

Schmitz-Werke GmbH + Co. KG

INNOVATIVE FUNKTIONALE BESCHICHTUNG VON TECHNISCHEN GARNEN DURCH ATOMLAGENABSCHIEDUNG

EIN NEUARTIGER PROZESS ZUR RESSOURCENEFFIZIENTEN
UMWELTFREUNDLICHEN AUSRÜSTUNG VON TEXTILIEN

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,
gefördert unter dem Az. 31543 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Ralf Bosse
Stefan Ruholl
Katja Le

Emsdetten, 05.04.2017

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az

31543

Referat

21

Fördersumme

113.500€

Antragstitel **Innovative funktionale Beschichtung von technischen Garnen durch Atomlagenabscheidung – ein neuartiger Prozess zur ressourceneffizienten umweltfreundlichen Ausrüstung von Textilien**

Stichworte Beschichtung, Flammschutz

Laufzeit

Projektbeginn

Projektende

Projektphase(n)

36 Monate**22.11.2013****30.11.2016****1**

Zwischenberichte

25.03.2015

Bewilligungsempfänger Schmitz-Werke GmbH + Co. KG
Hansestraße 87
48282 Emsdetten

Tel 02572 / 927-263

Fax 02572 / 927-9263

Projektleitung
Herr Ralf BosseBearbeiter
Frau Katja Le

Kooperationspartner Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik IST
Bienroder Weg 54 E
38108 Braunschweig

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Permanente waschstabile Flammschutzausrüstungen sind ein vordringliches Thema bei technischen Textilien. Allein in Deutschland starben 2013 ca. 415 Personen pro Jahr durch Brände, der wirtschaftliche Schaden beträgt 6 Mrd. €. Das Ziel dieses Projektes ist die Untersuchung der Eignung der Atomlagenabscheidung (ALD – Atomic Layer Deposition) für die ultradünne Beschichtung von technischen Garnen mit Aluminiumoxid (Al_2O_3) zur Verbesserung des Flammschutzes und der Barrierewirkung. Dazu soll ein neuer innovativer ALD-Reaktor entwickelt werden, mit dem eine ressourceneffiziente homogene Beschichtung der Garne mit Metalloxidschichten möglich ist. Diese Garne sollen dann zu technischen Textilien weiterverarbeitet und getestet werden. Mit einer erfolgreichen Realisierung der neuen Technologie könnten zukünftig viele Funktionen in einem trockenen, energieeffizienten und damit umweltfreundlichen Prozess hergestellt werden und zugleich hohe Mengen an belastetem Abwasser eingespart werden.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Bei der ALD wird abwechselnd Reaktivgas und Spülgas in die Reaktionskammer geleitet werden, sodass die gasförmigen Monomere von Reaktant A auf der Oberfläche des Substrats chemisorbieren, überschüssige Moleküle werden beim Spülschritt entfernt. Beim nächsten Schritt reagiert der zweite Precursor, Reaktant B, mit dem bereits chemisorbierten Precursor, sodass im Idealfall eine Monolage Reaktionsprodukt auf dem Substrat abgeschieden wird. In einem letzten Schritt werden gasförmige Nebenprodukte durch einen weiteren Spülschritt aus dem Reaktionsraum entfernt. Diese vier Schritte entsprechen einem ALD-Reaktionszyklus, der beliebig oft wiederholt werden kann und dadurch eine atomlagengenaue Schichtdickenkontrolle gewährleistet. Dieser Abscheideprozess ermöglicht sehr kompakte und dichte Schichten, die zur Realisierung der gewünschten Funktionalität eingesetzt werden sollen. Für die Übertragung auf die Garnbeschichtung sind folgende wissenschaftliche und technische Fragestellungen zu klären und Arbeitsschritte notwendig, um die Machbarkeit an hergestellten Textilien aus ALD-beschichteten Garnen für die Anwendungen Diffusionsbarriere und Flammschutz zu demonstrieren:

- Optimierung des Prozesses zur Beschichtung der Garnspulen mit hoher Effizienz
- Nachweis der Schichthomogenität auf den Garnen
- Minimierung der Schichtdicke für die Anwendungen Diffusionsbarriere und Flammschutz
- Untersuchungen zum Einfluss der Wicklung der Garne auf die Beschichtungshomogenität
- Untersuchungen zur Weiterverarbeitbarkeit der beschichteten Garne

Ergebnisse und Diskussion

- Die Barrierewirkung gegenüber der Farbstoffmigration von kleinmolekularen Farbstoffen konnten mittels Soxhlet-Extraktion mit Aceton bereits für eine 5 nm dicke Al₂O₃-Schicht nachgewiesen werden. Im Rahmen der Prozessentwicklung konnte die Schichtdicke auf 1 nm verringert werden, unabhängig vom eingesetzten Farbstoff.
- Es konnte demonstriert werden, dass auf Rotware (10x10 cm) applizierte Oxidschichten im Schichtdickenbereich 1-5 nm eine flammhemmende Eigenschaft haben und die Kategorie B2 erfüllen. Voraussetzung sind Depositionstemperaturen <70°C, um eine Beschichtung von sich öffnenden Poren und Kavitäten bei erhöhten Temperaturen zu verhindern.
- Da die Beschichtung zum Flammschutz eine Farbänderung des Gewebes erzeugt, wurden kolorimetrische Untersuchungen durchgeführt und Farbanpassungskonzepte erarbeitet. Wesentliche Verschiebungen im Farbraum sind vermutlich bedingt durch den Temperatureinfluss beim Abscheidungsprozess und basieren nicht auf dem optischen Schichteinfluss der Al₂O₃-Schicht.
- Die ALD-Beschichtungsanlage zur Deposition von Aluminiumoxid auf Garnen ist vollständig aufgebaut, das Heizkonzept zur optimalen Temperierung der Garne wurde neu entwickelt. Die Optimierung der Puls- und Spülzeiten via Massenspektroskopie wurde durchgeführt, um die Dosis der jeweiligen Precursorpulse an die Garnrolle (Dichte, Wicklungen, Länge) anzupassen.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Projektteilergebnisse wurden im Rahmen des Deutschen Fachkolloquiums Textil & Aachener Innovationstag Textil (Tailored Surfaces) am 28.-29. März 2017 in Aachen unter dem Titel „Funktionelle Schichten auf Textil mittels Atomlagenabscheidung“ von Herrn Ralf Bosse (Schmitz-Werke GmbH & Co. KG) und Herrn Tobias Graumann (Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik IST) präsentiert.

Fazit

Im Rahmen des Projektes konnte gezeigt werden, dass eine homogene ressourceneffiziente ALD-Beschichtung von technischen Textilien durch Verwendung an das Beschichtungssubstrat angepasster ALD-Reaktoren möglich ist. Mit Schichtdicken von etwa 1 nm lassen sich sowohl eine Verbesserung der Farbstoffmigration und des Flammschutzes nach B2 erhalten. Diese Schichten zeigten auch nach den ersten Belastungstests wie Waschechtheit und Reibechtheit die verbesserten Eigenschaften. Auch gelang es ein erstes Setup für die Beschichtung von Garnen und flächigen Textilien aufzubauen. Durch die Erkenntnisse an den flächigen Textilien konnten so Heizung, Gasversorgung und die Anlagenkomponenten ausgelegt werden. Mittels Massenspektroskopie wurde der Precursorverbrauch an den Beschichtungsprozess optimiert und ein Umsetzungsgrad von über 90 % erreicht. Die Ökobilanz wurde auf Basis der Ergebnisse ermittelt und zeigt erhebliches Einsparpotenzial, bei den Energie- und Wasserverbräuchen von 63 % bzw. 99 %. Auch die Umweltbelastung durch phosphorhaltige Verbindung könnte so zukünftig reduziert werden. Die Schmitz-Werke verbrauchen zurzeit 2,2 t phosphorhaltige Verbindungen. Die gleichen Eigenschaften für den Flammschutz gekoppelt mit einer zusätzlichen Barriere könnten dann mit 7,3 kg Precursor erreicht werden. Der Transfer des Beschichtungsprozess der bisherigen Reaktoranlage für flächige Textilien auf das entwickelte Setup zur Funktionalisierung von flächigen Textilien und Garnrollen gelang nur eingeschränkt. Es konnten erste Messungen der Materialeigenschaften an den Garnen durchgeführt werden, die Charakterisierung des Schichtsystems auf dem Textil und auf dem Garn ist allerdings nur auf funktioneller Ebene möglich, sodass eine unmittelbare Analyse der aufgetragenen sehr dünnen Al₂O₃-Schicht nur über Migrations- und Brandtests stattfinden konnte. Eine lateral aufgelöste Untersuchung der Schicht fand hierbei nur indirekt über die Diffusions- und Migrationstests statt. Der Transfer der Materialeigenschaften von Flachmaterial auf Garnrolle ist hierbei gelungen, jedoch ist der Prozess der Schichtabscheidung im porösen Material noch nicht ausreichend verstanden und erfordert weitere Entwicklungsarbeiten. Dadurch können zukünftig die Beschichtungsparameter, Schichten und die daraus resultierenden Materialeigenschaften an Substratmaterial, -geometrie und -menge mit den erforderlichen Voraussetzungen der weiteren Verarbeitbarkeit ermittelt werden.

Inhalt

Projektkennblatt	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Inhalt.....	5
Abbildungsverzeichnis	6
Zusammenfassung	8
Einleitung	9
Hauptteil	12
Arbeitspaket 1: Grundlegende Arbeiten	12
Arbeitspaket 2: Untersuchungen auf flächigen Textilien	14
Arbeitspaket 3: Untersuchungen an Garnen	20
Arbeitspaket 4: Prozessbewertung.....	33
Fazit.....	35
Literaturverzeichnis.....	36

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Prinzip der Atomlagenabscheidung	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Abbildung 2: REM-Aufnahmen von verschiedenen Flammtextilien.	13
Abbildung 3: REM-Aufnahmen an unbeschichteten und mit 200 nm Al ₂ O ₃ beschichteten Polyestergeweben.	14
Abbildung 4: Links: Aufnahme des Acetons nach Extraktion von unbeschichteten und mit 50 nm Al ₂ O ₃ beschichteten Polyestergewebe. Rechts: Auswertung der UV-VIS-Spektren nach Extraktion für die verschiedenen Farbstoffe mit und ohne Al ₂ O ₃ -Beschichtung.....	14
Abbildung 5: REM-Aufnahmen eines mit 200 nm Al ₂ O ₃ beschichteten Polyester nach der B2- Prüfung.	15
Abbildung 6: Aufbau der Soxhlet-Extraktion.....	16
Abbildung 7: UV-VIS-Spektren nach Extraktion Al ₂ O ₃ beschichteter Polyester mit verschiedenen Schichtdicken.....	16
Abbildung 8: Prüfapparatur zur Bestimmung der Scheuerbeständigkeit von textilen Flächengebilden.....	17
Abbildung 9: UV-VIS-Spektren nach Extraktion Al ₂ O ₃ beschichteter Polyester mit verschiedenen Schichtdicken nach Abrieb- und Waschtest.	17
Abbildung 10: CIE L*a*b Messungen an beschichteten Proben	18
Abbildung 11: Start bis Ende der Brandprüfung am unbeschichteten Textil (oben: von links bis rechts) und am beschichteten Textil (unten: von links nach rechts.).....	19
Abbildung 12: Geplante apparative Überführung des ALD-Prozesses	20
Abbildung 13: Prinzipskizze der Gasversorgung	21
Abbildung 14: Ursprüngliches Heizkonzept (links) und optimiertes Heizsystem (rechts).	21
Abbildung 15: Darstellung der Aufheizgeschwindigkeit und der Temperaturstabilität in Abhängigkeit der Gasflüsse mit dem ursprünglichen Heizkonzept (links) und dem optimierten Heizsystem (rechts).	22
Abbildung 16: Prinzipskizze der Reaktionskammer (links) und Temperaturmessung am Zielsubstrat (rechts).	23
Abbildung 17: 3D-Zeichnung der Gasversorgung. Zu erkennen sind die entsprechende Verrohrung und die Anordnung der Schaltventile, sowie Precursorgefäße und Mass-Flow-Controller.	23
Abbildung 18: Foto der Gesamtanlage.....	24
Abbildung 19: Optimierung der Puls- und Spülzeiten über Massenspektroskopie	25
Abbildung 20: Massenspektrometrische Untersuchungen der Al ₂ O ₃ -Teilschritte. Oben: Auftragung der Intensität der CH ₄ und H ₂ O-Peaks gegen die Zeit. Unten: Auswertung der CH ₄ und H ₂ O-Peaks für die einzelnen Zyklen.	26
Abbildung 21: Methan-Abklinguntersuchung im Reaktor.....	27
Abbildung 22: Funktionalisierte Garnrollen (links) und gewebte Garne (rechts) als Flächentextil. .	28
Abbildung 23: Extraktionsergebnisse der beschichteten und unbeschichteten Proben (Referenz).	28
Abbildung 24: Aufnahme der Teststreifen nach Waschechtheitsprüfung.....	29
Abbildung 25: Links: Beschichtung der Garnrollen mit Siliziumwafern; rechts: Zeichnung der Gaslanze	30
Abbildung 26: Herstellung einer Musterkette auf der Musterkettenschermaschine, Weben der Musterkette auf der Webmaschine.....	30
Abbildung 27: Reibechtheitsprüfung nach ISO 105-X12 – Trockenprüfung. Links: Kettrichtung; rechts: Schussrichtung.....	31
Abbildung 28: REM/EDX-Aufnahmen vom Mustergewebe, rechts: örtlich aufgelöste Al- Konzentration.....	32

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

ALD	=	Atomlagenabscheidung (Atomic Layer Deposition)
Al ₂ O ₃	=	Aluminiumoxid
CVD	=	Chemische Gasphasenabscheidung (Chemical Vapour Deposition)
CH ₄	=	Methan
H ₂ O	=	Wasser
TMA	=	Trimethylaluminium
UV	=	Ultraviolettes Licht (100 – 380 nm)
VIS	=	Sichtbares Licht (380 – 780 nm)

Zusammenfassung

Im Rahmen dieses Projektes wurde ein neuartiger Prozess auf Basis der Atomlagenabscheidung (ALD) zur ressourceneffizienten umweltfreundlichen Ausrüstung von Textilien aus Polyester entwickelt. Es wurde eine Anlage aufgebaut, die es ermöglicht Garne homogen mit einer ultradünnen wenige nm dicken Aluminiumoxid-Schicht (Al_2O_3) zu beschichten. Diese Schicht wurde in Hinblick auf Ihre Anwendung als Flammenschutz und Migrationsbarriere untersucht.

Dazu wurden zu Beginn des Projektes auf einer bestehenden Anlage verschiedene ALD-Prozesse auf flächigen Textilien durchgeführt, um optimale Parameter für die neue Anlage zu evaluieren. Die ersten Al_2O_3 -Schichten lagen im Schichtdickenbereich zwischen 50 nm und 200 nm. Es zeigte sich jedoch, dass diese Schichten einen negativen Einfluss auf die Brandprüfung B2 nach DIN 4102 haben. Dies liegt an der außerordentlich hohen Barrierewirkung dieser Schichten für Sauerstoff. Dadurch kam es beim Schmelzen des Polyesters zu Überhitzungen und spontaner Entflammung der Textilien. Daraufhin wurden die Schichtdicken in den Bereich 1 – 5 nm reduziert. Insbesondere die Schichten mit 1 nm zeigten sehr gute Eigenschaften bei der Brandprüfung B2 als auch bei der Messung der Barriereigenschaften. Diese wurde mittels Soxhlet-Extraktion mit Aceton durchgeführt und mittels UV-VIS Spektroskopie ausgewertet. Die Diffusion des Farbstoff durch die Schicht konnte so sehr stark reduziert werden. Die verbesserte Barriere konnte auch nach Waschechtheits- und Reibtests nachgewiesen werden. Ebenso wurden farbmessige Messungen durchgeführt, die eine leichte Verschiebung aller Proben nach blau zeigten.

Auf Basis dieser Ergebnisse wurde begonnen, Anlagenkomponente aufzubauen, um den Prozess auf die Beschichtung von Garnrollen zu übertragen. Dazu wurde ein neuartiges Heizkonzept konstruiert und getestet, sowie die entsprechende Gasperipherie für den Prozess aufgebaut. Danach wurden mittels Massenspektroskopie die Zykluszeiten für den Prozess optimiert, um einen möglichst hohen Umsetzungsgrad der Precursoren zu erreichen. Insgesamt konnte gezeigt werden, dass 90 % des Precursors Trimethylaluminium (TMA) für die Schichtbildung verbraucht werden. Diese Anlagenoptimierung dauerte jedoch erheblich länger als ursprünglich geplant, so dass eine endgültige Herstellung von Demonstratoren aus den beschichteten Garnen nicht mehr möglich war. Die Garne wurden mittels Uster-Garngleichmäßigkeit, Prüfung der Garnfestigkeit und -dehnung am Statimat, Simulierung der Faden-Faden-Reibung (Trashtest) und der Prüfung der Haarigkeit untersucht. Optisch zeigten die Garne nach der Beschichtung eine erhöhte Haarigkeit, zeigten jedoch keinen negativen Einfluss auf die Garneigenschaften durch die Al_2O_3 -Beschichtung.

Auf Basis dieser Ergebnisse wurde eine erste Ressourcenkalkulation durchgeführt, die zeigt, dass mit der ALD-Beschichtung im Vergleich zur klassischen FlammSchutzausrüstung der Wasser- und Chemikalienverbrauch um über 99 % reduziert werden kann. Der Wasserverbrauch von ca. 23 l pro kg Garn wird auf etwa 0,5 g vermindert. Anstelle von 10 g phosphorhaltige Verbindung für den Flammschutz benötigt man nur etwas mehr als 30 mg des Precursors TMA. Es wurden Precursorkosten von 0,12 € pro kg Garn kalkuliert.

Auch wenn das Ziel des Projektes, die Herstellung eines Textils aus ALD beschichteten Garnen und die Evaluation dieser Textilien nicht erreicht wurde, zeigen die erzielten Ergebnisse das hohe Potenzial dieser ressourcenschonenden und umweltfreundlichen Technologie. Insbesondere die Themen Flammschutz und Barriere sowie zukünftig z. B. auch Photokatalyse und transparent leitfähige Schichten können zukünftige Marktfelder eröffnen. Dabei sollte in zukünftigen Projekten die Anlagentechnik weiter entwickelt und aufskaliert werden. Es zeigt sich schon jetzt, dass die Prozesszeiten sehr gut zu herkömmlichen Färbeprozessen passen und auch kostentechnisch auf einem interessanten Niveau liegen. Diese neue Schichtfunktionen sollten dann wissenschaftlich und anwendungstechnisch untersucht werden.

Das Vorhaben wurde in Kooperation mit dem Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik IST, Braunschweig im Unterauftrag durchgeführt und wurde durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt (Az. 31543) gefördert.

Einleitung

Multifunktionelle Werkstoffe sind eine der wesentlichen Grundlagen für die Innovationen des 21. Jahrhunderts. So sind Hochleistungstextilien Basis für moderne Produkte in einer Vielzahl von Branchen wie Medizintechnik, Automotive, Heimtextilien und Beschattungssystemen. Laut Industrieverband Veredlung, Garne, Gewebe und Technische Textilien e.V. (IVGT) wurde für 2010 in Deutschland im Bereich technischer Textilien eine Umsatzsteigerung von 22 % auf 7,8 Mrd. Euro erreicht. Dies entspricht bereits 52 % des gesamten Textilumsatzes. Unter Einbezug nachfolgender Konfektionsprozesse liegt der Gesamtmarkt bereits über 10 Mrd. Euro.[Zir11] Trotz der Finanz- und Wirtschaftskrise ab 2007 sank die Zahl der Arbeitnehmer in 2012 nur leicht um 0,4 % auf knapp 54.000.[Bmw13]

In einer von David Rigby Associates veröffentlichten Marktstudie wurde für den Weltmarkt für technische Textilien eine Umsatzsteigerung von 107 Mrd. US\$ (2005) auf 127 Mrd. US\$ (2010) vorhergesagt. Dies entspricht einer durchschnittlichen jährlichen Wachstumsrate von 3,4 %.[Dav13] Diese Zahlen werden in einer von der Commerzbank in 2014 herausgegebenen Studie bestätigt, die den weltweiten Umsatz für technische Textilien 2012 auf 133 Mrd. US\$ beziffert und damit nach Faserverbrauch in t etwas mehr als 25 % der gesamten weltweiten Textilproduktion ausmacht. In der letzten Dekade betrug somit das Wachstum mehr als 30 %.[Com15]

Dabei werden die Anforderungen an langzeitstabile (multi-)funktionale Effekte für technische Textilien stetig komplexer. Handlungsbedarf besteht hier bei permanenten waschstabilen Flamm- schutzausrüstungen. In Deutschland starben 2000 ca. 600 Personen durch Brände, der wirtschaftliche Schaden beträgt 6 Mrd. €.[Tec13] Zahlen des statistischen Bundesamtes zeigen, dass die Anzahl der direkten Sterbefälle durch Rauch, Feuer und Flamme auf 415 in 2013 gesunken ist. [Des15] In der 2008 von Frost & Sullivan herausgebrachten Studie „Advances in Flame Retardant Chemicals“ werden vier Ansätze herausgestellt: halogenhaltige Flammenschutzmittel, Phosphor basierte Systeme, anorganische Beschichtungen und stickstoffhaltige Beschichtungen.[Fro08]

Unter ökologischen Gesichtspunkten und Gesundheitsaspekten kommen halogenhaltige Flammenschutzmittel (meist Bromverbindungen) bei technischen Textilien nicht zum Einsatz. Die bisherigen Lösungen basieren auf Copolymerisation bei der Garnherstellung oder Einlagerung des Flammenschutzmittels in die Faser bei hohen Temperaturen. Führende Textilhersteller verwenden ausschließlich zugekaufte Fasern und Garne der Marke Trevira CS [Dür80], welche durch die Verwendung eines phosphororganischen Comonomers bereits im Garn schwer entflammbar Eigenschaften ausweist. Diese Prozesse machen das Material wesentlich teurer und erschweren weitere Veredlungsschritte. Um multifunktionale Textilien herzustellen, muss jede zusätzliche Funktion durch einzelne aufeinanderfolgende Veredlungsschritte erzeugt werden. Dies ist aufwändig und teuer, da eine Vielzahl an energieintensiven Prozessschritten notwendig ist.

Des Weiteren basieren derzeitige chemische Funktionalisierungen (z. B. Färben, Flammschutz, Nanoausrüstung) von porösen Materialien auf Polymerbasis (technische Textilien, Vliese, Membrane) größtenteils auf nasschemischen Methoden, bei denen die funktionelle Schicht nur an der Oberfläche und nicht in der gesamten Materialtiefe abgeschieden wird. In der nasschemischen Ausrüstung werden chemische Hilfsmittel durch verschiedene Auftragsverfahren appliziert, wobei die Foulardierung das häufigste Auftragsverfahren darstellt. Die Hilfsmittel können jedoch auch durch Sprühverfahren, als Pasten-, Pulver- oder Schaumbeschichtung auf das Textil aufgebracht werden. Zumeist erfolgt nach der Applikation der Chemikalien direkt ein Trocknungsprozess bei ca. 120°C oder ein Kondensationsprozess, in der Regel zwischen 150°C und 210°C, auf einem Spannrahmen.[Sch05] Bei Polyestermarkisen werden in einem mehrstufigen Prozess die Haptik und die Stabilität des Gewebes verbessert, sowie eine Easy-to-clean-Ausrüstung auf das Gewebe aufgebracht.

Das Ziel dieses Projektes ist die Untersuchung der Eignung der Atomlagenabscheidung für die ultradünne Beschichtung von technischen Garnen mit Aluminiumoxid zur Verbesserung des

Flammschutzes und der Barrierewirkung. Die Atomlagenabscheidung ist ein sequenzieller Gasphasenbeschichtungsprozess und daher ideal für die Beschichtung von porösen Materialien geeignet. Bisherige Reaktoren sind für statische ALD-Verfahren ausgelegt und haben daher insbesondere für poröse Materialien wie Gewebe oder Vliese einen völlig ungenügenden Durchsatz. Infolgedessen ist der Ansatz in diesem Projekt, die auf den Garnspulen aufgewickelten Garne vor der weiteren Verarbeitung zu beschichten. **Dazu soll ein neuer innovativer ALD Reaktor entwickelt werden, mit dem eine ressourceneffiziente homogene Beschichtung der Garne mit Metalloxidschichten, wie z. B. Al_2O_3 , möglich ist.**

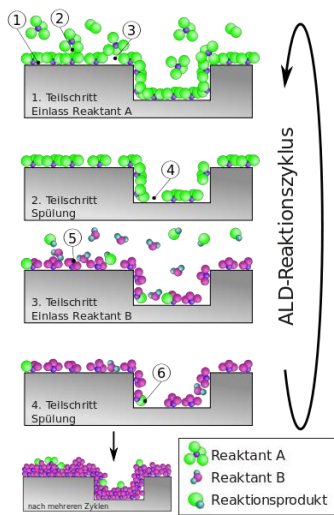


Abbildung 1: Prinzip der Atomlagenabscheidung

Die Atomlagenabscheidung ist ein abgewandeltes CVD-Verfahren, bei dem abwechselnd Reaktivgas („Precursor“) und Spülgas in die Reaktionskammer geleitet werden. Für die geplante Abscheidung von Al_2O_3 werden als Reaktant A Trimethylaluminium und als Reaktant B Wasser verwendet. Die gasförmigen Monomere von Reaktant A chemisorbieren auf der Oberfläche des Substrats, überschüssige Moleküle werden beim Spülschritt entfernt. Beim nächsten Schritt reagiert der zweite Precursor, Reaktant B, mit dem bereits chemisorbierten Precursor, sodass im Idealfall eine Monolage Reaktionsprodukt - Al_2O_3 - auf dem Substrat abgeschieden wird. In einem letzten Schritt werden gasförmige Nebenprodukte durch einen weiteren Spülschritt aus dem Reaktionsraum entfernt. Diese vier Schritte entsprechen einem ALD-Reaktionszyklus (s. **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**), der beliebig oft wiederholt werden kann und dadurch eine atomlagengenaue Schichtdickenkontrolle gewährleistet. Dieser Abscheidungsprozess ermöglicht sehr kompakte und dichte Schichten, da vorhandene Fehlstellen nicht abgebildet sondern überwachsen werden, wodurch sehr gute Barriereigenschaften erreicht werden können.

In den letzten 15 Jahren lag ein besonderer Schwerpunkt bei der ALD auf der nanometergenauen Beschichtung von strukturierten Oberflächen (z. B. für elektronische Speicherbausteine und integrierte Schaltkreise), was sich in der Vielfalt und kommerziellen Verfügbarkeit von Reaktortypen für die Einzel- und Batchbeschichtungen von zweidimensionalen Proben auszeichnet (Picosun, Beneq, FHR,...). Vereinzelt sind Systeme verfügbar, die einen Inline-Betrieb erlauben. Diese Reaktoren beschränken sich jedoch auf spezielle Substratmaterialien, -geometrien und -größen sowie auf die abgeschiedenen Beschichtungsmaterialien (SoLayTec, Levitech). Semi-kontinuierliche Verfahren (Roll-to-roll) beschränken sich auf flexible Substrate für die Verkapselung von Solarmodulen (Lotus Applied Technology, Beneq Oy). Zur ALD-Beschichtung von flächigen Textilien wurde eine Patentanmeldung (WO 2009/070574 A2) gefunden, in der die Beschichtung der fertigen Gewebe beschrieben wird und nicht die Beschichtung der Garne an sich über den in diesem Projekt zu entwickelnden Prozess. Über andere Entwicklungen und existierende Reaktortypen zur Batch-Beschichtung von technischen Garnen im industriellen Maßstab und in Anpassung an die aktuell eingesetzten Prozessketten ist nichts bekannt.

Im Rahmen von gemeinsamen grundlegenden Vorversuchen in einem ALD-Reaktor am Fraunhofer IST an ganzflächigen Polyesterwebemustern konnte gezeigt werden, dass durch eine ultradünne ca. 50 – 150 nm dicke Aluminiumoxidschicht sowohl der Flammschutz verbessert als auch die Diffusion von Farbstoffen aus der Faser verhindert werden kann.

Mit einer erfolgreichen Realisierung der neuen Technologie könnten zukünftig eine Vielzahl von Funktionen wie z. B. permanenter Flammschutz, Diffusionsbarrieren, photokatalytische Eigenschaften (Luft- und Wasserreinigung) oder transparente Wärmedämmschichten in einem trockenen, energieeffizienten und damit umweltfreundlichen Prozess hergestellt werden. Aus

heutiger Sicht sind bei folgenden Punkten, deutliche Kosteneinsparungen und verringerte Umweltbelastungen zu erkennen:

- Die heute noch größtenteils eingesetzten industriellen Prozesse, die relativ unflexibel und energieintensiv sind und darüber hinaus hohe Mengen an belastetem Abwasser produzieren, können mittel- bis langfristig sogar ersetzt werden, da durch die ALD-Beschichtung der Wasserverbrauch sehr deutlich reduziert wird, da Wasser nur noch als Prekursor eingesetzt wird und im Prozess abreagiert. Auch eine erste Betrachtung der Energiebilanz fällt positiv aus. Bei einer Einzelbeschichtung im Versuchsreaktor reduziert sich der Energieverbrauch mit 2,0 kW/kg gegenüber 3,2 kW/kg positiv aus. Betrachtet man zukünftige Aufskalierungen so sollten Energieverbräuche deutlich unter 1 kW/kg erreichbar sein.
- Sollte es gelingen mit dem ALD-Prozess eine Garnoberfläche zu schaffen, die neben den funktionellen Eigenschaften zusätzlich einen geringeren Reibungswiderstand beim Weben aufzeigt, könnte auf eine Beschichtung des Kettgarnes vor dem Weben und somit eine spätere Entschlichtung des Gewebes nach dem Weben verzichtet werden. Bei den Schmitz-Werken wurde im Jahr 2012 220 t schwer entflammables Garn verarbeitet. Für das Entschlichten und Waschen des Garnes werden ca. 5 bis 6 l Wasser/kg Garn benötigt. Dieses würde dann ein Einsparpotential von über 1000 m³ Frisch- und Abwasser bedeuten. Selbst bei nur einer anteiligen Umsetzung ist das Einsparpotential immer noch sehr hoch. Zudem würde die Abwasserbelastung durch die heruntergewaschenen Schlichtemittel wesentlich herabgesetzt.
- Darüber hinaus wird die Umweltbelastung durch organische Phosphorverbindungen deutlich verringert, da die funktionelle Schicht nur noch als nm-dicke Schicht auf der Oberfläche vorliegt und nicht im gesamten Garn, wie bei Trevira CS®. Anhand der Datenblätter ist bekannt, dass im Trevira CS® ca. 5 mg Phosphor pro g Garn vorliegen. Bei Berechnung der Masse für eine für den Flammenschutz ausreichende 50 nm dicke Al₂O₃-Schicht kommt man auf ca. 3 µg Al₂O₃ pro g Garn, d. h. eine Verringerung um den Faktor 1000. Bei der oben angegebenen Produktionsmenge von 220 t Garn (Jahr 2012) würde diese Gesamtmenge an Garn anstelle von 1100 kg Phosphor lediglich 0,66 kg Al₂O₃ enthalten.

Konkret soll in diesem Projekt die Machbarkeit des Verfahrens anhand der Anwendungen Diffusionsbarriere und Flammenschutz demonstriert werden. Dabei sind folgende wissenschaftliche und technische Fragestellungen zu klären:

- Optimierung der Gasströmung und des Reaktordesigns zur Beschichtung der Garnspulen mit hoher Effizienz:
 - niedriger Gasverbrauch, d. h. geringe Spülzeiten und Flüsse,
 - hohe Beschichtungsrate, d. h. schnelle Gaswechsel
 - optimiertes Temperaturmanagement
- Nachweis der Schichthomogenität auf den Garnen
- Bestimmung von minimalen Schichtdicken für Diffusionsbarriere und Flammenschutz:
 - Optimierung und Untersuchung der Schichtfunktionalität
 - Wasch- und Reibbeständigkeit der Schichten
- Untersuchungen zum Einfluss der Wicklungsdichte und –dicke der Garne auf die Beschichtungshomogenität
- Untersuchungen zur Weiterverarbeitbarkeit der beschichteten Garne
 - Können diese ohne Appreturen weiterverarbeitet werden?
 - Haben die fertigen Gewebe noch die gewünschten Eigenschaften?
 - Können weitere Ausrüstungen haftfest und wirksam auf der ALD-Schicht fixiert werden? Wie wirken sich diese auf den Flammenschutz aus?

Hauptteil

Arbeitspaket 1: Grundlegende Arbeiten

In diesem Arbeitspaket wurde im ersten Schritt ein Pflichtenheft erstellt. Dies umfasste folgende Punkte:

- Herstellung von Musterwaren und grundlegende Untersuchungen
- Ausarbeitung der Funktionen Flammenschutz und Barriere für ALD-Prozesse
 - Brandprüfung nach DIN 4102 B2
 - Messung der Farbstoffmigration über Soxhlet-Extraktion
- Entwicklung eines ALD-Prozesses für Garnspulen
 - Aufbau einer entsprechenden Anlage
- Reproduzierbare Prozessergebnisse
 - Bestimmung der Schichten der Garne in den Spulen (Innen, Mitte, Außen)
 - Darstellung der Auswirkung möglicher Prozessschwankungen und sonstiger problematischer Faktoren
- Behandlung einzelner Garnspulen zur Erstellung von Musterketten
- Wirtschaftlichkeitsrechnung für den industriellen ALD- Prozess
- Darstellung sicherheitstechnischer und ökologischer Faktoren
- Recherche möglicher Anlagenbauer oder Anlagenplanung eines Eigenbaus

In Absprache mit dem Fraunhofer IST wurden dabei von den Schmitz-Werken erste Mustergarne und Textilien hergestellt. Im Einzelnen waren dies Muster aus Trevira CS®-Garnen sowie normale Polyestergewebe, die mit großmolekularen hochlichtechten jedoch weniger reibechten Farbstoffen (z. B. Teratop) sowie kleinemolekularen Farbstoffen mit geringeren Lichtechtheiten (z. B. Fantagen) gefärbt wurden. Neben dem Trevira CS® wurden des Weiteren Gewebe aus Normalpolyester nasschemisch mithilfe eines Flammenschutzmittels, in diesem Fall einer phosphorhaltigen Ausrüstung und einem nachgelagerten Thermosolprozess schwer entflammbar eingestellt. Am Fraunhofer IST wurden REM-Untersuchungen an den verschiedenen Flammenschutzbeschichtungen durchgeführt. Diese sind in der folgenden Abbildung 2 gezeigt.

Hierbei zeigte sich nur bei den thermosolierten Schichten ein Unterschied bei der Form der Garne, was möglicherweise durch den hohen Temperatureintrag hervorgerufen wird. Im Vergleich zeigten alle Standardflammschutzschichten gute Ergebnisse in der B2-Prüfung. Bei der Extraktion zeigten diese Muster keinen Unterschied zur Referenz.

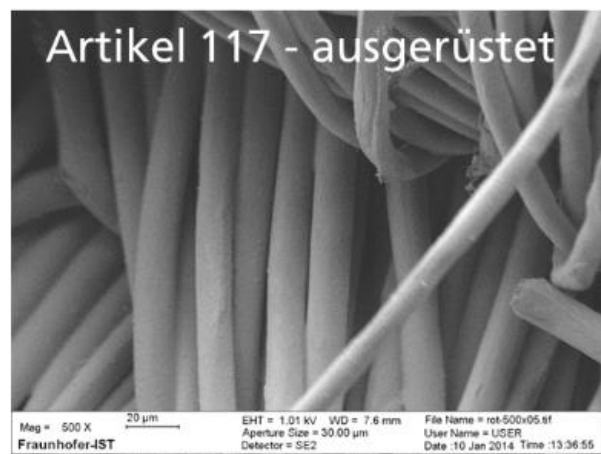
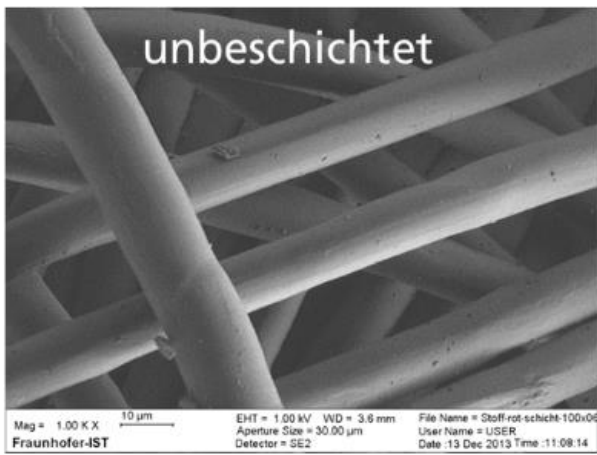


Abbildung 2: REM-Aufnahmen von verschiedenen Flammschutztextilien.

Arbeitspaket 2: Untersuchungen auf flächigen Textilien

Für die spätere Anpassung des ALD-Reaktors für die Beschichtung von Garnen in Arbeitspaket 3 wurden in diesem Arbeitspaket am Fraunhofer IST in einem bestehenden Reaktor vollflächige Abscheidungen von Al_2O_3 unter Variation der Prozessparameter durchgeführt. Aufgrund der positiven Ergebnisse aus ersten Vorversuchen wurden Al_2O_3 -Schichten mit 50 nm und 200 nm Schichtdicke abgeschieden. Erste REM-Untersuchungen zeigten, dass die Schichtabscheidung sehr uniform auf den einzelnen Filamenten gelingt. Nur bei sehr hohen Vergrößerungen sieht man einzelne Schichtfehler (Abbildung 3).

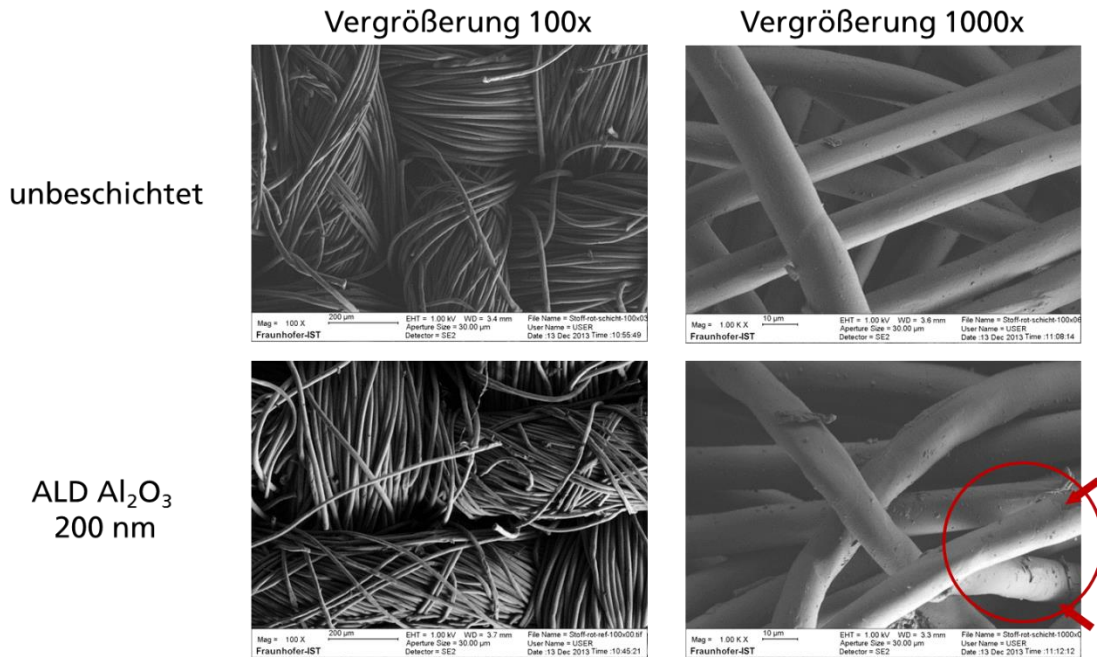


Abbildung 3: REM-Aufnahmen an unbeschichteten und mit 200 nm Al_2O_3 beschichteten Polyesterweben.

An den dünneren Schichten wurden erste Extraktionsmessungen mit Aceton durchgeführt.

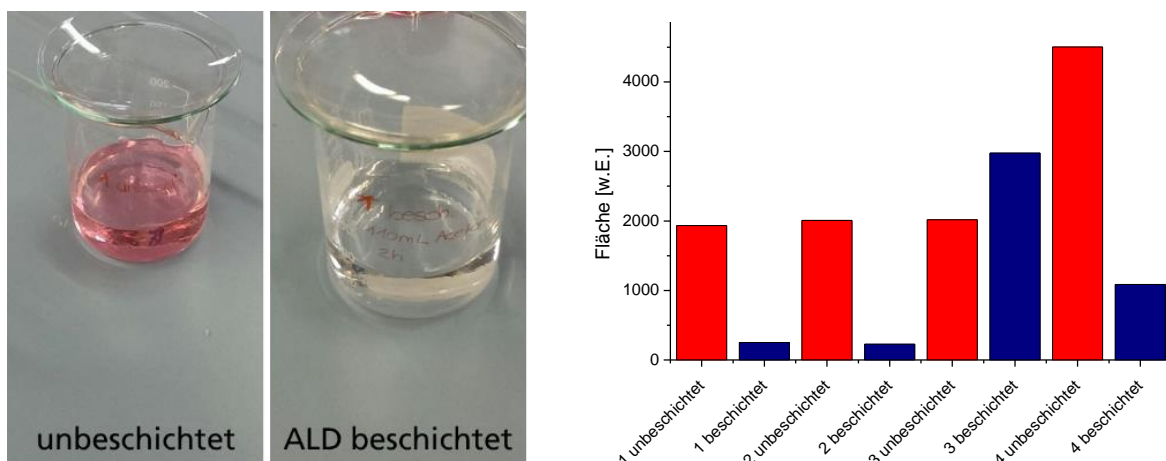


Abbildung 4: Links: Aufnahme des Acetons nach Extraktion von unbeschichteten und mit 50 nm Al_2O_3 beschichteten Polyesterweben. Rechts: Auswertung der UV-VIS-Spektren nach Extraktion für die verschiedenen Farbstoffe mit und ohne Al_2O_3 -Beschichtung

Dabei ist zu erkennen, dass die beiden Farbstoffe Unterschiede im Migrationsverhalten aufweisen. So erhält man insbesondere bei den kleinemolekularen Farbstoffen sehr gute Ergebnisse.

Parallel dazu wurden bei den Schmitz-Werken Brandprüfungen in Anlehnung an die DIN 4102 B2 an den Textilien mit sehr dicken Schichten durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass die Proben sehr schlechte Flamm- und Rauchschutzeigenschaften haben.

Kriterien	Rohware	2000 Zyklen = 200 nm Al ₂ O ₃
Mustergröße 10x10 cm ² in Anlehnung an DIN 4102 B2		
Messmarke erreicht (10 cm) vor 20 s	nein	ja
Nachbrennzeit [s]	3	30
Brandnebenerscheinungen	keine	starker Rauch/Ruß
Brennendes Abtropfen	nein	nein
Restlänge		0,0
Klassifizierung nach DIN 4102- B2	ja	nein

Um dieses Verhalten zu verstehen, wurden REM-Untersuchungen nach der B2-Brandprüfung an den Proben durchgeführt. Wie in der folgenden Abbildung zu sehen, ist das Polyester bei der B2-Prüfung vollständig herausgeschmolzen. Es blieb die keramische „Al₂O₃-Hülle“ übrig, während sich auf der Hülle zum Teil Ruß absetzte.

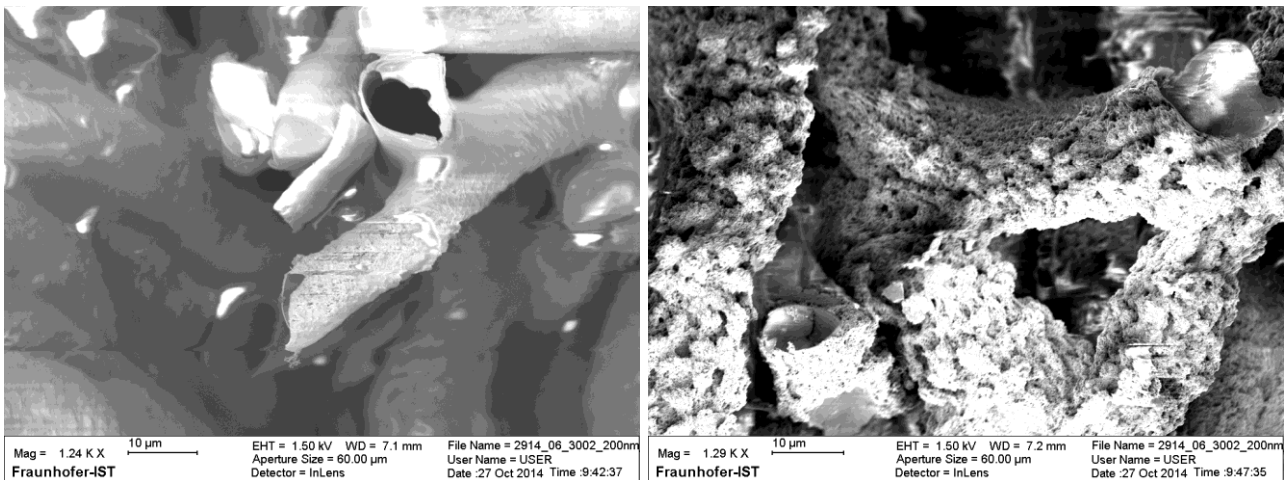


Abbildung 5: REM-Aufnahmen eines mit 200 nm Al₂O₃ beschichteten Polyester nach der B2-Prüfung.

Dieses Verhalten kann damit erklärt werden, dass die ALD-Schicht nicht nur als Migrations-, sondern auch als Sauerstoffbarriere fungiert. Polyester schmilzt normalerweise von der Flamme weg, durch die Beschichtung wird jedoch ein starres und stabiles Netzwerk generiert (s. Abbildung 5), welche das für Polyester typische Brenn- und Schmelzverhalten verhindert. Durch das Gerüst kann Polyester nur bedingt bis gar nicht schmelzen und beginnt durch Bildung lokaler Hotspots ab einer bestimmten Initialtemperatur mit fortschreitender Pyrolyse zu brennen und besteht daher die Brandprüfung nicht.

Gemeinsame Überlegungen zwischen den Projektpartnern führten zu dem Schluss, dass eine Reduzierung der Schichtdicke und damit die Verringerung der Barrierewirkung auf ein Optimum zu einer Verbesserung der Flammseigenschaften führen sollte. Daher wurde in den nächsten Schritten, die Schichtdicke sukzessive auf unter 1 nm reduziert.

Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, wurde der Extraktionstest standardisiert. Es wurde Proben von 50x50mm² eingesetzt, die für 3 h beim Siedepunkt von Aceton in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert wurden. Im Anschluss wurde die Acetonmenge wieder auf 100 ml aufgefüllt.



Abbildung 6: Aufbau der Soxhlet-Extraktion

Anhand der UV-VIS-Spektren in Abbildung 7 ist zu erkennen, dass bereits 1 nm dicke Schichten eine sehr hohe Diffusionsbarriere für die beiden Farbstoffe Teratop und Fantagen aufweisen. Dickere Schichten haben schlechtere Barriereigenschaften. Eine mögliche Erklärung ist die zunehmende Rissbildung bei dickeren Schichten, wenn das Gewebe geknickt wird.

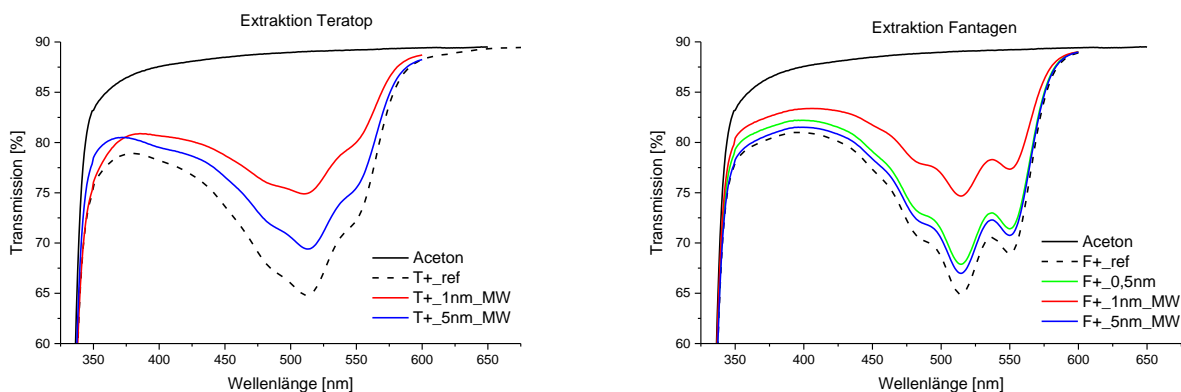


Abbildung 7: UV-VIS-Spektren nach Extraktion Al₂O₃ beschichteter Polyester mit verschiedenen Schichtdicken.

Dünnere Schichtdicken bergen allerdings auch die Gefahr, dass die Schichten durch mechanische Belastung schnell abgerieben werden und damit die Wirkung nicht mehr gegeben ist. Daher wurden bei den Schmitz-Werken entsprechende Wasch- und Abriebtests an den Proben durchgeführt und diese danach extrahiert.

Zur Beurteilung der Farbechtheit und damit die Beständigkeit der aufgetragenen Schicht wurden zwei unterschiedliche Prüfungen herangezogen. Zum einen erfolgte die Prüfung der Waschechtheit nach DIN EN ISO 105-C03. Dazu wurden Proben der Größe 10 x 4 cm² an der schmalen Seite mit Mehrfaser-Begleitgewebe vernäht und fünf Zyklen bei 60°C in Seifen-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen wurde sowohl das Ausbluten der Probe als auch das Anbluten des Mehrfaser-Begleitgewebes beurteilt. Dabei zieht der Farbstoff unterschiedlich auf die verschiedenen Teile des Begleitgewebes auf (u.a. Baumwolle, Wolle, Polyamid). Je weniger An- und Ausbluten eine Probe zeigt, desto stabiler ist letztendlich die aufgetragene Schicht.



Abbildung 8: Prüfapparatur zur Bestimmung der Scheuerbeständigkeit von textilen Flächengebilden.

Außerdem wurden zur Beurteilung der Abnutzung der Probe und deren aufgetragener Schicht die DIN EN ISO 12947-2 „Bestimmung der Scheuerbeständigkeit von textilen Flächengebilden mit dem Martindale-Verfahren“ herangezogen. In Teil 2 dieser Norm wird im Speziellen die Probenzerstörung geprüft. Im Falle dieses Projektes wurde dabei allerdings nicht auf die Zerstörung des Gewebes, sondern der Al₂O₃-Schicht geachtet, so dass die Zyklenzahl auf 100 Touren reduziert und direkt im Anschluss farbmetrisch auf eine Veränderung der Schicht bzw. der textilen Oberfläche geprüft wurde. Eine kreisförmige Probe des zu testenden Textils wird in einem Probenhalter befestigt und unter definierter Gewichtsbelastung gegen ein wollenes Standardgewebe gerieben wird (Abbildung 8).

Auch in Bezug auf die Schichtbeständigkeit zeigen die 1 nm dicken Al₂O₃-Schichten die besten Ergebnisse, wie anhand der UV-VIS-Spektren der folgenden Abbildung zu sehen ist.

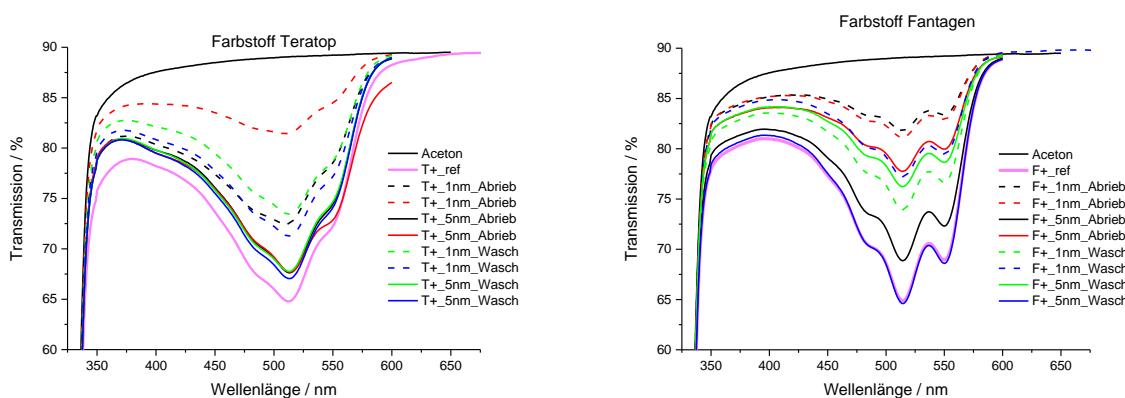


Abbildung 9: UV-VIS-Spektren nach Extraktion Al₂O₃ beschichteter Polyester mit verschiedenen Schichtdicken nach Abrieb- und Waschtest.

Insbesondere beim Fantagen sind nahezu keine Unterschiede zu den Proben vor den Belastungstests zu erkennen. Tendenziell haben die Waschzyklen einen stärkeren Einfluss auf das beschichtete Material.

Des Weiteren wurden bei den Schmitz-Werken Farbmessungen nach dem CIE L*a*b-System unter Normtageslicht D65 durchgeführt, um die Auswirkungen der Beschichtung auf die Produktfarbe zu evaluieren.

Der Farbraum des L*a*b*-Systems, auch CIELAB-System genannt, ist einerseits durch die Helligkeit L* und andererseits durch die Farbkoordinaten a* und b* gekennzeichnet. In Abbildung 10 ist der vollständige Farbkörper gezeigt, in der die a*b*-Werte gleichzeitig den Farbton sowie die Buntheit einer angeben Farbe angeben ähnlich der Eigenschaft der Farbsättigung. Die Vorzeichen geben die Farbrichtung an: +a* deutet auf einen Rotanteil hin, während -a* in Richtung Grün zeigt. Dementsprechend steht +b* für Gelb, und -b* für Blau. Im Koordinatensprung, dem Achsenschnittpunkt, befindet sich ein neutrales Grau ohne jegliche Buntheit. Mit wachsenden a*b*-Werten, also mit steigender Entfernung des Farbortes von der Mitte, wird die Buntheit größer. Im L*a*b*-Farbraum können Farbunterschiede mit Hilfe eines einzigen numerischen Wertes ΔE angegeben werden, der aber nur den Betrag der Farbdifferenz angibt und nicht deren Richtung. Die Farbabweichung berechnet sich wie folgt [Kon15]

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)}$$

Um den Einfluss der Beanspruchung durch Waschen und Abrieb deutlich zu machen, wurden Farbmessungen nach verschiedenen Prozessschritten durchgeführt und die jeweilige Farbdifferenz zwischen den Schritten bestimmt. Alle Schichten zeigen eine geringfügige Verschiebung in Richtung blau.

		CIELAB-Farbabstände (Schritt 1 zu Ref)
Teratop mit Nachreinigung	1 nm Al2O3	1,6
Teratop mit Nachreinigung	1 nm Al2O3	2,5
Teratop mit Nachreinigung	1 nm Al2O3	1,5
Teratop mit Nachreinigung	1 nm Al2O3	1,2
Fantagen mit Nachreinigung		
Fantagen mit Nachreinigung	1 nm Al2O3	2,6
Fantagen mit Nachreinigung	1 nm Al2O3	3,0
Fantagen mit Nachreinigung	1 nm Al2O3	4,3
Fantagen mit Nachreinigung	1 nm Al2O3	3,1
Teratop mit Nachreinigung		
Teratop mit Nachreinigung	5 nm Al2O3	1,3
Teratop mit Nachreinigung	5 nm Al2O3	2,0
Teratop mit Nachreinigung	5 nm Al2O3	1,9
Teratop mit Nachreinigung	5 nm Al2O3	1,6
Fantagen mit Nachreinigung		
Fantagen mit Nachreinigung	5 nm Al2O3	2,8
Fantagen mit Nachreinigung	5 nm Al2O3	3,1
Fantagen mit Nachreinigung	5 nm Al2O3	3,8
Fantagen mit Nachreinigung	5 nm Al2O3	2,6

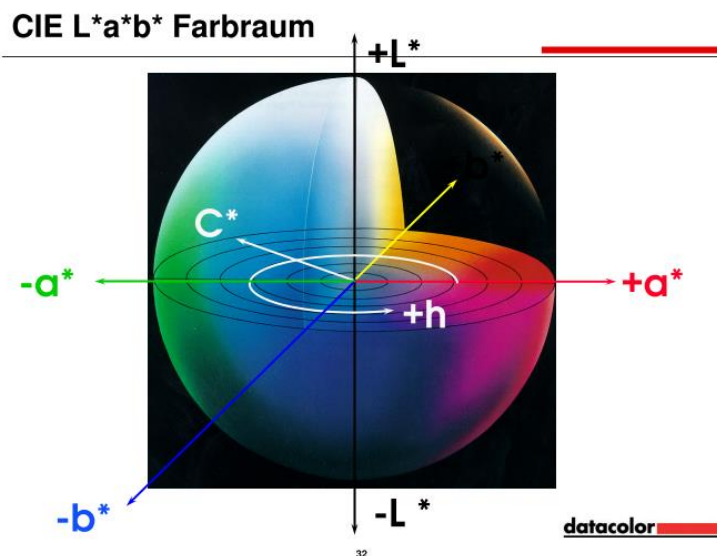


Abbildung 10: CIE L*a*b Messungen an beschichteten Proben

Untersuchungen zum Brand- und Schmelzverhalten haben gezeigt, dass Polyester-Fasern sich bei erhöhten Temperaturen (> 80°C) öffnen und dadurch die spezifische Oberfläche während des Beschichtungsprozesses erhöhen. Der dadurch generierte Anteil an erhöhter Fläche steht den Precursorgasen als Adsorptionsplatz zur Verfügung und verhindert nach Ablauf der Beschichtungszyklen, dass sich die Fasern beim Abkühlen auf Raumtemperatur wieder schließen. Diese Erhöhung bedingt eine zusätzliche Bildung von Pyrolyseprodukten, die vermehrt mit der Substratoberfläche in Kontakt treten können.

Es konnte gezeigt werden, dass durch gleichzeitige Reduzierung der Beschichtungstemperatur auf ca. 70°C, sowie durch starke Reduzierung der Schichtdicke auf 1-2 nm ein stabiler Prozessraum gefunden wurde, der die oben genannten Nachteile kompensiert. Die Verringerung der Substrattemperatur ging mit einer Erhöhung der Spülzeiten einher, um stabile Adsorptions- und Desorptionsprozesse der Precursoren zu gewährleisten, sowie um eine Partikelgenerierung auf und im Substrat zu vermeiden. Die Brandprüfungen an diesen Systemen wurden gemäß DIN 4102 durchgeführt, in der eine definierte Flamme für einen bestimmten Zeitraum unter die Probe geführt wird und das Brandverhalten beobachtet wird. Die entwickelten Schichtsysteme auf Al₂O₃-Basis haben hierbei weder die Messmarke vor 20 s erreicht noch eine lange Nachbrennzeit aufgezeigt. Es lagen keine Brandnebenerscheinungen wie starker Ruß oder Rauch vor sowie auch kein brennendes Abtropfen.

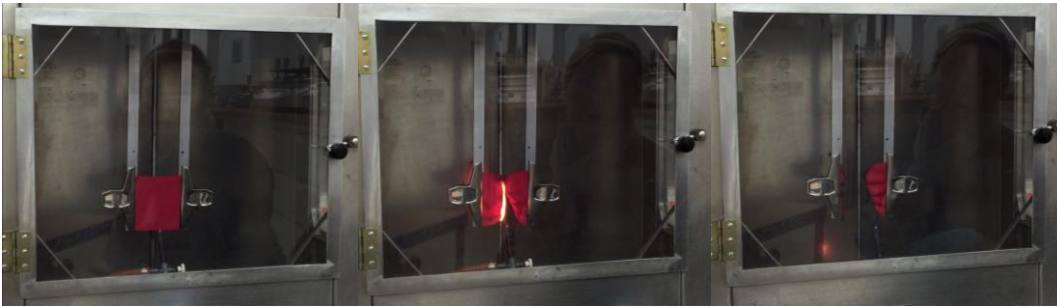


Abbildung 11: Start bis Ende der Brandprüfung am unbeschichteten Textil (oben: von links bis rechts) und am beschichteten Textil (unten: von links nach rechts.)

Diese Eigenschaften kategorisieren die eingesetzten Probensätze nicht nur gemäß DIN 4102 B2, wie ursprünglich im Projektantrag als Ziel definiert, sondern zeigen die Tendenz auch die B1-Prüfung zu bestehen. Dies macht die Schichtsysteme unmittelbar vergleichbar mit kommerziellen Flammschutzchemikalien auf Halogenbasis. Die entwickelten Schichtsysteme erlauben damit eine nachträgliche Flammschutzfunktionalisierung von unbehandelten Textilien. Damit konnte der erste Meilenstein erreicht werden.

Arbeitspaket 3: Untersuchungen an Garnen

Parallel zu den Untersuchungen zur Abscheidung von Al_2O_3 -Schichten auf flächigen Mustern und deren funktionaler Charakterisierung in Arbeitspaket 2 wurde in Arbeitspaket 3 der ALD-Reaktor so an die Garnbeschichtung angepasst, dass eine ALD-Beschichtung von Garnrollen von 300 mm Höhe möglich ist.

Der zu entwickelnde Reaktionsraum erfordert mehrere aufeinander angepasste Kernkomponenten, die einen Einfluss auf die Schichtqualität haben (s. Abbildung 12). Klassische ALD-Reaktoren basieren auf viskoser und laminarer Strömung der eingesetzten Gase durch den Reaktor, um die Zykluszeit minimal zu halten und um auf aufwändige Vakuumtechnik verzichten zu können. Im Unterschied dazu verfolgt der geplante Ansatz die gerichtete Durchdringung des zu beschichteten Garns auf der Garnspule. Diese gerichtete Gasströmung soll durch eine regelbare, genau abgestimmte Druckdifferenz im Precursorstrang und im Pumpstrang realisiert werden. Die Garnrolle stellt in diesem Fall die Grenzschicht der beiden Druckbereiche dar, wodurch garantiert werden soll, dass in diesem Bereich der Konzentrationsunterschied der eingesetzten Precursoren nivelliert wird und die Moleküle homogen an der Garnoberfläche chemisorbiert werden.

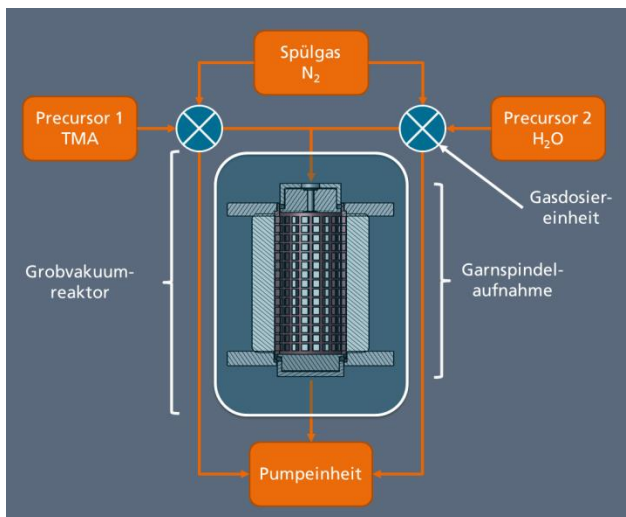


Abbildung 12: Geplante apparative Überführung des ALD-Prozesses

In gängigen Reaktoren werden die zu beschichteten Substrate, zumeist 2D-Si-Wafer, laminar überströmt. Die Gasführung durch den Reaktor und die Garnspindel sowie die daran angepassten Dosierungseinheiten sollen erstmals die homogene Abscheidung kompakter Metalloxide auf den Garnpolymeren, wie sie produktionsnah eingesetzt werden, ermöglichen. Dazu muss das System entsprechend angepasst und optimiert werden. Der thermische Eintrag wird durch vorgeheizte Spülgase und ein optimiertes Energieeintragskonzept minimal gehalten, sodass der Prozess bei garnverträglichen Temperaturen unter 120°C durchgeführt werden kann.

Zur Sicherstellung eines effizienten Gasaustausches im zu verwendenden ALD-Reaktor wurde der Ansatz einer modularen Peripherie (s. Abbildung 13) verfolgt, um in den ersten Schritten die Leistungsfähigkeit der Gas- bzw. Precursorversorgung und die Basisanlage zu untersuchen. Darauf aufbauend wurde eine Reaktionskammer eingesetzt, die dimensional vergleichbar mit dem künftig eingesetzten Reaktor ist. Die Gasversorgung zeichnet sich durch zwei dampfdruckgesteuerte Precursorstränge aus, deren Versorgungslinien über die Vakuumpumpe evakuiert oder durch den aufgereinigten Stickstoff durchströmt werden können, um Querkontaminationen zu minimieren und die Verweilzeit der Precursor in den jeweiligen Versorgungslinien sowie im Reaktor zu reduzieren und damit die Beschichtungsrate pro Zeiteinheit zu erhöhen.

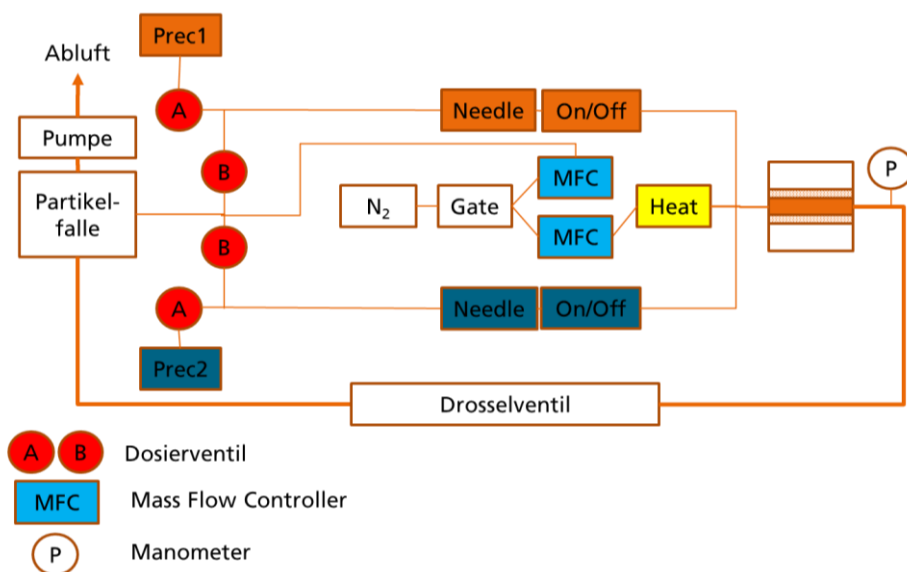


Abbildung 13: Prinzipskizze der Gasversorgung

Durch den Einsatz indirekter Heizelemente ist ein sanftes Aufheizen des Spülgases und der Arbeitsgase möglich, um ein Schichtdickenwachstum durch sich zersetzende Precursorgase zu verhindern. Hierzu musste die Rohrheizung derart angepasst werden, dass ein hoher Wärmeübertrag und Kontaktfläche zur Heizung bei gleichzeitig geringen Leckraten und Diffusionsprozessen gewährleistet wird, um den benötigten thermischen Energieeintrag in die Precursorlinie und in den Reaktor zu erhalten. Auf Basis der Inertgasheizung wurde ein ummanteltes Kompartiment designt und konstruiert, das mit mehreren Rohrpatronen beheizt wird und eine hohe Kontaktfläche für den Wärmeaustausch bietet. Die Adaption und Integration des Heizers führte jedoch zu einer hohen Leckrate beim Helium-Leckage-Test. Während Gaseingang und -ausgang ohne Verluste in den Heizer integriert werden konnte, stellte die Abdichtung des Heizblocks über alle Dichtflächen ein großes Problem dar, da die Diffusion von H_2O und O_2 in die Gasversorgung zu unerwünschten CVD-Prozessen führt und die unterschiedlichen Precursorlinien kontaminieren können, sodass ein reproduzierbarer Beschichtungsprozess nicht weiter möglich war und zu Verzögerungen im Projektlauf führte.

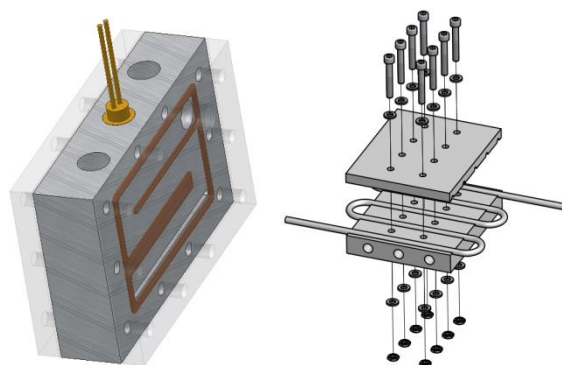


Abbildung 14: Ursprüngliches Heizkonzept (links) und optimiertes Heizsystem (rechts).

Durch die Verwendung einer ummantelnden Rohrheizung konnte das Heizkonzept weiterentwickelt werden, sodass ein geschlossenes Heizsystem mit geringer Leckrate (10^{-5} sccm) vorliegt, das vor dem Abscheidungsprozess mit hohen Gasflüssen (20 slm) im Niederdruck betrieben werden kann. Dieses ermöglicht ein schnelles Aufheizung der Linien und des Reaktors und daran anschließend eine für den Prozessbetrieb notwendige Reduzierung der Gasflüsse auf 0,5 slm im Niederdruck. Das

System erlaubt eine reproduzierbare Temperaturstabilität von ca. ± 5 K über einen Zeitraum von über 1 h und ist damit für den Einsatz zur Erzeugung der geplanten Schichtsysteme und Probenmaterialien geeignet (s. Abbildung 15).

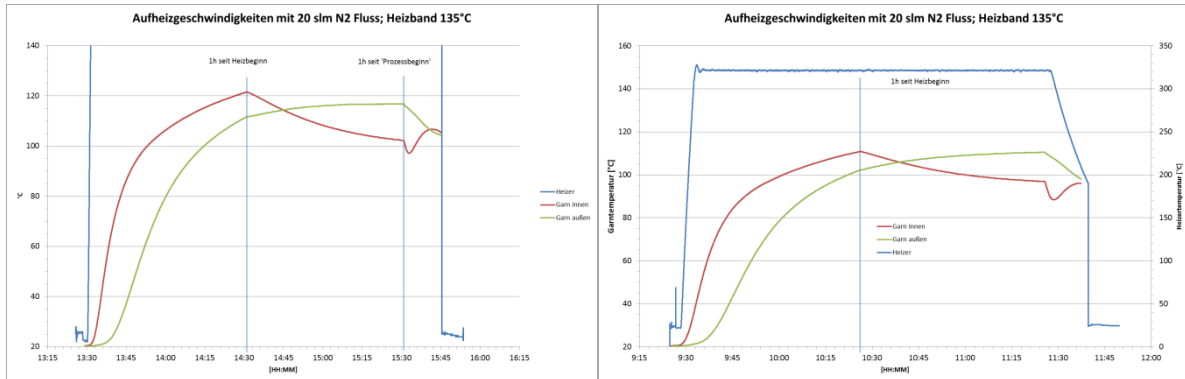


Abbildung 15: Darstellung der Aufheizgeschwindigkeit und der Temperaturstabilität in Abhängigkeit der Gasflüsse mit dem ursprünglichen Heizkonzept (links) und dem optimierten Heizsystem (rechts).

Parallel zur Charakterisierung und Optimierung des Heizsystems wurde die Beschichtungsanlage als ein für Garnrollen kompatibler Basisreaktor entsprechend angepasst. Von elementarer Bedeutung war hierbei die Möglichkeit der Beschichtung von Textilien, Garnen und ähnlich porösen Materialien. Hierfür wurde eine Probenaufnahme konstruiert und eingesetzt, die folgenden Anforderungen entsprechen sollte:

- Homogene Verteilung der Precursoren im Zufluss
- Minimaler Einfluss auf den Druckgradienten, der primär durch die Gasdurchlässigkeit der Probe beeinflusst wird
- Geringes Totvolumen innerhalb der Probenaufnahme, um CVD-Prozesse zu verhindern
- Hohe Adaptierbarkeit auf andere Materialien, um flexibel auf eine hohe Substratvielfalt reagieren zu können
- Modularer Aufbau, um mehrere Einheiten parallel einsetzen zu können
- Einfache Integration in bestehende Reaktoren
- Ausreichende Gasraumabdichtung, um Leckströme und damit potenzielle CVD-Prozesse zu vermeiden

Das umgesetzte konstruierte Konzept (s. Abbildung 16) besteht aus zwei Komponenten, der gasdurchlässigen Wickelaufnahme und den Konterscheiben, die zum Abdichten der Wickelaufnahme eingesetzt werden und den Übergang zur Gasversorgung darstellen. Dieses Reaktorelement gewährleistet ein einfaches Handling unter den oben genannten Punkten und leitet den Precursorfluss durch das zu beschichtende Substrat.

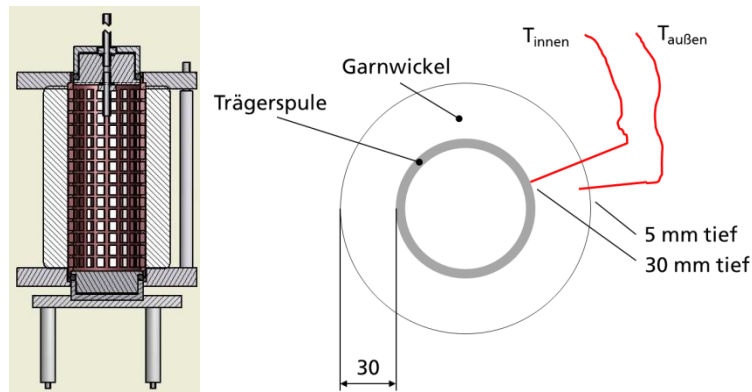


Abbildung 16: Prinzipskizze der Reaktionskammer (links) und Temperaturmessung am Zielsubstrat (rechts).

Die Textilaufnahme konnte erfolgreich in den Reaktor integriert, an die entwickelte Gasversorgung angeschlossen und in Betrieb genommen werden. Sie stellt damit die Grundlage für eine thermische Atomlagenabscheidung an porösen Materialien dar. Die in-situ-Monitorierung der Temperatur erlaubt hierbei eine Steuerung der Temperaturen, um einerseits die Garnwickel auf geeignete Prozesstemperaturen zu erwärmen, andererseits können durch den entwickelten Aufbau Temperaturgradienten minimiert und somit der Einfluss unterschiedlicher Garnrollendicken und -verteilungen evaluiert werden, um einen späteren Einfluss der Beschichtungsparameter auf unterschiedliche Garnrollenvarianten zu bewerten.

Oberhalb des Reaktors wurde eine Laminarflowbox installiert, um möglichst saubere Bedingungen zu gewährleisten. Die Anlage ist entsprechend modular aufgebaut (s. Abbildung 18), damit auch neue und weitere Komponenten integriert und getestet werden können. Des Weiteren wurde eine vollautomatisierte Steuerung mit NOT-Aus Kreislauf auf Basis einer Siemens LOGO programmiert, so dass die Prozesse nach einstellen der Zykluszeiten vollautomatisiert ablaufen können. Der Not-Aus-Kreislauf ermöglicht ein kontrolliertes Herunterfahren der Anlage auch in Situationen wie Stromausfall oder Anlagenstörung.

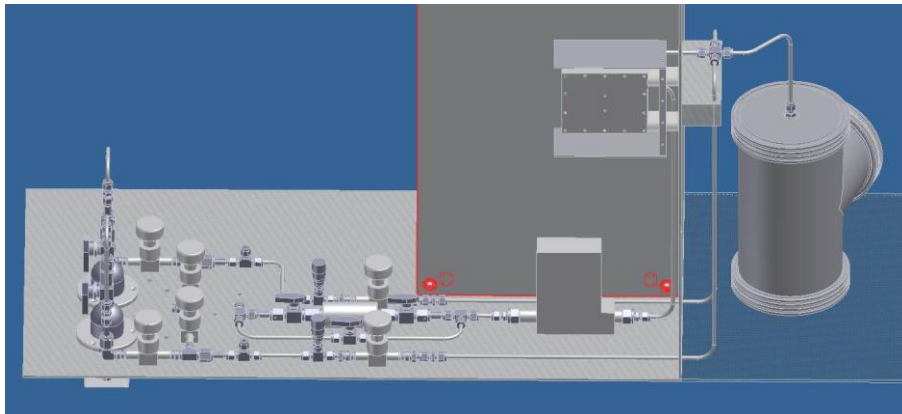


Abbildung 17: 3D-Zeichnung der Gasversorgung. Zu erkennen sind die entsprechende Verrohrung und die Anordnung der Schaltventile, sowie Precursorgefäße und Mass-Flow-Controller.

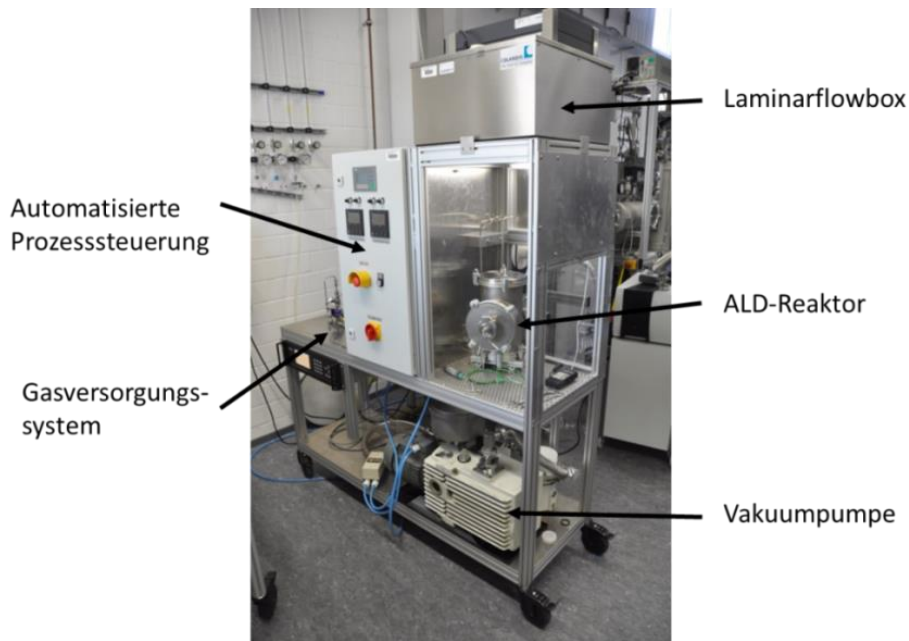


Abbildung 18: Foto der Gesamtanlage.

Da in dem Projekt poröse und großvolumige Proben und Oberflächen eingesetzt werden sollen, ist eine hohe Dosierung der einzusetzenden Precursor notwendig, um eine vollständige Sättigung der Oberflächenplätze zu gewährleisten. Daher finden inerte Faltenbalgventile Einsatz, die für Schaltungen im ein- bis zweistelligen Sekundenbereich geeignet sind. Bei diesen hohen Dosierungszeiten muss insbesondere auf eine hohe Evakuierungs- und Spülleistung in den jeweiligen Dosierungslinien geachtet werden, um Leckagen in den Dosierventilen oder Precursor-Verschleppungen in den Linien zu verhindern. Zur Aufrechterhaltung ausreichender Dampfdrücke bei Raumtemperatur wurden 5 L-Precursorcontainer eingesetzt, damit auch über die gesamte Dosierzeit der Dampfdruck stabil gehalten werden kann und damit vergleichbare Sättigungszeiten erlaubt.

In ersten Untersuchungen wurden vollflächige Materialien beschichtet, um Informationen über benötigte Schichtdicken und Spülzyklen zu erhalten sowie um die Puls- und Spülzeiten bestimmen und optimieren zu können. Durch massenspektrometrische Untersuchungen wurden hierbei in Abhängigkeit der unterschiedlichen Spül- und Dosierungszyklen die Produkte der Precursorchemisorption quantitativ untersucht, um das Sättigungsverhalten der beiden eingesetzten Precursoren zu bestimmen sowie um die Spülzeiten derart anzupassen, dass CVD-Reaktionen und damit Partikelgenerierung im Reaktor ausgeschlossen werden können.

Die Prozessschritte bei der Abscheidung von Al_2O_3 sind in folgende Teilschritte unterteilt:

1. Precursor Trimethylaluminium (TMA)
Adsorption an terminale OH-Gruppen bis zur Passivierung
$$\text{Al}(\text{CH}_3)_3 + \text{AlOH}^* \rightarrow \text{AlOAl}(\text{CH}_3)_2^* + \text{CH}_4$$
2. Spülschritt
Entfernen des überschüssigen Precursors / der Nebenprodukte
3. Precursor H_2O
$$\text{H}_2\text{O} + \text{AlCH}_3^* \rightarrow \text{AlOH}^* + \text{CH}_4$$
4. Spülschritt
Entfernen des überschüssigen Precursors / der Nebenprodukte

Durch die quantitative Auswertung der CH₄- und H₂O-Peaks der bei den jeweiligen Teilschritten entstehenden Nebenprodukte konnten am Al₂O₃-Prozess Parametersätze ermittelt und evaluiert werden, um einerseits die bestmögliche Vermeidung von Querkontaminationen im Reaktor zu erhalten sowie um andererseits reproduzierbare und stabile Bedingungen bei der Abscheidung auf Probensubstraten mit hohen spezifischen Oberflächen zu ermöglichen.

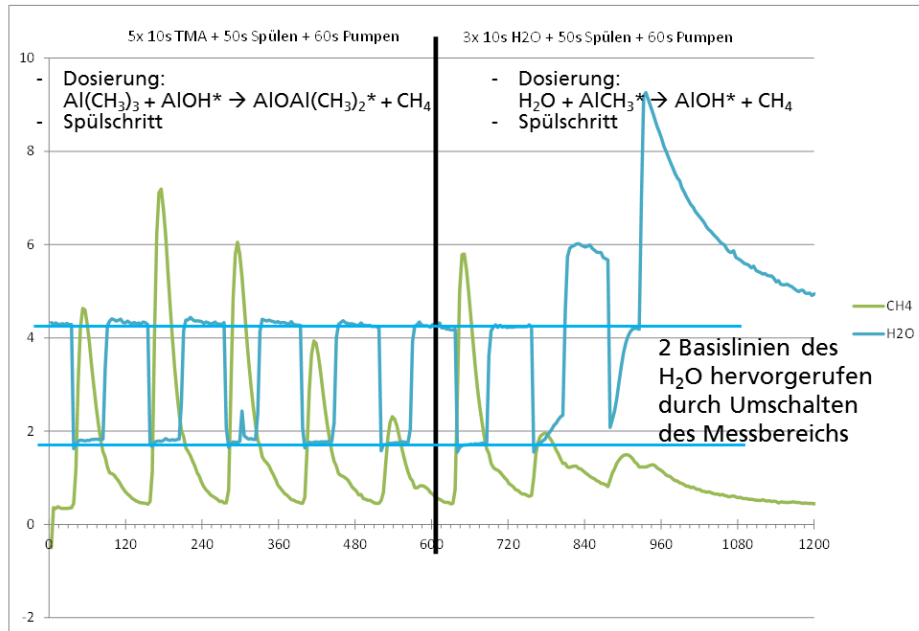


Abbildung 19: Optimierung der Puls- und Spülzeiten über Massenspektroskopie

Durch Anpassung der Puls- und Spülzeiten für die einzelnen Precursorstränge wurden die Precursorpulse derart eingestellt, dass ein Maximum an Methan während beider Precursordosierungen zu beobachten ist. Methan entsteht im ersten und zweiten Dosierschritt bei beiden Precursoren und erlaubt dadurch eine Aussage über chemisorbierte Al-Zwischenprodukte, deren Adsorptionsschritte zur Methanabspaltung führt (s. Abbildung 19).

In Abbildung 20 ist der homogene Verlauf der einzelnen Zyklen sehr gut zu erkennen. Der leichte Anstieg des CH₄-Peaks nach dem TMA-Puls ist auf eine höhere Anzahl an Adsorptionsplätzen für das Molekül zurückzuführen, da sich zu Anfang erst eine Submonolage ausbildet.

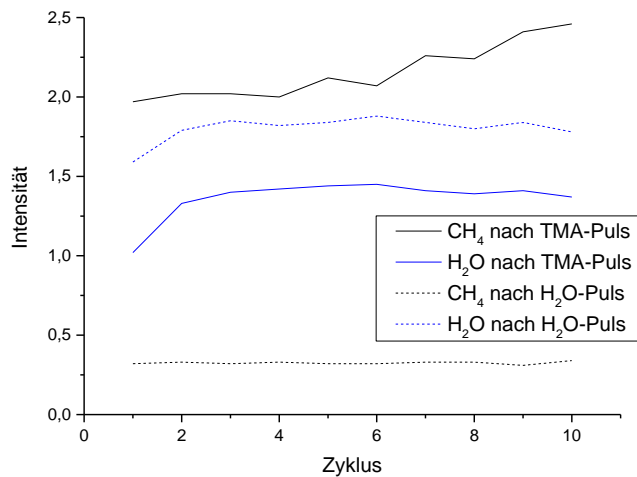
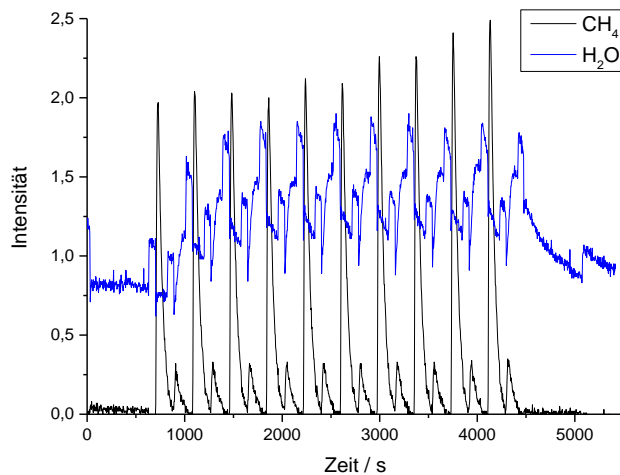


Abbildung 20: Massenspektrometrische Untersuchungen der Al_2O_3 -Teilschritte. Oben: Auftragung der Intensität der CH_4 und H_2O -Peaks gegen die Zeit. Unten: Auswertung der CH_4 und H_2O -Peaks für die einzelnen Zyklen.

Für den eingesetzten Reaktor konnten dadurch die relevanten Dosierzeiten der jeweiligen Precursorlinien sowie die daran angepassten Spülzeiten bestimmt werden, um darauf aufbauend die Parameter auf den neuen Reaktor zu übertragen. In diesem Zusammenhang ist besonders die Dampfdruckstabilität der eingesetzten Precursorgase bei Raumtemperatur zu erwähnen, die erst durch Verwendung großer Precursorgefäßvolumina gewährleistet wird.

Im Verlauf der Untersuchungen hat sich der große Einfluss ausreichender Spülung des Reaktors vor, während und nach den einzelnen Precursorschritten gezeigt (s. Abbildung 21). Im Vorfeld der Beschichtung muss gewährleistet sein, dass kein zusätzliches Wasser im Textil/Garn vorhanden ist, um unkontrollierte CVD-Reaktionen und damit Partikelbildung auf dem Substrat zu vermeiden. Eine Überdosierung einzelner Precursor führt zur Verlängerung der Spülzeiten. Insbesondere beim Wasserpuls ist auf eine kontrollierte Dosierung zu achten, um eine Überdosierung und unnötige Spülzeiten zu verringern.

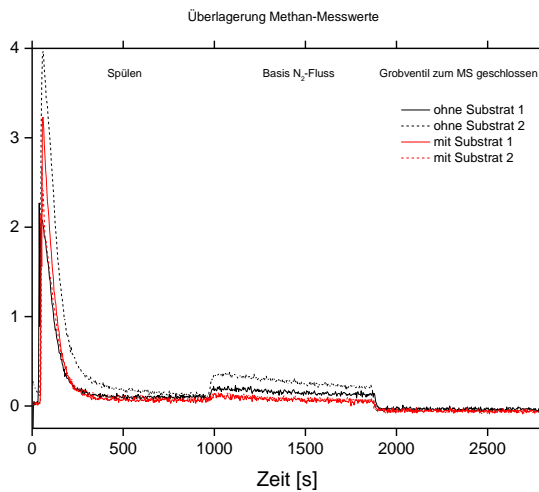


Abbildung 21: Methan-Abklinguntersuchung im Reaktor

An den im Garnreaktor funktionalisierten Textilabschnitte und Garnrollen (s. Abbildung 22) wurden Al_2O_3 -Prozesse gefahren, um eine erste Übertragung der Prozessparameter zum neuen Setup zu erhalten. In Anlehnung an die bisherigen Datensätzen aus beiden Reaktortypen wurden die Beschichtungsprozesse durch eine Reaktoroptimierung derart angepasst, dass die Spül- und Dosierungszeiten den neuen Geometrieanforderungen entsprechen.

Tabelle 1: Übersicht der variierten Parameterbereiche

Heizertemperatur	175 - 335	°C
Heizbandtemperatur	100 - 135	°C
Prozessdruck	6	mbar
Vorheizdauer	60 - 240	min
N₂-Fluss beim Heizen	20	slm
N₂-Fluss beim Beschichten	0,5 - 2	slm
Pulsdauer Precursor 1 – H₂O	1 - 40	s
Pulsdauer Precursor 2 – TMA	1 - 60	s
Purgedauer N₂	120 - 600	s
Zykluszahl	10 - 100	
Reaktorspülung	300 - 600	s

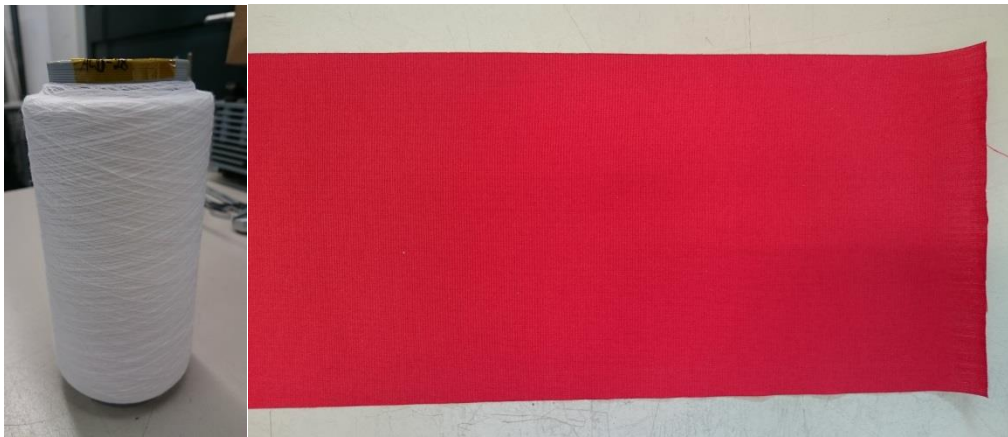


Abbildung 22: Funktionalisierte Garnrollen (links) und gewebte Garne (rechts) als Flächentextil.

Aus der Prozessparametervariation konnten Parametersätze gefunden werden, die die Farbstoffextraktion aus dem gefärbten Textil um mindestens 10% für die behandelte Referenz und um mindestens 30% für die unbehandelte Referenz verringern konnten. Die Schichtdicke der abgeschiedenen Schicht betrug hierbei 1 - 2 nm.

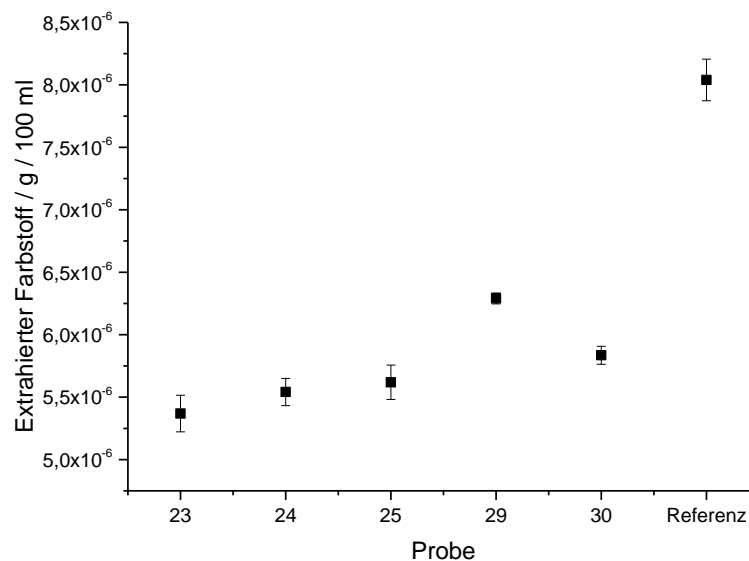


Abbildung 23: Extraktionsergebnisse der beschichteten und unbeschichteten Proben (Referenz).

Zur weitergehenden Charakterisierung der funktionalisierten Proben wurden diese bei den Schmitz-Werken umfassend untersucht. Die beschichtete textilen Muster mit Schichtdicke zwischen 1 und 10 nm zeigen in der Waschechtheitsprüfung eine gleich gute Barrierewirkung. Nach 5 Zyklen á 60 °C ist sowohl das Anbluten des Begleitgewebes als auch das Ausbluten des roten Originalgewebes selbst bei einer kritischen Farbe minimal (Abbildung 24). Bereits durch den Auftrag dünner ALD-Schichten kann die Reibechtheit der getesteten Muster auch in echtheitskritischen Farben um eine halbe Note verbessert werden.



Abbildung 24: Aufnahme der Teststreifen nach Waschechtheitsprüfung..

Die Analytik der Polyestergarne nach 10 und 20 ALD-Zyklen (entsprechen ca. einer 1 und 2 nm dicken Al_2O_3 -Schicht) wurde wie folgt untersucht:

- Prüfung der Haarigkeit mit Spinnerschrecktafeln am Spulenanfang
- Uster-Garngleichmäßigkeit
- Prüfung der Garnfestigkeit und -dehnung am Statimat
- Simulierung der Faden-Faden-Reibung (Trahtest)
- Wiederholte Prüfung der Haarigkeit in der Spulenmitte

Die optische Haarigkeit des ALD-beschichteten Garns scheint höher als die des Rohgarns, dieser Effekt konnte aber nicht durch die Messdaten bestätigt werden. Die Haarigkeit kann durch Spülprozesse während der Reaktion verursacht werden. Eine erhöhte Haarigkeit durch das Umspulen auf die im Projekt verwendeten Garnrollen kann dabei ausgeschlossen werden, da das umgespulte Rohgarn keine erhöhte Haarigkeit aufweist. Überdies kann der Effekt auch durch eine Lichtstreuung aufgrund der aufgetragenen Al_2O_3 -Schicht hervorgerufen werden. Um das Phänomen generell zu erklären sind weitere Untersuchungen notwendig.

Die weiteren Prüfungen der Garnqualität zeigen keine signifikanten Unterschiede zwischen Rohgarn und beschichtetem Garn auf. Der ALD-Prozess hat daher beim Einsatz geringer Schichtdicken zwischen 1 und 2 nm keinen negativen Einfluss auf die Garneigenschaften wie Dehnung, Festigkeit und Gleichmäßigkeit. Auch der „Trahtest“ weist keinen erhöhten Garn- oder Schichtabrieb auf. Zur Feststellung signifikanter Unterschiede in der Faden-Faden-Reibung ist jedoch die Untersuchung einer größeren Menge Garn notwendig.

Zum Transfer der bisherigen Ergebnisse von 2D auf 3D sowie die Eignungsprüfung der funktionalisierten technische Garne wurden gefärbte und ungefärbte Garne gescreent (Beschichtungstemperatur und Schichtdicke) sowie der Einfluss der Wicklungsdichte und –dicke der Garne auf die Beschichtungshomogenität in der Tiefe des Materials untersucht. Hierfür musste die Schichtdicke an unterschiedlichen Orten innerhalb des Reaktors sowie an verschiedenen Positionen innerhalb der aufgewickelten Garnrolle untersucht werden. Eine verlässliche Aussage über eine Schichtdickenverteilung und –uniformität bei Schichtdicken unter 10 nm ist auf komplexen Garnstrukturen und Filamenten nicht möglich. Daher wurden Si-Waferstücke an mehreren Positionen innerhalb der Rollen durch Umspulen des Garns eingebracht (s. Abbildung 25: *Links: Beschichtung der Garnrollen mit Siliziumwafern*).

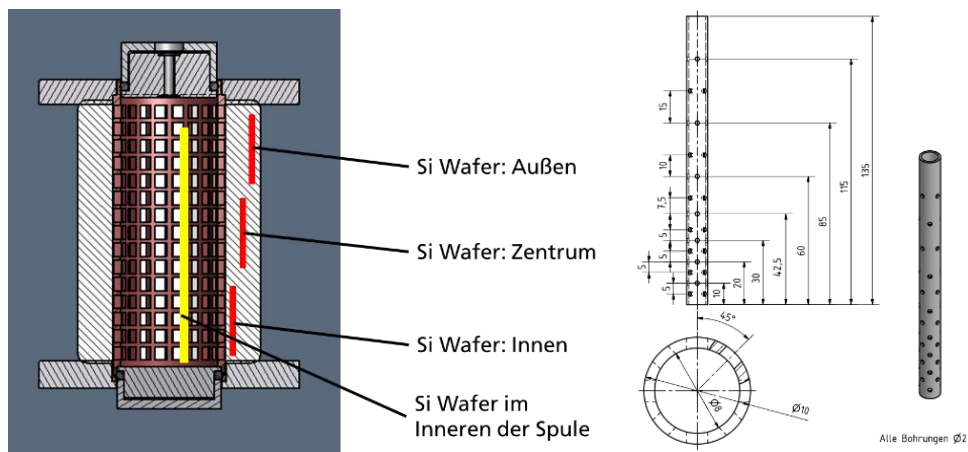


Abbildung 25: Links: Beschichtung der Garnrollen mit Siliziumwafern; rechts: Zeichnung der Gaslanze

Mittels Ellipsometrie wurde die Al_2O_3 -Schicht auf den Siliziumwafern ausgewertet und Homogenität des Gasflusses sowie der Precursordosierung und Spülleistung evaluiert. Hierbei zeigten sich insbesondere im unteren Bereich der Garnrollenaufnahme hohe Partikelbelastungen, die durch Überdosierung der Precursor und mangelnder Gasvermischung beim Spülen mit Stickstoff zustande gekommen sind. Zur Erhöhung der Homogenität und Gasverteilung der Precursorgase innerhalb der Garnrollenaufnahme wurde eine Verteilerlanze (s. Abbildung 25) am Gasanschluss innerhalb des Reaktors integriert. Zweck dieser Lanze ist das Vermeiden von Totzonen innerhalb des Reaktors, in denen die Precursorgase eine erhöhte Verweildauer aufweisen und dadurch zu unerwünschten CVD-Prozessen führen kann, die sich als Partikel innerhalb des Reaktors oder im Garn abscheiden. Bei Purgezeiten von 600s zwischen den einzelnen Dosierungsschritten (10 – 15 s) konnte bei niedrigen Stickstoffflüssen (0,2 slm) ein Prozessfenster gefunden werden, um mehrere Garnrollen reproduzierbar mit einer Schichtdicke von 2 nm zu funktionalisieren.

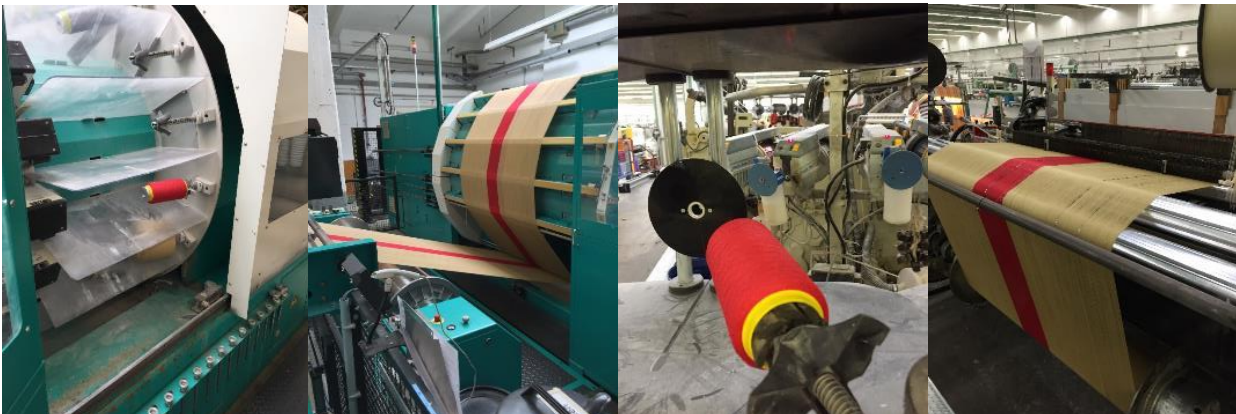


Abbildung 26: Herstellung einer Musterkette auf der Musterkettenschermaschine, Weben der Musterkette auf der Webmaschine

Anhand von sieben beschichteten Garnrollen konnte eine Musterkette auf einer Musterkettenschermaschine hergestellt werden, um die Schichteigenschaften vor und nach Weben der Musterkette auf der Webmaschine bestimmen zu können (s. Abbildung 26). Die ALD-Muster wurden in Brandprüfungen gemäß DIN 4102 geprüft und erreichten hierbei Klassifizierung B2 (s. Tabelle 2), während die unbeschichteten Referenzen weder nach B1 noch B2 klassifiziert werden konnten.

Tabelle 2: Brandprüfungen an dem Mustergewebe.

Beschreibung	Prüf- richtung	ALD-Muster Kette 1	ALD-Muster Kette 2	ALD Ø	Unbeschichtete Referenz Ø
Messmarke erreicht (15 cm) nach 20 sec	Ketrichtung	Nein	Nein	Nein	Nein
Messmarke erreicht (15 cm) nach X sec		-	-	-	-
Nachbrennzeit (s)		25	44	34,5	51
Flammhöhe (cm)		6	10	8	
Brandneben- erscheinungen		Starke Rauch- u. Rußbildung. Sehr dunkle Schmelzrückstände	Starke Rauch- u. Rußbildung. Sehr dunkle Schmelzrückstände	Starke Rauch- u. Rußbildung. Sehr dunkle Schmelzrückstände	Starke Rauch- u. Rußbildung.
Brennendes Abtropfen / Zeit		Ja	Ja	Ja	Ja
Restlänge (cm)		24,2	17,3	20,8	15,0
Klassifizierung nach DIN 4102 (B2)	Ja	Ja	Ja	Nein	
Klassifizierung nach DIN 4102 (B1)	Nein	Nein	Nein	Nein	

Begleitende Charakterisierungen auf Basis der Reibecheitsprüfung nach ISO 105-X12 (Klassifizierung Note 1 sehr schlecht bis Note 5 sehr gut) wiesen für die Mustergewebe Klassifizierungen im Bereich Note 4,5 für die Nassprüfung und die Trockenprüfung (s. Abbildung 27) auf und zeigten hierbei eine Verbesserung gegenüber Standardgeweben (Note 3-4).

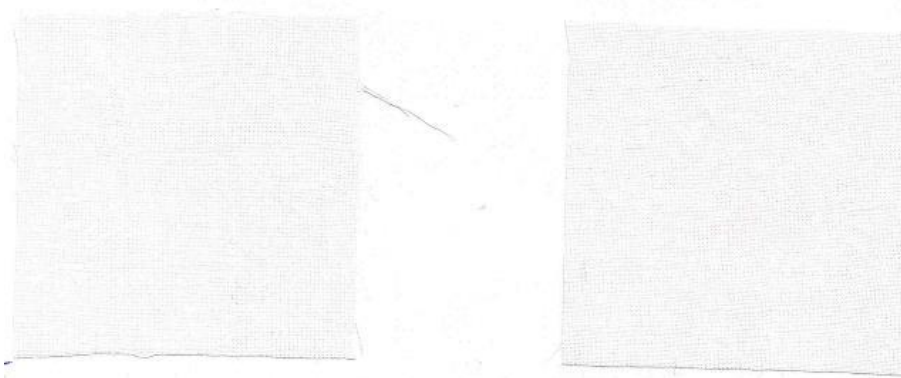
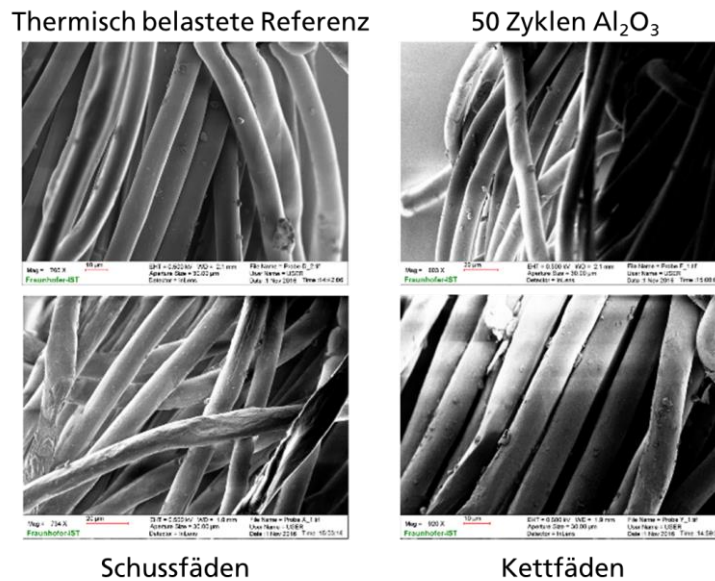


Abbildung 27: Reibecheitsprüfung nach ISO 105-X12 – Trockenprüfung. Links: Ketrichtung; rechts: Schussrichtung

Zum weiteren Nachweis einer erfolgreichen Funktionalisierungen zeigten REM/EDX-Messungen auf der einen Seite keine Partikel durch etwaige CVD-Prozesse sowie einen qualitativen Nachweis von Aluminium als Bestandteil der Beschichtung. Der Nachweis der Konformität und Uniformität der abgeschiedenen Schichten konnte nur indirekt über die begleitenden Referenzsubstrate sowie über die Funktionsprüfungen geführt werden, da Systeme in dem Schichtdickenbereich auf temperatursensitiven sowie geometrisch komplexen Substraten nur bedingt möglich ist.



Die Beständigkeit des Schichtsystems wurde mittels Martindale-Scheuerprüfungen gemäß DIN EN ISO 14465 (DIN EN ISO 12947-2), bei dem die natürliche Abnutzung des Gewebes bei vordefinierter Gewichtsbelastung gegen einen wollenen Standardstoff simuliert wird. Der Aluminiumgehalt (s. Abbildung 28) nach 100, 400 und 800 Schleudertouren nahm sukzessive von 0,62 at-% auf 0,50 at-% ab, bleibt jedoch auch nach der höchsten Belastung nachweisbar. Unbeschichtetes Referenzgarn sowie thermisch belastetes Garn wiesen ein Aluminiumgehalt im Bereich 0,1 at-%, 2 nm- bis 5 nm-Schichtsysteme lagen im Bereich 1,6 – 1,9 at-%, die Tendenzen höherer Zyklen korrelieren mit höherem Aluminiumgehalt auf dem Garn. Das Kettgarn weist mit 1,25 at-% einen geringeren Aluminiumgehalt auf, vermutlich durch die höhere mechanische Belastung beim Webprozess gegenüber dem Schussgarn.

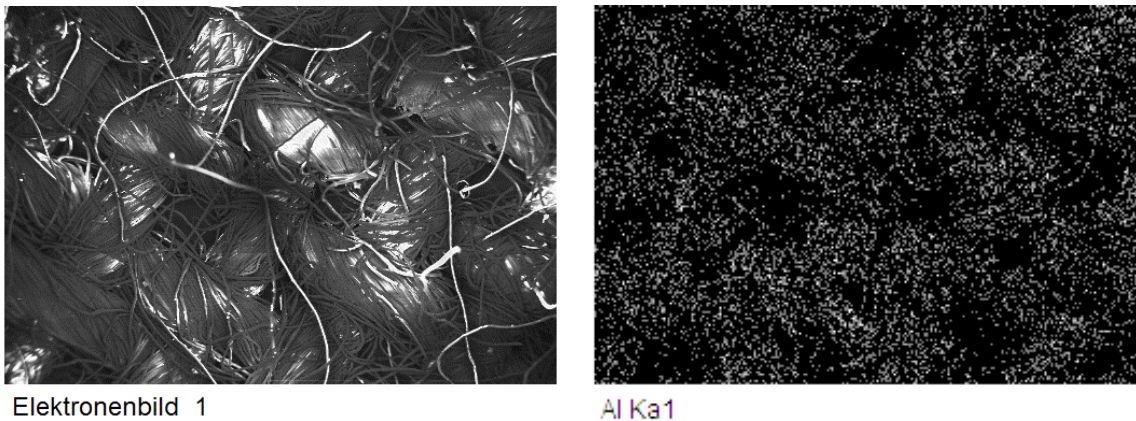


Abbildung 28: REM/EDX-Aufnahmen vom Mustergewebe, rechts: örtlich aufgelöste Al-Konzentration

Der Transfer auf die PES-Garne hat gezeigt, dass mittels thermischer ALD auf Basis der Abscheidung von Al_2O_3 funktionalisierbar sind und eine Barrierefunktion bei Farbstoffextraktionstests mit Aceton aufweisen. Die Beschichtungen sind bei der Weiterverarbeitung (Herstellung der Mustergewebe) hohen mechanischen Belastungen ausgesetzt und erhöhen die Reibung bei der Weiterverarbeitung, eine Barrierewirkung am gewebten Textil konnte jedoch aufgrund des hohen Abriebs nicht gezeigt werden. Aus den beschichteten Garnen gewebte Textilien bestehen die B2-Prüfung und verbessern die Reibechtheit bei Nass- und Trockenprüfung und die Funktionsschicht bleibt nach 800 Zyklen Scheuerprüfung nachweisbar.

Arbeitspaket 4: Prozessbewertung

In diesem Arbeitspaket sollte die Funktionsprüfung der beschichteten Demonstratoren durchgeführt und die Leistungsfähigkeit als Migrationsbarriere und als Flammschutz nachgewiesen werden.

Dieses Arbeitspaket konnte nur noch kurz bearbeitet werden. Grund dafür war, dass es zu Beginn des Projektes aufgrund einiger technischer Ausfälle der großen ALD-Anlage zu Verzögerungen bei der ALD-Abscheidung auf den flächigen Textilien kam. Dies verlangsamte auch die Entwicklung auf der neuen Anlage für die Garnrollen, da die gewonnenen Erkenntnisse gleich in die neue Anlage einfließen sollten. Dies führte weiterhin dazu, dass die analytischen Tests erst mit deutlicher Verzögerung anlaufen konnten. Interessanterweise ergaben sich hier auch neue Erkenntnisse zu den Abscheidebedingungen beim ALD-Prozess, z. B. die deutlich geringe Schichtdicke und die niedrigeren Temperaturen die z. T. eine Rekonstruktion verschiedener Komponenten an der Anlage erforderlich machten.

Durch massive Lieferprobleme bei einigen sicherheitsrelevanten Komponenten für das neue ALD-System für die Garnrollen wurde das Projekt immer wieder verzögert, so dass am Ende keine Textilien aus den beschichteten Garnen hergestellt und als Demonstrator evaluiert werden konnten.

Jedoch konnte aufgrund der Erkenntnisse insbesondere anhand der sehr guten Ergebnisse zur Flammhemmung und Diffusionsbarriere aus Arbeitspaket 2 und der Übertragung auf die Flächentextilien und Garne in Arbeitspaket 3 eine umweltrelevante Beurteilung des neuen ALD-Prozesses durchgeführt werden. Auch wenn die Ergebnisse noch nicht vollständig auf die Garne übertragen werden konnten, ist davon auszugehen, dass man bei einer Schichtdicke von 1 – 2 nm und einer Abscheidetemperatur von 70°C optimale Ergebnisse bekommen sollte.

Ausgehend von dieser Annahme werden die aktuellen Energieverbräuche und Chemikalienverbräuche des neuen ALD-Systems kalkuliert und mit dem Standardprozess verglichen.

Insbesondere die Reduzierung der Schichtdicke von ursprünglich angenommenen 50 nm auf 1 – 2 nm, was für die Erreichung der Ziele hinlänglich ist, führt zu einer nochmaligen Reduzierung des Materialbedarfs. So kommt man auf ca. 30 mg Al₂O₃ pro kg Garn. Aufgrund der angepassten Parameter und der Messungen mit dem Massenspektrometer konnte gezeigt werden, dass über 90 % des Monomers im Prozess umgesetzt werden. Dies bedeutet einen Verbrauch von ca. 33 mg Precursor pro kg Garn. Dies entspricht Kosten von ca. 0,12 € pro kg Garn und bei einer angenommenen Produktionsmenge von 220 t Garn (2012) entsteht ein Jahresbedarf von ca. 7,3 kg Precursor.

Weiterhin konnten die Energieverbräuche durch die Absenkung der Reaktionstemperatur von 120 °C auf 70 °C eine weitere Ressourceneinsparung von 40 % erreicht werden. Da der Heizer bzw. die Heizelemente die Bauteile mit dem verbrauchsbestimmenden Energiebedarf sind, konnte so der Energieverbrauch auf 1,2 kW pro kg Garn, d. h. 264 MW pro Jahr selbst für das umgesetzte Prototypensystem reduziert werden.

Tabelle 3: Energieverbrauch und Precursorverbrauch beim neuen ALD-System

	Energieverbrauch (KW pro 2h Prozesszeit)	Anzahl Garnspulen pro Reaktor (2,5 kg/Spule)	Energieverbrauch kWh pro kg Garn
Versuchsreaktor (geplant)	5,0	1	2,0
Prototypreaktor (umgesetzt)	3,0	1	1,2

Beim klassischen Ausrüstungsprozess für das Ausrüsten mit z. B. einem Flammschutzmittel kommt man auf einen Energieverbrauch von etwa 3,2 kWh und einen Wasserverbrauch von 22,8 l pro kg Garn.¹

Tabelle 4: Energieverbrauch und Wasserbrauch bei klassischen Ausrüstungsprozessen

	Energieverbrauch kWh pro kg Garn	Wasserverbrauch l pro kg Garn
Waschen/Entschlichten	1,2	15,3
Thermofixieren	0,8	2,4
Färben	2,2	9,8
Chemisch Ausrüsten	1,1	5,1
Summe ohne Färben	3,2	22,8
Summe mit Färben	5,4	32,6

Je nach Ausrüstung werden dabei ca. 2 g phosphorhaltige Verbindungen je kg Garn aufgebracht. Dabei ist bei der Flammschutzausrüstung davon auszugehen, dass nur ca. 20 % der Ausrüstung wirklich haftfest auf und zum Teil in die Faser aufziehen. Bei Verwendung von Trevira CS® sind es laut Datenblatt sogar 5 g je kg Garn. Bei einer Produktionsmenge von 220 t Garn (Jahr 2012) bei den Schmitz-Werken entspricht dieses einem Gesamtenergieverbrauch von 704 MW, einem Wasserverbrauch von 5.016 m³ und einer Phosphorgesamtmenge von 1.100 kg beim Trevira CS® bzw. 2.200 kg bei der Ausrüstung.

Vergleicht man nun den klassischen Ausrüstungsprozess mit dem neuen ALD-Prozess kommt man ausgehend von der Produktionsmenge von 220 t zu folgenden Ergebnissen:

- 1.) Der Energiebedarf selbst bei einer Einzelbeschichtung reduziert sich auf 37,5 %.
- 2.) Der Wasserverbrauch von 5.016 m³ kann auf nahezu null abgesenkt werden, da nur wenige kg Wasser als Precursor benötigt werden.
- 3.) Anstelle von ca. 2,2 t phosphorhaltige Komponenten werden ca. 7 kg Aluminiumoxid in die Umwelt gegeben.

¹ Aus: Martin Ferus, Dirk Jakubczick; Stoffstrommanagement in der Textilindustrie Ergebnisse einer Fallstudie in einem Textilveredlungsbetrieb, Schriftenreihe des IÖW 93/95

Fazit

Es konnte gezeigt werden, dass eine homogene ressourceneffiziente ALD-Beschichtung von technischen Textilien möglich ist. Mit Schichtdicken von etwa 1 nm lassen sich sowohl eine Verbesserung der Farbstoffmigration und des Flammenschutzes nach B2 erhalten. Diese Schichten zeigten auch nach den ersten Belastungstests wie Waschechtheit und Reibecktheit die verbesserten Eigenschaften.

Auch gelang es ein erstes Setup für die Beschichtung von Garnen und flächigen Textilien aufzubauen. Durch die Erkenntnisse an den flächigen Textilien konnten so Heizung, Gasversorgung und die Anlagenkomponenten ausgelegt werden. Mittels Massenspektroskopie wurde der Precursorverbrauch an den Beschichtungsprozess optimiert und ein Umsetzungsgrad von über 90 % erreicht.

Die Ökobilanz wurde auf Basis der Ergebnisse ermittelt und zeigt erhebliches Einsparpotenzial, bei den Energie- und Wasserverbräuchen von 63 % bzw. 99 %. Auch die Umweltbelastung durch phosphorhaltige Verbindung könnte so zukünftig reduziert werden. Die Schmitz-Werke verbrauchen zurzeit 2,2 t phosphorhaltige Verbindungen. Die gleichen Eigenschaften für den Flammenschutz gekoppelt mit einer zusätzlichen Barriere könnten dann mit 7,3 kg Precursor TMA erreicht werden.

Jedoch gelang der Transfer des Beschichtungsprozess der bisherigen Reaktoranlage für flächige Textil auf das neu entwickelte Setup zur Funktionalisierung von flächigen Textilien und Garnrollen nur eingeschränkt. Es konnten erste Messungen der Materialeigenschaften an den Garnen durchgeführt werden. Die Charakterisierung des Schichtsystems auf dem Textil und auf dem Garn ist allerdings nur auf funktioneller Ebene möglich, sodass eine unmittelbare Analyse der aufgetragenen sehr dünnen Al_2O_3 -Schicht bislang nur über Migrations- und Brandtests stattfinden konnte. Eine lateral aufgelöste Untersuchung der Schicht fand hierbei nur indirekt über die Diffusions- und Migrationstests statt. Nur bei dickeren Schichten konnten auch die eigentlichen Schichten bestimmt werden.

Dieser Umstand verlängerte die Schicht- und Prozessentwicklung am bestehenden und am entwickelten und angepassten Reaktorsetup, sodass nicht alle Parameter sinnvoll variiert werden konnten. Die relevanten Prozessparameter wurden in AP3 in dem Rahmen optimiert, wie sie in AP2 am flächigen Material isoliert wurden. Der Transfer der Materialeigenschaften ist hierbei gelungen, jedoch ist der Prozess der Schichtabscheidung im porösen Material noch nicht ausreichend verstanden und erfordert weitere Entwicklungsarbeiten. Dazu müssen auch aufwendigere Oberflächenanalytik wie z. B. Sekundär-Ionen-Massenspektroskopie (SIMS) durchgeführt werden. Dadurch können zukünftig die Beschichtungsparameter, Schichten und die daraus resultierenden Materialeigenschaften an Substratmaterial, -geometrie und -menge mit den erforderlichen Voraussetzungen der weiteren Verarbeitbarkeit ermittelt werden.

Der Einsatz schwer entflammbarer Garne der Firma Trevira sind in der Vielzahl der Möglichkeiten stark eingeschränkt. Durch den Einsatz des umweltfreundlichen ALD-Beschichtungsverfahrens ist möglich eine höhere Vielzahl an Produkten und auch Effektgarne zu nutzen. Für diesen Ansatz ist es allerdings notwendig weitere Untersuchungen am beschichteten Garn durchzuführen. Auch Schichtzusammensetzung und Schichtdicke müssen weiter optimiert werden. Zukünftig ist ein interessantes Forschungsfeld auch die Untersuchung weiterer Funktionen wie z. B. die Photokatalyse als auch die Abscheidung transparent leitfähiger Schichten. Hierzu müssen Schichten wie z. B. Titandioxid oder Zinkoxid abgeschieden werden. Auch hierbei ist eine Anpassung der Parameter notwendig und sollte zukünftig untersucht werden.

Literaturverzeichnis

- [Bmw13] <http://www.bmwi.de/DE/Themen/Wirtschaft/branchenfokus.did=197250.html>, 24.06.2013
- [Com15] https://www.firmenkunden.commerzbank.de/portal/media/corporatebanking/hauptportal/loesungen-nach-bedarf/pdfs/marktwissen-bb--gesamtbericht/branchenbericht_technische_textilien_full.pdf, 24.09.2015
- [Dav13] David Rigby Associates, Technical Textiles and Industrial Nonwovens: Overview report.
- [Des15] https://www.destatis.de/DE/Publikationen/Thematisch/Gesundheit/Todesursachen/Todesursachen2120400137004.pdf?__blob=publicationFile, 24.09.2015
- [Dür80] Dürsch, W., Linke, F., Martini, T.: Organische Phosphor-Verbindungen mit 3-Hydroxyalkylphosphonsäureestergruppen, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung. EP 0019187 A2, 26.11.1980.
- [Fro08] Frost & Sullivan, D0FF, Technical Insights, 2008.
- [Kon15] <http://www.konicaminolta.eu/de/messgeraete/lernzentrum/farbmessung-glanzmessung/exakte-farbkommunikation.html>, 17.09.2015
- [Sch05] Schönberger, T. Schäfer, Beste verfügbare Techniken in Anlagen der Textilindustrie, ISSN 0722-186X.
- [Tec13] <http://techtex-solutions.com/resources/TI%2BFlammschutz.pdf> , 24.06.2013
- [Zir11] ZIRNZAK, W., Stellvertretender Geschäftsführer IVGT e.V., Vortrag, Business Forum 23./24. März 2011, Frankfurt am Main