



(10) **DE 10 2006 058 771 B4** 2018.03.01

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2006 058 771.5**

(22) Anmeldetag: **12.12.2006**

(43) Offenlegungstag: **19.06.2008**

(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: **01.03.2018**

(51) Int Cl.: **C23C 16/30** (2006.01)

**C23C 16/515** (2006.01)

**C23C 16/04** (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:

**SCHOTT AG, 55122 Mainz, DE**

(74) Vertreter:

**Blumbach Zinngrebe Patent- und Rechtsanwälte  
PartG mbB, 65187 Wiesbaden, DE**

(72) Erfinder:

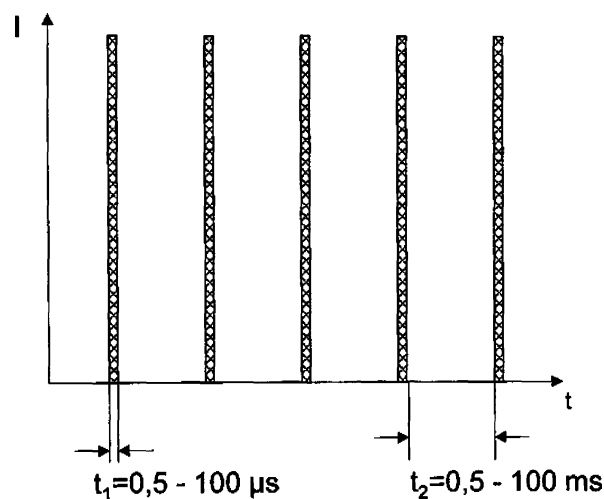
**Bicker, Matthias, Dr., 55126 Mainz, DE; Bauch,  
Harmut, 61276 Weilrod, DE; Hahn, Andreas,  
55606 Hochstetten-Dhaun, DE; Bauer, Stefan,  
Dr., 55232 Alzey, DE; Lohmeyer, Manfred, 55299  
Nackenheim, DE; Hormes, Robert, Dr., 79379  
Müllheim, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	199 21 303	C1
DE	44 45 427	A1
DE	101 31 156	A1
DE	10 2004 017 236	A1
DE	10 2005 040 266	A1
US	2002 0 006 487	A1
US	2 504 482	A
EP	0 960 958	A2
WO	2006 / 121 556	A2

(54) Bezeichnung: **Behälter mit verbesserter Restentleerbarkeit und Verfahren zu dessen Herstellung**

(57) Hauptanspruch: Verbundmaterial mit einem Substrat und einer darauf mittels plasmaunterstützter chemischer Dampfphasenabscheidung abgeschiedenen Beschichtung, die zumindest einen Teil der Oberfläche des beschichteten Substrats formt, wobei die Beschichtung eine Verbindung mit den Elementen Si, C, O und H enthält, wobei weitere Elemente außer Si, C, O, H einen Gehalt kleiner 10 at%, vorzugsweise kleiner 5 at% aufweisen, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung eine Zusammensetzung  $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$  mit  $x$  kleiner 1 aufweist und die Beschichtung einen Kontaktwinkel für Wasser von  $\geq 90^\circ$  besitzt.



### Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft allgemein die Herstellung von Barrierschichten mittels plasmaunterstützter CVD-Abscheidung und im speziellen ein Verfahren zum Aufbringen von Schichten auf ein Substrat, wobei auf dem Substrat zumindest eine organische Haftvermittlerschicht abgeschieden wird, sowie ein Verbundmaterial mit einer organischen Haftvermittlerschicht.

**[0002]** Besonders auf dem Gebiet der Verpackungstechnik und auch auf dem Gebiet medizinischer Packmittel besteht ein ständig steigendes Interesse an Behältern, welche mit einer Barrierschicht beschichtet sind. Glasähnliche Barrierschichten, die Siliziumoxid enthalten, sind in diesem Zusammenhang besonders interessant, weil diese mehrere wünschenswerte Eigenschaften aufweisen. So sind diese zum Beispiel transparent, recycelbar und für den Gebrauch in Mikrowelleneinrichtungen geeignet. In dieser Hinsicht sind glasähnliche Barrierschichten dünnen Metallschichten, wie sie derzeit kommerziell auf verschiedenen Polymersubstraten aufgebracht werden, überlegen.

**[0003]** Speziell auf dem Gebiet medizinischer Packmittel, wie etwa von Vials ist es weiterhin wünschenswert, wenn die verpackten Stoffe möglichst vollständig entleert werden können. Hier trägt gerade bei flüssigen Pharmazeutika auch die Haftung des verpackten Stoffs an der Behälterwandung bei, wobei dieser Beitrag mit sinkender Packungsgröße im Verhältnis sogar ansteigt. Dieser Effekt ist unter anderem bereits deshalb unerwünscht, weil es dadurch zu Dosierungsschwankungen kommen kann. Außerdem kann bei teuren Medikamenten ein merkbarer Verlust entstehen.

**[0004]** Um diesen Problemen abzuhelpen, sind aus dem Stand der Technik hydrophobe Beschichtungen bekannt. Ein solcher Ansatz liegt im Aufbringen von Silikonölen oder dem Einbacken von Silikonöl-Emulsionen. Bekannt sind derartige Beschichtungen beispielsweise aus der US 2 504 482 A. Hier bestehen allerdings folgende Nachteile: Es sind dicke Schichten erforderlich, woraus erhöhte Risiken hinsichtlich der Auslaugung der Silikonöle und der Bildung von verunreinigenden Partikeln aus Silikon resultieren. Auch kann der Herstellungsprozess mit sehr viel Ausschuss verbunden sein. Der Herstellungsprozess ist schwer zu überwachen und die Qualitätssicherung ist problematisch.

**[0005]** Die Patentschrift US 2 504 482 A beschreibt Behälter wie beispielsweise Flaschen mit einer wasserabweisenden Innenbeschichtung. Die Beschichtung wird durch Aufbringen einer siloxanhaltigen Lösung auf die Innenseite des Behälters und abschließender thermischer Behandlung zur Entfernung des Lösungsmittels erhalten.

**[0006]** In Dokument US 2002/0 006 487 A1 wird ein Verfahren zur Abscheidung von Beschichtungen mit der Zusammensetzung  $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$  durch Plasmapolymersation beschrieben. Die Beschichtungen werden beispielsweise als Barrierschichten eingesetzt.

**[0007]** Das Dokument WO 2006/121 556 A2 beschreibt ein Verfahren zur Abscheidung einer mehrlagigen Beschichtung durch Plasmapolymersation. Die beschriebene Beschichtung weist eine gute Haftung auf der Substratoberfläche auf. Dies wird durch die Abscheidung einer Haftvermittlerschicht erreicht, die durch Plasmapolymersation von Siloxanen erhalten werden kann.

**[0008]** In Dokument DE 101 31 156 A1 werden Artikel wie beispielsweise Flaschen mit einer plasmapolymerten Beschichtung beschrieben. Die Beschichtungen weisen Sauerstoff, Kohlenstoff und Silizium auf, wobei der Sauerstoffgehalt in der Beschichtung größer ist als der Siliziumgehalt.

**[0009]** Die Patentanmeldung DE 10 2004 017 236 A1 beschreibt ein PE-CVD-Verfahren zur Abscheidung einer Beschichtung  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  mit einem gepulsten Plasma. Es werden hierbei Pulsdauern von 0,2 ms oder 0,3 ms beschrieben.

**[0010]** Die europäische Patentanmeldung EP 0 960 958 A2 betrifft ein PE-CVD-Verfahren zur Herstellung von Silikonoxycarbiden ( $\text{H}:\text{SiOC}$ ) mit niedrigen Dielektrizitätskonstanten. Die entsprechenden Beschichtungen werden im Bereich der Halbleitertechnik eingesetzt.

**[0011]** Das Dokument DE 44 45 427 A1 betrifft ein Plasma-CVD-Verfahren zur Herstellung einer Gradientenschicht. Als Precursor werden Siloxane eingesetzt. Der Schichtgradient der abgeschiedenen Schicht wird durch Änderung eines Plasmaleistungsparameters während des Beschichtungsprozesses erzeugt. Durch die

Verwendung eines gepulsten Plasmas können hierbei dünne Gradientenschichten mit hoher Ortsauflösung erzeugt werden.

**[0012]** Ein weiterer Ansatz liegt in der Beschichtung mit Fluorhaltigen Schichten, wie sie aus der DE 199 21 303 C1 bekannt sind. Dazu sind Beschichtungen vorgesehen, die neben Fluor auch die Elemente Si, C, O und H enthalten, wobei für den Fluor- und Kohlenstoffgehalt gilt, daß bei Fluorgehalten kleiner 0,1% der Kohlenstoffgehalt größer oder gleich 10% und bei Fluorgehalten größer oder gleich 0,1% der Kohlenstoffanteil größer oder gleich 5% beträgt.

**[0013]** Allerdings können hohe Siliziumgehalte, je nach Art des verpackten Materials inkompatibel oder unerwünscht sein. Gleiches kann auch für das enthaltene Fluor gelten. Zudem läßt der Kontaktwinkel der aus der DE 199 21 303 C1 bekannten Schichten nach dem Autoklavieren nach.

**[0014]** Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, siliziumarme Beschichtungen bereitzustellen, die sehr hydrophob sind und eine weiter verbesserte Temperaturbeständigkeit aufweisen.

**[0015]** Diese Aufgabe wird bereits in höchst überraschend einfacher Weise durch den Gegenstand der unabhängige Ansprüche gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen der Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen angegeben.

**[0016]** Die Erfindung sieht ein Verbundmaterial vor, mit einem Substrat und einer obersten Schicht, wobei das Verbundmaterial geeignet für eine Verbesserung der Restentleerbarkeit von Packmitteln, und wobei durch die Schichtoberfläche das Benetzungs- oder Ablaufverhalten von Flüssigkeiten oder Suspensionen gegenüber dem unbeschichteten Substratmaterials veränderbar ist.

**[0017]** Das Verbundmaterial weist dazu ein Substrat und eine darauf abgeschiedene Beschichtung auf, die zumindest einen Teil der Oberfläche des beschichteten Substrats formt. Die Beschichtung weist als maßgeblichen Bestandteil eine Verbindung mit den Elementen Si, C, O und H auf, wobei weitere Elemente außer Si, O, C, H einen Gehalt kleiner 10 at%, vorzugsweise kleiner 5 at% aufweisen. Diese Verbindung weist eine Zusammensetzung  $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$  auf, bei welcher x höchstens 1,2 beträgt. Insbesondere wurde bei besonderes beständigen und hydrophoben Beschichtungen gefunden, daß hier die Verbindung eine Zusammensetzung  $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$  mit x kleiner 1 aufweist.

**[0018]** Die Einheit at% gibt dabei, ähnlich wie Mol-Prozent die jeweiligen Stoffmengenanteile der Elemente an, wobei der Stoffmengenanteil der Elemente bei der Einheit at% unabhängig davon ist, in welcher Verbindung die Elemente vorliegen.

**[0019]** Um eine derartige Beschichtung abzuscheiden, ist erfindungsgemäß ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundmaterials vorgesehen, bei welchem eine Beschichtung mittels plasmaunterstützter chemischer Dampfphasenabscheidung auf dem Substrat abgeschieden wird, wobei zur Abscheidung ein Prozessgas mit einem siliziumhaltigen Gasbestandteil, sowie Kohlenstoff und Sauerstoff als weiteren Gasbestandteilen in einen Reaktionsraum eingelassen wird, der durch das Substrat zumindest teilweise begrenzt wird, und durch gepulste Einstrahlung elektromagnetischer Energie ein Plasma im Reaktionsraum gezündet wird, wodurch sich im Plasma Reaktionsprodukte bilden, die sich als Beschichtung auf dem Substrat abscheiden, wobei die Schicht, bei einer mehrlagigen Schicht die oberste Schicht, eine Zusammensetzung der Form  $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$  aufweist, bei welcher das Verhältnis x höchstens 1,2 beträgt, und wobei weitere Elemente außer Fluor und Silizium einen Gehalt kleiner 10 at%, vorzugsweise kleiner 5 at% aufweisen.

**[0020]** Ein Verbundmaterial, wie es mit dem oben beschriebenen Verfahren herstellbar ist, kann insbesondere auch mit einem Verfahren dargestellt werden, bei welchem die Beschichtung mittels plasmaunterstützter chemischer Dampfphasenabscheidung auf dem Substrat abgeschieden wird, wobei zur Abscheidung ein Prozessgas mit einem siliziumhaltigen Gasbestandteil, sowie Kohlenstoff und Sauerstoff als weiteren Gasbestandteilen in einen Reaktionsraum eingelassen wird, der durch das Substrat zumindest teilweise begrenzt wird, und durch gepulste Einstrahlung elektromagnetischer Energie ein Plasma im Reaktionsraum gezündet wird, wodurch sich im Plasma Reaktionsprodukte bilden, die sich als Schicht auf dem Substrat abscheiden, wobei ein gepulstes Plasma mit Pulsdauern im Bereich 0,5  $\mu\text{s}$ –100  $\mu\text{s}$ , bevorzugt 1  $\mu\text{s}$ –50  $\mu\text{s}$  verwendet wird. Typische Pulslängen herkömmlicher Verfahren liegen demgegenüber im Millisekunden-Bereich. Die Pulse, wie sie erfindungsgemäß eingesetzt werden, sind demgegenüber um mindestens einen Faktor 10 kürzer. Als mögliche Ursache dafür, daß sich mit den erfindungsgemäß eingesetzten kurzen Pulsen Schichten mit neuartigen Zusammensetzungen abscheiden lassen, wird die verkürzte Reaktionszeit im Plasma angesehen. Durch

die kurzen Pulse wird so die Ausbildung bestimmter Reaktionsprodukte, insbesondere die Einstellung eines chemischen Gleichgewichts im Plasma unterdrückt.

**[0021]** Um die oben beschriebene Beschichtung mit der ungewöhnlichen Zusammensetzung mittels plasma-induzierter Dampfphasenabscheidung abscheiden zu können, eignet sich insbesondere ein Plasma, bei welchem mittels geeignet gewählter Prozessparameter eine minimierte Energiedichte im Plasma sichergestellt wird, welches dabei aber noch stabil zündet. Dieses Plasma ist insbesondere noch durch eine sehr schwache Emission mittels eines Photonen-empfindlichen Detektors, der in der Umgebung des Plasmas angebracht wird, noch nachweisbar. So erweist sich für die Herstellung der obersten Schicht ein Plasma-Prozess mit einem mittleren Energieeintrag pro Masse  $\varepsilon_M$  in einem Bereich von  $10^{-1}$  J/kg bis  $10^9$  J/kg, vorzugsweise in einem Bereich von  $10^2$  J/kg bis  $5 \times 10^6$  J/kg als günstig, wobei der mittlere Energieeintrag pro Masse  $\varepsilon_M$  definiert ist durch

$$\varepsilon_M = \frac{\overline{W}}{\sum_i F_i \cdot \tilde{M}_i}, \text{ mit der mittleren Leistung}$$

$$\overline{W} = \frac{\Delta t_{pd}}{\Delta t_{pd} + \Delta t_{pp}} \cdot W_p,$$

**[0022]** Dabei bezeichnen  $\overline{W}$  die mittlere Mikrowellenleistung,  $F_i$  den Fluss der Komponente  $i$  des Prozessgasgemisches mit Komponenten:  $O_2$ , Precursor und gegebenenfalls ein Trägergas,  $\tilde{M}_i$  die Molekularmasse der Komponente  $i$ ,  $\Delta t_{pb}$  die Pulsdauer,  $\Delta t_{pt}$  die Pulspause und  $W_p$  die Pulsleistung. Es wird davon ausgegangen, daß sich mit diesen Prozessparametern und einem geeignet gewählten Prozessgas, welches auch nicht notwendigerweise einen siliziumhaltigen Gasbestandteil, und/oder Kohlenstoff und/oder Sauerstoff als weitere Gasbestandteile enthält auch andere Beschichtungen mit ungewöhnlicher Zusammensetzung abscheiden lassen.

**[0023]** Bei dem gepulsten Plasma zwischen den Pulsen wird vorzugsweise stetig eine Pulspause ohne Einkopplung von Energie durchlaufen, die größer als die Pulsdauer ist, die vorzugsweise zwischen 0,1 ms und 200 ms, besonders bevorzugt zwischen 0,5 ms und 100 ms, ganz besonders bevorzugt zwischen 1 ms und 50 ms liegt. Die Pulspausen sind besonders bevorzugt von konstanter Länge. Auf diese Weise kann die Abscheidung mit einer konstant niedrigen zeitlich gemittelte Leistung erfolgen. Die Pulspausen müssen dazu nicht exakt gleich lang sein. Vielmehr kann eine gewisse Variation der Dauern der Pulspausen erfolgen. So können die Pulspausen etwa beispielsweise in ihrer Dauer um bis zu einen Faktor 2 schwanken. Das Verhältnis von Pulspausen zu Pulsdauern kann für die Erzielung geringer zeitlich gemittelter Leistungsdichten bei dennoch sicherer Zündung des Plasmas in Weiterbildung der Erfindung zumindest 5:1, vorzugsweise zumindest 10:1 betragen.

**[0024]** Mit den sehr geringen Leistungsdichten im Plasma kann die Abscheidung der Beschichtung mit der ungewöhnlichen Zusammensetzung aus einem Prozessgas mit ansonsten gewöhnlichen Precursor-Gasen erreicht werden. Damit können  $SiO_xC_yH_z$ -Beschichtungen mit  $x$  im Bereich von 0,0 bis 1,2,  $y$  im Bereich von 0,0 bis 6,0, und  $z$  im Bereich von 0,0 bis 6,0 abgeschieden werden. Insbesondere kann auch eine Fluor-freie Beschichtung erzeugt werden, die dennoch hochgradig hydrophob und darüber hinaus beständig gegen Einwirkungen, wie etwa beim Autoklavieren ist. Unter einer Fluor-freien Beschichtung wird eine Beschichtung verstanden, die keinen signifikanten Fluor-Anteil enthält. Selbstverständlich kann aber nicht ausgeschlossen werden, daß beispielsweise durch Verunreinigungen des Prozessgases noch minimale Mengen an Fluor in der Beschichtung enthalten sein können.

**[0025]** Um die niedrigen Leistungsdichten für die Abscheidung bereitzustellen und dennoch ein gutes Zündverhalten des Plasmas im Prozessgas zu erreichen, ist es günstig, sehr kurze Pulse elektromagnetischer Strahlung, vorzugsweise mikrowellenpulse zu verwendet. So vorgesehen, ein gepulstes Plasma mit Pulsdauern im Bereich von 0,5  $\mu s$ –100  $\mu s$ , bevorzugt 1  $\mu s$ –50  $\mu s$  zu verwenden.

**[0026]** Um die Barrierewirkung der Beschichtung zu verbessern, kann gemäß einer vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung zwischen der die oberste Schicht bildenden Beschichtung mit einer Verbindung mit den Elementen C, O und H und dem Substrat eine anorganische Schicht eingebettet sein. Auch diese anorga-

nische Schicht wird bevorzugt mittels plasmaunterstützter Dampfphasenabscheidung abgeschieden werden. Vorzugsweise weist diese Schicht eine Zusammensetzung der Form  $\text{SiO}_{1,0-2,8}\text{C}_{0,0-0,5}$  auf.

**[0027]** Ein hoher Silizium-Anteil in Relation zu Sauerstoff in der oberflächlichen Schicht kann insbesondere auch dadurch erreicht werden, indem ein hoher Anteil von Silizium-Precursor im Prozessgas eingesetzt wird. Bei der Verwendung Silizium-organischer Precursor wird deren Volumenanteil im Prozessgasgemisch dabei auf mehr als 10%, vorzugsweise mehr als 50%, besonders bevorzugt mehr als 95% eingestellt.

**[0028]** Die Erfindung ist insbesondere für die Innenbeschichtung von Hohlkörpern vorgesehen, bei welcher auf der Innenseite des Hohlkörpers die hydrophobe Beschichtung aufgebracht ist, um etwa die Restentleerbarkeit zu verbessern. Die Erfindung kann aber auch für andere Einsatzzwecke eingesetzt werden. Beispielsweise können allgemein mit der Beschichtung leicht reinigbare Oberflächen bereitgestellt werden.

**[0029]** Als Material für Hohlkörper kommen insbesondere Glas oder Polymere, beziehungsweise Kunststoffe in Betracht. Vorzugsweise wird die Erfindung zur Beschichtung von Pharma-Packmitteln, wie beispielsweise Fläschchen, Spritzen oder Karpulen oder Komponenten für ein Pharma-Packmittel, wie beispielsweise Nadeln oder Stopfen eingesetzt.

**[0030]** Mittels der Erfindung kann die Restentleerbarkeit eines Hohlkörpers als Substrat im Vergleich zum unbeschichteten Hohlkörper nachweisbar verbessert werden. Dies äußert sich auch am Ablaufverhalten des beschichteten Hohlkörpers im Vergleich zum unbeschichteten Hohlkörper, welches derart verbessert werden kann, dass ein mit Flüssigkeit halb befüllter, verschlossener Hohlkörper nach Schütteln der Flüssigkeit und unmittelbar nach einer Ablaufdauer von 5 s im Bereich der Innenoberfläche oberhalb der Flüssigkeit einen geringeren Flächenanteil von weniger als 50%, vorzugsweise weniger als 20% an anhaftender Flüssigkeit aufweist als ein unbeschichteter Hohlkörper. Gemäß einem weiteren Aspekt der Erfindung ist daher allgemein ein Verbundmaterial in Form eines innenbeschichteten Hohlkörpers vorgesehen, bei welchem die Restentleerbarkeit im Vergleich zum unbeschichteten Hohlkörper nachweisbar verbessert ist, und/oder das Ablaufverhalten des beschichteten Hohlkörpers im Vergleich zum unbeschichteten Hohlkörper derart verbessert ist, dass ein mit Flüssigkeit halb befüllter, verschlossener Hohlkörper nach Schütteln der Flüssigkeit und unmittelbar nach einer Ablaufdauer von 5 s im Bereich der Innenoberfläche oberhalb der Flüssigkeit einen geringeren Flächenanteil von weniger als 50%, vorzugsweise weniger als 20% an anhaftender Flüssigkeit aufweist als ein unbeschichteter Hohlkörper.

**[0031]** Die erfindungsgemäße Beschichtung kann gemäß einem weiteren Aspekt der Erfindung derart hydrophob hergestellt werden, daß ein Verbundmaterial mit einem Substrat und einer darauf abgeschiedenen Beschichtung erhalten wird, bei welchem die Beschichtung einen Kontaktwinkel für Wasser von  $\geq 90^\circ$ , vorzugsweise  $\geq 100^\circ$  besitzt.

**[0032]** Die Beschichtung zeichnet sich weiterhin besonders vorteilhaft auch durch ihre verbesserte Beständigkeit gegen verschiedene Einflüsse auf, wie sie bei der Verpackung von Pharmapackmittel auftreten können. So konnte festgestellt werden, daß bei einer erfindungsgemäße Beschichtung durch einen der folgenden Sterilisationstests

- i) einem Autoklaviertest bei  $121^\circ\text{C}$ , 30 Min.,
- ii) Depyrogenisieren bei  $300^\circ\text{C}$ , 20 Min.,
- iii) Gamma-Sterilisation mit 25 kGy,
- iv) einer Elektronenstrahl-Sterilisation mit 25 kGy, oder
- v) einer Ethylenoxid-Sterilisation (ETO-Sterilisation)
  - der Kontaktwinkel der Beschichtung für Wasser um weniger als  $4^\circ$ , vorzugsweise um weniger als  $3^\circ$ , besonders bevorzugt um weniger als  $1^\circ$  verändert wird, und/oder
  - der Ablaufwinkel für einen Wassertropfen mit einem Volumen von  $26\text{ }\mu\text{l}$  um weniger als  $30^\circ$ , vorzugsweise weniger als  $20^\circ$ , besonders bevorzugt um weniger als  $10^\circ$  verändert wird. Gemäß einem weiteren Aspekt der Erfindung wird daher allgemein ein Verbundmaterial, vorzugsweise in Form eines Behälters bereitgestellt, welches ein Substrat und eine darauf abgeschiedene Beschichtung umfasst, wobei die Beschichtung jeweils zumindest eines, vorzugsweise alle der vorstehend genannten Merkmale i) bis v) aufweist.

**[0033]** Auch zeigt eine solche Beschichtung eine hohe Lagerungsbeständigkeit. So konnte gezeigt werden, daß nach Lagertest des Verbundmaterials mit einer wässrigen Flüssigkeit in Kontakt mit der Schichtoberfläche nach einer Lagerdauer von 2 Wochen bei  $60^\circ\text{C}$  die oben genannten Merkmale der Beschichtung immer noch erfüllt werden. Demgemäß weist eine solche Schicht nach dem Lagertest folgende Eigenschaften auf:

- der Kontaktwinkel der Schicht für Wasser wird um weniger als  $4^\circ$ , vorzugsweise um weniger als  $3^\circ$ , besonders bevorzugt um weniger als  $1^\circ$  gegenüber dem Kontaktwinkel vor dem Lagertest verändert,
- der Ablaufwinkel für einen Wassertropfen mit einem Volumen von  $26\ \mu\text{l}$  wird um weniger als  $30^\circ$ , vorzugsweise weniger als  $20^\circ$ , besonders bevorzugt um weniger als  $10^\circ$  gegenüber dem Ablaufwinkel vor dem Lagertest verändert,
- die Beschichtung zeigt immer noch einen Ablaufwinkel  $< 90^\circ$ , vorzugsweise  $< 50^\circ$ , besonders bevorzugt  $< 30^\circ$  für einen Wassertropfen mit einem Volumen von  $26\ \mu\text{l}$ ,
- der Kontaktwinkel für Wasser ist immer noch  $\geq 90^\circ$ , vorzugsweise  $\geq 100^\circ$ . Gemäß noch einem weiteren Aspekt der Erfindung ist daher ein Verbundmaterial mit einem Substrat und einer darauf abgeschiedenen Beschichtung, vorzugsweise in Form eines innenbeschichteten Behälters vorgesehen, deren Beschichtung die vorgenannten Merkmale nach dem Lagertest aufweist.

**[0034]** Um eine gute Anhaftung der erfindungsgemäßen Beschichtung zu erzielen, hat es sich weiterhin als besonders günstig erwiesen, wenn das Substrat vor der Abscheidung der Schicht aufgeheizt wird, vorzugsweise auf eine Temperatur zwischen  $40^\circ\text{C}$  und  $300^\circ\text{C}$ , besonders bevorzugt auf eine Temperatur zwischen  $60^\circ\text{C}$  und  $200^\circ\text{C}$ . Das Aufheizen kann insbesondere auch mittels eines Plasmas erfolgen. Auf diese Weise kann einerseits auf eine zusätzliche Heizeinrichtung verzichtet werden, andererseits kann durch die Plasmabehandlung gleichzeitig eine Aktivierung der Oberfläche erfolgen, was die Schichthaftung weiter verbessert. So ist in Weiterbildung der Erfindung vorgesehen, daß das Substrat mit einem Plasmaprozess unter Verwendung eines Edelgases, wie Argon, oder eines Inertgases, wie Stickstoff, oder eines sauerstoffhaltigen Gases, wie Sauerstoff, oder eines stickstoffhaltigen Gases, wie Ammoniak, aufgeheizt wird.

**[0035]** Alternativ oder zusätzlich kann eine Aufheizung auch außerhalb des Beschichtungsreaktors, vorzugsweise mit einem Infrarotstrahler, aufgeheizt werden. Eine derartige Weiterbildung der Erfindung ist unter anderem für Beschichtungsanlagen mit hohen Durchsätzen von Vorteil. Mittels einer externen Aufheizung kann so die Prozesszeit der Vakuumprozesse vorteilhaft verkürzt werden.

**[0036]** Die gemittelte Leistung, die für die Plasmaabscheidung verwendet wird, ist erfindungsgemäß sehr niedrig. Es ist daher allgemein günstig, wenn die verwendete mittlere Leistung für den Aufheizprozess höher als für den Beschichtungsprozess ist. Dies äußert sich auch darin, daß die Lichtemission des Plasmas bei der Abscheidung der Beschichtung gemittelt über die Zeit geringer als die Lichtemission des Aufheizplasmas gemittelt über die Zeit ist. Demgemäß sieht die Erfindung als weiteren Aspekt ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundmaterials vor, bei welchem das Substrat vor Abscheidung der Beschichtung mit einem Plasmaprozess unter Verwendung eines Edelgases, wie Argon, oder eines Inertgases, wie Stickstoff, oder eines sauerstoffhaltigen Gases, wie Sauerstoff, oder eines stickstoffhaltigen Gases, wie Ammoniak, aufgeheizt wird und anschließend ebenfalls in einem Plasmaprozess mit gepulstem Plasma die Beschichtung abgeschieden wird, wobei die Lichtemission des Plasmas bei der Abscheidung der Beschichtung dabei um wenigstens einen Faktor 10 geringer, vorzugsweise um wenigstens einen Faktor  $10^2$ , besonders bevorzugt sogar um wenigstens einen Faktor  $10^3$  geringer ist. Für eine gute Zündung des Plasmas bei der Abscheidung der Beschichtung ist es außerdem besonders günstig, wenn die Gaswechselzeit zwischen dem Aufheiz- und Beschichtungsprozess möglichst klein ist. Insbesondere kann die Gaswechselzeit geringer als 60 s, vorzugsweise geringer als 30 s, besonders bevorzugt geringer als 15 s sein. Auch wird auf diese Weise die Aufheizung der Substratoberfläche aufrechterhalten.

**[0037]** Um die Beschichtung mit der obengenannten Zusammensetzung zu erhalten, ist es weiterhin als Rezeptur besonders bevorzugt, die Beschichtung durch Plasmaabscheidung mit einem Prozessgas mit einer Kohlenstoff- und Siliziumhaltigen Ausgangsverbindung, vorzugsweise mit einer Silizium-organischen Ausgangsverbindung durchzuführen. Hierzu sind insbesondere Prozessgase geeignet, welche wenigstens einen der Bestandteile Hexamethyldisiloxan, Tetramethyldisiloxan, Hexamethyldisilazan, TMCTS, TMDSN, TMS enthalten.

**[0038]** Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen und unter Bezugnahme auf die beigeschlossene Figur näher erläutert.

**[0039]** Die Figur zeigt ein Pulsdiagramm von für die Schichtabscheidung verwendeten Mikrowellen-Pulsen, wobei die Mikrowellenintensität  $I$  gegen die Zeit  $t$  aufgetragen ist. Die Pulsdauern  $t_1$  der Pulse sind sehr kurz mit Pulsdauern im Bereich von  $0,5\ \mu\text{s}$  bis höchstens  $100\ \mu\text{s}$ . Die Dauern  $t_2$  der Pulspausen zwischen den einzelnen Pulsen werden demgegenüber wesentlich länger gewählt, wobei vorzugsweise Pulspausen mit Längen zwischen  $0,5$  und  $100$  Millisekunden eingestellt werden. Jedenfalls sollte das Verhältnis der Dauern  $t_2/t_1$  zumindest  $5:1$ , vorzugsweise zumindest  $10:1$  betragen.

**[0040]** Im Folgenden werden in Kurzform besonders günstige Varianten des erfindungsgemäßen Abscheidungsprozesses erläutert.

#### 1. Prozessvariante:

**[0041]** Das oder die Substrate werden vorgeheizt, bevorzugt mit einem Plasma ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $NH_3$ , Edelgas), besonders bevorzugt hierbei mit einem Argon-Plasma. Das Vorheizen erfolgt auf eine Oberflächentemperatur im Bereich von  $40^\circ C$ – $300^\circ C$ , bevorzugt  $60^\circ C$ – $200^\circ C$ .

**[0042]** Für die Abscheidung der hydrophoben Beschichtung wird eine hohe Konzentration an Silizium-organischem Precursor im Prozessgas eingesetzt. Hierbei werden insbesondere mehr als 10%, vorzugsweise mehr als 50%, besonders bevorzugt sogar mehr als 95% Anteil des Silizium-organischen Precursors im Prozessgas verwendet. Die Abscheidung erfolgt dabei nach einer Gaswechselzeit von kürzer als 30 s nach der Aufheizphase, vorzugsweise kleiner 15 s, d.h. möglichst unmittelbar nach dem Aufheizen. Durch einen Restgas-Anteil an Prozessgas aus dem Aufheizprozess wird dadurch die Zündung des Plasmas für den Beschichtungsprozess erleichtert.

**[0043]** Die Schichtabscheidung erfolgt in zwei Stufen. Zunächst wird eine sehr dünne Schicht bei höherer Leistung abgeschieden, wodurch eine verbesserte Plasma-Zündung für die nachfolgende Schicht erzielt wird, als wenn auf diese erste Schicht verzichtet wird. Die zweite Schicht wird dann dementsprechend bei niedrigerer Leistung abgeschieden. Für die Abscheidung werden sehr kurze Pulse mit Pulsdauern im Bereich von  $0,1\ \mu s$ – $500\ \mu s$ , vorzugsweise  $0,5\ \mu s$ – $100\ \mu s$ , besonders bevorzugt  $1\ \mu s$ – $50\ \mu s$  eingesetzt.

#### 2. Prozessvariante:

**[0044]** Es wird eine Kombinationsschicht aus einer Barriere-Schicht, insbesondere mit Barriere gegen Alkali-Auslaugung und einer erfindungsgemäßen, darauf aufgetragenen Beschichtung hydrophober Oberfläche hergestellt. Durch diese Kombinationsschicht wird sowohl eine Auslaugung von Substanzen aus dem Substrat (z. B. Ionenauslaugung aus Glas) reduziert als auch eine gute Restentleerbarkeit und ein gutes Ablaufverhalten erzielt. Das Abscheiden dieser Kombinationsschicht wird in einem kontinuierlichen Prozess durchgeführt.

**[0045]** Zunächst wird der Reaktionsraum abgepumpt. Anschließend erfolgt ein Aufheizen des Substrats, vorzugsweise mit einem Sauerstoff- oder Argon-Plasma auf eine Temperatur  $T > 150^\circ C$ , vorzugsweise  $> 200^\circ C$ . Nachfolgend wird eine Barriere-Schicht mit einem Gemisch aus Silizium-organischem Precursor und Sauerstoff abgeschieden, wobei die Precursor-Konzentration im Prozessgasgemisch bei kleiner 20%, vorzugsweise kleiner 10% liegt. Nachfolgend erfolgt eine Abkühlphase, während der die Temperatur mindestens um  $20^\circ C$ , vorzugsweise mindestens um  $50^\circ C$  abfällt. Nach der Abkühlphase wird Prozessgas, vorzugsweise Argon eingelassen und ein Plasma gezündet. In dieser erneuten kurzen Aufheizphase wird das Substrat auf die Solltemperatur gebracht. Es erfolgt dann ein Gaswechsel auf einen Prozessgasgemisch mit Silizium-organischen Precursor. Mit der erneuten Plasmazündung wird eine erfindungsgemäße hydrophobe Beschichtung abgeschieden. Anschließend erfolgt ein Fluten auf Atmosphärendruck.

#### 3. Prozessvariante:

**[0046]** Diese Variante ähnelt der vorstehend beschriebenen 2. Prozessvariante, allerdings erfolgt der Beschichtungsprozess diskontinuierlich. Zur Abscheidung der ersten Schicht, die eine Barrierschicht darstellt, wird der Reaktionsraum abgepumpt, das Substrat in einem Plasma, vorzugsweise einem Sauerstoff- oder Argon-Plasma auf eine Temperatur  $T > 150^\circ C$ , vorzugsweise  $> 200^\circ C$  aufgeheizt und anschließend in einer Prozessgas-Atmosphäre mit einem Gemisch aus Silizium-organischem Precursor und Sauerstoff mit einer Precursor-Konzentration kleiner 20%, vorzugsweise kleiner 10% die Barrierebeschichtung abgeschieden. Nach der Abscheidung wird der Reaktionsraum auf Atmosphärendruck geflutet.

**[0047]** Der Reaktionsraum wird wieder abgepumpt und anschließend in einem Plasma, vorzugsweise unter Verwendung von Argon als Prozessgas das Substrat in einem kurzen Aufheizprozess auf Solltemperatur gebracht. Es erfolgt ein Gaswechsel auf ein Gasgemisch mit Silizium-organischem Precursor zur Abscheidung der erfindungsgemäßen hydrophoben Beschichtung und eine Plasma-Zündung. Nach Abscheidung der Schicht wird der Reaktionsraum auf Atmosphärendruck geflutet.

**[0048]** Im folgenden werden einige detaillierte Ausführungsbeispiele beschrieben.

## Ausführungsbeispiel 1, hydrophobe Innen-Beschichtung von Vials

a) Ein Vial aus Borosilicat-Glas (SCHOTT-Fiolax), 14 ml Randvoll-Volumen, wird in Reaktor eingesetzt. Dabei liegt das Vial zunächst auf der Unterseite des Reaktors auf einer Dichtfläche. Anschließend wird die Oberseite des Reaktors zugefahren und der Innenraum des Vials evakuiert bis ein Basisdruck  $< 0,05$  mbar erreicht wird. Der Außenraum bleibt während des gesamten Behandlungsvorgangs auf Atmosphärendruck. Während untenseitig die Verbindung zum Vakuum beibehalten bleibt, wird ein Gaseinlass-Ventil geöffnet und über die Gaszuführung als erstes Prozessgas Sauerstoff eingeleitet. Mittels einer Mikrowellenquelle wird anschließend gepulste Mikrowellen-Energie mit einer Frequenz von 2,45 GHz eingeleitet und ein Plasma gezündet. Das Substrat wird mit dem Plasma auf eine Temperatur von  $250^{\circ}\text{C}$  aufgeheizt. Nachfolgend wird in einer Gaswechselzeit ein Gemisch aus Hexamethyldisiloxan und Sauerstoff eingeleitet und eine 100 nm dicke, glasartige SiOx-Schicht abgeschieden. Anschließend wird die Anlage geflutet und das Fläschchen auf Raumtemperatur abgekühlt.

**[0049]** Nachfolgend wird der Innenraum des Vials auf einen Basisdruck  $< 0,05$  mbar wiederum evakuiert und es wird als drittes Prozessgas Argongas mit einem Fluss von 86,5 sccm und bei einem Druck von 0,5 mbar eingeleitet. Erst ab dem Zeitpunkt, sobald gepulste Mikrowellen-Energie von der Mikrowellenquelle mit einer Frequenz von 2,45 GHz mit einer mittleren Mikrowellenleistung von 900 W über den Wellenleiter in den Reaktorraum eingekoppelt wird, zündet im Innenraum des Vials ein Plasma während außenseitig aufgrund des Atmosphärendrucks kein Plasma zündet. Das Vial wird während des Vorgangs für eine erste Behandlungsdauer von 61 s auf eine Temperatur von  $150^{\circ}\text{C}$  aufgeheizt. Gegen Ende der ersten Plasma-Behandlung wird die Mikrowellen-Energie gestoppt. Anschließend folgt eine Gaswechselzeit, in der ein viertes Gasgemisch aus Hexamethyldisiloxan mit einem HMDSO-Fluss von 15 sccm bei einem Druck von 0,2 mbar in den Innenraum des Vials geleitet wird. Sobald gepulste Mikrowellen-Energie von der Mikrowellenquelle mit einer Frequenz von 2,45 GHz mit einer mittleren Mikrowellenleistung von 2,4 W und einer Pulsdauer von 12  $\mu\text{s}$  sowie einer Pulspause 10 ms, Pulsleistung 2000 W über den Wellenleiter in den Reaktorraum eingeleitet wird, zündet innen im Vial ein Plasma und es wird für eine Beschichtungsdauer von 90,2 s eine Silizium-organische, hydrophobe Schicht mit einer mittleren Schichtdicke von 40 nm aufgebracht. Gegen Ende des Beschichtungsvorgangs wird die Mikrowellen-Energie gestoppt, die Zufuhr des Prozessgases wird unterbrochen und der Innenraum des Vials wird bis auf Atmosphärendruck geflutet.

i) Ohne Belastungstest zeigt das so beschichtete Vial folgende Eigenschaften:

a) Kontaktwinkel:

**[0050]** Eine Messung des Kontaktwinkels für Wasser ergibt für beschichtete Vials einen Wert von  $110^{\circ} \pm 2^{\circ}$ . Die Schichten sind somit stark hydrophob.

b) Hohe Restentleerbakeit:

**[0051]** Ferner weisen die beschichteten Vials eine deutlich verbesserte Restentleerbarkeit im Vergleich zu unbeschichteten Fiolax-Vials auf: Unbeschichtete und beschichtete Vials werden gewogen und anschließend mit 10 ml Wasser befüllt. Mittels einer am Flaschenboden angesetzten Spritzenkanüle werden die Fläschchen soweit entleert, dass nur noch das an der Behälterwand anhaftendes Restvolumen im Behälter verbleibt. Nach Entnahme der Flüssigkeit werden die Fläschchen wiederum gewogen. Aus der Differenz zwischen dem Gewicht des Fläschchens nach Entleeren und dem Gewicht des unbefüllten Fläschchens wird das Gewicht für die im Fläschchen verbliebene Restmenge bestimmt. Es ergibt sich für ein unbeschichtetes Fläschchen eine Restmenge mit einem Gewicht von 15,3 mg, für hydrophob beschichtete Fläschchen dagegen eine Restmenge mit einem Gewicht, das unterhalb des Messfehlers von 10,4 mg liegt.

c) Gutes zeitliches Ablaufverhalten

**[0052]** Die beschichteten Vials weisen ein gutes zeitliches Ablaufverhalten für Wasser auf: Sie werden mit 10 ml Wasser, das zwecks besserer Visualisierung mit einem weißen Farbstoff eingefärbt ist, befüllt und geschüttelt. Nach Schütteln haften nach einer Ablaufzeit von 2 s keine oder nur wenige Tropfen an der Behälterwand (Flächenanteil  $< 10\%$ ) während bei unbeschichteten Fiolax Vials noch ein Wasserfilm bzw. Tropfen an der Oberfläche anhaften und der Flächenanteil höher als 50% liegt.

d) Ablaufwinkel

**[0053]** Der Ablaufwinkel für Tröpfchen mit einem Volumen von 26  $\mu\text{l}$  liegt bei  $20^{\circ}$ .



ii) Eigenschaften nach Autoklavier-Test:

**[0054]** Nach Heißdampf-Sterilisation (Autoklavier-Test) mit destilliertem Wasser bei 121°C, 30 Minuten ergeben sich folgende Eigenschaften:

a) Kontaktwinkel

**[0055]** Nach Autoklavier-Test bleibt der Kontaktwinkel unverändert bei  $110^\circ \pm 2^\circ$ . Folglich sind die Schichten sehr beständig gegenüber dem Autoklavieren, da keine Änderung im Kontaktwinkel nachweisbar ist.

b) Hohe Restentleerbarkeit

**[0056]** Für hydrophob beschichtete Fläschchen ergibt sich nach Autoklavier-Test bei der Bestimmung der Restentleerbarkeit eine Restmenge mit einem Gewicht unterhalb des Messfehlers von 10,4 mg. Folglich bleibt die Produkt-Eigenschaft einer hohen Restentleerbarkeit auch nach Autoklavier-Test bestehen.

c) Gutes zeitliches Ablaufverhalten

**[0057]** Die beschichteten Vials weisen auch nach Autoklavier-Test ein gutes zeitliches Ablaufverhalten für Wasser auf: Nach Schütteln haften nach einer Ablaufzeit von 2 s keine oder nur wenige Tropfen an der Behälterwand (Flächenanteil < 10%)

iii) Eigenschaften nach Depyrogenisieren:

**[0058]** Nach Depyrogenisieren von hydrophob beschichteten Vials, getestet mittels einer Ofenlagerung bei 300°C, 30 Minuten an trockener Luft, ergibt sich:

a) Hohe Restentleerbarkeit:

**[0059]** Für hydrophob beschichtete Fläschchen ergibt sich nach Depyrogenisieren bei der Bestimmung der Restentleerbarkeit eine Restmenge mit einem Gewicht unterhalb des Messfehlers von 10,4 mg. Folglich bleibt die Produkt-Eigenschaft einer hohen Restentleerbarkeit auch nach Depyrogenisieren bestehen.

b) Gutes zeitliches Ablaufverhalten:

**[0060]** Die beschichteten Vials weisen auch nach Depyrogenisieren ein gutes zeitliches Ablaufverhalten für Wasser auf: Nach Schütteln haften nach einer Ablaufzeit von 2 s keine oder nur wenige Tropfen an der Behälterwand (Flächenanteil < 10%)

iv) Abriebbeständigkeit der Beschichtung:

**[0061]** Hydrophob beschichtete Vials werden mit Wasser befüllt und in einer Apparatur mit 200 Hüben während einer Dauer von 1 Minute geschüttelt.

a) Hohe Restentleerbarkeit:

**[0062]** Nach Schütteltest ergibt sich bei der Bestimmung der Restentleerbarkeit eine Restmenge mit einem Gewicht unterhalb des Messfehlers von 10,4 mg.

b) Gutes zeitliches Ablaufverhalten:

**[0063]** Nach Schütteltest besitzen die Vials immer noch ein gutes Ablaufverhalten. Folglich sind die Schichten sehr abriebbeständig.

Ausführungsbeispiel 2, Analyse der Schichtzusammensetzung:

**[0064]** Mit dem gleichen Verfahren und den gleichen Prozessparametern wie beim Ausführungsbeispiel 1 werden Vials aus Borosilicat-Glas (SCHOTT-Fiolax), 14 ml Randvoll-Volumen beschichtet. Es wird jedoch eine dickere hydrophobe Schicht mit einer Schichtdicke von 100 nm aufgebracht.

**[0065]** Mittels XPS-Analyse wird die Zusammensetzung der hydrophoben Schicht bestimmt. Es ergibt sich eine Zusammensetzung von: Si: 26,4 at-%, O: 19,8 at-%, C: 53,7 at-%. Somit ist das Verhältnis O/Si sehr niedrig und sogar überraschender Weise kleiner als 1. Der Kohlenstoff-Gehalt mit mehr als 50 at-% liegt dabei sehr hoch.

#### Ausführungsbeispiel 3, Hydrophobe Innen-Beschichtung von Vials

a) Ein Vial aus Borosilicat-Glas (SCHOTT-Fiolax), Typ 2R, 4 ml Randvoll-Volumen, wird in einen Reaktor zugeführt. Dabei liegt das Vial zunächst auf der Unterseite des Reaktors auf der Dichtfläche. Anschließend wird die Oberseite des Reaktors zugefahren und der Innenraum des Vials evakuiert bis ein Basisdruck  $< 0,05$  mbar erreicht wird. Der Außenraum bleibt während des gesamten Behandlungsvorgangs auf Atmosphärendruck. Während unterseitig die Verbindung zum Vakuum beibehalten bleibt, wird ein Gaseinlass-Ventil geöffnet und über die Gaszuführung als erstes Prozessgas Sauerstoff eingeleitet. Mittels einer Mikrowellenquelle wird anschließend gepulste Mikrowellen-Energie mit einer Frequenz von 2,45 GHz eingeleitet und ein Plasma gezündet. Das Substrat wird mit dem Plasma auf eine Temperatur von 250°C aufgeheizt. Nachfolgend wird in einer Gaswechselzeit ein Gemisch aus Hexamethyldisiloxan und Sauerstoff eingeleitet und eine 100 nm dicke, glasartige SiOx-Schicht abgeschieden. Anschließend wird die Anlage geflutet und das Fläschchen auf Raumtemperatur abgekühlt.

**[0066]** Nachfolgend wird der Innenraum des Vials auf einen Basisdruck  $< 0,05$  mbar wiederum evakuiert und es wird als drittes Prozessgas Argongas mit einem Fluss von 86,5 sccm und bei einem Druck von 0,5 mbar eingeleitet. Erst ab dem Zeitpunkt, sobald gepulste Mikrowellen-Energie von der Mikrowellenquelle mit einer Frequenz von 2,45 GHz mit mittleren Mikrowellenleistung von 500 W über den Wellenleiter in den Reaktorraum eingekoppelt wird, zündet im Innenraum des Vials ein Plasma während außenseitig aufgrund des Atmosphärendrucks kein Plasma zündet. Das Vial wird während des Vorgangs für eine erste Behandlungsdauer von 30 s auf eine Temperatur von 80°C aufgeheizt. Gegen Ende der ersten Plasma-Behandlung wird die Mikrowellen-Energie gestoppt. Anschließend folgt eine Gaswechselzeit, in der ein zweites Gasgemisch aus Hexamethyldisiloxan mit einem HMDSO-Fluss von 15 sccm bei einem Druck von 0,1 mbar in den Innenraum des Vials geleitet wird. Sobald gepulste Mikrowellen-Energie von der Mikrowellenquelle mit einer Frequenz von 2,45 GHz mit einer Pulsdauer von 100  $\mu$ s sowie einer Pulspause 60 ms und einer Pulsleistung 900 W über den Wellenleiter in den Reaktorraum eingeleitet wird, zündet innen im Vial ein Plasma und es wird für eine Beschichtungsdauer von 95 s eine Silizium-organische, hydrophobe Schicht aufgebracht. Gegen Ende des Beschichtungsvorgangs wird die Mikrowellen-Energie gestoppt, die Zufuhr des Prozessgases wird unterbrochen und der Innenraum des Vials wird bis auf Atmosphärendruck geflutet.

#### i) Eigenschaften ohne Belastungstest:

##### a) Hohe Restentleerbakeit:

**[0067]** Die hydrophob beschichteten Vials weisen eine deutlich verbesserte Restentleerbarkeit im Vergleich zu unbeschichteten Fiolax-Vials auf: Unbeschichtete und beschichtete Vials werden gewogen und anschließend mit 4 ml Wasser befüllt. Mittels einer am Flaschenboden angesetzten Spritzenkanüle werden die Fläschchen soweit entleert, dass nur noch das an der Behälterwand anhaftendes Restvolumen im Behälter verbleibt. Nach Entnahme der Flüssigkeit werden die Fläschchen wiederum gewogen. Aus der Differenz zwischen dem Gewicht des Fläschchens nach Entleeren und dem Gewicht des unbefüllten Fläschchens wird das Gewicht für die im Fläschchen verbliebene Restmenge bestimmt. Es ergibt sich für ein unbeschichtetes Fläschchen eine Restmenge mit einem Gewicht von 18,0 mg, für hydrophob beschichtete Fläschchen dagegen eine Restmenge mit einem Gewicht, das unterhalb des Messfehlers von 10,4 mg liegt.

##### b) Gutes zeitliches Ablaufverhalten:

**[0068]** Die beschichteten Vials weisen ein gutes zeitliches Ablaufverhalten für Wasser auf. Sie werden mit 10 ml Wasser, das zwecks besserer Visualisierung mit einem weißen Farbstoff eingefärbt ist, befüllt und geschüttelt. Nach Schütteln haften nach einer Ablaufzeit von 2 s keine oder nur wenige Tropfen an der Behälterwand (Flächenanteil  $< 10\%$ ) während bei unbeschichteten Fiolax Vials noch ein Wasserfilm bzw. Tropfen an der Oberfläche anhaftet und der Flächenanteil höher als 50% liegt.

##### c) Ablaufwinkel:

**[0069]** Der Ablaufwinkel für Tröpfchen mit einem Volumen von 26  $\mu$ l liegt bei 20°.

ii) Eigenschaften nach Autoklavier-Test:

**[0070]** Nach Heißdampf-Sterilisation (Autoklavier-Test) mit destilliertem Wasser bei 121°C, 30 Minuten ergeben sich folgende Eigenschaften:

a) Kontaktwinkel:

**[0071]** Nach Autoklavier-Test bleibt der Kontaktwinkel unverändert bei  $110^\circ \pm 2^\circ$ . Folglich sind die Schichten sehr beständig gegenüber dem Autoklavieren, da keine Änderung im Kontaktwinkel nachweisbar ist.

b) Hohe Restentleerbarkeit:

**[0072]** Für hydrophob beschichtete Fläschchen ergibt sich nach Autoklavier-Test bei der Bestimmung der Restentleerbarkeit eine Restmenge mit einem Gewicht unterhalb des Messfehlers von 10,4 mg. Folglich bleibt die Produkt-Eigenschaft einer hohen Restentleerbarkeit auch nach Autoklavier-Test bestehen.

c) Gutes zeitliches Ablaufverhalten:

**[0073]** Die beschichteten Vials weisen auch nach Autoklavier-Test ein gutes zeitliches Ablaufverhalten für Wasser auf: Nach Schütteln haften nach einer Ablaufzeit von 2 s keine oder nur wenige Tropfen an der Behälterwand (Flächenanteil < 10%).

iii) Eigenschaften nach Depyrogenisieren:

**[0074]** Nach Depyrogenisieren von hydrophob beschichteten Vials, getestet mittels einer Ofenlagerung bei 300°C, 30 Minuten an trockener Luft, ergibt sich:

a) Hohe Restentleerbarkeit:

**[0075]** Für hydrophob beschichtete Fläschchen ergibt sich nach Depyrogenisieren bei der Bestimmung der Restentleerbarkeit eine Restmenge mit einem Gewicht unterhalb des Messfehlers von 10,4 mg. Folglich bleibt die Produkt-Eigenschaft einer hohen Restentleerbarkeit auch nach Depyrogenisieren bestehen.

b) Gutes zeitliches Ablaufverhalten:

**[0076]** Die beschichteten Vials weisen auch nach Depyrogenisieren ein gutes zeitliches Ablaufverhalten für Wasser auf: Nach Schütteln haften nach einer Ablaufzeit von 2 s keine oder nur wenige Tropfen an der Behälterwand (Flächenanteil < 10%).

iv) Abriebbeständigkeit der Beschichtung:

**[0077]** Hydrophob beschichtete Vials werden mit Wasser befüllt und in einer Apparatur mit 200 Hüben während einer Dauer von 1 Minute geschüttelt.

a) Hohe Restentleerbarkeit:

**[0078]** Nach Schütteltest ergibt sich bei der Bestimmung der Restentleerbarkeit eine Restmenge mit einem Gewicht unterhalb des Messfehlers von 10,4 mg.

b) Gutes zeitliches Ablaufverhalten:

**[0079]** Nach Schütteltest besitzen die Vials immer noch ein gutes Ablaufverhalten. Folglich sind die Schichten sehr abriebbeständig.

Ausführungsbeispiel 4, Hydrophobe Einzelschicht:

**[0080]** Analog zum Ausführungsbeispiel wird die hydrophobe Einzelschicht hergestellt, auf die vorherige Abscheidung einer Barriere-Schicht allerdings verzichtet. Entsprechende Tests wie in Ausführungsbeispiel 2 ergeben, dass die beschichteten Vials die in Ausführungsbeispiel 2 genannten Eigenschaften ebenfalls aufweisen.

**[0081]** Es ist dem Fachmann ersichtlich, daß die Erfindung nicht auf die vorstehend beschriebenen Ausführungsbeispiele beschränkt ist, sondern vielmehr in vielfältiger Weise variiert und die Merkmale der einzelnen Ausführungsbeispiele auch miteinander kombiniert werden können.

### Patentansprüche

1. Verbundmaterial mit einem Substrat und einer darauf mittels plasmaunterstützter chemischer Dampfphasenabscheidung abgeschiedenen Beschichtung, die zumindest einen Teil der Oberfläche des beschichteten Substrats formt, wobei die Beschichtung eine Verbindung mit den Elementen Si, C, O und H enthält, wobei weitere Elemente außer Si, C, O, H einen Gehalt kleiner 10 at%, vorzugsweise kleiner 5 at% aufweisen, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Verbindung eine Zusammensetzung  $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$  mit x kleiner 1 aufweist und die Beschichtung einen Kontaktwinkel für Wasser von  $\geq 90^\circ$  besitzt.

2. Verbundmaterial gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Beschichtung folgende Zusammensetzung aufweist:  $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$  mit  
y bis 6,0, und  
z bis 6,0  
aufweist.

3. Verbundmaterial gemäß einem der beiden vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Beschichtung Fluor-frei ist.

4. Verbundmaterial gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass zwischen der die oberste Schicht bildenden Beschichtung mit einer Verbindung mit den Elementen C, O und H und dem Substrat eine anorganische Schicht eingebettet ist.

5. Verbundmaterial gemäß vorstehendem Anspruch, **dadurch gekennzeichnet**, dass die eingebettete Schicht eine anorganische Schicht mit der Zusammensetzung  $\text{SiO}_{1,0-2,8}\text{C}_{0,0-0,5}$  umfasst.

6. Verbundmaterial gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Substrat einen Hohlkörper, insbesondere einen Behälter umfasst und die Beschichtung auf der Innenseite des Behälters abgeschieden ist.

7. Verbundmaterial gemäß dem vorstehenden Anspruch, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Restentleerbarkeit des Hohlkörpers im Vergleich zum unbeschichteten Hohlkörper nachweisbar verbessert ist, oder dass das Ablaufverhalten des beschichteten Hohlkörpers im Vergleich zum unbeschichteten Hohlkörper derart verbessert ist, dass ein mit Flüssigkeit halb befüllter, verschlossener Hohlkörper nach Schütteln der Flüssigkeit und unmittelbar nach einer Ablaufdauer von 5 s im Bereich der Innenoberfläche oberhalb der Flüssigkeit einen geringeren Flächenanteil von weniger als 50%, vorzugsweise weniger als 20% an anhaftender Flüssigkeit aufweist als ein unbeschichteter Hohlkörper.

8. Verbundmaterial gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Substrat einen Glas- oder Polymer-Hohlkörper umfasst.

9. Verbundmaterial gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Substrat ein Pharma-Packmittel ist.

10. Verbundmaterial gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Beschichtung einen Kontaktwinkel für Wasser von  $\geq 100^\circ$  besitzt.

11. Verbundmaterial gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass durch einen der folgenden Sterilisationstests

i) einem Autoklaviertest bei  $121^\circ\text{C}$ , 30 Min.,

ii) Depyrogenisieren bei  $300^\circ\text{C}$ , 20 Min.,

iii) Gamma-Sterilisation mit 25 kGy,

iv) einer Elektronenstrahl-Sterilisation mit 25 kGy, oder

v) einer Ethylenoxid-Sterilisation (ETO-Sterilisation)

– der Kontaktwinkel der Beschichtung für Wasser um weniger als  $4^\circ$ , vorzugsweise um weniger als  $3^\circ$ , besonders bevorzugt um weniger als  $1^\circ$  verändert wird, oder

– der Ablaufwinkel für einen Wassertropfen mit einem Volumen von 26 µl um weniger als 30°, vorzugsweise weniger als 20°, besonders bevorzugt um weniger als 10° verändert wird.

12. Verbundmaterial gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass nach Lagertest des Verbundmaterials mit einer wässrigen Flüssigkeit in Kontakt mit der Schichtoberfläche nach einer Lagerdauer von 2 Wochen bei 60°C,

– der Kontaktwinkel der Schicht für Wasser um weniger als 4°, vorzugsweise um weniger als 3°, besonders bevorzugt um weniger als 1° verändert wird, oder

– der Ablaufwinkel für einen Wassertropfen mit einem Volumen von 26 µl um weniger als 30°, vorzugsweise weniger als 20°, besonders bevorzugt um weniger als 10° verändert wird, oder

– die Beschichtung einen Ablaufwinkel < 90°, vorzugsweise < 50°, besonders bevorzugt < 30° für einen Wassertropfen mit einem Volumen von 26 µl aufweist, oder

– die Beschichtung einen Kontaktwinkel für Wasser von  $\geq 90^\circ$ , vorzugsweise  $\geq 100^\circ$  besitzt.

13. Verfahren zur Herstellung eines Verbundmaterials, insbesondere eines Verbundmaterials gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Beschichtung mittels plasmaunterstützter chemischer Dampfphasenabscheidung auf dem Substrat abgeschieden wird, wobei zur Abscheidung ein Prozessgas mit einem siliziumhaltigen Gasbestandteil, sowie Kohlenstoff und Sauerstoff als weiteren Gasbestandteilen in einen Reaktionsraum eingelassen wird, der durch das Substrat zumindest teilweise begrenzt wird, und durch gepulste Einstrahlung elektromagnetischer Energie ein Plasma im Reaktionsraum gezündet wird, wodurch sich im Plasma Reaktionsprodukte bilden, die sich als Schicht auf dem Substrat abscheiden, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein gepulstes Plasma mit Pulsdauern im Bereich von 0,5 µs–100 µs, besonders bevorzugt 1 µs–50 µs verwendet wird und wobei die Schicht oder bei einer mehrlagigen Schicht die oberste Schicht mit einer Zusammensetzung der Form  $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$  abgeschieden wird, bei welcher x höchstens 1,2 beträgt, wobei weitere Elemente außer Si, O, C, H einen Gehalt kleiner 10 at% aufweisen, und wobei die Schicht einen Kontaktwinkel für Wasser von  $\geq 90^\circ$  besitzt.

14. Verfahren nach vorstehendem Anspruch, **dadurch gekennzeichnet**, dass für die Herstellung der obersten Schicht ein Plasma-Prozess mit einem mittleren Energieeintrag pro Masse  $\varepsilon_M$  in einem Bereich von  $10^{-1}$  J/kg bis  $10^9$  J/kg, vorzugsweise in einem Bereich von  $10^2$  J/kg bis  $5 \times 10^6$  J/kg verwendet wird, wobei der mittlere Energieeintrag pro Masse  $\varepsilon_M$  definiert ist durch

$$\varepsilon_M = \frac{\overline{W}}{\sum_i F_i \cdot \tilde{M}_i}, \text{ mit der mittleren Leistung}$$

$$\overline{W} = \frac{\Delta t_{pd}}{\Delta t_{pd} + \Delta t_{pp}} \cdot W_p,$$

wobei  $\overline{W}$  die mittlere Mikrowellenleistung,  $F_i$  den Fluss der Komponente i des Prozessgasgemisches mit Komponenten:  $\text{O}_2$ , Precursor und gegebenenfalls ein Trägergas,  $\tilde{M}_i$  die Molekularmasse der Komponente i,  $\Delta t_{pd}$  die Pulsdauer,  $\Delta t_{pp}$  die Pulspause und  $W_p$  die Pulsleistung bezeichnen.

15. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche **dadurch gekennzeichnet**, dass bei dem gepulsten Plasma zwischen den Pulsen stetig eine konstante Pulspause ohne Einkopplung von Energie durchlaufen wird, die größer als die Pulsdauer ist, die vorzugsweise zwischen 0,1 ms und 200 ms, besonders bevorzugt zwischen 0,5 ms und 100 ms, ganz besonders bevorzugt zwischen 1 ms und 50 ms liegt.

16. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche **dadurch gekennzeichnet**, dass das Verhältnis von Pulspausen zu Pulsdauern zumindest 5:1, vorzugsweise zumindest 10:1 beträgt.

17. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Substrat vor der Abscheidung der Schicht aufgeheizt wird, vorzugsweise auf eine Temperatur zwischen 40°C und 300°C, besonders bevorzugt auf eine Temperatur zwischen 60°C und 200°C.

18. Verfahren gemäß vorstehendem Anspruch, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Substrat mit einem Plasmaprozess unter Verwendung eines Edelgases oder eines Inertgases oder eines stickstoffhaltigen Gases aufgeheizt wird.

19. Verfahren gemäß Anspruch 17 **dadurch gekennzeichnet**, dass das Substrat außerhalb des Beschichtungsreaktors, vorzugsweise mit einem Infrarotstrahler, aufgeheizt wird.

20. Verfahren gemäß vorstehendem Anspruch, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Lichtemission des Plasmas bei der Abscheidung der Beschichtung gemittelt über die Zeit geringer als die Lichtemission des Aufheizplasmas gemittelt über die Zeit ist, dabei insbesondere um wenigstens einen Faktor 10 geringer ist, vorzugsweise um wenigstens einen Faktor  $10^2$ , besonders bevorzugt um wenigstens einen Faktor  $10^3$  geringer liegt.

21. Verfahren gemäß einem der beiden vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Gaswechselzeit zwischen dem Aufheiz- und Beschichtungsprozess geringer als 60 s, vorzugsweise geringer als 30 s, besonders bevorzugt geringer als 15 s ist.

22. Verfahren gemäß einem der drei vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die verwendete mittlere Leistung für den Aufheizprozess höher als für den Beschichtungsprozess ist.

23. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Beschichtung durch Plasmaabscheidung mit einem Prozessgas mit einer Kohlenstoff- und Silizium-haltigen Ausgangsverbindung, vorzugsweise mit einer Silizium-organischen Ausgangsverbindung, besonders bevorzugt mit einem Prozessgas, welches wenigstens einen der Bestandteile Hexamethyldisiloxan, Tetramethyldisiloxan, Hexamethyldisilazan, TMCTS, TMDSN, TMS enthält, hergestellt wird.

24. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass zur Abscheidung der obersten Schicht eine Prozessgas-Zusammensetzung verwendet wird, bei welcher der Anteil von Silizium-organischem Precursor mehr als 10%, vorzugsweise mehr als 50%, besonders bevorzugt mehr als 95% beträgt.

Es folgt eine Seite Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

