



"Eine neue umweltfreundliche Membran aus Metall"

AZ 30955-31

i3 Membrane GmbH Dr. Stephan Brinke-Seiferth

> Abschlussbericht Hamburg März 2015



Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung						
2	Ziels	Zielstellung					
3	Ergebnisse						
	3.1	lone	nimplantationsanlage, Ausgangszustand und Modifizierungen	3			
	3.2	Imp	antationsparameter (Plasmadichte, Ionenenergie, Gasart)	5			
	3.3	Imp	antation	9			
	3.3	3.1 ·	Heliumimplantationen	9			
	3.3	3.2	Kombination Helium-Implantation und Argon-Sputtern	11			
	3.3	3.3	Reines Argon-Sputtern, Sputterraten, Oberflächgenstrukturen	12			
	3.3	8.4	Ion Beam Etching als Alternative	17			
	3.4	Erst	e Demonstratoren (Mikrostruktur, Defekte, Stützstruktur)	20			
	3.5	Folie	enmaterial (Dicke, Defekte, Materialart, Behandlung)	22			
	3.6	Dure	chflussmessungen und Bakterienrückhalt	24			
	3.7	Porc	ositätsmessungen	26			
	3.8	Korr	osionsuntersuchung	28			
	3.8	8.1	Batchversuche	28			
	3.8	3.2	Prüfwässer	28			
	3.8	3.3	Eigenschaften der Metallmembranen	29			
	3.8	8.4	Dauer der Versuche	29			
	3.8	8.5	Messung der Metallkonzentrationen	29			
	3.8	8.6	Ergebnisse & Auswertung	30			
4	Ent	wurf	einer Produktionsanlage	31			
5	Marktrecherche						
6	Zusa	Zusammenfassung und Zielabgleich zwischen Antrag und Ergebnis					
7	Aussicht						
8	Literatur und normative Verweise						



1 Einleitung

Mit diesem Forschungsprojekt wurde eine grundlegend neue Technologie zur Herstellung von Membranen erforscht. Es kommt hierzu eine Technologie zum Einsatz, die bisher ausschließlich für die physikalische Behandlung von Oberflächen im Bereich der Chip-, Elektronik und Werkstofftechnologie zum Einsatz kommt.

Innerhalb dieses Forschungsprojektes wurden Partner aus zwei grundlegend unterschiedlichen Fachgebieten, zum einen aus dem Bereich Ionenstrahlphysik des Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf mit Experten aus dem Bereich Membrantechnologie und Wasseraufbereitung zusammengeführt. Dies hat neben der erfolgreichen Zusammenarbeit an diesem Projekt zu einer weiteren fruchtbaren Zusammenarbeit geführt, die sich durch erhebliches Innovationspotential kennzeichnet.

Gleichwohl stellt die Übertragung wissenschaftlicher Erkenntnisse in gleichbleibend validierbare Prozesse dabei den wesentlichen Schritt der Innovation dar, der innerhalb des Forschungsprojektes mit unvorhersehbaren Hürden verbunden war, aber auch zur Entdeckung weiterer Eigenschaften und Produkten führen wird.

2 Zielstellung

Zielstellung des Projektes ist die Entwicklung einer technisch neuen Membran auf Basis von Ionentechnologien wie Ionenimplantation und –zerstäubung (Sputtern). Es soll eine mikroporöse Membran aus Edelstahl erzeugt werden, die aufgrund Ihrer prognostizierten inerten Eigenschaften als alternative Probenvorbereitung für Spurenstoffanalytik und im späteren auch zur Wasseraufbereitung Einsatz finden soll.

3 Ergebnisse

3.1 Ionenimplantationsanlage, Ausgangszustand und Modifizierungen

Für die Versuche wurde eine Plasma-Immersions-Ionenimplantations- Versuchsanlage genutzt, wie sie in der Abb. 3.1. schematisch und in der Abb. 3.2. als Foto dargestellt ist. Es handelt sich hierbei um eine Vakuumkammer mit einem Grunddruck von $2x10^{-4}$ Pa. die Drücke der Prozessgase Helium und Argon lassen sich präzise einstellen und die Messungen der Plasmaparameter können über eine installierte Langmuir-Sonde erfolgen. Eine pyrometrische Temperaturmessung wurde durch ein Sichtfenster ermöglicht.



Abb. 3.1: Schematischer Aufbau der Plasma-Immersion-Ionenimplantationskammer



Abb. 3.2.: Foto der PIII Kammer im Ausgangszustand. Oben mittig die Quarzglasantenne und darunter der mit Hochspannung beaufschlagte Probenhalter



Das Plasma wird über ein hochfrequentes Wechselfeld, welches über eine wassergekühlte Quarzglasantenne in die Vakuumkammer eingekoppelt wird, gezündet. Der Probenhalter war 230 mm unter der Antenne mit einem Durchmesser von 120 mm positioniert. Der Pulsgenerator kann Hochspannungsimpulse bis 40 kV bei einem Strom von im Mittel 100 mA erzeugen. Die Elektronik erlaubt ein spannungsabhängiges maximales Tastverhältnis von 1:12 (maximale Pulslänge z.B. 95 µs bei 10 kV und 600 Hz).

Es wurden für die Herstellung von Membranen der Probenhalter modifiziert (Ableitung von Wärme bei der verwendeten sehr dünnen Folie) und die Antenne in ihrer Geometrie verändert, damit eine gleichmäßige Plasmaverteilung gewährleistet ist. Der Abstand von der Antenne wurde variabel gestaltet (100 mm bis 230 mm). Weiterhin wurde das Pumpsystem optimiert, um den Gas-Fluss zu reduzieren.

Erste Versuche ergaben, dass die Folie gehalten werden muss, da diese sich sonst aufgrund der Temperatur verformt. Hierzu wurden Probenhalter entwickelt, die die Folie definiert halten (Abb. 3.3.a, 3.3.b). Diese Folie wurde zunächst punktgeschweißt und während der weiteren Versuche Spannungsringe konstruiert, die eine Halterung ohne Punktschweißen erlauben (Abb. 3.3.c).



3.2 Implantationsparameter (Plasmadichte, Ionenenergie, Gasart)

Es wurden Messungen der radialen Ionendichteverteilung der verwendeten Argon- und Heliumplasmen durchgeführt. Die Ergebnisse der Langmuir-Messungen sind in der folgenden Abb. 3.4. dargestellt. Die radiale Messung erfolgte 11,5 cm unterhalb der Antenne. Eine notwendige Homogenität von \pm 5% der Ionendichte für eine gleichmäßige Implantation wurde innerhalb einer Breite von 230 mm erreicht. Da das Ionisierungspotential von Helium mit ca. 24 eV größer ist als bei Argon mit ca. 16 eV ergab sich eine geringere Plasmadichte für Helium. Es wurden maximale Plasmadichten von 5,9 x 10⁹ cm⁻³ für Helium (1,8 Pa und 1000 W RF Leistung) und 3,0 x 10¹⁰ cm⁻³ für Argon (0,8 Pa und 800 W RF-Leistung) erreicht. Höhere Leistungen konnten nicht realisiert werden. In der Abb. 3.5. ist die lineare Abhängigkeit der gemessenen Ionendichte von der RF-Leistung der Antenne und dem Druck dargestellt.



Abb. 3.4.: Radiale Ionendichteverteilung für Argon bei 800W und 0,5 Pa



Abb. 3.5.: Helium und Argon-Ionendichte als Funktion des Drucks und der RF-Leistung

Mit dieser Konstellation wurden erste Versuche durchgeführt. Die noch sehr hohen Implantationszeiten von mehr als > 60 Minuten deuteten darauf hin, dass nur ein Teil der Ionen zum Probenhalter beschleunigt werden. Ursache hierfür ist, dass sich das Plasma nicht räumlich beschränken lässt. Die Quarzglasantenne kann auch nur schwer abgeschirmt werden, da in metallischen Blenden Induktionsströme fließen können. Die Antenne selbst wird daher stark mit zerstäubten (abgesputtertem) Material bedeckt, wodurch sich die Funktionsfähigkeit über die Zeit einschränkt.

Aus diesen Erkenntnissen wurde das Ziel formuliert, das Plasma räumlich zu begrenzen und möglichst eine über große Zeiträume gleichbleibende Plasmaqualität zu schaffen. Damit wurde die Entwicklung einer neuen Plasmaquelle beschlossen, die mittels eines Magnetfeldes das Plasma im Quarzzylinder hält und die Ionen sich nur in Richtung des Probenhalters ausbreiten können. Die Zeichnung der neuen Plasmaquelle ist in der folgenden Abb. 3.6. dargestellt.





Das Plasma wird durch ein von 3 Ringspulenmagneten erzeugten longitudinalen Magnetfeld räumlich begrenzt gehalten und kann nur nach unten Richtung Probenhalter entweichen. Die Geometrie des Magnetfelds kann dabei eingestellt werden ("Casp" oder "Bottle" Konfiguration, siehe Abb. 3.7.a und Abb. 3.7.b). Permanentmagnete am Plasmavolumendeckel reflektieren die Ionen und Elektronen auf der Stirnseite der Quelle. Eine Wasserkühlung der Flansche und der Antenne sorgen für einen stabilen Langzeitbetrieb. Eine Abschirmung des vakuumseitigen Quellenbereichs mit geschlitzten Molybdänblechen verhindert die Ablagerung von zerstäubtem Material.





Abb. 3.7.a: Casp Konfiguration des Magnetfeldes. Das Magnetfeld der unteren Spule zeigt entgegengesetzt zum zentral Permanentmagnet auf der Oberseite der Quelle.

Abb. 3.7.b.: Bottle Konfiguration des Magnetfeldes. Das Magnetfeld der unteren Spule zeigt in die Gleiche Richtung wie das des zentralen Permanentmagneten auf der Oberseite der Quelle.

An dieser Quelle wurden Langmuir Messungen zur Charakterisierung des Plasmas durchgeführt. Dabei wurden die Parameter Magnetfeldkonfiguration, Gasart (Helium, Argon), die RF-Leistung und der Abstand der Quelle variiert. Folgende Ergebnisse konnten erzielt werden:

- für Argon eine 30% höhere Ionendichte für "Bottle" (bei +10A Spulenstrom) Konfiguration, da hier das Plasma besser eingeschnürt wird als bei "Casp" (bei -3A Spulenstrom)
- es können höhere RF-Leistungen verwendet werden und so wird eine höhere Plasmadichte erreicht (Abb. 3.8.a., Abb.3.8.b.)
- maximale Plasmadichte He: 1,9x10¹⁰cm⁻³ bei 2,0 Pa und 2250 W RF-Leistung



- eine maximale Plasmadichte mit Argon von 1,8x10¹¹ cm⁻³ bei 1,0Pa und 2250W RF-Leistung. Damit ist die Plasmadichte 3 mal (He) bzw. 6 mal (Ar) höher als bei der Antenne, obwohl der Abstand zur Quelle größer ist.
- eine hohe Ionendichte in einem großen Abstand zur Quelle kann realisiert werden, was für die homogene Bearbeitung großer Flächen eine Voraussetzung darstellt.
- wird eine Homogenität von ±5% vorausgesetzt, ergibt sich bei einem Arbeitsdruck von 0.5Pa mit Argon bei der Position 480 mm unter der Quelle ein aktiv nutzbarer Bereich von 236 mm ("Bottle" Konfiguration) bzw. 232 mm ("Casp" Konfiguration)
- der nutzbare Bereich ist vom Arbeitsdruck und der Entfernung von der Quelle, aber nicht von der RF-Leistung abhängig (vgl. Abb 3.9.)
- die radiale Homogenität der Oberflächenstruktur wurde an 3 verschiedenen Punkten auf einem Probenhalter mit einem Gesamtdurchmesser von 188 mm mittels REM Untersuchung bestätigt (vgl. Abb. 3.10.)



Abb. 3.8.a.: He-Ionendichte als Funktion der RF-Leistung bei verschiedenen Drücken.



Abb. 3.9.: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der radialen Ionendichteverteilung vom Abstand zu Quelle



Abb. 3.8.b.: Ar-Ionendichte als Funktion der RF-Leistung bei verschiedenen Drücken.



Abb. 3.10.: Die Homogenität der Oberflächenstruktur wurde an 3 verschiedenen Punkten auf einem Gesamtdurchmesser von 188 mm bestätigt.



3.3 Implantation

3.3.1 Heliumimplantationen

Es wurden zunächst martensitische Edelstahl-Folien mit einer Dicke von 3,9 μ m und eine Probengröße von 47 mm mit Probenhalter (Spannring und Punkschweißen) gewählt. Die ersten Implantationen erfolgten mit der Standartantenne bei maximal 1000 W RF-Leistung und somit bei einer möglichst hohen Plasmadichte. Die Pulslänge war immer 5 μ s. Verschiedene Implantationsenergien wurden untersucht (12 kV und 35 kV) bei unterschiedlichen Frequenzen. Dabei ergaben hohe Energie und Frequenz eine hohe Dosis in kurzer Zeit aber auch hohe Temperaturen. Kleine Energie und Frequenz führte zu geringer Dosis in langer Zeit aber mit niedriger Temperatur.

Im Folgenden wurden die Parameter wie in Arbeitspaket 1 dargelegt variiert. Die folgende Abbildung zeigt die bei den durchgeführten Versuchen gewählten Variationen.



Abb. 3.11.: Variation von Zeit, Temperatur und Frequenz und Strom bei der Ionenimplantation von Edelstahlfolie mit Hilfe des PIII Verfahrens.

Es erfolgte eine Strukturanalyse der erzeugten Porenstruktur mittels FIB-Cut und REM-Aufnahmen. Ein Beispiel einer He-Implantation mit 12 kV und 3 kHz für 2 h 24 min ist in Abb. 3.12. gezeigt. Bei Helium-Implantation entstehen Poren unter der Oberfläche, da die Chromoxidschicht des Edelstahles die Ausdiffusion des Heliums verhindert. Die Porenschicht liegt rund 200 nm unter der Oberfläche und damit deutlich tiefer als mittlere projizierte Reichweite der Helium-Ionen (46nm). Generell wird die Dicke und Tiefe der implantierten Porenschicht nicht hauptsächlich durch Implantationsenergie sondern Diffusion und somit der Temperatur gesteuert

Die Bildauswertung und quantitative Analyse der Ergebnisse erfolgte mittels des Programms "ImageJ" (http://rsb.info.nih.gov/ij/). Die Abb. 3.13. zeigt die auf die Poren reduzierte Struktur der



Abb3.12.. Es wurden mittels der Bildauswertung der porenreichen Schicht 131 Poren, die einen mittleren Durchmesser von 24 nm aufweisen gezählt. Lediglich 2.5 % der Gesamtfläche sind Poren.







Abb 3.13.: Porenstruktur der Probe aus Fig. 3.12. nach der Auswertung mit ImageJ.

Eine höhere Energie von 35 kV und damit höhere Temperatur erzeugt eine mit 500 nm deutlich dickere Porenschicht (vgl. Abb. 3.14.). Die Variation der Frequenz ändert die Folientemperatur und damit Porenstruktur bei gleicher implantierter Dosis und identischer Dicke der Porenschicht (vgl. Abb. 3.14.). Die Anpassung der Implantationszeit folgte mit: 0,5 kHz = 3 h 12 min; 1,0 kHz = 1 h 30 min; 1,5 kHz = 1 h 04 min. Die Zusammenfassung der wichtigen Kenngrößen ist in Tab. 3.1. aufgeführt.

Eine niedrige Frequenz mit niedriger Temperatur führt zu zahlreichen kleinen Poren, eine hohe Frequenz mit hoher Temperatur zu wenigen großen Poren. Die Porengröße kann somit über Prozessbedingungen eingestellt werden. Eine hohe Frequenz führt zudem zu einer stark texturierten Oberfläche und dadurch werden einige Poren bereits geöffnet, was zu geringerem Flächenanteil an Poren führt. Das optimale Verhältnis von Porengröße und Volumenanteil der Poren wurde mit einer Frequenz von 1 kHz gefunden.



Abb. 3.14: Mit FIB-Cut und ImageJ analysierte Porenstruktur für He Implantation mit 35 kV und verschiedenen Frequenzen in Edelstahl.

Frequenz	Anzahl	Porenfläche	Mittlerer Durchmesser		Flächenanteil Poren	
	Poren	gesamt (nm ²)	(nm)		(%)	
0,5 kHz	801	563270,2	30		23,1	
1,0 kHz	591	378703,7	29		15,5	
1,5 kHz	234	255185,2	37		10,5	

Tab. 3.1: Mit ImageJ analysierte Kenngrößen der in Fig. 3.14. dargestellten Helium-implantierten Schichten



Um eine poröse Oberfläche zu erhalten, muss die Porenstruktur mittels Argon-Sputtern geöffnet werden. Ergebnisse zeigen eine vollständige Öffnung nach 20 min Argon-Sputtern (20 kV, 1 kHz, 20 min) (vgl. Abb. 3.15.). Eine quantitative Analyse der REM-Aufnahme ergibt, dass ein Großteil der Poren kleiner als 200 nm ist und damit im Zielbereich einer Mikrofiltration liegt.

Allerdings war die porenreiche Schicht nur 500 nm dick, was bei der späteren Nutzung als Filter durchaus ein Problem mit dem Handling darstellt.



Abb. 3.15: REM Aufnahme und Analyse der Porengrößenverteilung einer Helium implantierten (40 kV, 1 kHz, 90 min) und anschließend mit Argon gesputterten (20 kV, 1 kHz, 20 min) Folie.

3.3.2 Kombination Helium-Implantation und Argon-Sputtern

Um die sehr guten Oberflächenstrukturen dennoch nutzen zu können wurde versucht, diese als Template zu verwenden und mittels Argon-Sputtern die Poren tiefer in die Folie zu treiben. Die Abb. 3.16 zeigt eine Bildfolge nach He-Implantation (35 kV, 1 kHz) und Ar Sputtern (0 min, 20 min, 60 min). Die Poren werden zunächst geöffnet (20 min), dann wird die Oberfläche allerdings wieder eingeebnet (60 min). die Argon-Ionen treffen beim Sputtern nicht senkrecht auf die Folienoberfläche, ein Großteil trifft unter flachem Winkel auf die Innenseite der Poren. Dadurch ist die Sputterrate höher und die Poreninnseiten werden stärker abgetragen und das Material in den Poren abgelagert. Diese Redeponierungseffekte treten an der Oberfläche außerhalb der Poren nicht auf und die Folie wird dort schneller abgetragen. Aufgrund dieser Ergebnisse und aufgrund der wesentlich zu langen Prozesszeiten wurde dieser Weg zunächst nicht weiter verfolgt.



Abb. 3.16: Folienstruktur nach der He-Implantation (links), nach dem Öffnen der Poren mittels Ar-Sputtern für 20 Minuten (mitte) und Oberfläche nach 60 Minuten Argon-Sputtern (rechts).



3.3.3 Reines Argon-Sputtern, Sputterraten, Oberflächgenstrukturen

Aufgrund der bisherigen Ergebnisse wurden Experimente zum reinen Argon-Sputtern durchgeführt. Diese wurden mit der Standartantenne und 5 μ s Pulsen bei einer Probengröße von 47 mm sowie einem Durchmesser des Probenhalters von 90 mm durchgeführt.

Die physikalische Grundlage für diese Versuche ist die selbstorganisierte periodische Oberflächenstruktur, die sich durch Ionenbeschuss bei Edelstahl einstellt. Dafür müssen Ionen möglichst unter einem Winkel von 30° bis 60° auf die Oberfläche treffen. Die räumlich begrenzte Ausdehnung des Probenhalters führt bei PIII zur Ausbildung einer gekrümmten Plasmarandschicht. Die elektrische Feldverteilung zwischen Probenhalter und Plasmagrenze ist daher nicht homogen und führt zu einer breiten Winkelverteilung der auftreffenden Ionen. Eine optimale Winkelverteilung ergibt sich, wenn der Abstand zwischen Plasmagrenze und Probenhalter dem Durchmesser des Probenhalters entspricht.

Die Oberflächenstruktur und Sputterrate der Folie wurde in Abhängigkeit der Prozessparameter ausführlich untersucht. Dazu wurde die RF-Leistung zwischen 300 W und 1000 W variiert, die Implantationsenergie zwischen 10 kV und 30 kV und die Frequenz zwischen 375 Hz und 3000 Hz.



Abb. 3.17.: Oberflächenstruktur und Sputterrate für verschiedene Kombinationen von Implantationsspannung und Frequenz bei konstanter RF-Leistung (500 W) und Pulslänge (5 µs)



Ein Beispiel für Ergebnisse mit konstanter RF-Leistung ist in Abb. 3.17. dargestellt. Die Variation der Spannung verändert die Form der Plasmagrenze. Hohe Spannung führt zu Fokussierungseffekten im Zentrum der Probe durch den großen Abstand von Folie und Plasmagrenze. Bei niedriger Spannung ist die Winkelverteilung nur wenig ausgeprägt und dadurch entsteht eine glatte Oberfläche. Die größte Oberflächenrauheit wird mit 30 kV und bei 500 Hz erzielt. Allerdings ist die laterale Strukturgröße nicht klein genug, die Temperatur mit 700°C durch hohe Energie zu groß und die Sputterrate deutlich zu klein

Erklärung für die bisherigen Ergebnisse ist, dass bei kurzen Pulsen (5 µs) die meisten Ionen senkrecht auf die Oberfläche treffen. Die Plasmagrenze muss in der Entfernung d von der Probe stabilisiert werden um die notwendige Spannung zu reduzieren und die Winkelverteilung der Ionen zu verbessern. Eine Möglichkeit ist die Verlängerung der Pulszeit auf 40 µs bzw. 95 µs. Ausführliche Untersuchung des Abstandes von Plasmagrenze und Folie erfolgten durch Variation von Spannung und Plasmadichte bei einer Pulszeit von 40 µs (vgl. Abb. 3.18.). Die feinere Oberflächenstruktur und kleinere Folientemperatur für geringere Spannung (10 kV) ist ein vielversprechender Ansatz. Die Pulszeit wurde auf 95 µs verlängert (vgl. Abb. 3.19.).

Es ergibt sich ein zunächst hoher Ionenstrom, wenn sich Plasmagrenze von der Folie entfernt, der sich stabilisiert, wenn die Plasmagrenze stabil ist. Die Plasmagrenze ist sehr lange in einer bestimmten Entfernung von der Folie stabil und die Ionen treffen unter einem günstigen Winkel auf die Oberfläche. Eine weitere Verbesserung der Oberflächenstruktur erfolgte bei kleineren Spannungen. Eine höhere RF Leistung von 800 W erhöhte die Sputterrate auf 20 nm/min. Technisch bedingt wurde die Frequenz auf 600 Hz begrenzt, wodurch die Temperatur nicht über 300°C stieg.

Die Ergebnisse der Versuche führten zu optimalen Parametern für hohe Sputterraten und eine niedrige Temperatur:

- 0 kleine Spannung (≤ 10 kV)
- \circ lange Pulse (95 µs)
- hohe Plasmadichte (800 W) 0
- kleine Frequenz (600 Hz) \cap

10 kV; 850 Hz; RF-Leistung 500 W



Abb. 3.18.: Oberflächenstruktur in Abhängigkeit der Implantationsspannung für 40 µs lange Pulse





Abb. 3.19.: (a) Oberflächenstruktur nach Argon-Sputtern mit einer Spannung von 10 kV und Pulslänge von 95 μ s (RF-Leistung 800 W, 600 Hz). (b) Zeitliche Änderung von Spannung und Ionenstrom während eines 95 μ s Hochspannungspulses.

Eine weitere Verlängerung der Pulse war an dieser Anlage nicht möglich und es wurde im Folgenden eine DC-Hochspannungsquelle verwendet, die bei niedrigerer Spannung gleichmäßigen Ionenstrom liefert. Die ersten Versuche wurden auch hier mit der Standart-Quarzglasantenne durchgeführt. Wie oben bereits geschrieben, hängt der Abstand von Probenhalter und Plasmagrenze von der Spannung und der Plasmadichte ab. Es wurde ebenfalls gezeigt, dass möglichst kleine Spannungen verwendet werden müssen. Daher wurden die Versuche bei 1 kV DC und 2 kV DC durchgeführt. Bevor Plasma gezündet wird, muss für 15 min die Hochspannung (2.5 kV) angelegt werden, dadurch kommt es zu Glimmentladungen und so zur Reinigung der Probe um elektrische Bogenentladung während des Prozesses zu verhindern. Anschließend wird das Plasma gezündet, die Hochspannung eingestellt und die Plasmadichte so angepasst, dass der gewünschte Strom fließt.

Die Antenne wird allerdings stark mit gesputtertem Edelstahl bedeckt. Versuche mit 3,9 µm Folie bei 1 und 2 kV zeigen ein größeres Aspekt-Verhältnis für 1 kV (vgl. Abb. 3.20.). Durch die hohe Stromdichte wurden sehr hohe Sputterraten von 80 nm/min bei moderaten Temperaturen unter 400°C erzielt. Deshalb wurde im Folgenden mit einer Spannung von 1 kV gearbeitet und die RF Leistung so angepasst, dass ein Strom von 140 mA fließt.



Sputterrate: 80 nm/min



Sputterrate: 43 nm/min

Abb. 3.20.: Mit 1 kV DC (140 mA; 35 min) (links) und 2 kV DC (70 mA; 55 min) (rechts) prozessierte 3,9 μm dicke Edelstahlfolie



Zum Vergleich wurden ebenfalls Versuche mit einer 10 μ m dicken austenitischen Edelstahlfolie durchgeführt (vgl. Abb. 3.21.). Die Auswertung der Porengrößenverteilung ergab wiederum eine Größenverteilung im angestrebten Bereich der Mikrofiltration (vgl. Abb. 3.22.). Die Sputterrate reduziert sich auf 40 nm/min, die Oberflächenstrukturen sind bis zu 1 μ m tief was bei einer beidseitigen Behandlung zu einem 2 μ m dicken Filter führen kann und deutlich besser für ein technisches Handling ist.

Ursache für unterschiedliche Ergebnisse der beiden Foliendicken konnte nicht abschließend geklärt werden, mögliche Erklärungen wären eine unterschiedliche Kristallstruktur (der Anteil von martensitischem und austenitischem Gefüge hängt vom Grad der Umformung der Folie ab und eine stärkere Umformung führt zu einem höheren martensitischen Anteil). Die zugrunde liegenden physikalischen Effekte für die Strukturbildung hängen sehr stark von der Kristallstruktur/Orientierung ab. Denkbar sind auch unterschiedliche Temperaturen der Folie im Prozess. Die dünne Folie könnte die entstehende Wärme schlechter ableiten als die Dicke



Abb. 3.21.: Mit 1 kV DC (140 mA; 60 min) prozessierte 10 µm dicke Edelstahlfolie.



Abb. 3.22.: Porengrößenverteilung der Folie aus Abb. 3.21.



Es wurde versucht die Oberflächengröße der Folie aus den REM-Bildern mit Bildauswertungsprogrammen zu ermitteln. Dies brachte keine eindeutigen Ergebnisse, da aufgrund des großen Aspekt-Verhältnisses eine Messung der Oberflächenrauigkeit mit AFM nicht möglich ist. Eine Stickstoff-Physisorbtionsmessungen an der TU Dresden ergaben eine Oberfläche von 4 m²/g, somit ist die Oberfläche rund 160-fach größer als bei der Ausgangsfolie

Nach dem erfolgreichen Test des Prototyps der neuen Quelle (vgl. Kap. 3.1.2.), wurden die Versuche wiederholt. Der Abstand von Probenhalter und Folie ist mit 480 mm deutlich größer als bei der Standartantenne. Die ersten Versuche erfolgten mit der 10 µm Folie bei unterschiedlichen Drücken (0,5 Pa und 1 Pa) und Strömen (70 mA und 140 mA) für beide Magnetfeldkonfigurationen der Quelle. Die besten Ergebnisse (Strukturhöhen von 500nm bis 600nm) wurden für die "Bottle"-Konfiguration und einen Strom von 70 mA erreicht (vgl. Abb. 3.23.).



Abb. 3.23.: Bei 1 kV DC und 140 mA in "Bottle" Konfiguration, bei einem Druck von 0,5 Pa behandelte 10 μ m dicke Edelstahlfolie in unterschiedlicher Vergrößerung, 50 μ m (oben links), 10 μ m (unten links), 5 μ m (oben rechts), 2 μ m (unten rechts).



3.3.4 Ion Beam Etching als Alternative

Für das Sputtern mit Argon-Ionen eignet sich neben dem Plasma Immersions Ionenimplantation, auch das Verfahren des Ionenstrahlätzens (Ion Beam Etching IBE). Dabei werden bei diesem Verfahren die Ionen aus einer Ionenquelle linear beschleunigt und treffen mit definierter Energie auf die Folie.

Am HZDR ist eine von Roth&Rau entwickelte Ionenstrahlätzanlage verfügbar (Abb. 3.24). Diese Anlage verfügt über eine 22 cm Ar-Ionenquelle. Auch wenn die Ionenenergie mit 1 kV deutlich kleiner ist als bei der plasmabasierten Ionenimplantation, können durch große Stromdichten Sputterraten von bis zu 40 nm/min erreicht werden. Aufgrund der hohen Sputterrate sind geringere Prozesszeiten möglich. Darüber hinaus ist der Winkel zwischen Ionenstrahl und Folienoberfläche in einem Bereich von 0° - 90° frei wählbar. Zusätzlich ist die Regulierung der Folientemperatur mittels He-Rückseitenkühlung möglich. Da die Folien während des Prozesses vor dem Ionenstrahl rotieren, sind die Strukturen auch über große Flächen homogen.



Abb. 3.24: Ionenstrahlätzanlage IonSys500 von Roth&Rau

Bei regelmäßiger Wartung läuft die Anlage sehr zuverlässig und stabil, sodass eine Kleinserienfertigung für Testzwecke denkbar ist und auch bisher hauptsächlich für die Produktion von Demonstratoren genutzt wurde. Die Homogenität über den Querschnitt wurde mit einem vor der Quelle fahrbaren Faraday-Cup für verschiedene Energien vermessen (Abb. 3.25.). Die Ergebnisse zeigen, dass die aktiv bearbeitbare Fläche vor der Quelle einen Durchmesser von 200 mm hat und dass für kleine Energien (200 V) das Strahlprofil noch homogen ist. Bei höheren Energien ist die Stromdichte im oberen Bereich der Quelle deutlich größer als im unteren Bereich. Somit scheint das Plasma im oberen Bereich der Quelle dichter zu sein als im unteren Bereich. Da der Einlass des Prozessgases nur im oberen Bereich der Quelle erfolgt und nicht homogen verteilt ist, scheint dies die Hauptursache für das inhomogene Profil zu sein. Bisher konnte jedoch keine Inhomogenität auf den bearbeiteten Folien festgestellt werden und somit scheint die Rotation die inhomogene Stromdichte gut auszugleichen.



Aus den früheren Versuchen wurde eine Winkelabhängigkeit bei der Ionenimplantation in Bezug zur Porosität festgestellt. Diese Versuche wurden auch mit der IBE-Anlage durchgeführt. Bei der Untersuchung der Winkelabhängigkeit der Oberflächenstruktur ist zu beachten, dass die Stromdichte pro Fläche auf der Folie mit steigendem Winkel sinkt (z.B. auf 50 % bei 60° im Vergleich zu 0°). Allerdings steigt die Sputterrate mit zunehmendem Winkel an, wodurch die reduzierte Stromdichte überkompensiert wird [Y. Yamamura, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 2 (1984) 627]. Die Winkelabhängigkeit der Oberflächenstruktur wurde bei einer Energie von 1kV und einer Rotationsgeschwindigkeit von 10 rpm an 3,9 μ m dicker Edelstahlfolie untersucht. Verwertbare Oberflächenstrukturen wurden nur bei Winkeln zwischen 60° und 30° gefunden (vgl. Abb. 3.26.), ansonsten bleiben die Folien im Wesentlichen glatt.

Die Ergebnisse aus Abb. 3.26. eröffnen die gezielte Einstellung der Porengröße über den Winkel während der Bearbeitung (kleine Poren bei 60°, große Poren bei 30°). In diesem Zusammenhang wurde auch der Einfluss der Rotationsgeschwindigkeit auf die Oberflächenstruktur untersucht. Eine Variation der Rotationsgeschwindigkeiten zwischen 5 Umdrehungen je Minute (rpm) bis 20 rpm zeigt keinen Einfluss auf die Struktur.



Abb. 3.25.: Messgeometrie und Fahrweg des Faraday-Cup vor der Ionenquelle (links) und gemessenen Stromdichteprofile bei unterschiedlichen Energien (rechts).



Abb. 3.26.: Mit IBE bei 1 kV, 10 rpm nach einer Prozesszeit von 60min bei verschieden Winkeln erzielte Oberflächenstruktur



Es wurden die Sputterrate von 41 nm/min (1 kV) auf 67nm/min (1,5 kV) erhöht und die Prozesszeit für eine transparente Demonstratorfolien von 85 min auf 52 min reduziert. Zusätzlich sind bei 1.5 kV die Oberflächenstrukturen nach kurzer Zeit schon stärker ausgeprägt als bei 1 kV nach langer Zeit (vgl. Abb. 3.27.). Die höhere Energie bewirkt ebenfalls tiefere Strukturen und ermöglicht damit eine Filterfolie mit größerer Restdicke.



Abb. 3.27.: Oberflächenstrukturen der mit IBE bei 1 kV, 40 min (links) und 1,5 kV, 10 min (rechts) unter einem Winkel von 30° und 10 rpm behandelten 3,9 μm dicken Edelstahlfolie.

Bei der Probengeometrie verfügt die IBE-Anlage über einen kreisförmigen Grundträger, welcher durch ein Loadlock automatisch in die Prozesskammer gefahren wird. Dieser hat einen Durchmesser von 18,5 cm. Die Schwierigkeit bestand darin, dass die Anlage eigentlich für die Bearbeitung von Halbleiterwafern ausgelegt ist und deshalb ist die Schleuse zwischen Loadlock und Prozesskammer sehr schmal. Die Halterungen für die Folie, welche auf den Grundträger geschraubt werden, müssen aus diesem Grund sehr flach sein. Zusätzlich wurde in den flachen Grundträger im mittleren Bereich (12 cm Durchmesser) eine Vertiefung (4,5 mm) eingebracht. Es wurden verschiedene Aufsätze für den Grundträger entwickelt und so ist es möglich, zwischen verschiedenen Geometrien der Proben zu wechseln. Es kann pro Experiment 1 Folie mit 47 mm Durchmesser, 12 Folien mit 13 mm bzw. 25 mm Durchmesser oder 1 rechteckige Folie mit einer Kantenlänge von 10cm bearbeitet werden (vgl. Abb. 3.28.).



Abb. 3.28.: Verschiedene Probenhalter für die Bearbeitung 1 Folie mit 47mm Durchmesser (links), 12 Folien mit 13 mm bzw. 25 mm Durchmesser (Mitte), 1 rechteckigen Folie mit einer Kantenlänge von 10 cm (rechts).

Bei allen Versuchen wurde die Folie lediglich eingeklemmt und nicht durch Punktschweißen etc. fixiert. Kleine Wellen in der Folie haben einen vernachlässigbaren Einfluss auf das Ergebnis. In der aktuellen Ausbaustufe werden die Folien mittels Laserschneiden zunächst in die gewünschte



Größe/Form geschnitten und dann bestrahlt. Bei der Bestrahlung wird ein 2mm breiter Rand der Proben eingeklemmt und dadurch abgeschattet. Dieser 2mm breite Rand erleichtert später das Handling der dünnen Folie. Während die ersten Demonstratoren einzeln als Folien mit 47 mm Durchmesser bei 1 kV mit mehr als 2 Stunden Bearbeitungszeit hergestellt wurden, können mittlerweile 12 Folien mit 13 mm bzw. 25 mm Durchmesser bei 1,5 kV in weniger als 1 Stunde Bearbeitungszeit hergestellt werden.

3.4 Erste Demonstratoren (Mikrostruktur, Defekte, Stützstruktur)

Die ersten Demonstratoren wurden mit IBE bei einem Winkel von 60° und einer Energie von 1 kV und einer Prozesszeit zwischen 120 und 125 min hergestellt. Während der Bearbeitung durchlaufen die Folien zwei Phasen. Zunächst werden homogen verteilte groß Defekte sichtbar, bei einer weiteren Bearbeitung werden die Folien optisch transparent (vgl. Abb. 3.29). Es ist zu beachten, dass auch bei den homogen transparenten Folien (Abb. 3.29. rechts) die großen Defekte immer noch vorhanden sind, aber nicht mehr einzeln sichtbar sind. Die Analysen zeigen, dass die Folie durchgehend Poren mit einem Durchmesser kleiner als 100 nm aufweist (vgl. Abb. 3.30). Diese sind zum Teil nicht homogen verteilt. Durch unterschiedlich orientierte Kristalle in der Folie sind einige Bereiche bereits vollständig durchgesputtert und es entstehen Defekte mit einem Durchmesser von rund 1 μ m, zusätzlich werden Partikel bzw. Cluster in der Folie frei gelegt und es entstehen große Löcher (1-2 μ m). Die ersten Demonstratoren wurden mit einem Durchmesser von 55 mm bearbeitet und anschließend auf die gewünschte Probengröße geschnitten. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass beim Handling und Zuschneiden zusätzliche Defekte erzeugt wurden.





Abb. 3.29.: Optische Fotografien der bearbeiteten Edelstahlfolie. Nach kurzer Prozesszeit (links) sind einzelne, große Defekte zu erkennen. Bei weiterer Bearbeitung wird die Folie optisch transparent (rechts).





Abb. 3.30.: Transparente mit IBE bei 1 kV (60°, 120 min) prozessierte Edelstahlfolie. Es wurden sowohl kleine Poren durch die Oberflächenstrukturierung gefunden (links) als auch mehrere Mikrometer große Defekte (rechts).

Testmessungen für Durchfluss, Keimrückhalt und Porosität zeigten, dass die Folie ohne Stützschicht nicht handhabbar ist. So traten während der Messungen immer wieder Risse in den Folien auf und die Ergebnisse waren nur selten verwertbar. Die Verwendung von gewebten Stützgittern schaffte keine Abhilfe, da gewebte Edelstahlgitter keine glatte Oberfläche haben und so zusätzliche Defekte in den Folien verursachen. Darüber hinaus verhindern die Gitter eine adäquate Dichtung des Filters am Rand sodass es Sekundärströmungen am Filter vorbei gibt.

Abhilfe schafften erst kürzlich gelieferte Stützsiebe der Firma Micrometal (vgl. Abb. 3.31). Diese werden elektrochemisch aus einem Blech geätzt und haben 40 µm große Löcher. Die Stützsiebe wurden im Auftrag der i3 Membrane durch die Fa. Micrometal gefertigt, sind an die Probengröße angepasst und besitzen einen 2 mm breiten Rand ohne Löcher. Die Probenhalter wurden neu konzipiert und die Folien werden nun vor der Bearbeitung auf die endgültige Probengröße geschnitten. Am Rand wurde ein 2mm breiter Bereich nicht bearbeitet. Damit ist ein Weg gefunden, die hergestellten Folien zu handhaben und reproduzierbar zu messen.



Abb. 3.31: Fotografie (links) und mikroskopische Aufnahme (rechts) der elektrochemisch hergestellten Stützsiebe der Firma Micrometal.



Wenn die Stützsiebe nur einseitig auf die Folie gelegt werden, ist die mechanische Belastung immer noch zu groß und die Folie reißt, deshalb muss die Folie zwischen zwei Gitter als Sandwichstruktur gelegt werden. Bisher konnte noch nicht gewährleistet werden, dass die Löcher des oberen und unteren Gitters exakt übereinander liegen, dadurch reduziert sich die aktive Filterfläche und die gemessenen Durchflüsse sind nicht direkt vergleichbar. In einem weiteren Schritt müssen oberes und unteres Gitter exakt übereinander gelegt und fest miteinander verbunden werden, was aber technisch gut realisierbar ist.

3.5 Folienmaterial (Dicke, Defekte, Materialart, Behandlung)

Es wurden zunächst kommerziell erhältliche, austenitische Edelstahlfolien verwendet, die eine Dicke von 3,9 μ m bzw. 10 μ m und eine Breite von 10 cm aufwiesen und als gewickeltes Band geliefert wurden. Die Folien bestehen aus Edelstahl des Typs 1.4310 (3,9 μ m Folie) bzw. 1.4404 (10 μ m Folie). Die Folien wurden zunächst mit Hand in eine runde Form mit dem notwendigen Durchmesser (47 mm, 25 mm, 13 mm) geschnitten. Für ein notwendiges maschinelles Handling wurde im Folgenden ein Laserschneidsystem etabliert (vgl. Abb. 3.32.). Um die sehr dünnen Folien während des Schneidens möglichst plan zu halten, wird das Lasersystem mit einer Vakuumansaugvorrichtung versehen.

Das Laserschneiden ermöglicht ein sehr schnelles Ausschneiden definierter Formen aus der Folie, allerdings ist der thermische Eintrag durch den Laser so hoch, dass sich die Ränder der Folie stark wellen. Daher können keine vollständig dünn prozessierten Folien geschnitten werden. Deshalb werden die zu produzierenden Filter zukünftig mit einem Rand versehen, der nicht prozessiert ist und damit zur Stabilität und Dichtigkeit des Systems beiträgt.



Abb. 3.32: Zum Zuschneiden der Folien verwendetes Laserschneidsystem mit eigens entwickelter Unterdruckbox zum Halten der Folien

Bei den weiteren Versuchen zur Herstellung von Membranen unter Nutzung der dünnen Ausgangsfolie wurden bei Analysen verschiedene Defekte festgestellt.



Es wurden Löcher mit einem Durchmesser von mehr als 500 nm festgestellt (Abb. 3.33.a.) und auch große Einschlüsse mit mehreren Mikrometer Durchmesser (Abb. 3.33.b.)festgestellt. Auf einer Fläche von 0,012 mm² wurden bis zu 10 Löcher gefunden, eine solche Häufung von Löchern trat allerdings nur vereinzelt auf. Es konnte nicht geklärt werden, ob die beobachteten Löcher auf eingeschlossene Partikel zurückzuführen sind, die während der Bearbeitung aus der Folie heraus gelöst wurden. Diese Defekte in der Ausgangsfolie führen nach dem Dünnen der Folie mittels Argon-Sputtern zu Löchern, die wesentlich größer sind als die angestrebte Porenstruktur (vgl. Abb. 3.34.).

Eine Analyse der Partikel mittels Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) ergab, dass es sich meist um Al₂O₃ oder Chromoxid und somit um Schlacke-Reste aus der Edelstahlproduktion handeln muss. Eine statistische Analyse der Partikelanzahl bzw. Dichte z.B. mittels Metallografie konnte nicht durchgeführt werden, da die Folie für eine Probenpräparation nicht geeignet ist.

Aufgrund der Ergebnisse wurde nach einem hochreinen Stahl gesucht. Spezielle Herstellungsverfahren wie Elektro-Schlacke-Umschmelzen (ESU) oder Vakuum-Umschmelzen (VU) vermindern bei Edelstahl den Anteil störender Stoffe wie beispielsweise Schwefel. Auch wurde von Experten der Universität Freiberg bestätigt, dass Größe und Anzahl von Aluminiumpartikeln durch solche Verfahren reduziert werden. Allerdings kommt auch bei diesen Umschmelzprozess Schlacke zum Einsatz, so dass kein absolut reiner Edelstahl ohne derartige Partikel hergestellt werden kann.

Es wurde der Edelstahl-Folienhersteller Auerhammer Metallwerk GmbH gefunden, der bereit ist mit der i3 Membrane GmbH zusammen eine Problemlösung zu suchen. Gemeinsam mit der Auerhammer Metallwerk GmbH konnte ein Lieferant für ESU und VU behandelten Edelstahl gefunden werden. Dies ermöglichte den direkten Zugriff auf 5µm bzw. 10 µm dicken Folien aus hochreinem Edelstahl, da das Metallwerk auch kleinere Mengen des Materials walzen kann. So konnte ohne Mehrkosten die Wertschöpfungskette erweitert werden.



Abb. 3.33.a.: Lochartige Defekte in 3,9 μm dicker Edelstahlfolie



Abb. 3.33.b: Einschlussartiger Defekte in 10 μ m dicker Edelstahlfolie



Abb. 3.34.: Durch Defekte in der Ausgangsfolie verursachte Löcher in der Folie nach dem Prozess

Eine 0,1 mm dicke Probe des Ausgangsmateriales konnte mittels Metallografie untersucht werden und auch hier wurden sowohl auf der Oberfläche als auch über die Tiefe statistisch verteilte, mehrere Mikrometer große Al₂O₃-Einschlüsse gefunden (vgl. Abb. 3.35.a.). Die Ergebnisse entsprechen einer Dichte von 45 "großen" Einschlüssen je mm² Fläche (vgl. Abb. 3.35.b.). Es wurden auch lochartige Defekte gefunden und mittels EDX geschlussfolgert, dass dort die Al₂O₃-Partikel bei der Präparation entfernt wurden. Es kann allerdings noch keine Aussage darüber getroffen werden, inwiefern die ESU und VU behandelte Folie nach dem Argon-Sputtern eine geringere Dichte von großen Löchern aufweist.



 $\label{eq:abs} \textbf{Abb. 3.35.a.:} \ Al_2O_3 \ Einschluss \ in \ ESU \ und \ VU \\ behandeltem \ Edelstahl$



Abb. 3.35.b.: Übersicht Al₂O₃ Einschlüsse in ESU und VU behandeltem Edelstahl

3.6 Durchflussmessungen und Bakterienrückhalt

An den ersten Demonstratoren wurden Durchflussmessungen im Vergleich zu bestehenden Mikrofiltrationsmembranen von Millipore (Polyethersulfon 0,2 μ m) und Sterlitech (Silbermembran 0,2 μ m) durchgeführt. Die Daten wurden im Labor der DVGW Forschungsstelle an der TUHH aufgenommen.





Abb. 3.36: Durchflussraten der ersten Demonstratoren (die Messergebnisse der Sterlitech Membran sind identisch mit i3 Membrane fein, daher ist kein grüner Verlauf zu erkennen).

Zunächst wurden nur Durchflussmessungen durchgeführt, da die Membranen mit ca. 1 μ m so dünn waren, dass eine weitere Untersuchung zum Keimrückhalt mit derselben Membran aufgrund der Empfindlichkeit dieser nicht durchgeführt werden konnte. Die Ergebnisse der Durchflussmessungen zeigen, dass unterschiedlich prozessierte Membranen aus Edelstahlfolie im Vergleich zu handelsüblichen Membranen ähnliche Flussleistungen zeigen. Dabei wurden Polymermembranen und eine Silbermembran (gesintertes Silber) der Fa. Sterlitech verglichen. Verschieden prozessierte Edelstahlmembranen führten aufgrund der unterschiedlichen Porosität zu unterschiedlichen Flussraten. Die Daten der Sterlitech Membran mit 0,2 μ m waren identisch mit der i3 Membran fein, deswegen ist diese Kurve in der Ann. 3.36. nicht sichtbar.

Messungen des Keimrückhaltes mit ähnlich prozessierten Folien ergaben keinen signifikanten Keimrückhalt.

Nähere Untersuchungen der Filter ergaben, dass Fehlstellen/Defekte, resultierend aus dem Ausgangsmaterial und dem Walzprozess aufwiesen, die im Bereich zwischen 3 und 5 μ m liegen und die in großer Anzahl vorhanden sind. Das bedeutet, dass die eigentlich beabsichtigte Struktur durch die großen Defekte überlagert wurde und die Fehlstellen zu den oben dargestellten Ergebnissen geführt haben.



3.7 Porositätsmessungen

Nach ersten fehlgeschlagenen Versuchen mit der ungestützten porösen Edelstahlmembran konnte mit dem Stützsieb von Micrometall eine geeignete Stützstruktur gefunden und Porositätsmessungen bei der Firma IB-FT in Berlin durchgeführt werden. Mittels IBE wurden Proben mit einem Durchmesser von 13 mm für 52 min bei 1,5kV und einem Winkel von 30° behandelt und bereitgestellt. Für die Porositätsmessungen wurde das Gerät Porolux 500 verwendet, das im Rahmen der Mikrofiltration sehr genaue Daten liefert. Die Messfläche hat einen Durchmesser von 10mm, bei der Verwendung von 2 Stützsieben ist die effektive Messfläche nicht bekannt.

Zunächst wurde der Einfluss eines einseitig aufgebrachten Stützsiebes auf den Durchfluss einer Millipore-Membrane (Polyethersulfon 0,2 μ m) getestet (vgl. Abb. 3.37.). Es konnte kein Einfluss auf das Durchflussverhalten festgestellt werden. Weiterhin wurden mehrere transparente Edelstahlmembranen vermessen. Zunächst wurde eine Folie zwischen zwei Stützsiebe gelegt, (vgl. Abb. 3.38). Obwohl nicht klar ist, ob die Stützsiebe gegeneinander verdreht sind und dadurch die Messfläche nicht identisch ist, ist der Durchfluss vergleichbar. Der Durchfluss ist im Vergleich zur Millipore-Membrane um einen Faktor 10 kleiner. Die Porositätsmessungen (vgl. Abb. 3.38.) ergaben, dass zwar der Hauptteil der Poren im Bereich um 0,2 μ m liegt, allerdings die großen Poren (> 1 μ m) zu 50% des Durchflusses beitragen.

Um die großen Poren wesentlich zu minimieren wurden zwei Folien übereinandergelegt. Hintergrund dieser Überlegung war, dass die Fehlstellen statistisch vereinzelt auftreten und wenn zwei Folien übereinander zwischen den Stützscheiben liegen, die Wahrscheinlichkeit, dass zwei Fehlstellen übereinanderliegen, sehr gering ist. Diese Annahme wurde durch Messungen bestätigt (vgl. Abb. 3.39.). Es ist zu erkennen, dass nur 10% des Durchflusses bei 1 µm liegt, bei 2 µm ist kein Durchfluss mehr feststellbar.

Um reproduzierbare Messungen durchführen zu können, waren die Membrane noch relativ "dick", sodass eine längere Bearbeitung auch den Durchfluss erhöhen sollte und damit der Filter mit einer zweilagigen Membran effizient zu nutzen ist.

Es ist herauszustellen, dass die Edelstahl-Membran in dieser Konfiguration einem Druck von 6,0 bar standhält. Um die Defekte zu eliminieren, wurden 2 Edelstahlmembranen übereinandergelegt, da es statistisch sehr unwahrscheinlich ist, dass beim Übereinanderlegen von 2 Folien auch genau 2 große Defekte übereinander liegen. Deshalb wurden entsprechende Versuche mit 2 übereinander liegen Folien zwischen zwei Stützsieben durchgeführt, Fig. 3.39. Es konnte noch nicht geklärt werden, ob der reduzierte Durchfluss beim Übereinanderlegen von 2 Folien durch nicht identisch übereinanderliegende Stützsiebe hervorgerufen wird.

Mit zwei Edelstahlmembranen erfolgt 86% des Durchflusses durch Poren, die kleiner als 1µm sind. Im nächsten Schritt müssen nun Filterversuche auf Keimrückhalt mit ein oder zwei Folien zwischen zwei Stützsieben durchgeführt werden.





Abb. 3.37.: Druckabhängiger Durchfluss (links) und Durchfluss als Funktion des Porendurchmessers (rechts) für eine Millipore-Membrane mit und ohne Stützgitter.



Abb. 3.38.: Druckabhängiger Durchfluss (links) und Durchfluss als Funktion des Porendurchmessers (rechts) für eine transparente Edelstahlfolie zwischen zwei Stützsieben.



Abb. 3.39.: Druckabhängiger Durchfluss (links) und Durchfluss als Funktion des Porendurchmessers (rechts) für zwei transparente Edelstahlfolien zwischen zwei Stützsieben.



Mit dieser Konstellation wurde das Ziel erreicht eine Membran herzustellen, die eine eindeutige Mikrofiltrations-Porenstruktur besitzt. Im Vergleich zu einer Polymermembran sind die Durchflüsse noch um eine Zehnerpotenz kleiner. An dieser Stelle gilt es das System noch zu optimieren.

3.8 Korrosionsuntersuchung

Zur Beurteilung, ob die Oberflächenmodifizierung der Edelstahlfolien die Abgabe von Metallen beeinflusst, wurden Korrosionsuntersuchungen durchgeführt. Dabei wurden die behandelten und unbehandelten Edelstahlfolien in verschiedene Wässer gegeben und nach einer gewissen Verweilzeit die Konzentration von gelösten Metallen gemessen. Dabei wurden die Legierungsbestandteile beachtet, die den größten Massenanteil innerhalb des Edelstahls haben. Da bis zu diesem Zeitpunkt die Einsatzgebiete der Metallmembran nicht auf ein bestimmtes Lösungsmittel und dessen chemische Eigenschaften beschränkt sind, wurde Trinkwasser als Referenz herangezogen. Dabei wurde die einzustellende Beschaffenheit der Prüfwässer aus der DIN-Norm zur "Abschätzung der Korrosionswahrscheinlichkeit in Wasserverteilungs- und Speichersystemen" [1] gewählt. Zur Beurteilung der Konzentrationsmessungen wurden diese mit die Grenzkonzentrationen aus der Trinkwasserversorgung [10] verglichen.

3.8.1 Batchversuche

Zur Beurteilung der Massenabgabe des Membranmaterials ohne mechanische Belastung der Porenstruktur wurden Versuche im Becherglas durchgeführt, die in Anlehnung an Normvorschriften erfolgten [1, 9,10].

3.8.2 Prüfwässer

Die chemischen Eigenschaften der Referenzwässer wurden aus der Norm für die Korrosionsprüfung von Wassersverteilung und -Speichersystemen entnommen [1] und sind in Tab. 3.2. aufgelistet.

Prüfwässer	Charakteristik	рН	Alkalinität	Summe [Cl ⁻] und [SO ₄ ²⁻]	Sauerstoff
P1	Sehr hartes,	7,1-7,5	6,20	4,6	>70 %
	neutrales				Sättigung
	Wasser				
P2	Weiches, leicht	6,7-7,1	1,14	-keine	>70 %
	saures Wasser			Zugabe-	Sättigung
P3	Weiches,	8,0-8,4	1,14	-keine	>70 %
	alkalisches			Zugabe-	Sättigung
	Wasser				

Tab. 3.2: Eingestellte Werte für die verwendeten Prüfwässer zur Untersuchung der Metallmembran und Edelstahlfolie [1].



Es wurde Reinstwasser genutzt und die jeweiligen Konzentrationen wurden innerhalb der in der Norm geforderten Grenzwerte eingestellt. Der Anteil an Ionen durch die Zugabe von Basen-und Säuren zur pH-Regulierung wurde in den Konzentrationsangaben nicht berücksichtigt.

Der pH-Wert wurde hierbei durch die Zugabe von Salzsäure oder Natronlauge reguliert. Die Alkalität wurde durch Natriumhydrogencarbonat eingestellt und die Härte durch Kalziumchlorid und Kalziumsulfat (Molverhältnis $c(CaCl_2):c(CaSO_4)=1:1$).

Korrosionsmedien für weitere Untersuchungen können so ausgewählt werden, dass sie "realistische extreme Wasserbeschaffenheit im Sinne der Zielsetzung der Prüfung abbilden" [6]. Dabei ist z.B. zu prüfen, wie sich geeignete Rückspüllösung zur Reinigung der Membran auf die Korrosionsanfälligkeit auswirken.

3.8.3 Eigenschaften der Metallmembranen

Es handelt sich bei allen verwendeten Folien um Edelstahlfolien des Typs 1.4310 von der Firma H&S Präzisionsfolien mit einem Durchmesser von 47 mm. Dies ist grundsätzlich ein austenitischer Edelstahl. Bei der Umformung des Edelstahls (Walzen) kommt es allerdings zur Bildung eines martensitischen Anteils. Dieser martensitische Anteil steigt mit dem Umformungsgrad. In Werkstoffdatenblättern ist angegeben, dass die Korrosionsbeständigkeit mit steigendem Umformungsgrad abnimmt. Für die vom Auerhammer Metallwerk gelieferten Folien beträgt der Umformungsgrad 44% (5 μ m Folien) bzw. 53% (3 μ m Folien). Für die hier verwendeten Edelstahlfolien von H&S Präzessionsfolien ist der Umformungsgrad nicht bekannt. Die Zusammensetzung des verwendeten Edelstahls ist in Tab. 3.3 aufgelistet.

Stahlbezei	Massenanteile [%]									
	Werkstoff									
Kurzname	-nummer	С	Si	Mn	Р	S	Cr	Мо	Ni	Ν
		0,05 -					16,0 -		6,0 -	
X10CrNi18-8	1.431	0,15	2,0	2,0	0,045	0,015	19,0	0,80	9,5	0,10

Tab. 3.3.: Chemische Zusammensetzung (Schmelzanalyse) der austenitischen, korrosionsbeständigen Stähle[9]

3.8.4 Dauer der Versuche

Die Dauer der Versuche wird auf 48 Stunden festgelegt. Dies ist für die angestrebte Verwendung der Metallmembranen ausreichend.

3.8.5 Messung der Metallkonzentrationen

Anhand der Massenanteile des Edelstahls vom Typ 1.4310 (vgl. Tab. 3.3) sind die Prüfwässer auf Eisen, Chrom und Nickel zu testen. Die Messungen wurden am Zentrallabor der TUHH durchgeführt. Nickel- und Chrom Konzentration wurden hierbei mit einem Massenspektrometer (PE-DRC II ICP-MS)



bestimmt. Die Eisen Konzentration wurde mit einem Spektrometer (PE-Optima 8300 DV ICP-OES) bestimmt.

3.8.6 Ergebnisse & Auswertung

Die Tab. 3.4 zeigt die gemessen Konzentrationen der verschiedenen Metallionen in den verschiedenen Prüfwässern.

		Fe_{Gesamt}	Cr _{Gesamt}	Ni _{Gesamt}
Probenstück	Prüfwässer	[µg/I]	[µg/l]	[µg/I]
Linhahandalta	P1	<50	5	5
Folie	P2	<50	<5	<3
rone	Р3	<50	<5	<3
Modifizierte	P1	<50	6	5
Edelstahlfolie	P2	<50	<5	<3
[IBE141105]	Р3	<50	<5	<3

Tab. 3.4.: Konzentrationen der verschiedenen Metallionen in den verschiedenen Prüfwässern nach einer Verweilzeit von 48 Stunden

Bis auf die Konzentrationen die unter Verwendung des Prüfwassers P1 (hartes, neutrales Wasser) entstanden, lagen sämtlichen Werte unterhalb der Nachweisbarkeitsgrenze der Messmethode. Da diese Untersuchungen nicht die Bilanzierung der Massenabgabe zum Ziel haben, sondern eine Einschätzung der Veränderung der Korrosionsbeständigkeit vor und nach Oberflächenmodifikation, genügten die gemessenen Konzentrationsbereiche den Anforderungen.

Zur Bewertung der Konzentrationsmessungen, wurden die Werte mit den Grenzwerten aus der Trinkwasserversorgung verglichen. Die Grenzwerte für die getesteten Metalle sind in Tab. 3.5. aufgelistet.

Substanz	Eisen Gesamt	Chrom Gesamt	Nickel Gesamt
Grenzwert [µg/l]	200	50	20

 Tab. 3.5.: Grenzwerte nach Trinkwasserverordnung 2001 [10]

Man erkennt, dass die gemessenen Konzentrationen bei weitem unterhalb der jeweiligen Grenzwerte liegen. Weiterhin ist in Tab. 3.5. zu erkennen, dass das harte Prüfwasser (P1) leicht erhöhte Konzentrationen von Nickel und Chrom zeigt. Dabei bewirkt die Metallmembran im Vergleich zu der unbehandelten Edelstahlfolie keine signifikant höheren Konzentrationen in den Prüfwässern. Dies könnte damit begründet werden, dass es nach der Behandlung der Oberfläche zu einer erneuten Passivierung der Edelstahloberfläche, durch die sich bildende Chromoxidschicht, kommt. Inwiefern die Korrosionsbeständigkeit bei anderen Prüfwässern und unter konvektivem Einfluss einer Überströmung beeinflusst werden, muss in weiteren Untersuchungen geschehen. Hierfür muss jedoch zunächst das Anwendungsfeld der Membranen eingegrenzt werden.



4 Entwurf einer Produktionsanlage

Auf Basis der Ergebnisse des Forschungsprojektes wurde zusammen mit der Fa. DTF, einem Anlagenbau-Spezialisten von kommerziellen Ionen–Implantations–Anlagen, ein Konzept einer Produktionsanlage entworfen. Eine Angebotserstellung erfolgt im Januar 2015.

Die Konzeption der Anlage ist in der folgenden Abbildung 5.1. dargestellt. Die Anlage fertigt Computer-gesteuert Filter, die über Roll-to-Roll automatisch hergestellt werden. Dabei wird im Vakuum von der rechten Seite die Folie über einen Tisch gezogen. Es erfolgt die Implantation bei gleichzeitiger Kühlung der Rückseite der Folie. Die Anlage kann Folie kann auf einer Länge von 20 cm, bei einer Breite von 10 cm im Batch implantieren. Das bedeutet, dass mit einem Batch ca. 100 Filter mit einem Durchmesser von 13 mm oder 32 Filter mit 25mm gefertigt werden können. Im Zweischichtbetrieb ermöglicht dies eine Jahresproduktion von 400.000 Filtern mit 13 mm oder 130.000 Filter mit 25 mm Durchmesser.

Ziel ist es, die Anlage im Sommer 2015 in Betrieb zu nehmen. Mit dieser Anlage können die weiteren Parameter für eine gleichbleibende Produktion genau verifiziert und der Prozess verlässlich validiert werden.





Abb.: 4.1.: Schematische Darstellung einer Roll-to-Roll Produktionsanlage (oben) und technische Zeichnung (unten)

5 Marktrecherche

Um parallel zu den Untersuchungen eine Sicherheit über das angestrebte Marktsegment zu erhalten, wurde Kontakt zu spezialisierten Laboratorien aufgenommen, eine weitere Literaturrecherche durchgeführt und ein Fachkongress besucht.

Der Kontakt zu dem auf die Untersuchung von Extractables/Leachables in Arzneimitteln spezialisierten Labor Analytical Services in Aachen ergab, dass innerhalb der Probenvorbereitung von zu analysierenden Spurenstoffen auf Filtration mittels Polymermembrane verzichtet werden muss, da die handelsüblichen Filter ebenfalls Spurenstoffe in dem zu untersuchenden Bereich aufweisen. Dies ist insbesondere für Untersuchungen mittels HPLC oder LCMS von Bedeutung. Alternativ werden Probenvorbereitungsmethoden wie Zentrifugation und Extraktion genutzt, obwohl diese Methoden wesentlich ungenauer sind.

Zusammen mit Analytical Services wurde die Möglichkeit des Einsatzes inerter Membranen im Vergleich zu anderen Methoden weiter erörtert und das Ergebnis ist in der folgenden Abbildung dargestellt.



Abb. 5.1.: Vergleichende Darstellung einer Probenvorbereitung zur Analyse von Extractables/Leachables zur Analyse mittels HPLCMS.

- * 0,75 Euro je Min incl. Overhead (Personalnebenkosten, allgemeine Sachmittel)
- ** 0,75 Euro je Min zzgl. Lösungsmittel Beschaffung und Entsorgung und Validierung
- *** 0,75 Euro je Min incl. Filterkosten bezogen auf den teuersten Filter mit 12,40 Euro

Als Alternative für eine herkömmliche Filtration wurden die Extraktion und die Zentrifugation angegeben. Beide Methoden sind ungenauer und zeitaufwändiger zu realisieren. Zudem werden bei der Extraktion Lösungsmittel eingesetzt, was zusätzlich zu weiteren Kosten und zu Umweltbelastungen führt.

Eine inerte Filtration eröffnet also eine klare Marktchance als bevorzugte Methode der Probenvorbereitung für die Spurenstoffanalytik, die insbesondere vor dem Hintergrund der zunehmenden Erkenntnisse der Schädlichkeit von organischen Spurenstoffen eine immer größere Rolle einnehmen wird.

Die Literaturrecherche bestätigt dies umfänglich [11,12,13,14]. So haben organische Reststoffe von Polymermembranen auch Einfluss auf die Stabilität von Proteinen [15] oder zu detektierende Stoffe werden von Membranen adsorbiert [16] und verfälschen damit das Ergebnis der Analyse.



6 Zusammenfassung und Zielabgleich zwischen Antrag und Ergebnis

Das Ziel der Herstellung einer Metallmembran auf Basis der Ionenimplantation wurde erreicht. Allerdings war das Erreichen des Ziels nicht einfach. Gründe hierfür waren:

- Die Parameter der Vorversuche führten nicht nachhaltig zu einer porösen Struktur
- Unreinheiten in handelsüblicher Edelstahlfolie führten zu sehr großen vereinzelten Poren
- Die verbleibende Dicke der Membran war nicht stabil und handhabbar
- Die Herstellungszeit für eine Membran war mit mehr als 200 Minuten sehr lang

Durch die sehr intensive Zusammenarbeit der Partner und durch die kostenneutrale Verlängerung des Projektes konnte das Ziel dennoch erreicht werden und darüberhinaus eine Produktionsanlage entworfen werden für eine Produktion. Die Probleme wurden zusammenfassend durch folgende Aktivitäten gelöst:

- In wesentlich mehr Versuchen als geplant wurden neue Parameter für die Herstellung einer Membranstruktur verifiziert.
- Es wurde sowohl die Ionenimplantation mit Helium und Argon bzw. nur mit Argon, als auch das Ion Beam Etching (IBE) als Methode eingehend untersucht.
- Es wurde eine neue Quelle entworfen, gebaut und getestet, die eine wesentlich höhere Plasmadichte erzeugt und die Ionenimplantation größerer Flächen in kürzeren Zeiten erlaubt.
- Eine Stützstruktur wurde gefunden, die angepasst zur Filtergeometrie produziert werden kann.
- Es wurde eine Möglichkeit zur Messung der Porenverteilung gefunden, so dass nicht nur eine Porengröße des Cut-Off charakterisiert werden kann, sondern die gesamte Porenverteilung.
- Es wurde eine "eigene" Folienproduktion aufgebaut, die sicherstellt, dass gleichbleibende Parameter eingehalten werden können. Zudem erlaubt dies auch den Zugriff auf die gesamte Wertschöpfungskette, da nur der Rohstoff eingekauft wird und die Folienherstellung in Lohnfertigung erfolgt.

Damit ist eine grundlegend neue Technologie zur Membranherstellung erforscht und etabliert worden. Über die mit dem Forschungsprojekt gewonnenen Erkenntnisse kann eine Produktion von inerten Edelstahlmembranen für die Anwendung im Labor aufgebaut werden. Erste Produkte wurden bereits gefertigt und werden nun in Gehäuse eingebettet, die dann als Spritzenvorsatzfilter genutzt werden können. Beispielhaft ist in der folgenden Abb. 6.1. ein solches Produkt dargestellt.

Insbesondere für den Bereich Spurenanalytik von Schadstoffen in Medikamenten oder im Umweltbereich steht damit eine inerte Membran zur Probenvorbereitung zur Verfügung.





Abb. 6.1.: Eine 13 mm Edelstahlmembran im Sandwich als zwei Membranen zwischen zwei Stützschichten. Bei dem Gehäuse handelt es sich um einen "Sample Holder" der Fa. Millipore. Eine eigene Gehäusefertigung war zum Zeitpunkt der Erstellung des Berichts noch nicht verfügbar.

7 Aussicht

Die Verbindung zwischen Ionentechnologie und deren Verfahren mit der Membrantechnologie birgt immenses Innovationspotential. Über dem Inhalt des Forschungsprojektes hinaus wurden weitere Methoden der Filtration und Adsorption, auch unter Verwendung von Edelstahlfolie entwickelt.

Zum Einen handelt es sich um eine mit einer dünnen Metallschicht versehene Polymermembran, die durch ihre leitfähige Oberfläche eine zusätzliche schaltbare Adsorptionseigenschaft erhält. Damit kann eine Membran positiv oder negativ geladen werden und Stoffe zusätzlich zur Filtration adsorptiv binden. Diese Eigenschaft wird bisher nur über sogenannte positiv oder negativ "gechargten" Membranfiltern erreicht, bei denen aber nur eine pH Verschiebung einer Spüllösung wieder zur Regeneration oder zum Freisetzen des gebundenen Stoffes führt. Das Gleiche kann durch eine einfache Schaltung bei der entwickelten beschichteten Polymermembran erreicht werden.

Weiterhin wurde eine Adsorptionsfolie entwickelt. Die Oberflächenrauigkeit der durch Ionen behandelten Folie führt zu einer bis zu 200 fachen Vergrößerung der Oberfläche zu der Möglichkeit diese im Rahmen der Elektrosorption zu nutzen. Die spezifische Oberfläche beträgt 4 m²/g, zeigt damit zwar eine Dekade unter vergleichbaren Adsorptionsharzen, hat aber den Vorteil nur 10 μ m dick zu sein und zudem schaltbar ohne den Einsatz von Chemie regenerierbar zu sein. Dabei wird die Oberfläche über eine angelegte Spannung aufgeladen und diese erzeugt ein Potential, was zur Adsorption nutzbar gemacht werden kann.

Damit sind die Aussichten für ionengestützte Verfahren zur Entwicklung innovativer Produkte im Bereich Membrantechnik zukunftsweisend.



8 Literatur und normative Verweise

Die Zuweisungen sind angelehnt an folgende Normschriften:

[1] DIN EN 12502-1: 2005-03, Korrosionsschutz metallischer Werkstoffe- Hinweise zur Abschätzung der Korrosionswahrscheinlichkeit in Wasserverteilungs- und –speichersystemen - Allgemeines

[2] DIN 50905-2: 1987-01, Korrosion der Metalle- Korrosionsuntersuchengen- Korrosionsgrößen bei gleichmäßiger Flächenkorrosion

[3] DIN 50920-1: 1985-11, Korrosion der Metalle- Korrosionsuntersuchungen in strömenden Flüssigkeiten

[4] DIN 50905-3: 1987-01, Korrosion der Metalle- Korrosionsuntersuchengen-Korrosionsgrößen bei ungleichmäßiger und örtlicher Korrosion ohne mechanische Belastung

[5] DIN 50905-3: 1987-01, Korrosion der Metalle- Korrosionsuntersuchengen- Durchführung von chemischen Korrosionsversuchen ohne mechanische Belastung in Flüssigkeiten im Laboratorium

[6] DIN EN 15664-2: 2010-06, Einfluss metallischer Werkstoffe auf Wasser für den menschlichen Gebrauch- Dynamischer Prüfstandversuch für die Beurteilung der Abgabe von Metallen- Prüfwässer Desweiteren werden die verwendeten Begriffe und die Mechanismen der Korrosion durch folgende Normschriften beschrieben:

[7] DIN EN ISO 8044: 1999-10, Korrosion von Metallen und Legierungen- Grundbegriffe und Definitionen

[8] DIN 50905-1: 2009-09, Korrosion der Metalle- Korrosionsuntersuchengen- Grundsätze

[9] DIN EN 10088-1: 2012-01, Nichtrostende Stähle – Teil 1: Verzeichnis der nichtrostenden Stähle; Deutsche Fassung prEN 10088-1:2011

[10] Trinkwasserverordnung http://www.dvgw.de/fileadmin/dvgw/wasser/recht/twvart_teil2.pdf , Datum: 16.12.2014, Energie und Wasser Praxis 5/2001

[11] Karppi, J. et al. "Isolation of drugs from biological fluids by using pH sensitive poly(acrylic acid) grafted poly (vinylidene fluoride) polymer membrane in vitro" Eur J Pharm Biopharm, 2008 Mar, 68(3):847-50

[12] Baker, DR et al. "Critical evaluation of methodology commonly used in sample collection, storage and preparation fort he analysis of pharmaceuticals and illicit drugs in surface water and wastewater by solid phase extraction and liquid chromatography-mass spectrometry." J Chromatogr A 2011 Nov 4; 1218(44): 8036-59



[13] Joshi, V. et al. "Impact of Sample Preparation on Dissolution Testing: Drug Binding and Extractables Impurities and their Effect on Dissolution Data" Dissolution Technnologies, November 2008; 20-27

[14] Tran, J.C. et al. "Cyclic Polyamide Oligomers Etracted from Nylon 66 Membrane Disks as a Source of Contamination/Mass Spectrometry" 2006 American Society for Mass Spectrometry, 1044-0305

[15] Huang, M. et al. "Impact of extractables/leachables from filters on stability of protein formulations" Journal of Pharmaceutical Sciences, Volume 100, Issue 11, pages 4617-4630, November 2011

[16] Carlson, M. et al. "Analyte Loss Due Membrane Filter Adsorption as Determined by High-Performance Liquid Chromatography." Journal of Chromatography Science, Vol. 38, February 2000

[17] Murphy, M. "Selection of 316L Stainless Steel for High Purity Semiconductor Gas Filter Assemblies" Pall Corporation, Process Equipment Development Department, Cortland, N.Y.