

Nanocoatning af høreapparater – en succeshistorie

Ørevoks og fugt udgør op til 80 procent af alle reklamationer på høreapparater, men en ny nanocoating baseret på SAM-teknologi har betydet, at et stigende antal brugere af høreapparater ikke oplever de kendte gener

Af Kenneth Brian Haugshøj, Thomas Rosleff Bækmark og Leif Højslet Christensen, Center for Mikroteknologi og Overfladeanalyse, Teknologisk Institut.

Indtrængning af fugt og ørevoks i høreapparater forårsager korrosion af apparatets elektroniske komponenter. Reparationerne koster på verdensplan høreapparatsindustrien flere hundrede millioner kroner om året. Danske producenter sidder på ca. 50 % af verdensmarkedet og har formodentlig samme andel af reparationsomkostningerne.

Teknologisk Institut har nu, i samarbejde med høreapparat-virksomheden Widex A/S, løst dette fundamentale problem gennem innovativ anvendelse af nanoteknologi. Udviklingsarbejdet er udført under innovationskonsortiet *The Danish Micro-Factory* sponseret af Ministeriet for Videnskab, Teknologi og Udvikling. Igennem projektet er der udviklet et patentansøgt, nanocoatet voksfangfilter, der virker i praksis. Voksfangfiltre er et accessory-produkt, som brugeren skifter to til tre gange om ugen. Widex A/S lancerede i efteråret 2007 produktet NanoCare™ baseret på det 3-årige udviklingsforløb.

Kompliceret blanding

Fugt/ørevoks problematikken i høreapparater udgør 70 til 80 % af alle reklamationer og reparationer [1]. Problematikken er blevet forstærket med lanceringen af apparater, der sidder helt inde i øret. Her sidder filtret kun nogle få millimeter fra trommehinden og meget tæt på kilden til ørevoks. Industrien har forsøgt at løse problemerne længe. Ørevoksfiltre, membraner og designmæssige forandringer har været testet men uden signifikante gennembrud.

Ørevoks er en kompleks blanding af fedtsyrer, fedtestre og

kulbrinter, fortrinsvis squalen, samt rester af døde celler og hårrester fra øregangen [1]. Da ørevoks mestendels er en voks (en fedt) er en nærliggende løsning at gøre høreapparatsdelene fedtafvisende, oleofobe. Teflon, der er oleofob, har været testet uden større succes. Teknologisk Institut fandt en anden løsning – et *self-assembled monolayer* (SAM) af perfluordecyltrichlorosilan (FDTS, se figur 1) pålagt i en gasfase-overfladereaktion. Teknologisk står vi på skuldrene af 20 års forskning og udvikling indenfor SAM-området. De første banebrydende arbejder blev præsenteret af G.M. Whitesides og medarbejdere i slutningen af firserne [2,3]. Her identificerede Whitesides gruppe en helt ny klasse af molekyler, der spontant danner kovalent bundne overfladefilm af netop ét molekyllags tykkelse, et SAM.

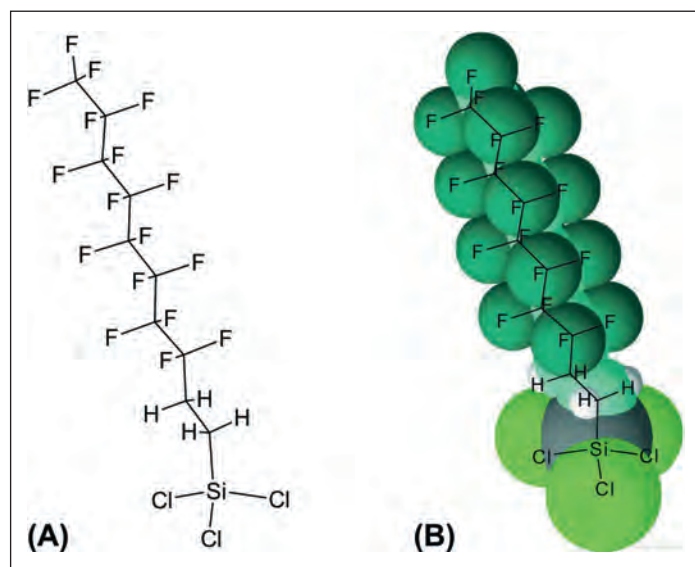
Senere studier har vist, at SAM'er ikke kun er simple at danne. De kan også gives en række meget veldefinerede egenskaber såsom hydrofobicitet eller non-fouling. Dette afhænger alene af valget af udgangsreaktant. Typiske SAM-dannende molekyler er lineære molekyler, hvor en reaktiv endegruppe er koblet på en alkan eller en perfluoralkan. Alkandelen er normalt op til 18 C-atomer lang, om end længere kæder forekommer.

Procesteknologi

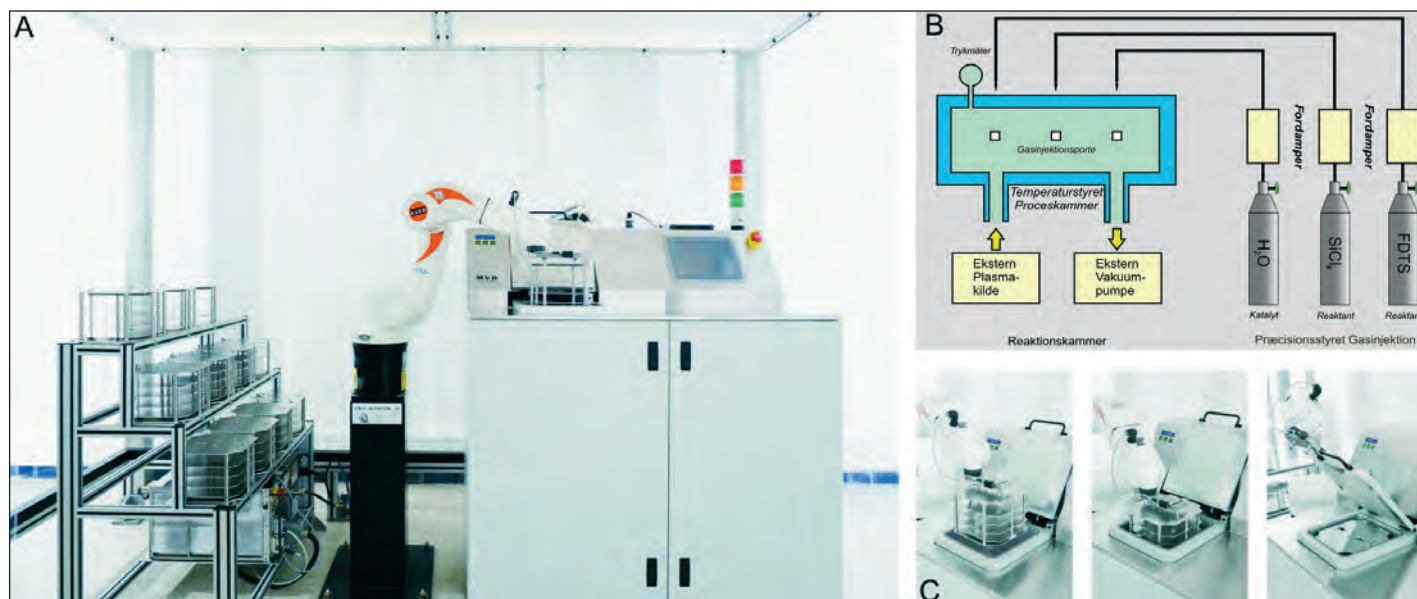
Den traditionelle tilgang til SAM-kemi er væskebaseret [4]. Vådprocessen er besværlig og begrænsende for brugen af SAM-film, da den involverer mange procestrin og begrænsede kontrolmuligheder. Vælger man derimod at anvende metoder til *Molecular Vapor Deposition* (MVD) [5,6], kan man gå den modsatte vej og arbejde med gasfase SAM-kemi. Blandt gasfasekemiens fordele tæller lavt materialeforbrug, let at opskalere, intet solventforbrug, automatiseret processtyring og langt lavere styktalspris end ved vådkemiske processer. Dette er muligt, fordi strukturen af SAM'en alene er bestemt af udgangsmolekylets opbygning, selv når udgangspunktet er gasfasekemisk. På Teknologisk Institut har vi indenfor rammerne af vores satsning på mikro- og nano-fabrikation, anskaffet et fuldautomatiseret MVD-anlæg (figur 2A). MVD-reaktionen er kontrolleret vha. et avanceret multi-precursor gastilførselssystem, der tillader præcis dosering af reaktant og katalysator til kammeret. Ligeledes er der i kammeret fuld kontrol over temperatur og tryk (figur 2B). En ekstern plasmakilde gør det muligt at aktivere og rense overfladerne i kammeret, eksempelvis med oxygen. MVD-processerne i kammeret er så velkontrollerede, at der kan afsættes ned til kun ét molekyllag på de aktiverede overflader – en nanofilm. Produktionskapaciteten på det robotiserede anlæg går op til 50.000 emner i timen afhængig af emnestørrelse.

Nanokemi

Widex A/S og Teknologisk Institut har udviklet et patentansøgt



Figur 1.

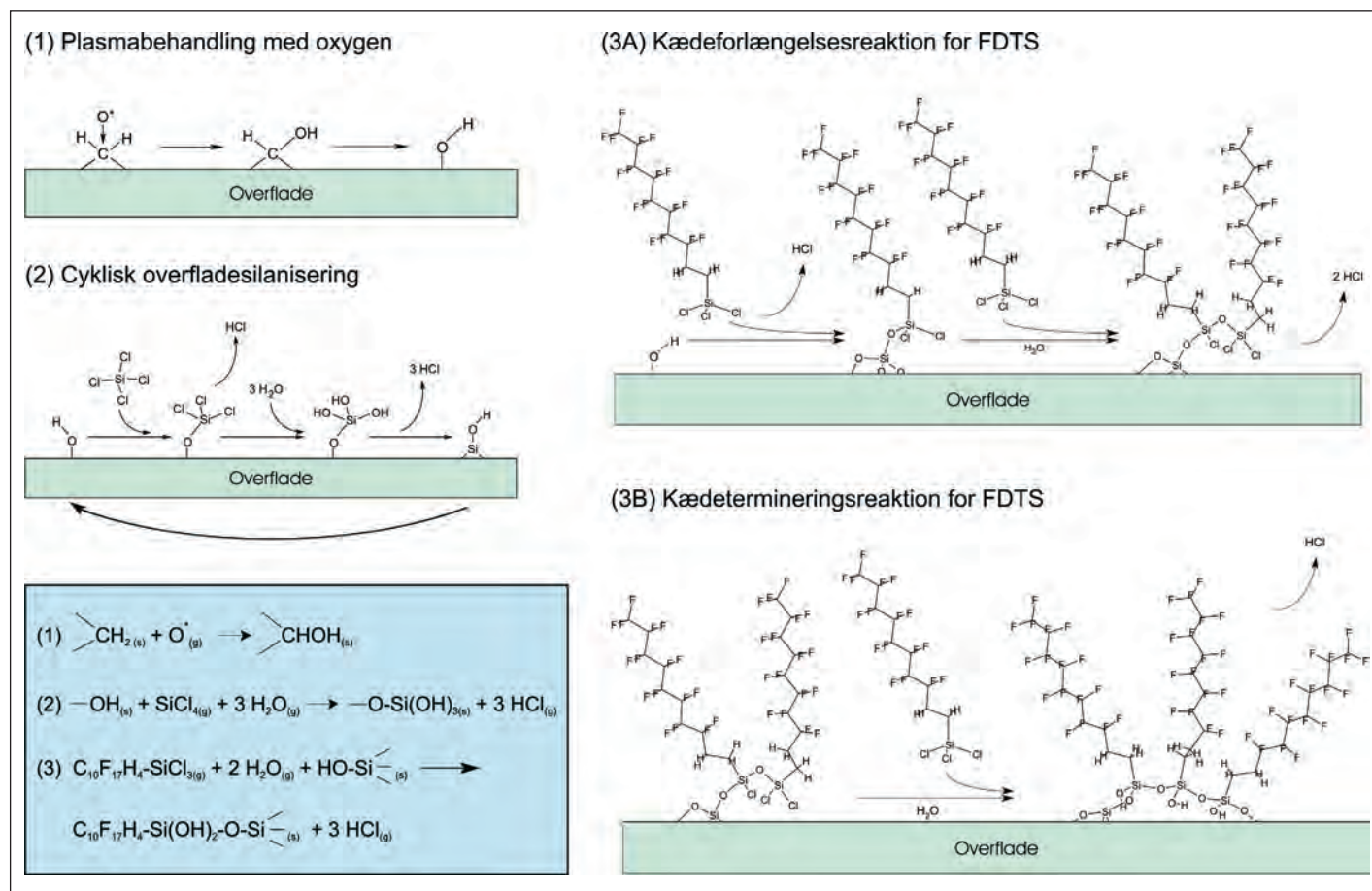


Figur 2.

processer dedikeret til coating af voksfangsfiltre og plastdele anvendt i høreapparater. Den kemiske proces er en videreudvikling og tilpasning af tidligere arbejder [5,6]. Processen involverer tre trin (se figur 3), men det er den sidste monomolekylære film af FDTD, som giver overfladen de ønskede fugt- og ørevoksafvisende egenskaber.

I trin 1 udsættes en overflade for et oxygenplasma. Dette medfører indbygning af oxygen i det yderste lag af overfladen, eksempelvis i form af hydroxylgrupper. I trin 2 opbygges et adhæsiionslag af siliciumdioxid gennem en overfladepolymerisationsproces. SiCl_4 og vand ledes ind i reaktionskammeret, hvor

de reagerer med hinanden og med overfladen. Adhæsiionslaget har en lagtykkelse på 10-30 nm. I trin 3 dannes en SAM-film af FDTD med en lagtykkelse på 12 – 14 Å. To overfladereaktioner konkurrerer. Én, hvor kæder af FDTD-molekyler bliver dannet, og én, hvor samme kæder bliver forankret til overfladen. Det er ukendt, hvor mange koblingspunkter FDTD-kæderne har på overfladen. Men grundet sterisk hindring [7], er det næppe muligt for begge af to sammenkoblede FDTD-molekyler at være overfladeforankrede. Reaktionen mellem FDTD og overfladens silanolgrupper forløber spontant og hurtigt under tilstedeværelse af vand, men er langsom og ufuldstændig foruden [8].



Figur 3.

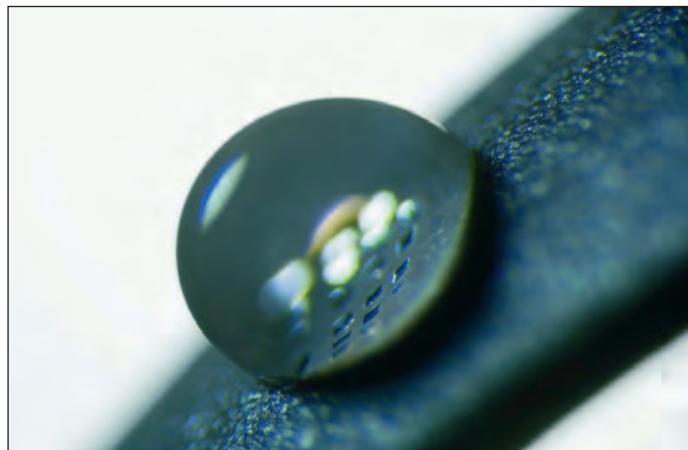


Figur 4A.

Når vi vælger at kombinere FDTS-filmen med en nanometer tynd film af SiO_2 , har det to umiddelbare fordele. Det bliver muligt at kontrollere overfladens vedhæftningsegenskaber, idet alle typer overflader bliver dækket af en homogen SiO_2 -film. Og da reaktiviteten af chlorosilaner til SiO_2 er høj, får vi samtidig adgang til et stort arsenal af funktionelle SAM-dannende molekyler.

Resultater

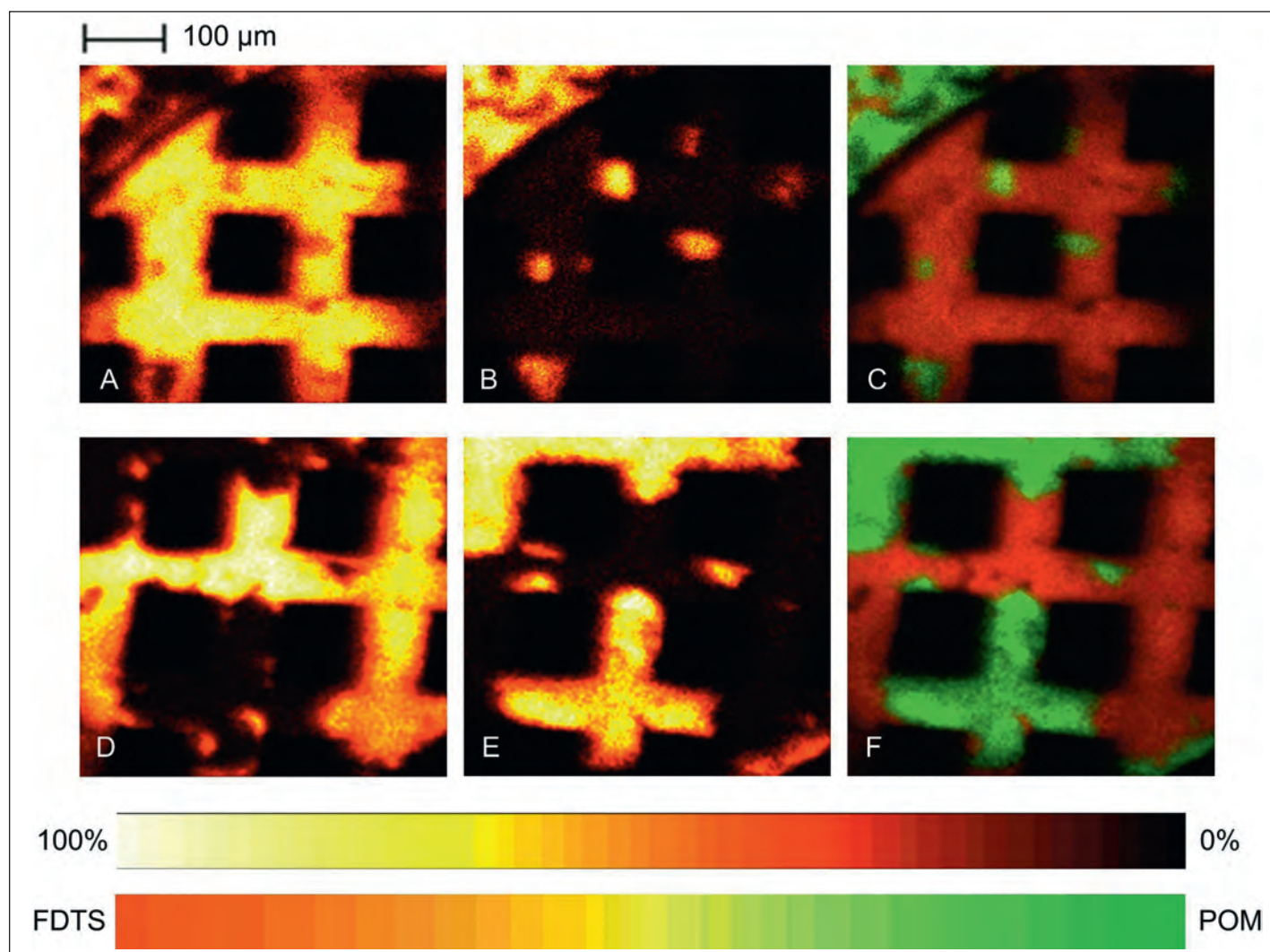
I projektet har vi arbejdet med coating af høreapparatsplastdele og voksfangsfiltre. Filtrene med en diameter på 1 mm er



Figur 4B.

fremstillede i en 50 μm tynd perforeret stålfolie – perforeringen minimerer det akustiske tab. Plastdelene fremstilles i en række forskellige polymertyper, ofte med malede plastdele i klare farver. Substraternes overflader er derfor dårligt definerede, overfladekemisk set, hvorfor kontrol af nanofilmens kvalitet bliver helt afgørende.

For hver batch af coatede emner kontrolleres lagtykkelse og kontaktvinkel ved måling på en testwafer af silicium. MVD-processen er særdeles reproducerbar. Over en fire måneders periode med coating af flere hundrede batches er variationen i



Figur 5.

kontaktvinklen til vand mindre end 5 %. Funktionaliteten kontrolleres ved at påføre den perforerede folie dråber af olivenolie svarende til en tynd, letflydende ørevoks. Uden påført nanocoating løber olivenolien igennem filteret indenfor et halv minut. Med nanocoating står dråberne i månedsvis på overfladen. Vanddråber står på overfladen indtil udtørring.

En FDTS-film dannet ved MVD-coating har en statisk kontaktvinkel til vand mellem 110° – 115° og til olivenolie på 80° – 85°. Er overfladen under FDTS struktureret stiger kontaktvinklerne til ca. 150° for vand og til ca. 130° for olivenolie. En sådan situation ses på figur 4A.

Her ses vanddråber på en overflade af FDTS-coatet og laserstruktureret POM (poly-oxy-methylen). Grundet den høje kontaktvinkel er dråberne i det væsentligste sfæriske. Samme fænomen kan observeres på de coatede høreapparatdele, figur 4B. Filtre, gitre og øvrige strukturerede områder udviser højere kontaktvinkler end plane områder. Teoretisk kan dette fænomen beskrives indenfor rammerne af Cassie-Baxter teori [9,10].

For den succesfulde anvendelse af nanocoatings er det væsentligste spørgsmål, om coatingen kan klare brugssituationen? Da voksfangsfiltrene skiftes regelmæssigt, er plastdelens langtidsholdbarhed kerneproblemet. I den forbindelse er svedtest velegnede til accelererede holdbarhedsforsøg. Til en sådan test anvendes kunstig sved, der er en vandig opløsning af forskellige salte samt mælkesyre. Testemnerne placeres i et lukket kammer indeholdende kunstig sved, uden at emnerne dog er i direkte kontakt med sidstnævnte. Herefter opvarmes kammeret til 65 °C i 14 døgn, hvorved testemnerne bliver eksponeret til damp og kondenserende sveddråber.

For nogle plasttyper, fx polyamid, er nanofilmen intakt efter svedtesten. For andre plasttyper, fx POM, observeres, at filmen pletvis forsvinder fra overfladen. Undersøgelser vha. Risøs billedannende ToF-SIMS (Time-of-Flight Secondary-Ion-Mass-Spectroscopy) viser, at store områder coatede med nanofilm overlever svedtesten (Figur 5). Det ses tydeligt af kompositbillederne, at selv efter de meget hårde betingelser i svedtesten er nanofilmen (røde områder) til stede på overfladen af gitteret. Trods allerede gode resultater arbejder vi på at forbedre vedhæftningen således, at vi opnår maksimal retention af FDTS-filmen efter svedtest og under brug.

I dag er nanoteknologi en realitet i flere end 250.000 høreapparater. Ikke kun i form af coatinger til ørevoksfiltre, men også i form af coatede plastdele andre steder i høreapparaterne. Derved beskyttes sårbare dele såsom elektronik og batteri (Figur 5).

Afrunding

Nanoteknologi nærmer sig sit gennembrud i Danmark. To faktorer spiller ind: Dels har potentielle kunder manglet en forestilling om fordelene ved nanocoatings i højteknologiske produkter, dels har producenterne fejlet i deres forsøg på at masseproducere.

Det er vores overbevisning, at det første aspekt let overvindes, hvis industrien lykkes med at masseproducere. På Teknologisk Institut har vi for at mindske produktionsomkostninger og øge produktiviteten fra begyndelsen satset på robotautomatiseret produktion. Samtidigt har vi skabt et udviklingslaboratorium for nye typer coatinger, hvor vi kombinerer flere forskellige teknikker til fremstilling af nanofilm, fx Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PE-CVD) med henblik på coating af store emner og meget store batchmængder af små komponenter og Atomic Layer Deposition (ALD) af atomare metaloxidlager på overflader. Trods teknologiens begyndervanskeligheder er vi overbeviste om, at fremtiden ligger på en nanometer.

Din ide er ikke din egen
før den er beskyttet ...



ARTIST BJØRN BJØRNHOLT

www.pv.eu

Plougmann & Vingtoft
intellectual property consulting

Munich • Copenhagen • Aarhus • Oslo

Slangepumper med op til 5 års garanti

- Selvsugende, ventilløs, præcis
- Til væsker, gasblandinger, partikler
- Flowområde – fra 1 µl/min til 8 m³/time
- Hurtig service: kun slangeskift nødvendigt
- Robust – tåler stærke kemikalier, op til IP66
- Pålidelig – bygget til 24-timers drift
- CIP, SIP, USP Class VI, FDA

Watson-Marlow Alitea
Tel 43 94 00 65 Fax 43 94 00 85 www.watson-marlow.dk