sollte eine Präzisionsdosierung entwickelt, die sowohl für Flammen, als auch für Plasma verwendet werden kann.
- Prozesssicherung und Qualitätskontrolle sind in der Pharmabranche unerlässlich, weshalb hierfür mögliche Methoden und Verfahren zu prüfen waren.

2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das Projektthema wurde innerhalb eines Verbundprojektes durchgeführt, wobei die meisten der im „Plasmitt“ vertretenen Verbundpartner in diesem gemeinsamen Projekt neu auftraten. Auch der direkte Kooperationspartner Gerresheimer Bünde GmbH trat als neuer Partner für SURA Instruments GmbH in Erscheinung, währenddessen die SURA Instruments GmbH schon seit ihrer Gründung eng mit Innovent zusammenarbeitet.



Verknüpfungen innerhalb der Plasmitt-Verbundes

Thematisch war der „Plasmitt“-Gesamtverbund in drei Subcluster unterteilt (Abb. 1), die sich zwar inhaltlich unterschieden, jedoch in ihrem gemeinsamen Merkmal „Plasma im mittleren Druckbereich“ durch Verknüpfungspunkte und inhaltliche Zuarbeiten und Rückkopplungen untereinander verbunden waren. So gesehen waren die Arbeiten in den drei Subclustern und der Informationsaustausch über die jeweiligen Bereiche hinweg (besonders bei den halbjährlichen stattfindenden Projekttreffen) für alle beteiligten Partner von größtem Interesse und bedeutete in jedem Fall einen Erkenntnisgewinn über das eigentliche und spezifische Projektthema hinaus. Diesen Umstand gilt es für zukünftig stattfindende Projektausschreibungen als sehr wichtig und vorteilhaft herauszustellen.

Die Arbeiten im Subcluster C waren von Anfang an durch eine konstruktive Zusammenarbeit der Partner geprägt. Auch im kritischen Moment der Umstrukturierungen bei Gerresheimer Bünde GmbH wurde in Zusammenarbeit mit dem VDI-TZ eine einvernehmliche Lösung gefunden und die thematische Neuausrichtung auf den Werkstoff Glas als Substrat und die Anwendung von Plasmen zur Schaffung von neuen Funktionalitäten auf Glas als Zielstellung formuliert.

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

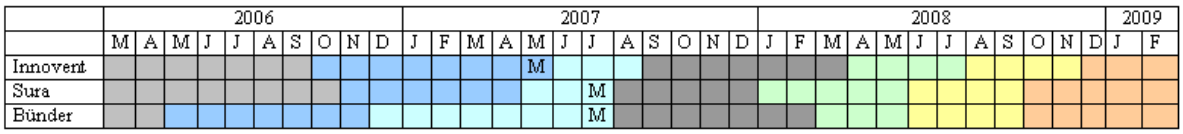
In der Anfangsphase der Projekttätigkeit wurden gegenseitige Besuche vorgenommen, um Technologien und Produktionslinien sowie die beteiligten Mitarbeiter kennen zu lernen. Dies resultierte im Verständnis für die Produktionsabläufe und der Festlegung der sich daraus ableitenden Anforderungen für die Projektarbeit.

Die Planung und Durchführung des Projektes erfolgte weitestgehend basierend auf den im Projektantrag formulierten Arbeitspaketen und der vorgegebenen Zeitplanung.

ARBEITSPAKETE SURA Instruments GmbH	
1.	- Minimierung einer Freistrahlplasmaquelle zur Einführung in einen Hohlkörper - Erarbeitung einer Freistrahlplasmalösung für eine homogene Innenraumbeschichtung - Planung des Elektrodenlayouts für einen plasmagestützten Extrudierkopf unter Berücksichtigung von Bünder AP1
2.	- Bau einer Vorrichtung zur Eindosierung von precursorhaltigem Luftgemischen in den Gasstrom der Freistrahlcorona - Bearbeitung der Abgasproblematik aus den Hohlkörpern - Berücksichtigung der Strömungsbedingungen (Gasflüsse) der Freistrahlcorona im Hinblick auf die Bedingungen bei Bünder Glas - Berücksichtigung des perspektivisch verwendeten Elektrodenlayout, welches für eine Integration in die Blasextrusionsanlage notwendig ist
3.	- Erarbeitung eines experimentellen Aufbaus zur Realisierung einer Barriereentladung bzw. einer Sprühanordnung in einem Hohlkörper als alternative Beschichtungsvarianten **- MEILENSTEIN: Entscheidung darüber ob ein Atmosphärenplasma verwendet werden kann, wenn ja welches und die Anwendung weiter verfolgt wird**

4.	- Aufbau einer Präzisionsgasdosierung für Einzel- und Mehrkomponentensysteme, die universell für plasma- und flammengestützte Verfahren eingesetzt werden kann
5.	- Vorüberlegungen zur Kopplung der Blasextrusion mit der Gaszuführung und dem Plasmaprozess hinsichtlich ihres zeitlichen Ablaufs - Konzeption der Prozessüberwachung für die Plasma- und Gasdosierung, zusammen mit INNOVENT und Cotec und - Konstruktion eines Sensorsystems für Hohlkörperdiagnostik
6.	- Umsetzung der Ergebnisse aus SURA AP5 in ein vorläufiges Kontrollsystem zur Überprüfung der Innenbeschichtung - Schaffung der Grundlagen für ein QM-System als Vorgabe für Bünder Glas
7.	- Umsetzung der Ergebnisse aus SURA AP5 bzgl. der Kopplung von Blasextrusion und Plasmaprozess - Aufbau eines Demonstrators, der die Möglichkeit der Integration einer Plasmaeinrichtung in einen Extrusionskopf anhand der Beschichtung von Modellhohlkörpern aufzeigt
ANGESTREBTES VERBUND-PROJEKTERGEBNIS: Experimentatoraufbau an Spritzblasextrusionsanlage und Nachweis der Innenbeschichtung	

Balkenplanung für die Subclusterpartner



Die Koordinierung der Projektarbeit im Verbund wurde durch Innovent übernommen. Von deren Seite wurden die halbjährlich stattfindenden Projekttreffen koordiniert sowie organisatorische Fragestellungen beantwortet.

4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Seit einigen Jahren gibt es auf dem Gebiet der Plasmatechnik Bestrebungen und mittlerweile auch industrielle Anwendungen mit dem Ziel, Verpackungsgüter, insbesondere aus dem Bereich der Nahrungsmittelindustrie (Getränkeflaschen), mit funktionellen Beschichtungen zu versehen. Damit kann beispielsweise die zunächst ungenügende Barrierewirkung des Kunststoffes zum Teil deutlich erhöht werden. So erhält man mit innen aufgebrachten dünnen SiO_2-Schichten in Flaschen sogenannte

BIF (barrier improvement factor) Werte von bis zu 10-30 für Sauerstoff und 4-7 für Kohlendioxid. [1].

Die Verfahren, die hinter derartigen Schichtapplikationen stehen, sind ausnahmslos Plasmaverfahren, welche unter Vakuumbedingungen arbeiten. So wird beispielsweise durch Schott das PICVD-Verfahren verwendet, welches sich dadurch auszeichnet, dass der Hohlkörper im Vakuum mit precursorangereichertem Gas befüllt wird und ein gepulstes Mikrowellenplasma im Innern der Hohlkörper zur chemischen Umsetzung und zum Schichtaufbau führt [1]. Durch die Evakuierung der Hohlkörper im Innern stellt das Verfahren jedoch Mindestansprüche an die Wandstärken der zu behandelnden Container. Andere Applikationen zur Erhöhung der Barrierewirkung (Applied films, BESTPET) nutzen eine Hochratezerstäubung unter Hochvakuum, welche zum Schichtaufbau auf der Außenseite des Hohlkörpers verwendet wird [2]. Besagte Beschichtungstechniken werden mittlerweile großtechnisch in der Lebensmittelverpackungsbranche eingesetzt.

Die Applikation der Plasmaverfahren in der Verpackungsindustrie beschränkt sich gegenwärtig hauptsächlich auf Container mit relativ großen Volumina (Getränkeflaschen). Für kleinere Volumina von nur wenigen Millilitern wird es problematisch, geeignete Druck- und Leistungsparameter zu finden, welche es gestatten, in solch kleinen Volumina überhaupt Plasmen zu zünden. Ein Ausweg aus dieser Situation wird vom Antragsteller im Einsatz beispielsweise von Freistrahlplasmen gesehen.

Atmosphärendruckplasmen, die im Rahmen des Teilvorhabens verwendet werden sollten, werden gegenwärtig hauptsächlich zur Oberflächenaktivierung eingesetzt. Dabei kommen vorzugsweise Freistrahlplasmen oder Barriereentladungen zum Einsatz. Aktuelle Anwendungen liegen in der Vorbehandlung von Kunststoffen für nachfolgende Verklebungen (z.B. Automobilindustrie, Scheinwerferproduktion), Lackierungen oder Bedruckungen (z.B. Verpackungsindustrie, Lebensmittelverpackungen). Auch die Feinreinigung von Bauteilen ist Anwendungsgebiet der Technologie. Die Applikation von Atmosphärendruckplasmen für Beschichtungsanwendungen war zu Projektbeginn beschränkt auf combustion–CVD Prozesse (Pyrosil®technik, siehe unten) und auf mikrowelleninduzierte PACVD–Prozesse [3, 4]. Während ersteres im industriellen Maßstab angewendet wird, war der zweite Ansatz

bisher nicht über einen labortechnischen Maßstab hinaus gekommen. Grund dafür sind verfahrenstechnische Aspekte, die mit dem hohen Wärmeeintrag des Mikrowellenplasmas verknüpft sind. Der Einsatz von Atmosphärendruckplasmen im Bereich der Pharmazieverpackungen ist unseres Wissens nach bisher nicht erfolgt, die Schaffung von bakteriziden Oberflächenmodifikationen mittels Atmosphären-druckbehandlung stellt somit ein Novum dar. Die Abscheidung von SiO_2 Schichten mittels Atmosphärenplasma wurde im Rahmen eines früheren Projektes nachgewiesen, dies jedoch zum einen nur auf Flachsubstraten und zum anderen mit technologischen Problemen, die einen bisherigen Einsatz über den Labormaßstab hinaus nicht erlaubt haben.

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Eine Zusammenarbeit mit Dritten sowie eine Vergabe von Aufträgen war im Rahmen des Projektes nicht geplant. Sämtliche im Arbeitsplan enthaltenen Arbeiten wurden durch den Antagsteller sowie in Kooperation mit den unmittelbaren Projektpartnern Innovent e.V. und Gerresheimer Bünde GmbH durchgeführt. Entsprechend des Verbundcharakters des Projektes erfolgte eine enge Zusammenarbeit der beteiligten Projektpartner in allen Arbeitsgebieten. So fanden in einem Turnus von ca. 6 Monaten regelmäßig Arbeitstreffen statt, um die erzielten Ergebnisse zu diskutieren und die weitere Vorgehensweise festzulegen.

6. Literatur

[1] PETPOINTER Nr. 13 Sonderdruck Feb. 2003
[2] K. Michael et al; “BESTPET – Improving the barrier performance of PET bottles“, Precision Apr. 2001, Applied films Customer magazine
[3] A. Pfuch, R. Cihar, Surf. Coat. Technol. **183** (2004), 134
[4] IWS Jahresbericht 2001, Fraunhofer Institut für Werkstoff- und Strahltechnik IWS Dresden, 2001, 38

Schlussbericht Teil II

1. Darstellung der Verwendung der Zuwendung und der erzielten Ergebnisse

- Koordination der Partner

Das Teilprojekt wurde durch folgende Partner bearbeitet:

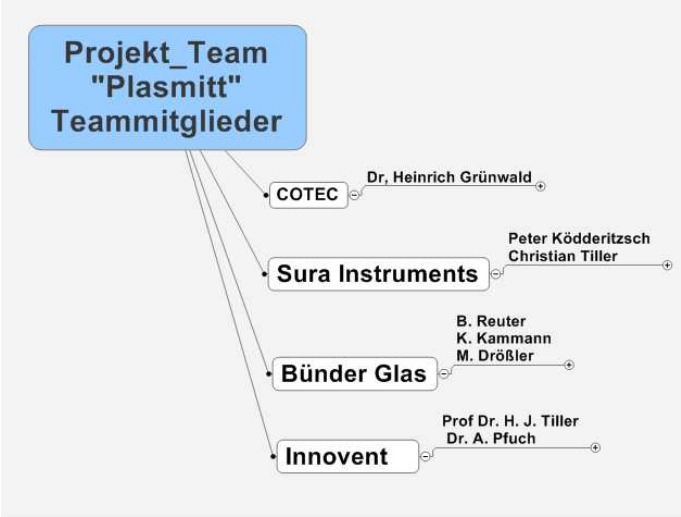


Abbildung 1: Verbundpartner (aus: Zwischenbericht der Gerresheimer Bünde GmbH)

Zu Beginn des Projektes fanden erste Arbeitstreffen statt, bei denen sich die an der Thematik arbeitenden Mitarbeiter der Verbundpartner detailliert über die jeweils anderen Institutionen und über die inhaltliche Umsetzung der Projektziele informieren konnten. Diese Beratungen fanden in Jena (Arbeitstreffen am 15.05.2006, Plasmitt-Eröffnungsmeeting 09.06.2006) und Bünde (Arbeitstreffen am 18.05.2006, 04.07.2006) statt. Abgerundet wurden diese Treffen durch das Plasmitt-Verbundtreffen am 28.11.2006 in Stuttgart.

Arbeiten bis zum Meilenstein

Im Ergebnis dieser Arbeitstreffen gab es bei dem Anwender Bünder Glas Vorbehalte gegen eine Beschichtungslösung im Blasextrusionsprozess, da dies ein sehr sensibler Prozess hinsichtlich Temperatur und Druckverhältnisse ist. Nach ausführlichen Beratungen zu dieser Thematik wurde jedoch festgestellt, dass dies die einzige effiziente Möglichkeit einer Innenbeschichtung im Fertigungsprozess darstellt, da eine spätere Vereinzelung nicht möglich ist. Erschwerend kam weiterhin die

Tatsache hinzu, dass es sich bei dem Extrusionskopf um ein Modell handelt, bei dem gleichzeitig 10 Formkörper geblasen werden, weshalb die Platzverhältnisse extrem eng sind. Aus diesem Grunde wurde geprüft, inwieweit sich nach dem Herauslösen aus der Blasform ein zusätzliches Aggregat installieren lässt, das die noch in 10er Form vorliegenden Prüfkörper aufnehmen kann. Letzten Endes wurde dies als die einzig mögliche Variante festgesetzt. Zu diesem Zeitpunkt haben die Prüfkörper die Dichtungsprüfung bereits verlassen und ihre Temperatur liegt bei ca. 50℃. In der folgenden Abbildung ist die Aufnahme der Formkörper vor dem Blasprozess dargestellt. Sehr deutlich ist schon zu erkennen, auf welch kleinem Bereich das Array angeordnet ist.

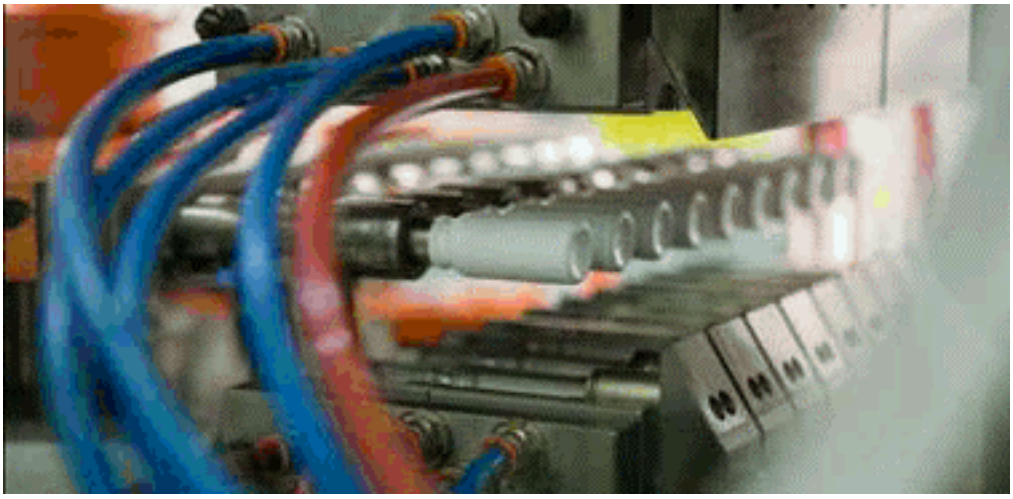


Abbildung 2: Blasextrusionskopf

Als weitere Option wurde die Außenbeschichtung der Körper in die Planung mit aufgenommen, da sich im Bereich der Innenbeschichtung immer mehr Probleme zeigten. Insbesondere zeichnete sich in den Arbeiten ab, dass eine Miniaturisierung der Blascorona nicht zum Erfolg führen wird. Problem ist hierbei, dass die Flaschen einzeln aufgenommen und am Plasma bzw. der Corona vorbei geführt werden müssen. Hierfür wäre der Extrudierkopf in einer Form umzugestalten, dass die Probenkörper nicht aus der Form auf ein Band abgeworfen werden, sondern jeweils an eine einzelne Aufnahme übergeben werden. Die Fixierung wäre dabei z. B. über eine Ansaugvorrichtung, die die Flasche am Kopf festhält, realisierbar. Das Hauptproblem liegt dann aber in der Integration in den Extrusionsautomaten, da die

Platzverhältnisse für einen solchen Zusatzschritt in der ursprünglichen Planung nicht vorgesehen sind.

Vor der Integration in den Blasextrusionskopf musste jedoch die anspruchsvolle Aufgabe gelöst werden, die Propenkörper innen beschichten zu können.
Der vorgegebene Probenkörper hat eine Länge von 60 mm und der Durchmesser der Flaschenöffnung beträgt gerade einmal 8 mm. Durch den vergleichsweise breiten Innenraum von ca. 25 mm liegt ein sehr ungünstiges Verhältnis Öffnungs-durchmesser/Flaschendurchmesser vor. Es musste eine Lösung konstruiert werden, die es ermöglicht, ein möglichst effektives Plasma im Inneren bis an die Außenwände zu bringen.
Die Funktionsweise des Freistrahlplasmas ist vereinfacht Folgende: Im Inneren der Plasmadüse wird im Rahmen einer dielektrisch behinderten Entladung unter hoher Spannung ein Plasma gezündet. Dieses wird dann mittels Druckluft nach außen geblasen. Die Funktionsweise der Blascorona liegt darin, dass zwei voneinander entfernt liegende Elektroden mit hoher Spannung beaufschlagt werden. Unter dieser Spannung bildet sich ein Spannungsbogen aus, der ebenfalls mittels Druckluft weg geblasen wird. Das so erzeugt Plasma hat ähnliche Eigenschaften wie das Freistrahlplasma. Vorteil der Blascorona ist die vergleichsweise hohe Breite, die bis zu 55 mm betragen kann. Für die in diesem Projekt untersuchten Probenkörper wäre dies ein großer Vorteil, da das Plasma innerhalb sehr kurzer Zeit die gesamte Innenwandung erreichen könnte. Als Geräte für die Beschichtungsversuche kamen der Plasmablaster der Firma Tigres GmbH zum Einsatz und für die Corona der 3D-Treater der Firma Ahlbrandt. Wichtig ist, dass bei Geräte potentialfrei arbeiten und somit keine Gegenelektroden oder ähnliches notwendig sind.

<u>Arbeiten mit der Blascorona</u>

Für die Miniaturisierung der Blascorona wäre es notwendig gewesen, den Elektrodenaufbau so zu gestalten, dass diese einzeln keramisch isoliert durch die Flaschenöffnung geführt werden können. Somit wäre der prinzipielle Aufbau erhalten geblieben. Darüber hinaus ist aber auch noch die Zuführung der Druckluft notwendig, die den entstehenden Plasmabogen ausbläst. Diese Versuche führten jedoch zu

keinem Ergebnis, da es unmöglich war, durch die vorgegebene Öffnung von nur 8 mm zu gehen und dabei den notwendigen Isolationswiderstand der einzelnen Zuführungen zu erhalten. Aus diesem Grund wurde die Blascorona nur für einen Einsatz einer möglichen Beschichtung von Außen in das weitere Versuchsprogramm eingeschlossen. Abbildung 3 zeigt den Einsatz der Blascorona auf den Außenflächen des Probenkörpers.

Abbildung 3: Blascorona auf Kunststofflasche

Zielstellung ist jedoch nicht die übliche Aktivierung der Oberfläche mittels Corona, sondern die Beschichtung einer Oberfläche, zunächst mit SiO_x Schichten als Barriereschichten. Diese sollten ein Ausdiffundieren des Füllstoffs reduzieren und die Haltbarkeit des Produktes verbessern.

Um eine Beschichtung zu realisieren, gab es zwei grundsätzliche Ansatzpunkte. Entweder erfolgt die Einspeisung eines Precursorstroms direkt in den Druckluftstrom, welcher den Lichtbogen ausbläst und dann das Plasma erzeugt. Oder der Precursorstrom wird separat dem Plasma zugeführt. Dies entspräche dann etwa dem bei der Flammenbeschichtung vereinzelt eingesetzten „Remote“ Verfahren. Der höhere apparative Aufwand des „Remote“ Verfahrens rechtfertigt sich erst dann, wenn eine andere Möglichkeit nicht zum gewünschten Ergebnis führt.

Daher war die erste mögliche Lösung (Einspeisung des Precursorstroms direkt in den Druckluftstrom) Basis für die ersten Versuche. Mit der Zielstellung einer Barriereschicht ist eine Beschichtung mit Siliziumoxid angestrebt worden. Dazu kam die Dosiereinheit STS zum Einsatz. Durch vergleichsweise geringe Modifikationen war es möglich, dieses Modul einzusetzen und einen HMDSO Precursorstrom in das Plasma zu dosieren. Die Dosiereinstellungen und Druckverhältnisse des Moduls waren anzupassen. Mit der Beschichtung von Objektträgern konnte generell die

Funktionsfähigkeit des Systems nachgewiesen werden, das für die Zwecke eine Barrierebeschichtung von Flaschen angepasst werden musste.

Im Rahmen von Modellversuchen konnte in enger Zusammenarbeit mit dem Projektpartner Innovent eine passende Beschichtungseinstellung erarbeitet und deren Wirkungsweise überprüft werden. Hierzu wurden PE – Folien beschichtet und darauffolgend die Sauerstoffpermeation gemessen. In Abbildung 4 ist der Rückgang der Sauerstoffpermeation durch das Folienmaterial in Abhängigkeit von der Beschichtungsdicke dargestellt.

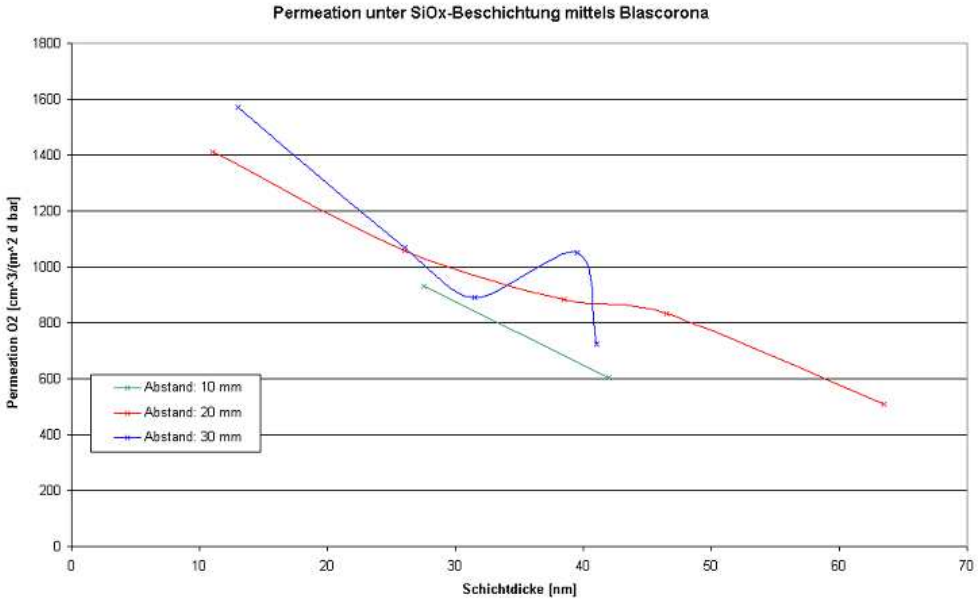


Abbildung 4: Permeationsmessungen an unterschiedlich SiO_x-beschichteten Folien

Auf Basis der positiven Ergebnisse sind Muster für Gerresheimer Bünde beschichtet und vom Projektpartner untersucht worden.

Für eine genauere Beschreibung der Beschichtungsvorgänge und Ergebnisse wird auf den Bericht von Innovent und Gerresheimer Bünde GmbH verwiesen. Schwerpunkt dieses Berichts ist die technologische Seite der Beschichtung.

Neben der Blascorona wurde noch die Möglichkeit der Nutzung einer Corona-entladung geprüft. Im Unterschied zur potentialfreien Blascorona muss diese eine Gegenelektrode hinter dem Substrat haben. (Vergleiche hierzu die Arbeiten der Fa. Ahlbrandt im Projekt.) Denkbar wäre es hierzu, eine die Elektrode in die Flasche einzuführen und die Glasform als Gegenelektrode zu nutzen. Eine Beschichtung sollte dann durch Einsprühen eines Precursors erfolgen, der dann durch die Funkenentladungen umgesetzt wird und zu einer Beschichtung führt. Es war jedoch

nicht möglich die Elektrode so zu gestalten, dass sie isoliert in die Flasche eingeführt werden kann und gleichzeitig nah genug an der Flaschenwandung positioniert werden kann. Dies ist jedoch notwendig, da die Elektroden für eine Zündung nur einen sehr kleinen Abstand haben dürfen. Daher wurde dieses Konzept letztendlich verworfen.

Arbeiten mit Freistrahlplasma

Nachdem die Versuche einer Miniaturisierung der Blascorona zu keinem Erfolg geführt hatten, blieb die Miniaturisierung einer Freistrahlplasmadüse als einzig mögliche Option für eine Innenbeschichtung. Vorteil des Freistrahlplasmas ist, das die Plasmafackel defacto im Inneren der Düse entsteht (Hohlkathode) und somit lenkbar ausgeblasen werden kann. Nachteil ist jedoch die geringe Dimension der aus der Düse ausgeblasenen „Plasmafackel“ die sich negativ auf die Behandlungszeit auswirkt.

Ein weiteres Problem war, dass die im Plasmablaster original installierte Düse mit einem Durchmesser von ca. 15 mm viel zu groß für die Flaschenöffnung von 8 mm war. Außerdem wird damit nur ein gerader Plasmastrahl erzeugt, mit dem eine Beschichtung eines Hohlkörpers nicht möglich ist.

Daher war es notwendig, eine vollständig neuartige Düse zu entwickeln. Im Rahmen dieser Entwicklung und der damit verbundenen Erarbeitung unterschiedlicher Konstruktionen und Durchführung zahlreicher Versuche wurde eine Düsengeometrie konstruiert, die es ermöglicht, sowohl den Boden als auch die Innenwand des Prüfkörpers zu behandeln. Abbildung 5 zeigt eine der früheren Entwicklungen der Miniaturdüse, auf deren Grundidee auch die weiterführenden Evolutionen aufsetzen. In dieser relativ einfachen Variante wird das Plasma aus drei Öffnungen ausgeblasen. Die Länge des schmalen Bereiches wurde in Versuchen auf eine Länge optimiert, bei der noch ein Plasma austritt und nicht nur im Inneren der Düse brennt.

Abbildung 5: Miniaturisierungsaufsatz

In dieser Konstruktion wird der Plasmastrahl verjüngt und dann durch drei seitlich um 120° versetzte Öffnungen ausgeblasen. Für die Behandlung der gesamten Oberfläche muss der Flaschenkörper gedreht werden. Grundsätzlich arbeitet, wie auf dem Bild sichtbar, ein solches System wie geplant.

Eine andere Variante ist in der folgenden Abbildung dargestellt. Hierbei soll das Plasma durch mehrere Öffnungen in der Düse an unterschiedlichen Stellen heraustreten und somit eine beschleunigte Beschichtung ermöglichen. Vorteil ist eine zeitlich effektivere Lösung, nachteilig wirkt sich dabei jedoch aus, dass die Plasmafackel zeitweise außerhalb des Probenkörpers brennt. Des weiteren war es nicht möglich, diese Variante so zu optimieren, dass ein gleichmäßiger Austritt des Plasmas über die gesamte Länge der Düse gewährleistet ist.

Abbildung 6: Miniaturdüse mit Mehrfachöffnung

Ein zentrales Problem dieser Konstruktion ist außerdem die enorme Wärmeentwicklung, die bei dieser Konstruktion auftritt. Die Ursache liegt darin, dass die Plasmafackel quasi durch den gesamten Aufsatz geschickt wird und dort schon entsprechende energetische Reaktionen stattfinden. Die Temperaturen liegen dann deutlich über 100℃, was einen Einsatz mit einem Thermoplastmaterial, das schon über 50℃ warm ist, ausschließt oder zumindest sehr erschwert.
Ein zusätzliches Problem stellte die starke Abrasion der Öffnungen und Kanäle dar. Bereits nach kurzer Nutzung waren Abnutzungen sichtbar und der entstandene Abbrand verstopfte die Auslässe. Auf diesen Erkenntnissen aufbauend, musste in den nächsten Entwicklungsschritten eine Lösung gefunden werden, in der die Wegstrecke des Plasmas minimiert wird. Außerdem war die Verwendung eines anderen Materials notwendig.

Die folgende Zeichnung stellt einzelne Versuchsmuster dar, auf deren Grundlage eine optimale Injektionsdüse konstruiert wurde. Es wurden die Durchmesser der gesamten Düse sowie die Auslässe variiert und auf Funktionsfähigkeit hin überprüft. Maßgabe war dabei stets der Öffnungsdurchmesser von maximal 8 mm. Darüber hinaus erfolgen die Auslässe in einem Winkel, wodurch es möglich ist, dass auch der Boden der Flasche mit beschichtet wird.

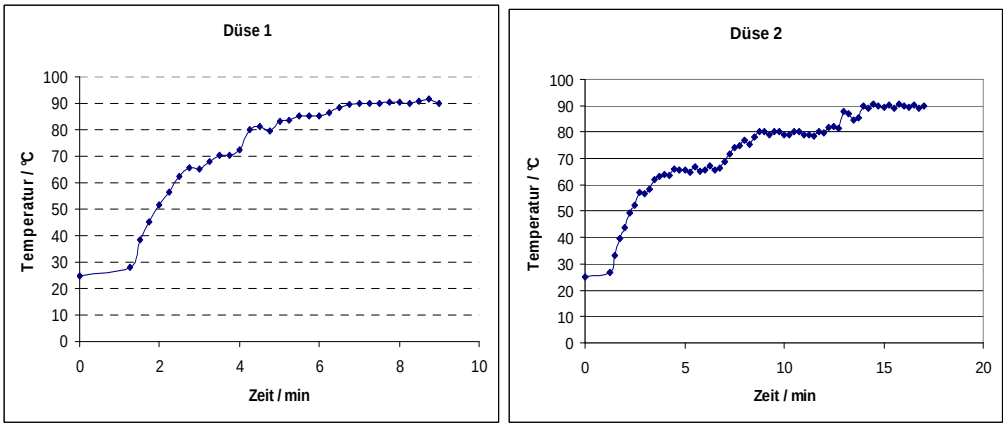


Abbildung 7: Temperaturprofil Miniaturdüse

Das final erarbeitete Düsenlayout könnte in einem Array von mehreren Einheiten in einer nachgeschalteten Einheit eingesetzt werden. Hauptaufgabe wäre die Integration unmittelbar nach dem Extrusionsprozess und vor der Vereinzelung der Probenkörper. Insofern konnten auch die Planungen zur Integration in einen Blasextrusionsprozess erfolgreich abgeschlossen werden.

<u>Arbeiten zur Beschichtung mittels Freistrahlplasma</u>

Nachdem die Arbeiten zur Miniaturisierung erfolgreich abgeschlossen werden konnten, war der nächste Aufgabenbereich, die Beschichtung mittels Freistrahlplasma zu realisieren. Im Rahmen eines früheren Projektes wurde bereits nachgewiesen, dass eine Beschichtung mittels Freistrahlplasma möglich ist. Das damals eingesetzte Plasmagerät hatte jedoch bauartbedingt den Nachteil, dass die Abscheidung einer Beschichtung nur über kurze Zeiträume möglich ist. Das Hauptproblem ist dabei eine parasitäre Beschichtung der Düsenspitze, die nach sehr kurzer Zeit zu Funktionsstörungen führt. Daher wurde für das vorliegende Projekt ein Plasmagerät der Firma Tigres genutzt, das in einem kleineren Leistungsbereich arbeitet.

Grundsätzlich sind für die Eindosierung von Precusoren zwei Möglichkeiten denkbar, die im Rahmen des Projektes beide untersucht wurden. Der grundsätzliche Unterschied liegt in der Eindosierung aus der Gasphase oder aus der Flüssigphase. Der Vorteil der Gasphase ist eine nahezu automatisch hergestellte Homogenität im Luftstrom, was einer gleichmäßigen Beschichtung zuträglich ist. Nachteil dieses

Verfahrens ist jedoch die Beschränkung auf verdampfbare Precusoren. Für die Abscheidung von SiOx Schichten ist das vergleichsweise unproblematisch, werden jedoch Schichten mit anderen funktionalen Eigenschaften benötigt, ist diese Methode nicht verwendbar.

Die Eindosierung einer Flüssigkeit erlaubt eine viel größere Auswahl an Precusoren. So können auch metallische Materialien in Form von Nanopartikeln verwendet werden. Vor dem Hintergrund der Abscheidung bakterizider Schichten ist dies von hoher Bedeutung. Nachteil ist jedoch, dass diese bei der sehr kleinen Plasmafackel in hoch genauen sehr kleinen Dosen injiziert werden müssen. Auch kann dies nur in der Nähe des Düsenaustritts erfolgen, da sonst eine Ablagerung in den Leitungen stattfinden würde. Die Entwicklung einer passenden Dosiereinrichtung ist in den folgenden Arbeitspaketen Aufgabe gewesen.

Für die Eindosierung von verdampfbaren Precursoren wurde mit dem Tigresgerät eine Idee verfolgt, die zu einer deutlichen Vereinfachung der Zuführung führt, indem der Precursorstroms direkt im Gerät in die auszublasende Druckluft zudosiert wird. Vorteil ist ein Beibehalten der vergleichsweise kleinen Plasmadüse sowie ein geringerer apparativer Aufwand. Als Basis wurde wieder unser Dosiermodul STS verwendet, das jedoch modifiziert werden musste, da die Dosiermenge deutlich geringer ist als die bei uns üblicherweise in Flammenbeschichtungsverfahren eingesetzte.

In der folgenden Abbildung ist dargestellt, dass mit dieser Lösung SiOx – Schichten erzeugbar sind. Dazu wurden Objektträger unterschiedlich lang beschichtet und anschließend bezüglich der Dicke der aufgebrachten Schicht vermessen. Man erkennt, dass sich bereits mit relativ kurzen Behandlungszeiten hohe Schichtdicken abscheiden ließen.

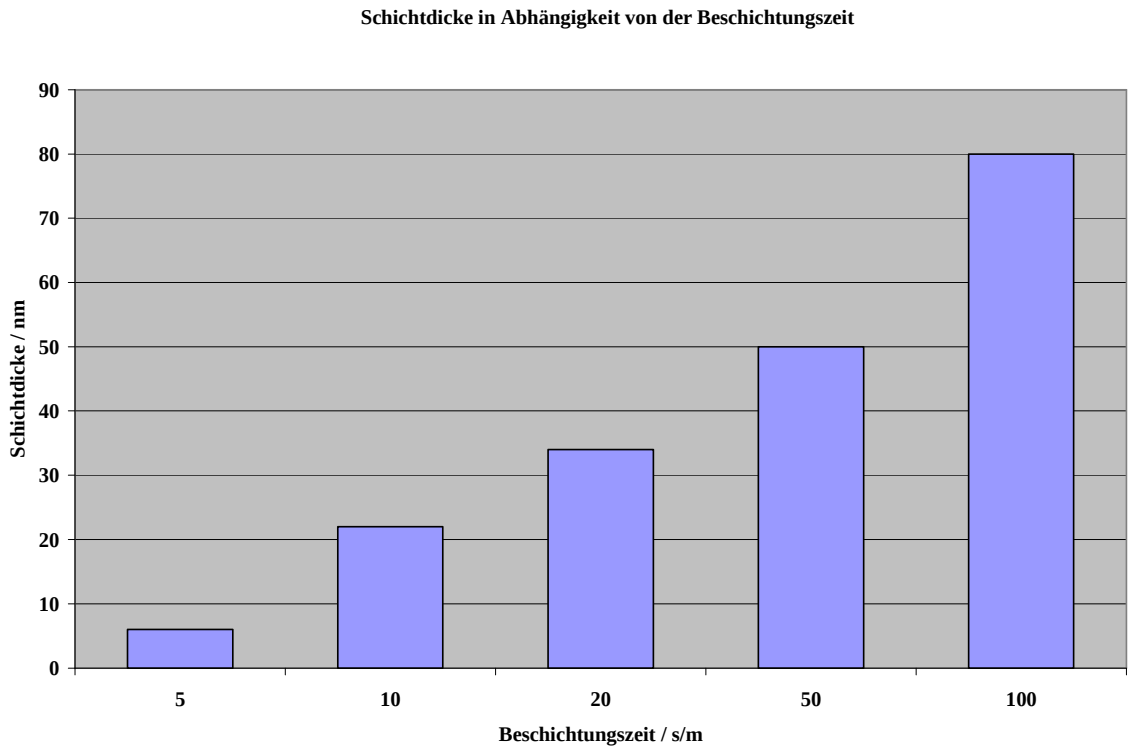


Abbildung 8: Schichtdickenentwicklung

Eine parasitäre Beschichtung der Düsenspitze, wie wir sie aus dem früheren Projekt für ein anderes Gerät kannten, war nicht zu beobachten.

Ein zu lösendes Problem bei der Zudosierung bestand in dem hohen Gegendruck, der in einem Plasmagerät entsteht. Da die Dosierung üblicherweise im Bereich bis 300 mbar arbeitet, funktionierte diese für das Plasmagerät nicht. Es musste also eine Änderung des Systems erfolgen, so dass mit Drücken von mehr als 1 bar gearbeitet werden konnte.

Die grundsätzliche Funktionsfähigkeit als Beschichtensgerät wurde also nachgewiesen, jedoch fehlte noch der Nachweis, dass eine Innenbeschichtung der im Projekt untersuchten Flaschen möglich ist.

Dieser Nachweis konnte mit Hilfe der neu entwickelten Düse und der angepassten Dosierung ebenfalls erbracht werden, siehe Abbildung 11.

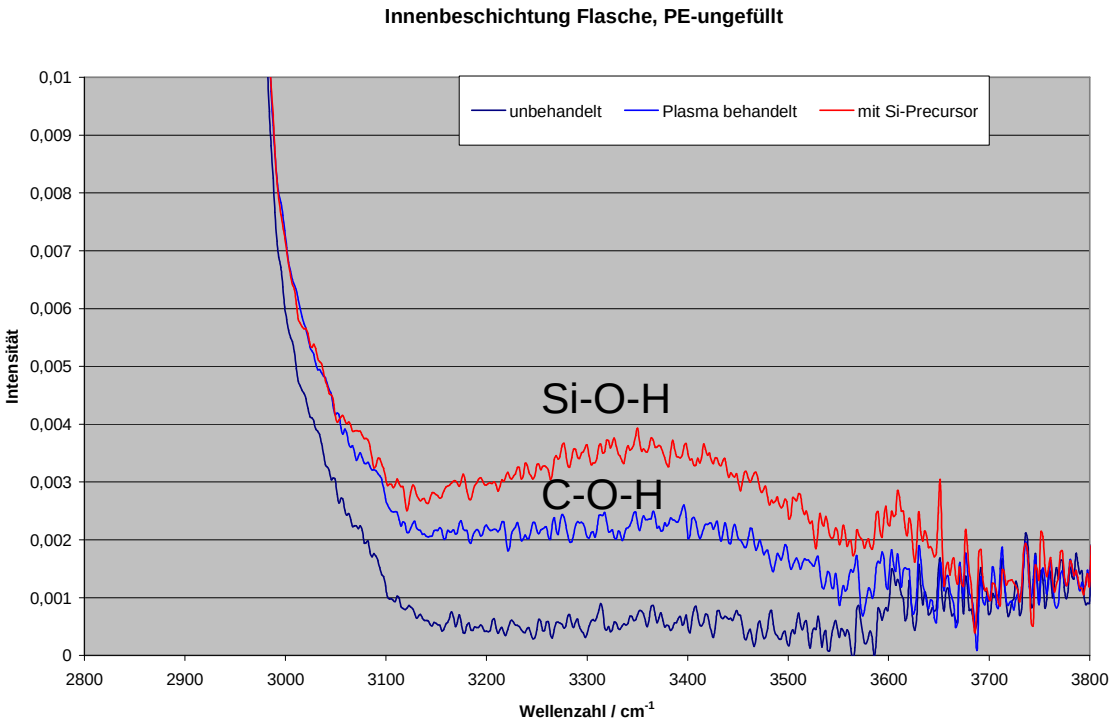


Abbildung 9: Nachweis einer Innenbeschichtung

Obige Abbildung zeigt eine IR – spektroskopische Untersuchung der Kunststoff-flasche. Es ist dabei sowohl eine Aktivierung in Form einer Oxidierung der Oberfläche durch die Bildung von Carboxylgruppen als auch eine Beschichtung der Oberfläche durch die Bildung von Silanolgruppen nachweisbar.

Während der Beschichtungen wurden die Strömungsverhältnisse der Abgase beobachtet. Da die Miniaturdüse jedoch schmal genug ist, gab es dabei keine Auffälligkeiten, die weitere Konstruktionsänderungen notwendig gemacht hätten. Lediglich bei der Planung des Vorbehandlungsarrays musste auf eine Abführung des Abgases geachtet werden.

Versuche Explosionsbeschichtung

Eine weitere Idee der Innenbeschichtung war, diese durch eine Explosion herbei zu führen. Die Grundidee liegt darin, dass während der Explosion eines zündfähigen Gasgemisches eine Substanz (z.B. SiO_2) entsteht, die sich gleichmäßig an den Innenwänden absetzt und so eine Beschichtung hervorruft. Für die Idee gibt es bereits eine technische Umsetzung für Behälter, diese sind jedoch ungleich größer.

Zusammen mit Gerresheimer Bünde GmbH, Cotec GmbH und Innovent e.V. wurden Überlegungen zur Umsetzung des Explosionsbeschichtungsverfahrens angeregt. Während sich Gerresheimer Bünde GmbH mehr auf die Versuchsvorbereitung und die Errichtung eines geeigneten apparativen Aufbaus bemüht, sollen im Anschluss daran die Experimente bei Innovent und bei SURA Instruments durchgeführt werden. In der Zeit der Versuchsplanung und der Beschaffung der für die Versuche nötigen Komponenten fand ein intensiver telefonischer Informationsaustausch statt. Über die Arbeiten zu diesem Punkt wird auf den Zwischenbericht von Gerresheimer Bünde GmbH verwiesen.

Meilenstein

Das Meilensteinkriterium war definiert durch die Fragestellung, ob ein Atmosphärenplasma genutzt werden kann und wenn ja, welche Methodik weiter verfolgt werden soll. Der Meilenstein wurde erreicht. Es konnten sowohl mit Freistrahlplsama also auch mit Blascorona Beschichtungen vorgenommen werden. Auch wenn eine Außenbeschichtung der Probenkörper durch eine Blascorona sehr effektiv und schnell vorgenommen werden kann, ist eine Innenbeschichtung nicht möglich. Aus diesem Grunde wurde sich für die weiteren Arbeiten auf das Freistrahlplasma konzentriert.

Arbeiten bis zum Projektende

Etwa zur Mitte des Projektes gab es durch die Gerresheimer Bünde GmbH eine für uns gravierende Änderung im Projektablauf. Die bis dato geplante Umsetzung einer Innenbeschichtung in einem Demonstrator wurde obsolet, da es von Seiten der Geschäftsleitung ein Stopp für die Arbeiten an den Kunststofflaschen gab. Aufgrund interner Umstrukturierungen waren diese nicht mehr von Interesse. Jedoch zeigte sich ein artverwandtes Thema auf, an dem nun gearbeitet werden sollte. Hierbei ging es um die Innenbeschichtung von RTF (ready to fill) Spritzenkörpern aus Glas sowie von Elastomerstopfen. Das Problem mit den Spritzenkörpern liegt darin begründet, dass beim Eindrücken des Stempels während des Spritzvorganges ein Anfangswiderstand überwunden werden muss, der einen ungleichmäßigen Injektionsvorgang auslöst. Für den Patienten kann dies zu einem unangenehmen Schmerz führen und soll deshalb beseitigt werden.
Weiterhin wurde in Abstimmung mit dem Projektträger die Abscheidung funktioneller Schichten in das Arbeitsprogramm aufgenommen. Gerade aus Sicht der wirtschaftlichen Verwertung ist dies von besonderem Interesse, da die Möglichkeiten der Atmospärendruckbeschichtung mittels Plasma so deutlich erweitert werden. Für SURA Instruments bedeutete es, den Fokus auch auf die Eindosierung nicht verdampfbarer Precusoren zu richten.
Die in der Planung vorgesehenen Arbeiten zur Qualitäts- und Prozesssicherung wurden wie geplant ausgeführt.

<u>Aufbau einer Präzisionseindosierung</u>

Die Entwicklung einer Präszisionseindosierung ist wieder auf zwei Ebenen zu betrachten. Entweder erfolgt die Eindosierung in gasförmigen Zustand oder aus der Flüssigphase. Dazu sind zum einen die Precursorbereitstellung als auch die Zuführung zu betrachten.
Bisher wurden verdampfbare Precusoren direkt in den Luftstrom eingeführt. Da es aufgrund der Druckverhältnisse zu Problemen mit einem genau definierten Strom und dessen Reproduktion gibt, wurde eine seitliche Einführung erarbeitet. Diese sollte es gleichzeitig ermöglichen, flüssige Precusoren zu dosieren. Die folgende

Abbildung 10 zeigt die erste Konstruktion, bei der von einer Seite ein verdampfbarer Precursor und von der anderen Seite ein Flüssigprecursor eindosiert werden kann.

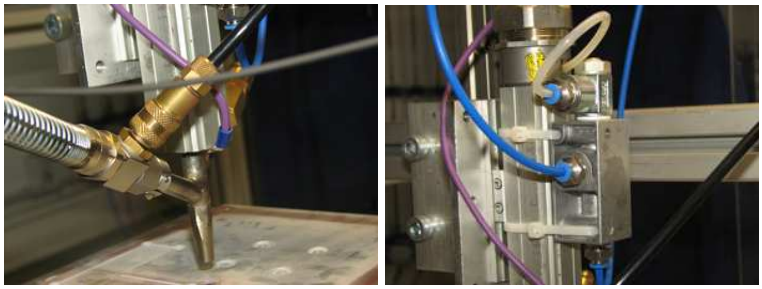


Abbildung 10: Eindosierung Plasmadüse

Die Überprüfung der Funktionsfähigkeit erfolgte auf Flachmaterialien, da sich diese für eine Schichtanalytik besser eignen. Es wurden erneut Untersuchungen mittels Schichtdickenbestimmung und ATR-IR–Spektroskopie unternommen. Die Ergebnisse deckten sich mit den im vorigen Kapitel dargestellten und werden deshalb nicht weiter ausgeführt.

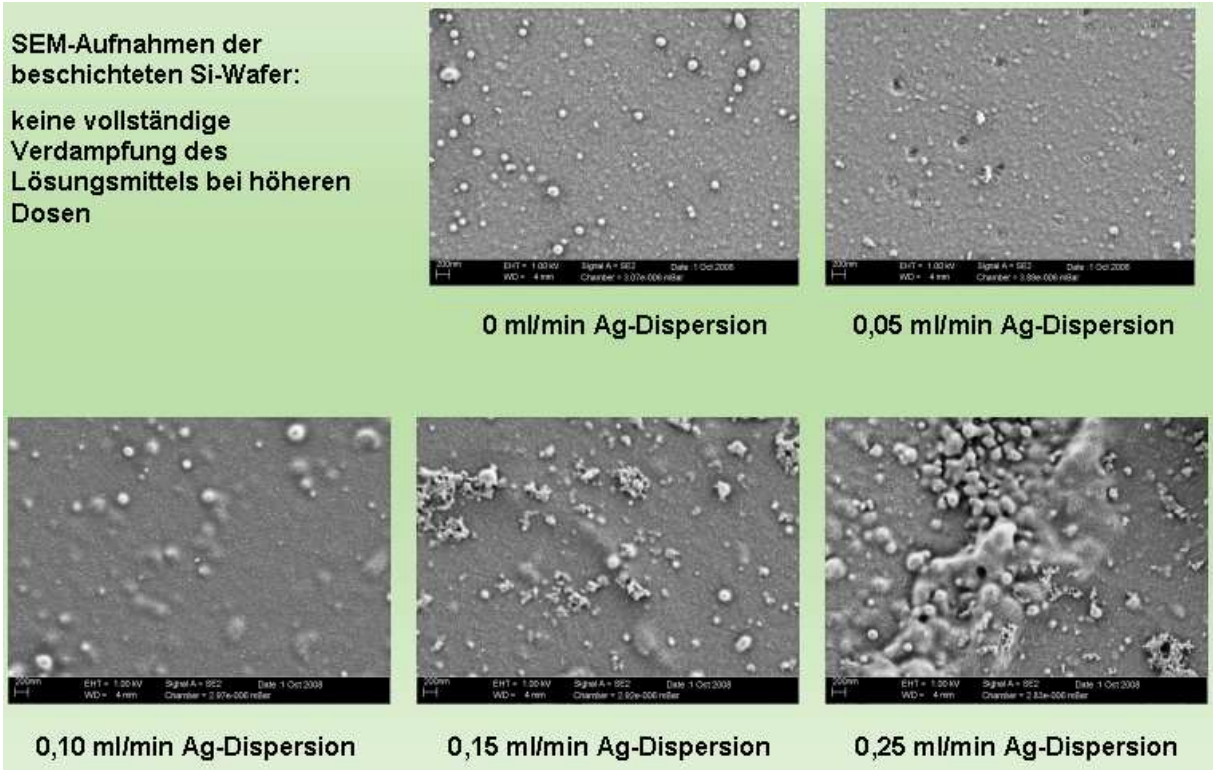


Abbildung 11: Silberschichten auf Wafer

Die 3D Abbildung in Abbildung 12 zeigt die Konstruktion, die für die Lösung des Problems erarbeitet wurde. Sie besteht aus zwei Teilen, der Plasmadüse und der Injektordüse. Die Injektordüse kann zum Reinigen aus der Plasmadüse entfernt werden. Außerdem bietet sie die Möglichkeit, das Verhältnis zwischen Sprühstrahl und Luftzufuhr zu verändern. So kann die Tröpfchengröße beeinflusst werden, was im Endeffekt wieder einen Einfluss auf das Beschichtungsergebnis hat.

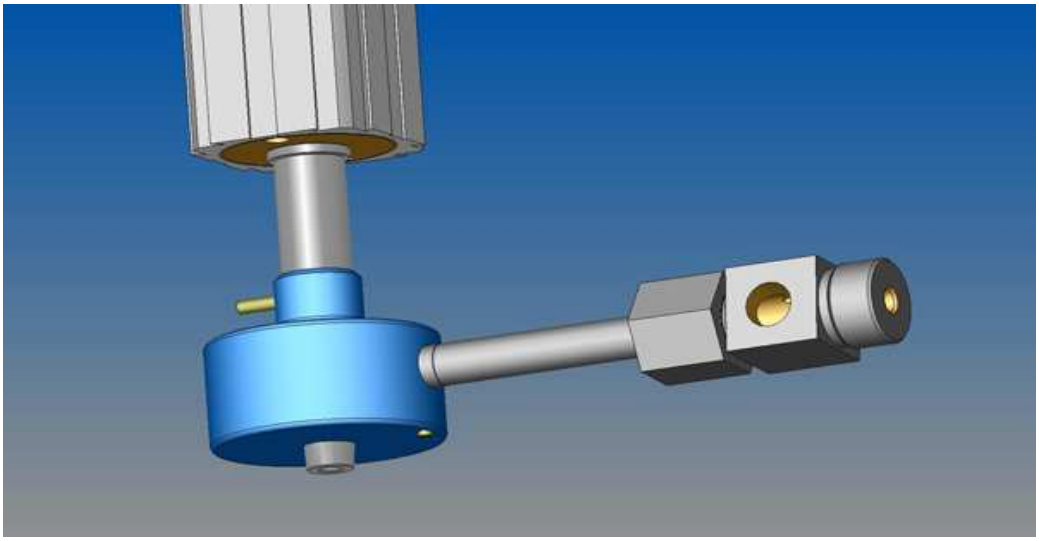


Abbildung 12: Einspritzdüse CAD

Die folgende Abbildung 15 zeigt dann die Umsetzung der Konstruktion. Als Material wurde ein korrosionsstabile Edelstahllegierung gewählt.

Vorraussetzung für eine präzise Eindosierung ist die Bereitstellung des Precursors in genau definierten Mengen.

Für die Flüssigdosierung wird hierfür mit einem Pumpensystem gearbeitet. Problem ist dabei jedoch häufig ein konstruktionsbedingtes Pulsieren, das jedoch für erste Versuche in Kauf genommen wurde. Für eine später mögliche Prozessumsetzung ist dieses System jedoch nicht empfehlenswert.

Aus diesem Grunde wurde nach alternativen Lösungen gesucht. Aufgrund der sehr geringen Mengen (<0,5ml/min) ist das technologische Feld sehr klein. Es wurde sich dann auf Arbeiten mit einer Mikrozahnringpumpe konzentriert. Vorteil dieses Systems

ist die nahezu pulsationsfreie Arbeitsweise. Auch dieses System ist jedoch nicht ohne Nachteile. Das Hauptproblem ist die Anfälligkeit für Störungen durch Verunreinigungen. Die Pumpen müssen nach jeder Nutzung sehr sorgfältig gespült werden, um eine anhaltende Funktionsfähigkeit sicher zu stellen. Dies führt erfahrungsgemäß in der praktischen Anwendung zu Problemen. Denkbar wären noch Pumpensysteme mit Schneckenförderung, die sehr robust sind, jedoch in den kleinen Dosierbereichen nicht mehr die Präzision bieten können, die benötigt wird. Auch wurden Versuche mit Doppelhubpumpen durchgeführt, aber auch diese zeigten ein spürbares Pulsieren. Versuche, dieses über einen Ausgleichsbehälter abzufangen, waren nicht erfolgreich. Die folgende Abbildung zeigt eine Flüssigdosierung mit Zahnringpumpe. Diese wird über einen internen Kontroller und eine SPS gesteuert. Die Flussmenge kann zwischen 0,3 und 3 ml /min eingestellt werden.

Abbildung: 13: Flüssigdosierung

Grundsätzlich wurde bei der Erarbeitung immer darauf geachtet, dass die Systeme sowohl im Plasma als auch für eine Flammenbeschichtung eingesetzt werden können.

Aufgrund der zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten einer SiO_x Beschichtung wurde auch die Dosierung mittels Verdampfersystemen weiterer sehr umfangreicher Arbeiten unterzogen, da das bisher eingesetzte System ursprünglich nur für die Flammenbeschichtung gedacht war.

Die Messung des Precursorstromes erfolgte stets mit einem IR-Messgerät, das zusammen mit einem Hersteller von IR-Messtechnik entwickelt wurde. Abbildung 14 zeigt das Gerät. Der mit HMDSO angereicherte Luftstrom wird über eine Messzelle geführt und die Konzentration in Echtzeit ermittelt.

Abbildung 14: Konzentrationsmessgerät

Zur Überprüfung der Vergleichbarkeit der alten und neuen Dosiersysteme wurden verschiedene Untersuchungen angestellt. Dies geschah zum einen durch die Messung der Schichtdicke und zum anderen durch die Messung der Brechzahl-änderung . Für beides wurden Objektträger verwendet.
In den folgenden Abbildungen sind die Ergebnisse dargestellt. Eine Vergleichbarkeit ist gegeben, die Zielstellung wurde somit erreicht.

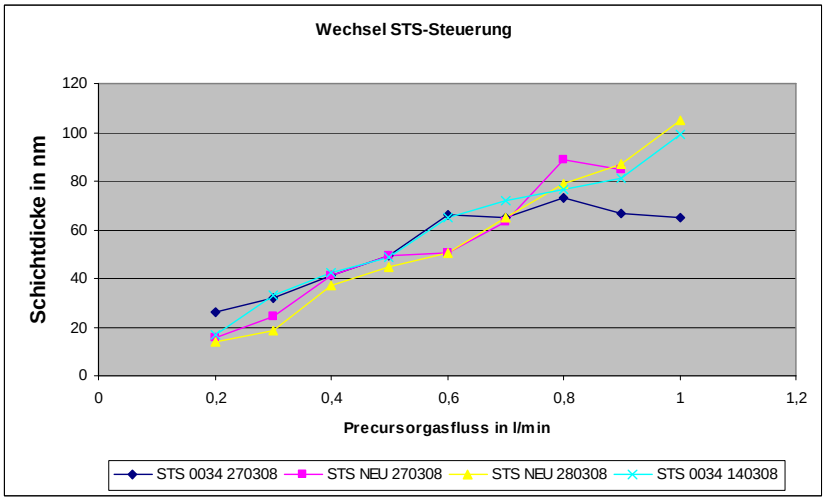


Abbildung 15. Transmissionsvergleich

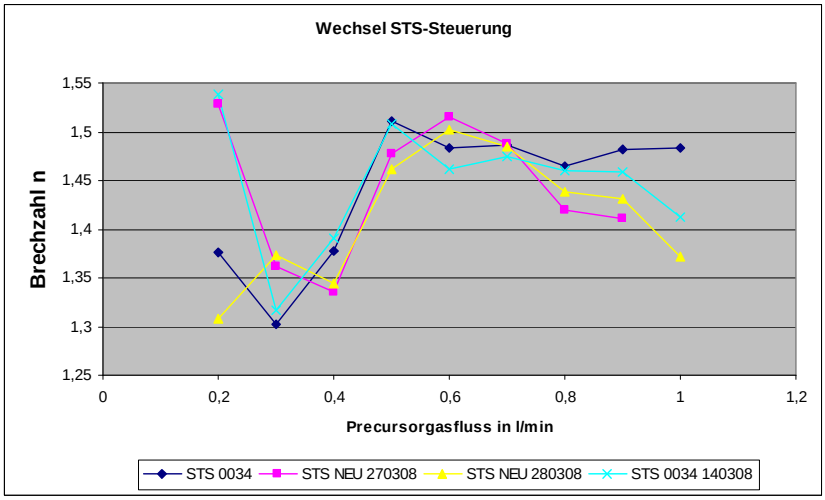


Abbildung 16: Brechzahlvergleiche

Qualitäts-/Prozesskontrolle

Für einen späteren Einsatz des Verfahrens ist es erwünscht, Produktionsprozesse möglichst genau überwachen zu können. Aus diesem Grunde war dieses Thema Teil der Projektarbeit.

Die folgende Darstellung zeigt die Ansatzpunkte für eine Qualitätsüberwachung bzw. die darin implizierte Prozesskontrolle

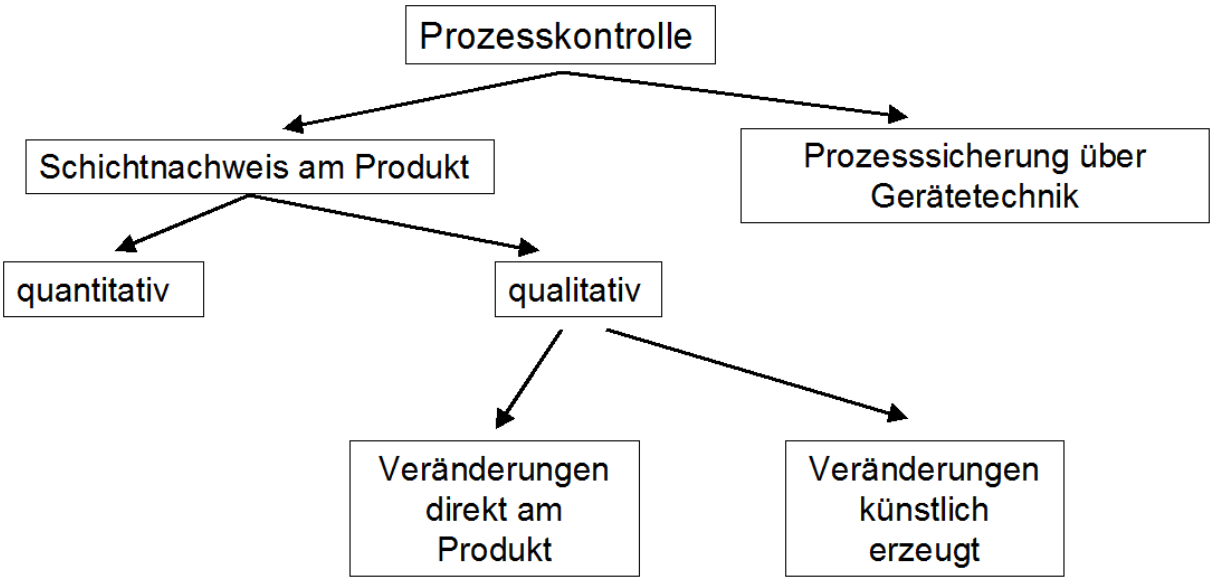


Abbildung 17: Prozesssicherung

Die optimale Prozesssicherung wäre eine Onlinekontrolle, die nicht nur eine qualitative, sondern sogar eine quantitative Aussage über die Beschichtung treffen kann.

In der Projektarbeit wurden beide in Abbildung 17 aufgezeigten Methoden untersucht. Die Prozesssicherung mit Hilfe der Gerätetechnik erfolgt dabei über die Sicherstellung der korrekten Parameter. Das heißt, zugeführte Luft und zugeführte Precursormenge werden elektronisch gemessen und geregelt. Mit Hilfe von Massflowcontrollern und der IR-Messung der Precursorkonzentration kann die Bereitstellung des Precursors überwacht und gegebenenfalls nachgeregelt werden. Wünschenswert wäre eine Überwachung der Plasmafackel bezüglich der Absicherung, dass der Precursor die Plasmafackel auch erreicht. Bei der Flammenbeschichtung zeigt sich eine sichtbare Rotfärbung der Flamme. Leider verändert sich diesbezüglich das Plasma nicht. Insofern konnte eine Lösungsidee, die Nutzung einer Änderung des Farbspektrums, nicht umgesetzt werden.

Nachdem die Prozesssicherung im Bereich der Anlagentechnik soweit wie möglich gelöst wurde, stand die Sicherung am zu beschichtenden Objekt aus. Die Messungen können dabei entweder durchgängig während des Produktionsprozesses oder anhand von Stichproben erfolgen. Da von Gerresheimer Bünde inzwischen Glas im Mittelpunkt der Arbeiten liegt, konnte auf eine Eigenschaft von SiO_x-Schichten zurück gegriffen werden, die sich gut für eine Prozesskontrolle eignet.

Grundsätzlich ist es derzeit nur mit sehr aufwändiger Messtechnik möglich, Schichten unter 100 Nanometer nachzuweisen. Gerade Kunststoffe und Metalle bedürfen aufwändiger Messtechnik, wie bspw. XPS oder IR-Spektroskopie. Im Rahmen der Projektarbeit wurden umfangreiche Recherchen über Messtechnik zu diesem Thema vorgenommen. Als nahezu aussichtslos konnte eine Onlinemessung im Produktionsprozess eingestuft werden. Für Glas bietet sich im Vergleich zu anderen Substraten jedoch der Vorteil, dass sich durch eine SiO_x-Beschichtung die Transmission ändert. Daher konzentrierten sich die Arbeiten zur Integration einer Prozesssicherung am Produkt auf diesen Fakt. Es wurden zunächst Untersuchungen an Flachsubstraten angestellt, die die Veränderungen am Objekt definieren sollten. Um auch die Reproduzierbarkeit als essentielle Vorraussetzung zu überprüfen, wurden Messungen an verschiedenen Tagen durchgeführt.

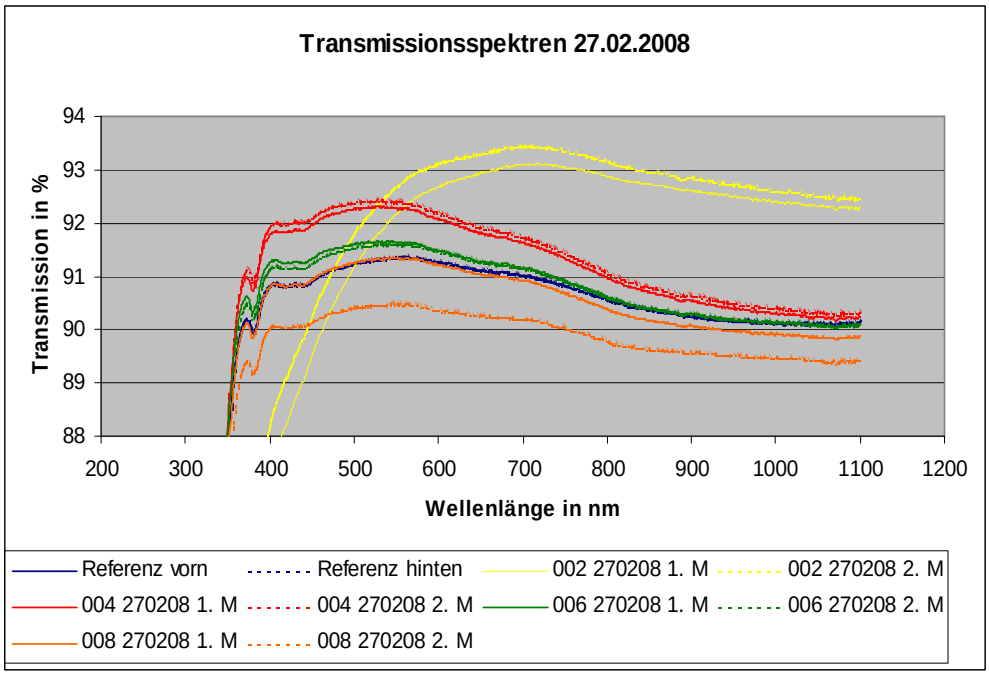


Abbildung 18: Transmissionsverbesserung

Darüber hinaus wurden die Schichten mit verschiedenen Messmethoden über einen längeren Zeitraum analysiert. Das Ergebnis ist im folgenden dargestellt.

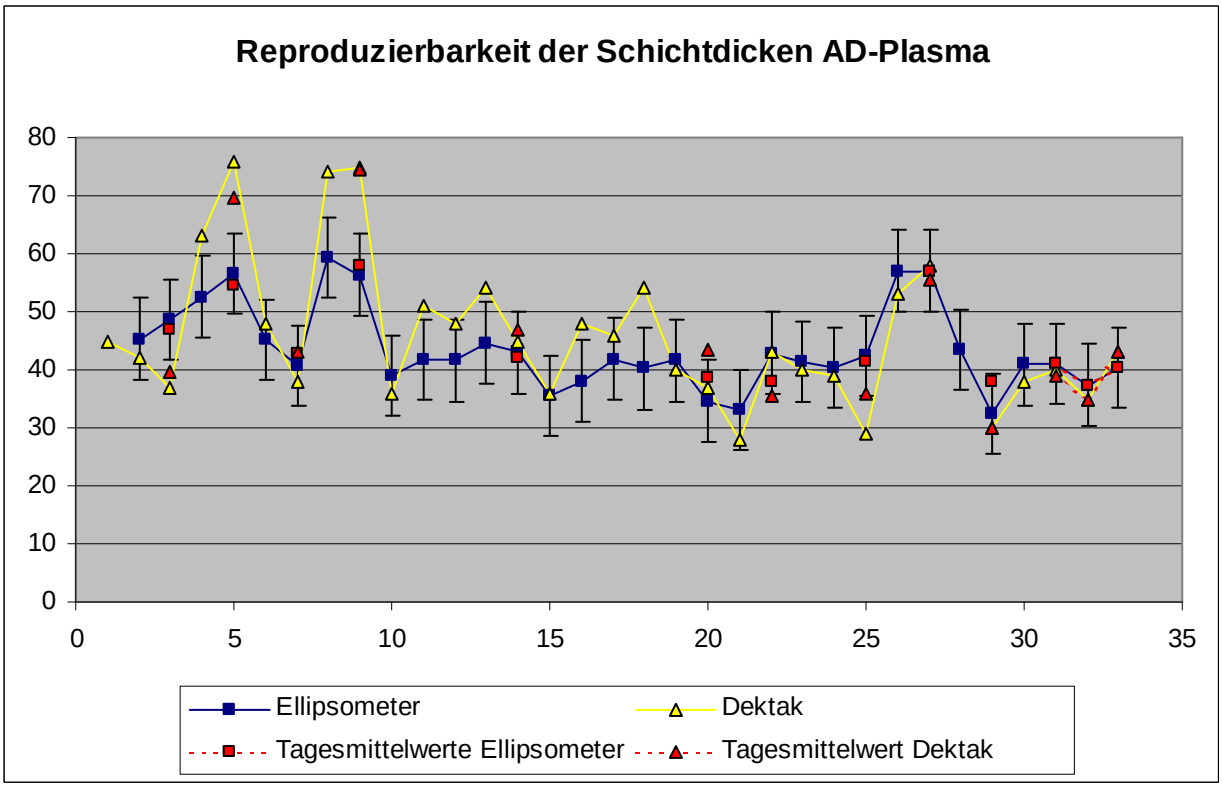


Abbildung 19: Schichtdickenmessungen

Aus den Ergebnissen wird sichtbar, dass die erzeugten Schichten gut reproduzierbar sind und sich die Abweichungen in einem akzeptablen Rahmen bewegen.
Ziel war jedoch auch die Überprüfung der Glasspritzenkörper. Erwartungsgemäß sind diese Messungen schwieriger, da sich Flachglas von geblasenem deutlich unterscheidet und auch die Transmissionseigenschaften anders sind. So fällt die Transmissionsverbesserung bei der Innenbeschichtung der Glasspritzenkörper weniger deutlich aus als auf Flachglas und die Streuung in der Transmission, die der Rohkörper hat, ist deutlich größer. Dabei wurde die Transmission über die Hohlkörperlänge mittig und bei 2/3 des Durchmessers vor und nach der Beschichtung gemessen. Subtrahiert man dann die Messwerte der beschichteten Probe von den Messwerten der unbeschichteten Probe, erhält man reproduzierbar die Änderung der Transmission als Funktion der abgeschiedenen Schicht. An Hand der Verschiebung der Transmissionskurve (vor und nach der Beschichtung) werden die Homogenität und die Schichtdicke ermittelt. Die folgende Grafik illustriert die Messergebnisse.

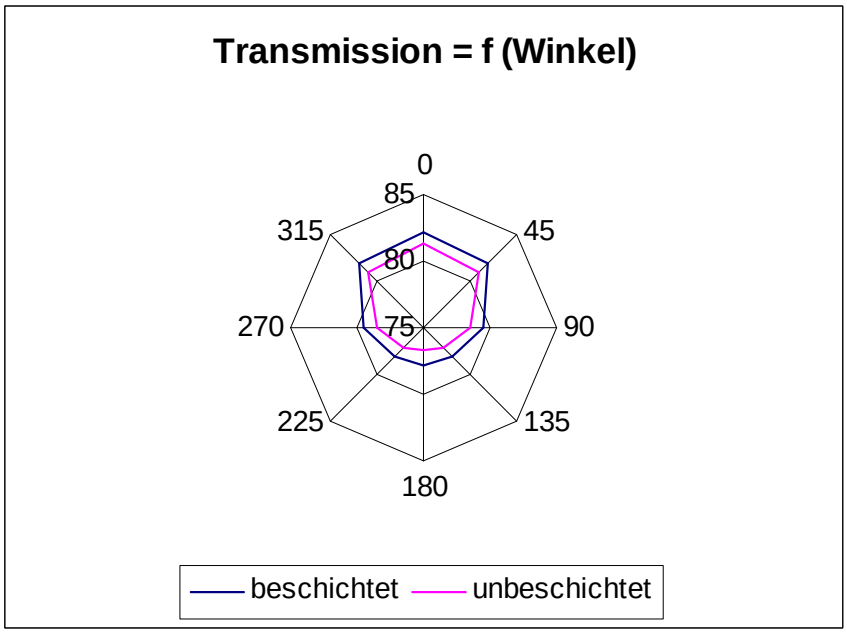


Abbildung 20: Transmissionsmessung von Glashohlkörpern

Im Ergebnis konnte festgestellt werden, dass die Methodik grundsätzlich zur Qualitätskontrolle geeignet ist. Sie kann mit einigem Aufwand sogar online durchgeführt werden. Dabei ist nicht nur eine qualitative Änderung überprüfbar, sondern auch eine quantitative Aussage denkbar.

Eine weitere Möglichkeit, zumindest eine qualitative Aussage über das Vorhandensein einer Schicht zu treffen, ist das Einbringen eines Markerstoffes. Besonders geeignet sind dabei Stoffe, die mittels UV-Licht angeregt werden und somit normal nicht sichtbar sind. Versuche zur Einbringung eines solchen Stoffes geschahen in Zusammenarbeit mit Innovent. Mittels der neuen Dosiereinrichtungen wurde eine Dispersion von Fluoreszens-Nanopartikeln abgeschieden. Zwar war eine relativ lange Beschichtungszeit notwendig, es konnte aber eine Beschichtung nachgewiesen werden. Besonders wichtig ist, dass die Nanopartikel im Plasma nicht zerstört wurden. Mit dieser Art der Beschichtung lassen sich perspektivisch neue Anwendungsfelder erschließen.

Abbildung 21: Fluoreszenz beschichtete Platte

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass eine Qualitätssicherung einer Glasbeschichtung sowohl unter qualitativen als auch quantitativen Gesichtspunkten möglich ist. In Abhängigkeit des Prozesses ist unter Umständen sogar eine Onlineüberwachung möglich. Dies setzt jedoch voraus, dass die Zielstellungen der Beschichtungseigenschaften messbare sekundäre Effekte wie Transmissions-veränderungen hervorrufen.

Remote-Plasmabeschichtungen

Im ersten Teil wurde bereits dargestellt, dass ein Precursor auch indirekt einem Plasma zugeführt werden kann. Dies erweist sich dann als sinnvoll, wenn eine Dosierung in den Entstehungsort der Plasmaausbildung nicht möglich ist oder der Precursor dann zerstört würde.

Ergebnis der Arbeiten, die sehr eng zusammen mit Innovent durchgeführt wurden, waren zwei Düsenmodelle für eine solche Dosierung mit beheizbaren Zuführungsleitungen.

Die folgende Variante zeigt eine einstellbare seitliche Eindosierung kurz nach der Plasmadüse in Form einer Art Anbauvariante an das bisherige System, bei dem vor der Plasmadüse injiziert wird. Vorteil dieses Systems ist, dass mehrere Materialien gleichzeitig dem Plasmastrom zugeführt werden konnten. In den Funktionstests wurde jedoch ein Nachteil sichtbar. Und zwar führt die einseitige seitliche Zuführung zu einer ungleichmäßigen Verteilung im Plasma.

Innenbeschichtung von Spritzenkörpern.

Für die bereits vorher beschriebenen Spritzenkörper wurden im Rahmen eines Großversuchs 2000 Stück behandelt. Um diese mit konstanten Parametern zu beschichten, wurde ein Laboraufbau erstellt. Dieser bestand aus einer Vorrichtung zur Spritzenaufnahme und einer regelbaren Rotationseinheit. Der Spritzenkörper wurde so oft gedreht, dass mit der hineinfahrenden Plasmadüse jede Stelle behandelt werden konnte. Es wurde die Düse verwendet, die ursprünglich für die Kunststoffkörper gedacht war. Für die konstante Behandlungszeit wurde die Düse auf einem X-Y-Tisch befestigt, damit sie mit definierter Geschwindigkeit in den Körper herein und wieder hinaus bewegt werden konnte. Die folgenden Aufnahmen zeigen die Beschichtungsvorrichtung sowie den Beschichtungsvorgang.

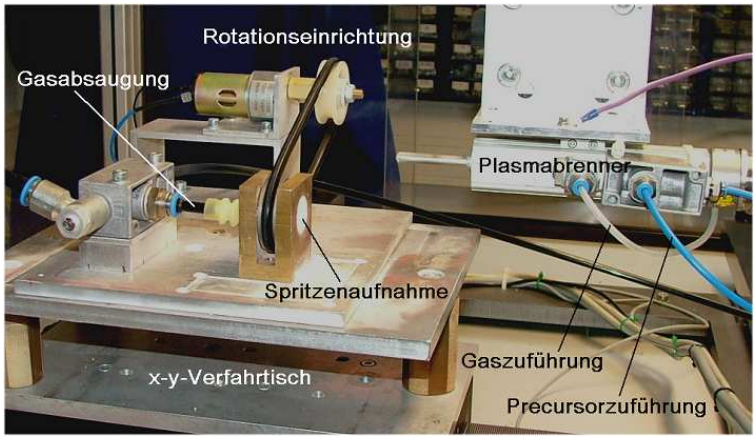


Abbildung 22: Probentisch mit rotierender Probenaufnahme

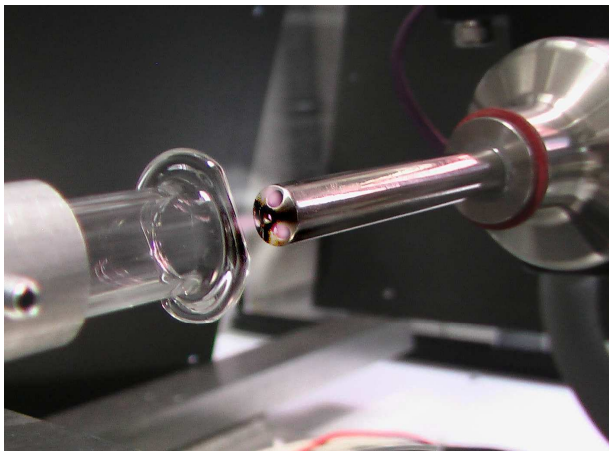


Abbildung 23: Beschichtung

Die Probenaufnahme wurde am Ende entlüftet, also die Spritze abgesaugt, um einen Staudruck durch den Plasmastrom zu vermeiden, der zu Störungen bei der Beschichtung führen kann.

Der Versuch wurde bei Gerresheimer Bünde ausgewertet und ist dort im Bericht erwähnt.

Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den vorgegebenen Zielen

Im Antrag formulierte Projektziele	Tatsächlich erreichte Ziele	Erfüllung
- Minimierung einer Freistrahlplasma-quelle zur Einführung in einen Hohlkörper - Erarbeitung einer Freistrahlplasma-lösung für eine homogene Innenraum-beschichtung - Planung des Elektrodenlayouts für einen plasmagestützten Extrudierkopf unter Berücksichtigung von Bünder AP1	- In einer Vielzahl von Variationen wurde eine minimierte Feistrahldüse erarbeitet - Die Plasmadüse wurde für die Innenbeschichtung ausgelegt - Planungsarbeiten haben stattgefunden	✓
Bau einer Vorrichtung zur Eindosierung von precursorhaltigem Luftgemischen in den Gasstrom der Freistrahlcorona	Es wurden Einspritzdüsen für die Einspeisung von flüssigen und gasförmigen Precusoren entwickelt	✓
MEILENSTEIN: Entscheidung darüber, ob ein Atmosphärenplasma verwendet werden kann, wenn ja welches und die Anwendung weiter verfolgt wird	Positive Entscheidung für das Freistrahlplasma. Blascorona nur für Außenbeschichtungen geeignet	✓
Aufbau einer Präzisionsgasdosierung für Einzel- und Mehrkomponentensysteme, die universell für plasma- und flammengestützte Verfahren eingesetzt werden kann	Aufbau wurde erfolgreich vorgenommen	✓
Prozessüberwachte Kopplung der Innenbeschichtung in die Blasextrusion	Machbarkeit wurde mittels Freistrahlplasma gezeigt	✗
Schaffung der Grundlagen für ein QM-System, und Grundlagen zur Prozessüberwachung	Wurden vorgenommen	✓
Aufbau eines Demonstrators zur Innenbeschichtung in einem Blasextrusionskopf	Wurde aufgrund der Neuausrichtung bei Gerresheimer nicht weiter verfolgt	✗
Nicht formuliert	Schaffung einer Eindosierungsmöglichkeit alternativer Precusoren wie Nanopartikel gekapselter Farbstoffe oder Silberpartikel	✓
Nicht formuliert	Aufbau eines neuen Verdampfungssystems	✓

2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die mit weitem Abstand bedeutendste Position sind die Personalkosten. Diese wurden nicht in der beantragten Höhe ausgenutzt. Der Grund hierfür lag im wesentlichen in einer Änderung der personellen Besetzung. Der für das Projekt zu Beginn zuständige Mitarbeiter wurde mit seinem damaligen Gehalt geplant. Die das Projekt im Projektverkauf übernehmenden Mitarbeiter sind im Gehalt deutlich niedriger eingestuft. Hieraus ergibt sich, dass die Projektsumme deutlich niedriger ausgefallen ist, als geplant war. Der erfolgreichen Umsetzung des Projektes tat dies jedoch keinen Abbruch.

Die Materialkosten weichen sehr stark von der ursprünglichen Planung ab. Sie sind nur zu einem geringen Anteil gefördert in Anspruch genommen worden. Der Hauptgrund liegt darin, dass der geplante Demonstratorbau für die Blasextrusionsmaschine aufgrund der Änderungen bei Gerresheimer Bünde GmbH nicht umgesetzt wurde. Entsprechend der Maßgabe einer sparsamen Mittelverwendung wurden sehr viele Materialen für Vorrichtungen und Aufbauten aus vorhandenen und anderweitig bereitgestellten Quellen genutzt. Weiterhin konnte auf den geplanten Zukauf teurer bereits mechanisch bearbeiteter Materialien verzichtet werden, da durch eine während des Projektablaufs verbesserte Geräteausstattung der Firma eine Vielzahl von Bearbeitungen kostengünstiger im Haus erstellt werden konnte.

Reisekosten fielen nur im geringen Maße an, da nur die Kosten förderfähig sind, die direkt zuzuordnen waren, ist der Betrag vergleichsweise niedrig.

3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Nutzung von Atmopshärendruckplasmen hat in den vergangenen Jahren stark zugenommen. Dies ist z. B. auch daran zu erkennen, dass mittlerweile eine Vielzahl von Tagungen und Workshops zu diesem Thema stattfinden. Nach der jahrelangen Arbeit auf dem Gebiet der Flammenbeschichtung ist die Erweiterung auf das Gebiet der Plasmatechnik ein logischer Schritt. Des weiteren werden bereits von mehreren Forschungseinrichtungen sowie Plasmageräteherstellern Ergebnisse zu Beschich-

tungen präsentiert. Gleichzeitig ist das Interesse in der Industrie an neuen Methoden auf Basis der sich zeigenden Möglichkeiten deutlich gestiegen.

Vor diesem Hintergrund sind die geleisteten Arbeiten absolut notwendig gewesen. Die Arbeiten sind im Sinne der Förderrichtlinien durchgeführt worden und leisten einen wichtigen Beitrag, die Beschichtungstechnologie mittels Atmosphärendruck-plasma zukünftig erfolgreich vermarkten zu können. Die dafür notwendigen Grundlagen konnten mit Hilfe der Arbeit der geförderten Mitarbeiter im Projekt gelegt werden. Diese war in Umfang und Höhe absolut notwendig und angemessen. Besonders hervorzuheben ist, dass die Ergebnisse nicht nur für die ursprünglich fokussierte Innenbeschichtung von Hohlkörpern von Bedeutung sind, sondern umfassender genutzt werden können. Die Ergebnisse zu Ersterem erlauben ein zusätzliches Nutzungsgebiet derartiger Beschichtungen.

4. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit der Ergebnisse im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplanes

Der Nutzen des Projektes ist erheblich. Auf Basis der erreichten Ergebnisse wird es möglich sein, ein neues marktfähiges Gerät zur Atmosphärendruckbeschichtung zu entwickeln. Die Ergebnisse der Entwicklung im Bereich Dosiertechnik und Eindosierung sind nicht nur für die Plasmatechnik, sondern auch für weitere Entwicklungen in der Flammenbeschichtung hilfreich. Es ist geplant, auf Basis der Arbeiten im Bereich Dosiertechnik eine neue Dosierung zu produzieren. Diese soll maßgebliche Basis für den erfolgreichen Einsatz von Atmosphärendruck-beschichtungen sein.

Im ursprünglichen Verwertungsplan ist der spätere Einsatz des Verfahrens bei Gerresheimer Bünde für die Veredelung von Kunststoffverpackungen für den Bereich Medizinprodukte von erheblicher Bedeutung. Die Verwertung der Ergebnisse sollte insbesondere durch einen später möglich gewordenen Einsatz des Verfahrens und die damit verbundene Umsatzsteigerung bei dem Projektpartner begründet werden. Durch die Strategieänderung bei Gerresheimer kommt dies nun nicht mehr zum tragen. Für die alternative Nutzung des Verfahrens für die Beschichtung von Spritzkörpern und Stopfen wird auf den Bericht des Projektpartners verwiesen. Eine

Realisierung dieser Anwendung wäre eine hervorragende Möglichkeit, das Verfahren der Hohlkörperinnenbeschichtung mit dem Atmosphärendruckplasma in den industriellen Produktionsprozess zu integrieren.

Derzeit wird auf Basis der Projektergebnisse ein Gerät auf Basis des Tigres Plasma-Blasters entwickelt, in dem eine Dosiereinheit integriert ist hat und das als Komplettlösung zur Plasmapolymerisation sowohl von unserem Hause als auch von Tigres vermarktet wird. Der Vermarktungsstart für das neue Gerät ist im Januar 2010 geplant. Darüber hinaus wird bereits in diesem Jahr die neue Dosiertechnik auch für die Flammenbeschichtung mit Pyrosil® eingesetzt. Weiterhin ist geplant, die Abscheidung von Silbernanopartikeln zur Serienreife zu führen. Die dafür in Form von Einspritztechniken entwickelten Grundlagen sind Ergebnis der Projektarbeit.

5. Inzwischen von dritter Seite bekannt gewordene FuE-Ergebnisse, die für die Durchführung des Vorhabens relevant sind

Grundsätzlich bieten inzwischen verschiedene Hersteller von Plasmageräten die Möglichkeit einer Beschichtung mit Siliziumoxidschichten an. Dies erfolgt unseres Wissens jedoch im experimentellen Stadium und tangiert das Projektthema nur indirekt.

Was die Fragen zu Plasmainnenbeschichtungen in Hohlkörpern anbelangt, sind uns keine FuE-Ergebnisse bekannt geworden, die für die Durchführung des Vorhabens relevant sind, weder durch Literaturbeobachtung noch durch die oben benannten Tagungsbesuche. Andererseits liegt mittlerweile Literatur vor, welche die Ankopplung von Silbernanopartikeln mit Plasmapolymerschichten beschreibt. Auch ist eine Dissertation an der Uni Jena zum Thema antimikrobielle Packstoffe bestellt.

- „Antimicrobial coatings - Antimikrobielle Beschichtungen“, Bio-Gate Bioinnovative Materials, Bremen, DE, Wagner, Michael, PPCJ Polymers Paint Colour Journal 196 (2006) 4503, S.34,36,37

- „Entwicklung antimikrobiell aktiver Folien zur Lebensmittelverpackung“, Eva Kensbock, Dissertation 2005 Biol.-Pharmaz. Fakultät der Uni Jena

6. Erfolgte und geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

Bisher gab es zu den Projektarbeiten keine direkten Veröffentlichungen der SURA Instruments GmbH. Dennoch wurden die Arbeiten durch den Projektpartner Innovent publiziert. Hierzu sei auf den Bericht des Projektpartners verwiesen.

Die Ergebnisse sollen weiterhin auf den unten vorgestellten Veranstaltungen in Form von Postern oder Vorträgen präsentiert werden. Da darin auch die Verwertbarkeit dargestellt werden soll, werden diese nach Projektende publiziert.

Veranstaltungsreihen:

Thüringer Grenz- und Oberflächentage www.thgot.de

Anwenderkreis Atmosphärendruckplasma www.ak-adp.de