

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



PCT

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. Juni 2008 (19.06.2008)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/071458 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C23C 16/515 (2006.01) *C23C 16/40* (2006.01)
C23C 16/511 (2006.01) *C23C 16/02* (2006.01)

(74) Anwalt: HERDEN, Andreas; Blumbach Zinngrebe,
Alexandrastrasse 5, 65187 Wiesbaden (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/011493

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

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Dezember 2007 (12.12.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2006 058 771.5
12. Dezember 2006 (12.12.2006) DE

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(54) Title: CONTAINER HAVING IMPROVED EASE OF DISCHARGE PRODUCT RESIDUE, AND METHOD FOR THE
PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: BEHÄLTER MIT VERBESSERTER RESTENLEERBARKEIT UND VERFAHREN ZU DESSEN
HERSTELLUNG

(57) Abstract: In order to improve particularly the ease of discharge of product residue in containers, such as pharmaceutical packaging means, the invention provides to equip corresponding substrates with a hydrophobic coating. For this purpose, a composite material is provided comprising a substrate and a coating deposited thereon, which forms at least part of the surface of the coated substrate, wherein the coating comprises a compound having the elements C, O, and H, wherein further elements, except Si, C, H, have a content of less than 10 at%, preferably less than 5 at%, and wherein the compound comprises a composition of $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$, wherein x is a maximum of 1.2.

(57) Zusammenfassung: Um insbesondere die Restentleerbarkeit von Behältern, wie Pharmapackmitteln zu verbessern, sieht die Erfindung vor, entsprechende Substrate mit einer hydrophoben Beschichtung zu versehen. Dazu wird ein Verbundmaterial bereitgestellt, welches ein Substrat und eine darauf abgeschiedene Beschichtung umfasst, die zumindest einen Teil der Oberfläche des beschichteten Substrats bildet, wobei die Beschichtung einer Verbindung mit den Elementen C, O und H enthält, wobei weitere Elemente außer Si, C, H einen Gehalt kleiner 10 at%, vorzugsweise kleiner 5 at% aufweisen, und wobei die Verbindung eine Zusammensetzung $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ aufweist, bei welcher x höchstens 1,2 beträgt.

WO 2008/071458 A1

**Behälter mit verbesserter Restentleerbarkeit und Verfahren
zu dessen Herstellung**

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft allgemein die Herstellung von Beschichtungen mittels CVD-Abscheidung und im speziellen ein Verfahren zum Aufbringen von hydrophoben Schichten auf ein Substrat, sowie verfahrensgemäß herstellbaren

10 Erzeugnissen.

Besonders auf dem Gebiet der Verpackungstechnik und auch auf dem Gebiet medizinischer Packmittel besteht ein ständig steigendes Interesse an Behältern, welche mit einer

15 Barrièreschicht beschichtet sind. Glasähnliche Barrièreschichten, 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

20 Gebrauch in Mikrowelleneinrichtungen geeignet. In dieser Hinsicht sind glasähnliche Barrièreschichten dünnen Metallschichten, wie sie derzeit kommerziell auf verschiedenen Polymersubstraten aufgebracht werden, überlegen.

25 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

30 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.

5 Um diesen Problemen abzuhelfen, 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
10 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
15 verbunden sein. Der Herstellungsprozess ist schwer zu überwachen und die Qualitätssicherung ist problematisch.

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.
25

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

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, siliziumarme Beschichtungen bereitzustellen, die sehr

hydrophob sind und eine weiter verbesserte Temperaturbeständigkeit aufweisen.

Diese Aufgabe wird bereits in höchst überraschend einfacher 5 Weise durch den Gegenstand der unabhängige Ansprüche gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen der Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen angegeben.

Die Erfindung sieht ein Verbundmaterial vor, mit einem 10 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 15 unbeschichteten Substratmaterials veränderbar ist.

Das Verbundmaterial weist dazu ein Substrat und eine darauf abgeschiedene Beschichtung auf, die zumindest einen Teil der Oberfläche des beschichteten Substrats formt. Die 20 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 25 höchstens 1,2 beträgt. 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.

30 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. Hier kann x in Weiterbildung der Erfindung 35 insbesondere im Bereich von 0,6 bis 0,9, vorzugsweise im

Bereich von 0,7 bis 0,8 liegen. Für besonders beständige Schichten haben sich weiterhin auch Zusammensetzungsbereiche mit y im Bereich von 1,2 bis 3,3, vorzugsweise im Bereich von 1,5 bis 2,5 als günstig erwiesen.

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.

Die plasmaunterstützte chemische Dampfphasenabscheidung hat sich als verlässlich zur Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungen erwiesen. Es wird allerdings nicht ausgeschlossen, daß sich auch andere chemische oder physikalische Dampfphasen-Abscheideverfahren zur Herstellung der Schichten eignen.

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

5 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 10 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 15 Pulsdauern im Bereich von 0,1µs – 500µs, vorzugsweise 0,5µs – 100µs, besonders bevorzugt 1µs – 50µs verwendet wird. Typische Pulslängen herkömmlicher Verfahren liegen 20 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 25 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.

30 Werden Silikonöle als hydrophobe Beschichtung aufgetragen, wie dies aus der US 2,504,482 A bekannt ist, so wird ein im allgemeinen fluider, nicht fest an das Substrat gebundener Film erhalten. Im Unterschied dazu wird erfindungsgemäß aufgrund der Dampfphasenabscheidung ein Kondensat, 35 insbesondere ein Festkörperkondensat als Beschichtung erhalten. Diese Beschichtung ist im allgemeinen eine

Festkörper-Schicht oder ein Polymerisat, wobei die Beschichtung auch an das Substrat gebunden oder zumindest fest an diesem haftend ist. Zudem kann insbesondere auch eine Vernetzung der Schichtbestandteile erzielt werden. Im 5 Falle einer Abscheidung mittels eines Plasmas kann dabei die Schicht auch als Plasmapolymer charakterisiert werden.

Um die oben beschriebene Beschichtung mit der ungewöhnlichen Zusammensetzung mittels plasmainduzierter 10 Dampfphasenabscheidung abscheiden zu können, eignet sich insbesondere ein Plasma, bei welchem mittels geeigneter gewählter Prozessparameter eine minimierte Energiedichte im Plasma sichergestellt wird, welches dabei aber noch stabil zündet. Dieses Plasma ist insbesondere noch durch eine sehr 15 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 ε_M in einem Bereich von 10^{-1} J/kg 20 bis 10^9 J/kg, vorzugsweise in einem Bereich von 10^2 J/kg bis 5×10^6 J/kg als günstig, wobei der mittlere Energieeintrag pro Masse ε_M definiert ist durch

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

25

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

Dabei bezeichnen \bar{W} die mittlere Mikrowellenleistung, F_i 30 den Fluss der Komponente i des Prozessgasgemisches mit Komponenten: O_2 , Precursor und gegebenenfalls ein Trägergas, \tilde{M}_i die Molekularmasse der Komponente i , Δt_{pb} die

Pulsdauer, Δt_{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.

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 0,1ms und 200ms, besonders bevorzugt zwischen 0,5ms und 100ms, ganz besonders bevorzugt zwischen 1ms und 50ms 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.

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.

5 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 10 Fluor in der Beschichtung enthalten sein können.

Um die niedrigen Leistungsdichten für die Abscheidung bereitzustellen und dennoch ein gutes Zündverhalten des Plasmas im Prozessgas zu erreichen, ist es günstig, sehr 15 kurze Pulse elektromagnetischer Strahlung, vorzugsweise mikrowellenpulse zu verwendet. So ist in Weiterbildung der Erfindung vorgesehen, ein gepulstes Plasma mit Pulsdauern im Bereich von 0,1 μ s – 500 μ s, vorzugsweise 0,5 μ s – 100 μ s, besonders bevorzugt 1 μ s – 50 μ s zu verwenden.

20 Um die Barrierefunktion 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 25 Substrat eine anorganische Schicht eingebettet sein. Auch diese anorganische 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.

30 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 35 Silizium-organischer Precursor wird deren Volumenanteil im

Prozessgasgemisch dabei auf mehr als 10%, vorzugsweise mehr als 50%, besonders bevorzugt mehr als 95% eingestellt.

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.

Als Material für Hohlkörper kommen insbesondere Glas oder Polymere, beziehungsweise Kunststoffe in Betracht. Vorzugsweise wird die Erfindung zur Bechichtung von Pharma-Packmitteln, wie beispielweise Fläschchen, Spritzen oder Karpulen oder Komponenten für ein Pharma-Packmittel, wie beispielsweise Nadeln oder Stopfen eingesetzt. Geeignete Kunststoffe sind unter anderem COC (Cyclo-Olefin-Copolymer) und COP (Cyclo-Olefin-Polymer), auf denen eine gute Haftung der Schicht erzielt wird. Als Glas ist unter anderem Borosilikatglas gut geeignet.

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 5s im Bereich der Innenoberfläche oberhalb der Flüssigkeit einen geringeren Flächenanteil von weniger als 50%, vorzugsweise wenige 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 5 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 10 5s 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.

15 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

20 a) einen Kontaktwinkel für Wasser von $\geq 90^\circ$, vorzugsweise $\geq 100^\circ$ besitzt,
oder
b) einen Ablaufwinkel $< 90^\circ$, vorzugsweise $< 50^\circ$, besonders bevorzugt $< 30^\circ$ für einen Wassertropfen mit einem Volumen 25 von 26 μl aufweist.

Die Beschichtung zeichnet sich weiterhin besonders vorteilhaft auch durch ihre verbesserte Beständigkeit gegen verschiedene Einflüsse auf, wie sie bei der Verpackung von 30 Pharmapackmittel auftreten können. So konnte festgestellt werden, daß bei einer erfindungsgemäße Beschichtung durch einen der folgenden Sterilisationstests

35 i) einem Autoklaviertest bei 121°C , 30Min.,
ii) Depyrogenisieren bei 300°C , 20Min.,
iii) Gamma-Sterilisation mit 25kGy,

iv) einer Elektronenstrahl-Sterilisation mit 25 kGy, oder
v) einer Ethylenoxid-Sterilisation (ETO-Sterilisation)
- der Kontaktwinkel der Beschichtung für Wasser um weniger
als 4°, vorzugsweise um weniger als 3°, besonders bevorzugt
5 um weniger als 1° verändert wird, und/oder
- der Ablaufwinkel für einen Wassertropfen mit einem
Volumen von 26µl um weniger als 30°, vorzugsweise weniger
als 20°, besonders bevorzugt um weniger als 10° verändert
wird. Gemäß einem weiteren Aspekt der Erfindung wird daher
10 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.

15

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
20 Lagerdauer von 2 Wochen bei 60°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
25 als 4°, vorzugsweise um weniger als 3°, besonders bevorzugt
um weniger als 1° gegenüber dem Kontaktwinkel vor dem
Lagertest verändert,
- der Ablaufwinkel für einen Wassertropfen mit einem
Volumen von 26µl wird um weniger als 30°, vorzugsweise
30 weniger als 20°, besonders bevorzugt um weniger als
10° gegenüber dem Ablaufwinkel vor dem Lagertest verändert,
- die Beschichtung zeigt immer noch einen Ablaufwinkel
<90°, vorzugsweise < 50°, besonders bevorzugt < 30° für
einen Wassertropfen mit einem Volumen von 26 µl,
35 - der Kontaktwinkel für Wasser ist immer noch >= 90°,

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, 5 deren Beschichtung die vorgenannten Merkmale nach dem Lagertest aufweist.

Um eine gute Anhaftung der erfindungsgemäßen Beschichtung zu erzielen, hat es sich weiterhin als besonders günstig 10 erwiesen, wenn 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. Das Aufheizen kann insbesondere auch mittels eines Plasmas erfolgen. Auf diese Weise kann 15 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 20 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.

25 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.

30 Mittels einer externen Aufheizung kann so die Prozesszeit der Vakuumprozesse vorteilhaft verkürzt werden.

35 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 5 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 Substat vor Abscheidung der Beschichtung mit einem Plasmaprozess unter Verwendung eines Edelgases, wie 10 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 15 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 20 der Beschichtung ist es außerdem besonders günstig, wenn die Gaswechselzeit zwischen dem Aufheiz- und Beschichtungsprozess möglichst klein ist. Insbesondere kann die Gaswechselzeit geringer als 60s, vorzugsweise geringer als 30s, besonders bevorzugt geringer als 15s sein. Auch 25 wird auf diese Weise die Aufheizung der Substratoberfläche aufrechterhalten.

Um die Beschichtung mit der obengenannten Zusammensetzung . zu erhalten, ist es weiterhin als Rezeptur besonders 30 bevorzugt, die Beschichtung durch Plasmaabscheidung mit einem Prozessgas mit einer Kohlenstoff- und Silizium- haltigen Ausgangsverbindung, vorzugsweise mit einer Silizium-organischen Ausgangsverbindung durchzuführen. Hierzu sind insbesondere Prozessgase geeignet, welche 35 wenigstens einen der Bestandteile Hexamethyldisiloxan,

Tetramethyldisiloxan, Hexamethyldisilazan, TMCTS, TMDSN, TMS enthalten.

Da die erfindungsgemäße Beschichtung zumindest einen Teil der Oberfläche darstellt und eine dauerhafte Hydrophilierung erzeugt wird, ist es weiterhin besonders bevorzugt, ein Endprodukt mit der Beschichtung als Teil der Oberfläche, beziehungsweise als oberster Schicht bereitzustellen. Im Falle von beschichteten Hohlkörpern als Verbundmaterial kann dies sowohl ein befüllter, als auch ein befüllfertiger Behälter sein. Bei Pharmapackmitteln können sich vor dem Einfüllen des Pharmazeutikums noch weitere Behandlungsschritte anschließen. Beispielsweise kann eine Lyophilisierung erfolgen. Ebenso kann der Behälter gegebenenfalls zusätzlich sterilisiert werden. Schließlich können die hergestellten Verbundmaterialien auch zusätzlich, je nach Anwendungsfall leer oder befüllt, gegebenenfalls auch steril verpackt werden.

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

Die Figur zeigt ein Pulsdigramm 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 μ s bis höchstens 100 μ 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.

Im Folgenden werden in Kurzform besonders günstige Varianten des erfindungsgemäßen Abscheideprozesses erläutert.

5

1. Prozessvariante:

Das oder die Substrate werden vorgeheizt, bevorzugt mit einem Plasma (O₂, N₂, NH₃, Edelgas), besonders bevorzugt hierbei mit einem Argon-Plasma. Das Vorheizen erfolgt auf eine Oberflächentemperatur im Bereich von 40°C-300°C, bevorzugt 60°C-200°C.

15 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-organischem Precursors im Prozessgas verwendet. Die Abscheidung erfolgt dabei nach 20 einer Gaswechselzeit von kürzer als 30s nach der Aufheizphase, vorzugsweise kleiner 15s, 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 25 erleichtert.

30 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 35 die Abscheidung werden sehr kurze Pulse mit Pulsdauern im Bereich von 0,1μs - 500μs, vorzugsweise 0,5μs - 100μs, besonders bevorzugt 1μs - 50μs eingesetzt.

2. Prozessvariante:

Es wird eine Kombinationsschicht aus einer Barrieref-
5 Schicht, insbesondere mit Barriere gegen Alkali-Auslaugung
und einer erfindungsgemäßen, darauf aufgebrachten
Beschichtung hydrophober Oberfläche hergestellt. Durch
diese Kombinationsschicht wird sowohl eine Auslaugung von
Substanzen aus dem Substrat (z.B. Ionenauslaugung aus Glas)

10 reduziert als auch eine gute Restentleerbarkeit und ein
gutes Ablaufverhalten erzielt. Das Abscheiden dieser
Kombinationsschicht wird in einem kontinuierlichen Prozess
durchgeführt.

15 Zunächst wird der Reaktionsraum abgepumpt. Anschließend
erfolgt ein Aufheizen des Substrats, vorzugsweise mit einem
Sauerstoff- oder Argon-Plasma auf eine Temperatur $T >$
150°C, vorzugsweise > 200°C. Nachfolgend wird eine
Barriere-Schicht mit einem Gemisch aus Silizium-organischem
20 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°C, vorzugsweise mindestens um 50°C abfällt. Nach der
25 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
30 der erneuten Plasmazündung wird eine erfindungsgemäße
hydrophobe Beschichtung abgeschieden. Anschließend erfolgt
ein Fluten auf Atmosphärendruck.

3. Prozessvariante:

Diese Variante ähnelt der vorstehend beschriebenen 2. Prozessvariante, allerdings erfolgt der Beschichtungsprozess diskontinuierlich. Zur Abscheidung der 5 ersten Schicht, die eine Barriereschicht darstellt, wird der Reaktionsraum abgepumpt, das Substrat in einem Plasma, vorzugsweise einem Sauerstoff- oder Argon-Plasma auf eine Temperatur $T > 150^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $> 200^{\circ}\text{C}$ aufgeheizt und anschließend in einer Prozessgas-Atmosphäre mit einem 10 Gemisch aus Silizium-organischem Precursor und Sauerstoff mit einer Precursor-Konzentration kleiner 20%, vorzugsweise kleiner 10% die Barriereforschicht abgeschieden. Nach der Abscheidung wird der Reaktionsraum auf Atmosphärendruck geflutet.

15 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 20 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.

25 Im folgenden werden einige detaillierte Ausführungsbeispiele beschrieben.

Ausführungsbeispiel 1, hydrophobe Innen-Beschichtung von Vials

30 a) Ein Vial aus Borosilikat-Glas (SCHOTT-Fiolax), 14ml 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 35 zugefahren und der Innenraum des Vials evakuiert bis ein

Basisdruck < 0,05mbar erreicht wird. Der Außenraum bleibt während des gesamten Behandlungsvorgangs auf Atmosphärendruck. Während untenseitig die Verbindung zum Vakuum beibehalten bleibt, wird ein Gaseinlass-Ventil 5 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 10 250°C aufgeheizt. Nachfolgend wird in einer Gaswechselzeit ein Gemisch aus Hexamethyldisiloxan und Sauerstoff eingeleitet und eine 100nm dicke, glasartige SiOx-Schicht abgeschieden. Anschließend wird die Anlage geflutet und das Fläschchen auf Raumtemperatur abgekühlt.

15 Nachfolgend wird der Innenraum des Vials auf einen Basisdruck < 0,05mbar wiederum evakuiert und es wird als drittes Prozessgas Argongas mit einem Fluss von 86,5sccm und bei einem Druck von 0,5mbar eingeleitet. Erst ab dem 20 Zeitpunkt, sobald gepulste Mikrowellen-Energie von der Mikrowellenquelle mit einer Frequenz von 2,45 GHz mit einer mittleren Mikrowellenleistung von 900W über den Wellenleiter in den Reaktorraum eingekoppelt wird, zündet im Innenraum des Vials ein Plasma während außenseitig 25 aufgrund des Atmosphärendrucks kein Plasma zündet. Das Vial wird während des Vorgangs für eine erste Behandlungsdauer von 61s auf eine Temperatur von 150°C aufgeheizt. Gegen Ende der ersten Plasma-Behandlung wird die Mikrowellen-Energie gestoppt. Anschließend folgt eine Gaswechselzeit, 30 in der ein vierter Gasgemisch aus Hexamethyldisiloxan mit einem HMDSO-Fluss von 15sccm bei einem Druck von 0,2mbar in den Innenraum des Vials geleitet wird. Sobald gepulste Mikrowellen-Energie von der Mikrowellenquelle mit einer Frequenz von 2,45 GHz mit einer mittleren 35 Mikrowellenleistung von 2,4W und einer Pulsdauer von 12µs

sowie einer Pulspause 10ms, Pulsleistung 2000W über den Wellenleiter in den Reaktorraum eingeleitet wird, zündet innen im Vial ein Plasma und es wird für eine Beschichtungsdauer von 90,2s eine Silizium-organische, 5 hydrophobe Schicht mit einer mittleren Schichtdicke von 40nm 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.

10

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

a) Kontaktwinkel:

15 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 Restentleerbarkeit:

20 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 10ml Wasser befüllt. Mittels einer am Flaschenboden angesetzten 25 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 30 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 15,3mg, für hydrophob

beschichtete Fläschchen dagegen eine Restmenge mit einem Gewicht, das unterhalb des Messfehlers von 10,4mg liegt.

c) Gutes zeitliches Ablaufverhalten

5 Die beschichteten Vials weisen ein gutes zeitliches Ablaufverhalten für Wasser auf:

Sie werden mit 10ml Wasser, das zwecks besserer Visualisierung mit einem weißen Farbstoff eingefärbt ist, befüllt und geschüttelt. Nach Schütteln haften nach einer 10 Ablaufzeit von 2s keine oder nur wenige Tropfen an der Behälterwand (Flächenanteil < 10%) während bei unbeschichteten Fiolax Vials noch ein Wassserfilm bzw. Tropfen an der Oberfläche anhaften und der Flächenanteil höher als 50% liegt.

15

d) Ablaufwinkel

Der Ablaufwinkel für Tröpchen mit einem Volumen von 26 μ l liegt bei 20°.

20

ii) Eigenschaften nach Autoklavier-Test:

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

25

a) Kontaktwinkel

Nach Autoklavier-Test bleibt der Kontaktwinkel unverändert bei 110° \pm 2°. Folglich sind die Schichten sehr beständig gegenüber dem Autoklavieren, da keine Änderung im

30

Kontaktwinkel nachweisbar ist.

b) Hohe Restentleerbarkeit

Für hydrophob beschichtete Fläschchen ergibt sich nach Autoklavier-Test bei der Bestimmung der Restentleerbarkeit

eine Restmenge mit einem Gewicht unterhalb des Messfehlers von 10,4mg. Folglich bleibt die Produkt-Eigenschaft einer hohen Restentleerbarkeit auch nach Autoklavier-Test bestehen.

5

c) Gutes zeitliches Ablaufverhalten

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

iii) Eigenschaften nach Depyrogenisieren:

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

a) Hohe Restentleerbarkeit:

20 Für hydrophob beschichtete Fläschchen ergibt sich nach Depyrogenisieren bei der Bestimmung der Restentleerbarkeit eine Restmenge mit einem Gewicht unterhalb des Messfehlers von 10,4mg. Folglich bleibt die Produkt-Eigenschaft einer hohen Restentleerbarkeit auch nach Depyrogenisieren 25 bestehen.

b) Gutes zeitliches Ablaufverhalten:

Die beschichteten Vials weisen auch nach Depyrogenisieren ein gutes zeitliches Ablaufverhalten für Wasser auf: Nach 30 Schütteln haften nach einer Ablaufzeit von 2s keine oder nur wenige Tropfen an der Behälterwand (Flächenanteil < 10%).

iv) Abriebbeständigkeit der Beschichtung:

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

5

a) Hohe Restentleerbarkeit:

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

10

b) Gutes zeitliches Ablaufverhalten:

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

15

Ausführungsbeispiel 2, Analyse der Schichtzusammensetzung:

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

25 Mittel 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.

30 Demnach weist die Schicht eine Zusammensetzung $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ mit y im Bereich von 1,2 bis 3,3, insbesondere im Bereich von 1,5 bis 2,5 und x im Bereich von 0,6 bis 0,9, insbesondere im Bereich von 0,7 bis 0,8 auf.

Ausführungsbeispiel 3, Hydrophobe Innen-Beschichtung von Vials

5 a) Ein Vial aus Borosilikat-Glas (SCHOTT-Fiolax), Typ 2R, 4ml 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

10 Vials evakuiert bis ein Basisdruck $< 0,05\text{mbar}$ 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

15 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.

20 Nachfolgend wird in einer Gaswechselzeit ein Gemisch aus Hexamethyldisiloxan und Sauerstoff eingeleitet und eine 100nm dicke, glasartige SiO_x-Schicht abgeschieden. Anschließend wird die Anlage geflutet und das Fläschchen auf Raumtemperatur abgekühlt.

25 Nachfolgend wird der Innenraum des Vials auf einen Basisdruck $< 0,05\text{mbar}$ wiederum evakuiert und es wird als drittes Prozessgas Argongas mit einem Fluss von 86,5sccm und bei einem Druck von 0,5mbar eingeleitet. Erst ab dem

30 Zeitpunkt, sobald gepulste Mikrowellen-Energie von der Mikrowellenquelle mit einer Frequenz von 2,45 GHz mit mittleren Mikrowellenleistung von 500W über den Wellenleiter in den Reaktorraum eingekoppelt wird, zündet im Innenraum des Vials ein Plasma während außenseitig

35 aufgrund des Atmosphärendrucks kein Plasma zündet. Das Vial

wird während des Vorgangs für eine erste Behandlungsdauer von 30s auf eine Temperatur von 80°C aufgeheizt. Gegen Ende der ersten Plasma-Behandlung wird die Mikrowellen-Energie gestoppt. Anschließend folgt eine Gaswechselzeit, in der 5 ein zweites Gasgemisch aus Hexamethyldisiloxan mit einem HMDSO-Fluss von 15sccm bei einem Druck von 0,1mbar 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 100µs sowie 10 einer Pulspause 60ms und einer Pulsleistung 900W über den Wellenleiter in den Reaktorraum eingeleitet wird, zündet innen im Vial ein Plasma und es wird für eine Beschichtungsdauer von 95s eine Silizium-organische, hydrophobe Schicht aufgebracht. Gegen Ende des 15 Beschichtungsvorgangs wird die Mikrowellen-Energie gestoppt, die Zufuhr des Prozessgases wird unterbrochen und der Innenraum des Vials wird bis auf Atmosphärendruck geflutet.

20 i) Eigenschaften ohne Belastungstest:

a) Hohe Restentleerbakeit:

25 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 4ml Wasser befüllt. Mittels einer am Flaschenboden angesetzten Spritzenkanüle werden die Fläschchen soweit entleert, dass 30 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 35 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 10,4mg liegt.

5

b) Gutes zeitliches Ablaufverhalten:

Die beschichteten Vials weisen ein gutes zeitliches Ablaufverhalten für Wasser auf. Sie werden mit 10ml Wasser, das zwecks besserer Visualisierung mit einem weißen Farbstoff eingefärbt ist, befüllt und geschüttelt. Nach Schütteln haften nach einer Ablaufzeit von 2s 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:

20 Der Ablaufwinkel für Tröpfchen mit einem Volumen von 26 μ l liegt bei 20°.

ii) Eigenschaften nach Autoklavier-Test:

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

a) Kontaktwinkel:

30 Nach Autoklavier-Test bleibt der Kontaktwinkel unverändert bei 110° \pm 2°. Folglich sind die Schichten sehr beständig gegenüber dem Autoklavieren, da keine Änderung im Kontaktwinkel nachweisbar ist.

b) Hohe Restentleerbarkeit:

Für hydrophob beschichtete Fläschchen ergibt sich nach

5 Autoklavier-Test bei der Bestimmung der Restentleerbarkeit eine Restmenge mit einem Gewicht unterhalb des Messfehlers von 10,4mg. Folglich bleibt die Produkt-Eigenschaft einer hohen Restentleerbarkeit auch nach Autoklavier-Test bestehen.

10

c) Gutes zeitliches Ablaufverhalten:

Die beschichteten Vials weisen auch nach Autoklavier-Test

ein gutes zeitliches Ablaufverhalten für Wasser auf: Nach

15 Schütteln haften nach einer Ablaufzeit von 2s keine oder nur wenige Tropfen an der Behälterwand (Flächenanteil < 10%).

iii) Eigenschaften nach Depyrogenisieren:

20

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

25 a) Hohe Restentleerbarkeit:

Für hydrophob beschichtete Fläschchen ergibt sich nach

Depyrogenisieren bei der Bestimmung der Restentleerbarkeit eine Restmenge mit einem Gewicht unterhalb des Messfehlers von 10,4mg. Folglich bleibt die Produkt-Eigenschaft einer hohen Restentleerbarkeit auch nach Depyrogenisieren bestehen.

b) Gutes zeitliches Ablaufverhalten:

Die beschichteten Vials weisen auch nach Depyrogenisieren ein gutes zeitliches Ablaufverhalten für Wasser auf: Nach Schütteln haften nach einer Ablaufzeit von 2s keine oder 5 nur wenige Tropfen an der Behälterwand (Flächenanteil < 10%).

iv) Abriebbeständigkeit der Beschichtung:

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

a) Hohe Restentleerbarkeit:

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

b) Gutes zeitliches Ablaufverhalten:

20 Nach Schütteltest besitzen die Vials immer noch ein gutes Ablaufverhalten. Folglich sind die Schichten sehr abriebbeständig.

25 Ausführungsbeispiel 4, Hydrophobe Einzelschicht:

Analog zum Ausführungsbeispiel wird die hydrophobe Einzelschicht hergestellt, auf die vorherige Abscheidung einer Barriere-Schicht allerdings verzichtet.

30 Entsprechende Tests wie in Ausführungsbeispiel 2 ergeben, dass die beschichteten Vials die in Ausführungsbeispiel 2 genannten Eigenschaften ebenfalls aufweisen.

35 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
5 abgeschiedenen Beschichtung, die zumindest einen Teil der Oberfläche des beschichteten Substrats bildet, 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%
10 aufweisen, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung eine Zusammensetzung $SiO_xC_yH_z$ aufweist, bei welcher x höchstens 1,2 beträgt.
2. Verbundmaterial gemäß Anspruch 1, dadurch
15 gekennzeichnet, daß die Verbindung eine Zusammensetzung $SiO_xC_yH_z$ mit x kleiner 1 aufweist.
3. Verbundmaterial gemäß dem vorstehenden Anspruch, dadurch
20 gekennzeichnet, daß x im Bereich von 0,6 bis 0,9, vorzugsweise von 0,7 bis 0,8 liegt.
4. Verbundmaterial gemäß Anspruch 1, dadurch
gekennzeichnet, daß die Beschichtung folgende
Zusammensetzung aufweist: $SiO_xC_yH_z$ mit
25 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
aufweist.
- 30 5. Verbundmaterial gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung eine Zusammensetzung $SiO_xC_yH_z$ mit y im Bereich von 1,2 bis 3,3, vorzugsweise im Bereich von 1,5 bis 2,5 aufweist.

6. Verbundmaterial gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung Fluor-frei ist.
- 5 7. Verbundmaterial gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung ein Polymerisat, vorzugsweise ein vernetztes Polymerisat umfasst.
- 10 8. 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.
- 15 9. Verbundmaterial gemäß vorstehendem Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht, welche 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, eine anorganische Schicht mit der Zusammensetzung $SiO_{1,0-2,8}C_{0,0-0,5}$ umfasst.
- 20 10. 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.
- 25 11. 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
- 30
- 35

ein mit Flüssigkeit halb gefüllter, verschlossener Hohlkörper nach Schütteln der Flüssigkeit und unmittelbar nach einer Ablaufdauer von 5s 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.

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

13. Verbundmaterial gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat ein Pharma-Packmittel, wie beispielsweise ein Fläschchen, eine Spritze oder eine Kapsule oder eine Komponente für ein Pharma-Packmittel, wie beispielsweise eine Nadel oder ein Stopfen ist.

14. Verbundmaterial gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung a) einen Kontaktwinkel für Wasser von $\geq 90^\circ$, vorzugsweise $\geq 100^\circ$ besitzt, oder b) einen Ablaufwinkel $< 90^\circ$, vorzugsweise $< 50^\circ$, besonders bevorzugt $< 30^\circ$ für einen Wassertropfen mit einem Volumen von 26 μl aufweist.

15. Verbundmaterial gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass durch einen der folgenden Sterilisationstests i) einem Autoklaviertest bei 121°C , 30Min., ii) Depyrogenisieren bei 300°C , 20Min., iii) Gamma-Sterilisation mit 25kGy, iv) einer Elektronenstrahl-Sterilisation mit 25 kGy, oder

v) einer Ethylenoxid-Sterilisation (ETO-Sterilisation)
- der Kontaktwinkel der Beschichtung für Wasser um weniger als 4°, vorzugsweise um weniger als 3°, besonders bevorzugt um weniger als 1° verändert wird, oder
5 - der Ablaufwinkel für einen Wassertropfen mit einem Volumen von 26µl um weniger als 30°, vorzugsweise weniger als 20°, besonders bevorzugt um weniger als 10° verändert wird.

10 16. 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,

15 - 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 26µl um weniger als 30°, vorzugsweise weniger als 20°, besonders bevorzugt um weniger als 10° verändert wird, oder
20 - 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 >= 90°, vorzugsweise >= 100° besitzt.

25 17. Befüllter oder befüllfertiger Behälter mit einem Verbundmaterial gemäß einem der vorstehenden Ansprüche.

30 18. 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 5 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 10 gepulstes Plasma mit Pulsdauern im Bereich von 0,1µs - 500µs, vorzugsweise 0,5µs - 100µs, besonders bevorzugt 1µs - 50µs verwendet wird.

19. Verfahren gemäß dem vorstehenden Anspruch, wobei die 15 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 das Verhältnis x höchstens 1,2 beträgt, und wobei weitere Elemente außer Si, O, C, H 20 einen Gehalt kleiner 10 at%, vorzugsweise kleiner 5 at% aufweisen.

20. Verfahren nach vorstehendem Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass für die Herstellung der obersten Schicht ein Plasma-Prozess mit einem mittleren 25 Energieeintrag pro Masse ε_M in einem Bereich von 10^{-1} J/kg bis 10^9 J/kg, vorzugsweise in einem Bereich von 10^2 J/kg bis 5×10^6 J/kg verwendet wird, wobei der mittlere Energieeintrag pro Masse ε_M definiert ist durch

$$30 \quad \varepsilon_M = \frac{\overline{W}}{\sum_i F_i \cdot \tilde{M}_i}, \text{ mit der mittleren Leistung}$$

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

wobei \bar{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

5 Molekularmasse der Komponente i , Δt_{pb} die Pulsdauer, Δt_{pt} die Pulspause und W_p die Pulsleistung bezeichnen.

21. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass bei dem gepulsten Plasma 10 zwischen den Pulsen stetig eine konstante Pulspause ohne Einkopplung von Energie durchlaufen wird, die größer als die Pulsdauer ist, die vorzugsweise zwischen 0,1ms und 200ms, besonders bevorzugt zwischen 0,5ms und 100ms, ganz besonders bevorzugt zwischen 1ms und 50ms liegt.

15

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

20

23. 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.

24. Verfahren gemäß vorstehendem Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat mit einem Plasmaprozess unter Verwendung eines Edelgases, wie Argon, oder eines 30 Inertgases, wie Stickstoff, oder eines sauerstoffhaltigen Gases, wie Sauerstoff, oder eines stickstoffhaltigen

Gases, wie Ammoniak, aufgeheizt wird.

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

26. Verfahren gemäß vorstehendem Anspruch, dadurch
gekennzeichnet, dass die Lichtemission des Plasmas bei
der Abscheidung der Beschichtung gemittelt über die Zeit
10 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.

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

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

30 29. 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
35 Hexamethyldisiloxan, Tetramethyldisiloxan,

Hexamethyldisilazan, TMCTS, TMDSN, TMS enthält, hergestellt wird.

30. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche,
5 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.

10

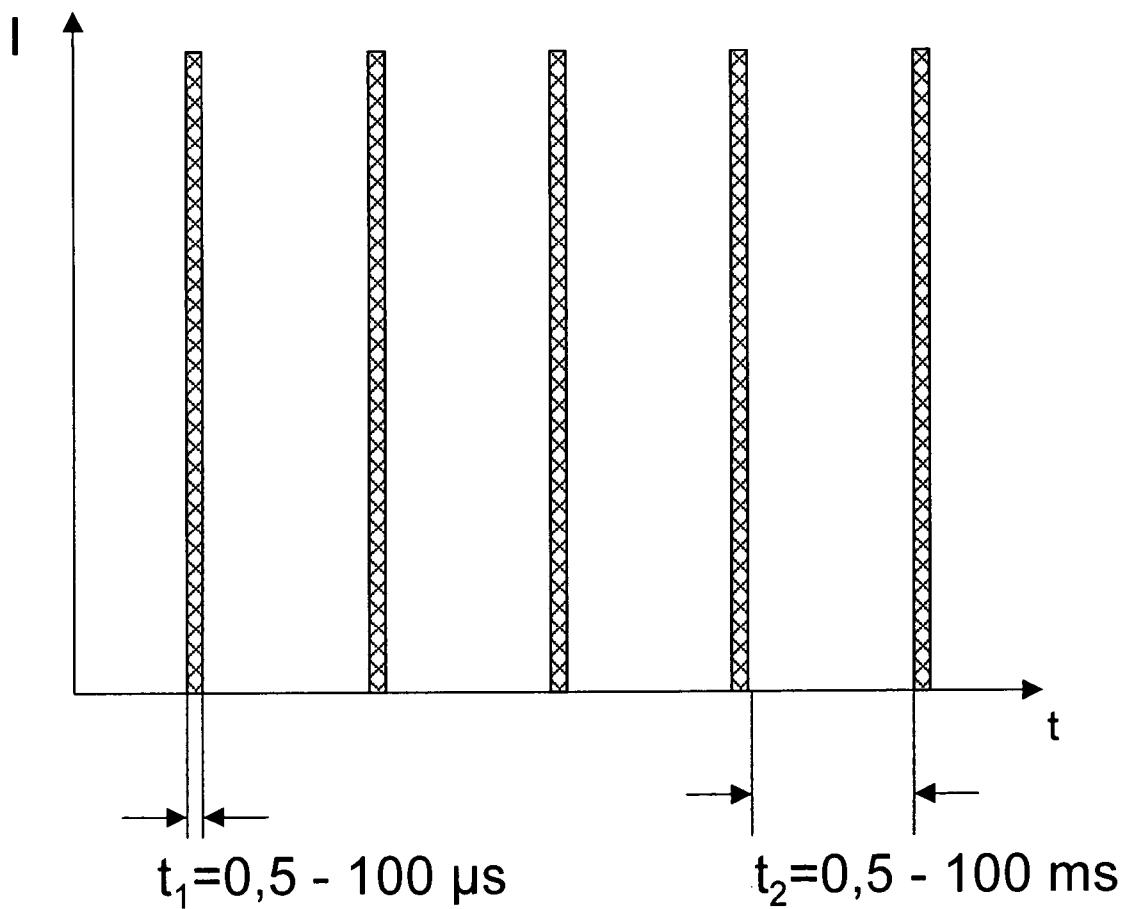


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/011493

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C23C16/515 C23C16/511 C23C16/40 C23C16/02

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C23C C03C B05D

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

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

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 102 58 681 A1 (SCHOTT GLAS [DE]) 26 February 2004 (2004-02-26) Y paragraphs [0043] - [0049], [0056], [0067], [0068], [0109]	1-22, 29, 30 23-28
X	WALKIEWICZ-PIETRZYKOWSKA AGNIESZKA ET AL: "Type of precursor and synthesis of silicon oxycarbide (SiOxCyH) thin films with a surfatron microwave oxygen/argon plasma" JOURNAL OF VACUUM SCIENCE AND TECHNOLOGY A. VACUUM, SURFACES AND FILMS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, NEW YORK, NY, US, vol. 24, no. 4, 22 May 2006 (2006-05-22), pages 988-994, XP012091163 ISSN: 0734-2101 page 989, line 1 - line 17; figure 3 ----- -/-	1-7, 14

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

9 April 2008

18/04/2008

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schuhmacher, Jörg

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/011493

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/031362 A (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC [US]; KISTING SCOTT [US]; O'CONNOR PAUL J) 17 April 2003 (2003-04-17) page 3 – page 4 -----	1, 4-7
Y	DE 196 29 877 C1 (SCHOTT GLASWERKE [DE]) 27 March 1997 (1997-03-27) column 4, line 33 – line 57 -----	23-28
A	DE 199 21 303 C1 (SCHOTT GLAS [DE]) 12 October 2000 (2000-10-12) cited in the application example 2 -----	13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/011493

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 10258681	A1	26-02-2004	NONE		
WO 03031362	A	17-04-2003	NONE		
DE 19629877	C1	27-03-1997	EP	0821079 A1	28-01-1998
			JP	4036247 B2	23-01-2008
			JP	10060660 A	03-03-1998
			US	5972436 A	26-10-1999
DE 19921303	C1	12-10-2000	EP	1050517 A1	08-11-2000
			HK	1032776 A1	07-02-2003
			JP	2000350770 A	19-12-2000
			US	2003134060 A1	17-07-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/011493

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C23C16/515 C23C16/511 C23C16/40 C23C16/02

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C23C C03C B05D

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

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

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 102 58 681 A1 (SCHOTT GLAS [DE]) 26. Februar 2004 (2004-02-26) Y Absätze [0043] - [0049], [0056], [0067], [0068], [0109]	1-22, 29, 30 23-28
X	WALKIEWICZ-PIETRZYKOWSKA AGNIESZKA ET AL: "Type of precursor and synthesis of silicon oxycarbide (SiOxCyH) thin films with a surfatron microwave oxygen/argon plasma" JOURNAL OF VACUUM SCIENCE AND TECHNOLOGY A. VACUUM, SURFACES AND FILMS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, NEW YORK, NY, US, Bd. 24, Nr. 4, 22. Mai 2006 (2006-05-22), Seiten 988-994, XP012091163 ISSN: 0734-2101 Seite 989, Zeile 1 - Zeile 17; Abbildung 3 ----- -/-	1-7, 14



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
9. April 2008	18/04/2008
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Schuhmacher, Jörg

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/011493

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 03/031362 A (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC [US]; KISTING SCOTT [US]; O'CONNOR PAUL J) 17. April 2003 (2003-04-17) Seite 3 - Seite 4 -----	1, 4-7
Y	DE 196 29 877 C1 (SCHOTT GLASWERKE [DE]) 27. März 1997 (1997-03-27) Spalte 4, Zeile 33 - Zeile 57 -----	23-28
A	DE 199 21 303 C1 (SCHOTT GLAS [DE]) 12. Oktober 2000 (2000-10-12) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 2 -----	13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/011493

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 10258681	A1	26-02-2004	KEINE			
WO 03031362	A	17-04-2003	KEINE			
DE 19629877	C1	27-03-1997	EP JP JP US	0821079 A1 4036247 B2 10060660 A 5972436 A	28-01-1998 23-01-2008 03-03-1998 26-10-1999	
DE 19921303	C1	12-10-2000	EP HK JP US	1050517 A1 1032776 A1 2000350770 A 2003134060 A1	08-11-2000 07-02-2003 19-12-2000 17-07-2003	