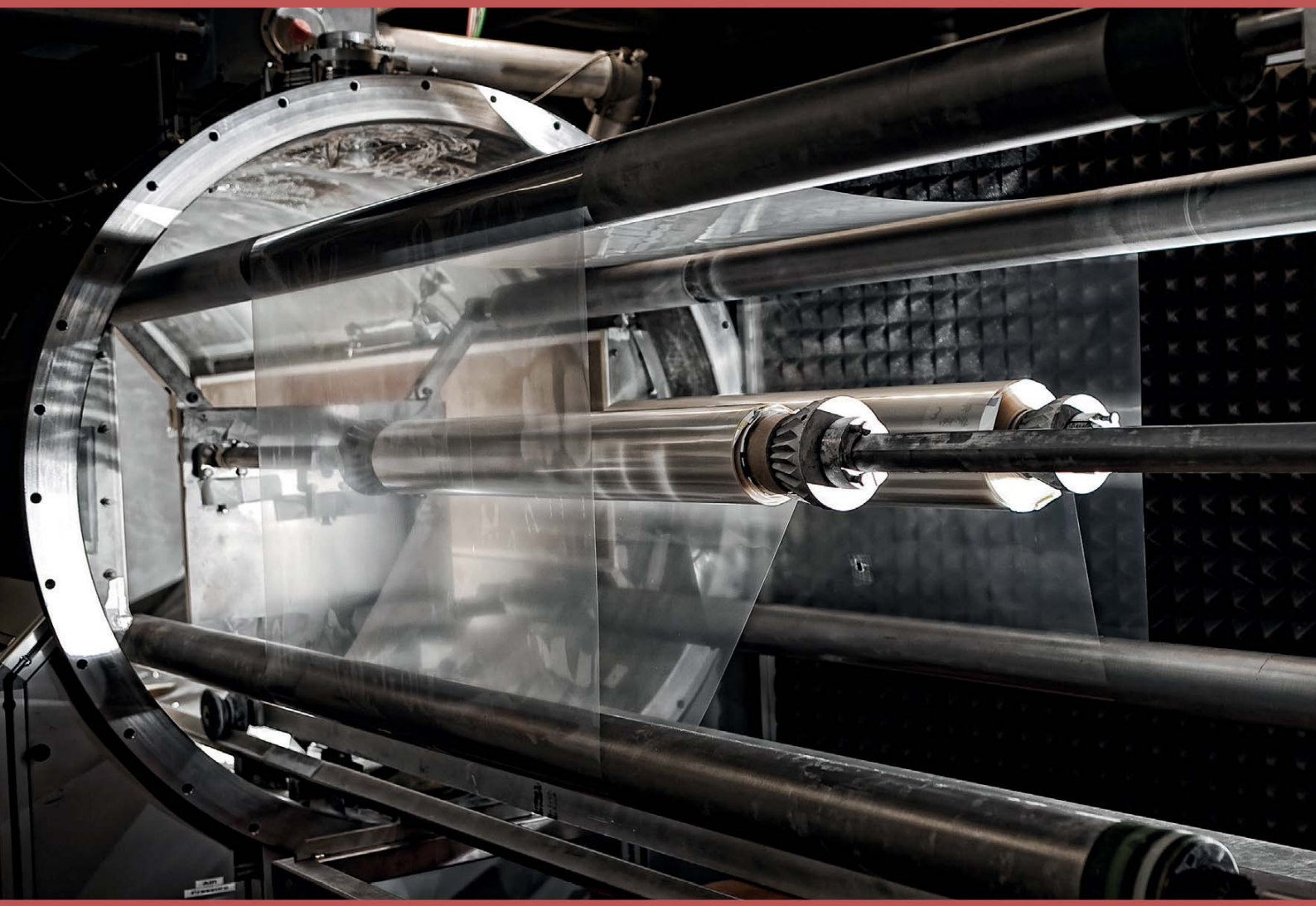

Stefanie Wald

Optimierung und Bewertung plasmapolymerer Barriereschichten durch einen alternierenden Aufbau im Rolle-zu-Rolle PE-CVD-Verfahren

Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

Optimierung und Bewertung plasmapolymerer Barriereschichten durch einen alternierenden Aufbau im Rolle-zu-Rolle PE-CVD-Verfahren

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Optimierung und Bewertung plasmapolymerer Barriereschichten durch einen alternierenden Aufbau im Rolle-zu-Rolle PE-CVD-Verfahren

Vom Fachbereich Produktionstechnik

der

UNIVERSITÄT BREMEN

zur Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieur

genehmigte

Dissertation

von

Stefanie Wald

Gutachter: Prof. Dr. B. Mayer

Prof. Dr. S. Mathur (Universität zu Köln)

Tag der mündlichen Prüfung: 06.März 2015

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.d-nb.de abrufbar.
1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2015
Zugl.: Bremen, Univ., Diss., 2015

© Cover-Abbildung: Fraunhofer IFAM

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2015
Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen
Telefon: 0551-54724-0
Telefax: 0551-54724-21
www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.
1. Auflage, 2015
Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-7369-9002-9
eISBN 978-3-7369-8002-0

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Stefanie Wald, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Thema

„Optimierung und Bewertung plasmapolymerer Barriereschichten durch einen alternierenden Aufbau im Rolle-zu-Rolle PE-CVD-Verfahren“

selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt habe.

Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder nicht veröffentlichten Schriften entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht.
Die Arbeit ist in gleicher Weise oder ähnlicher Form oder auszugsweise im Rahmen einer anderen Prüfung noch nicht vorgelegt worden.

Bremen, den 15.12.2014

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Optimierung und Bewertung von plasmapolymeren Barriereschichten, welche mit Hilfe eines PE-CVD-Verfahrens auf Polyethylenterephthalatfolien (PET) abgeschieden werden. In einem Rolle-zu-Rolle-Verfahren werden spröde SiO_x-Barriereschichten und flexible SiO_xC_y-Schichten alternierend abgeschieden, ohne den Vakuumprozess zu unterbrechen. Somit kann eine zusätzliche staubbedingte Defektbildung vermieden werden. Hierbei stellt das Rolle-zu-Rolle-Verfahren eine eher produktionstechnische Herausforderung dar, mit dem Ziel, Mehrfachschichtsysteme im industriellen Maßstab durchführen zu können.

Neben der Optimierung der Barrierewirkung einzelner SiO_x-Schichten ist die mögliche Verbesserung der Barriereeigenschaften durch das Aufbringen von Mehrfachschichtsystemen zentraler Bestandteil dieser Arbeit. Mittels der in dieser Arbeit verwendeten PE-CVD-Anlage kann für eine optimierte SiO_x-Barriereschicht regelmäßig ein OTR-Wert von 1,3±0,4 $cm^3/(m^2$ day bar) erzielt werden. Untersuchungen bezüglich Mehrfachschichtsysteme zeigten jedoch keine signifikante Verbesserung der Barriereeigenschaften gegenüber einzelnen Barriereschichten, weshalb nach möglichen Ursachen für dieses Verhalten geforscht wurde. Hierzu wurden die Mehrfachschichtsysteme zunächst hinsichtlich der Verarbeitbarkeit überprüft, indem Dehnungsuntersuchungen durchgeführt und die Lagerstabilität der beschichteten Folien bewertet wurden. Im Rahmen dieser Untersuchungen konnten keine Delaminationen der Beschichtung gefunden werden, weshalb sich der letzte Teil der Arbeit der Untersuchung und Bewertung von Beschichtungsfehlstellen widmet.

Hierbei muss zwischen Schichtdefekten, verursacht durch Antiblockpartikel auf dem Substrat und Defekten, verursacht durch den Beschichtungsprozess selber, unterschieden werden. Erstere werden als Makrodefekte bezeichnet, sie können gut mittels mikroskopischer Verfahren nachgewiesen werden. Allerdings resultiert nicht aus jedem Antiblockpartikel ein Schichtdefekt. Antiblockpartikel, welche vollständig in das Substrat eingebettet sind und lediglich eine lokale Erhöhung der Folie verursachen, können problemlos mittels PE-CVD beschichtet werden. Als problematisch haben sich jedoch Antiblockpartikel herausgestellt, welche aus dem Polyethylenterephthalat-Grundsubstrat herausragen und nicht bedeckt sind. Solche Antiblockpartikel führen regelmäßig zu Defekten bei der Beschichtung mit einem gemittelten Radius im unteren Mikrometerbereich. Derartige Defekte können keinesfalls durch Dünnschichten, auch nicht durch Mehrfachschichtsysteme geschlossen werden. Anhand von Berechnungen

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

der Sauerstoffpermeation auf Grundlage des Pinhole-Modells nach Prins und Hermanns wurde festgestellt, dass Makrodefekte nicht die einzige Permeations-möglichkeit von Sauerstoff darstellen können. Vielmehr ist davon auszugehen, dass sogenannte Nanodefekte, welche aus dem Schichtbildungsprozess resultieren, eine größere Rolle bei der Limitierung der Barriereeigenschaften abgeschiedener SiO_2-ähnlicher Schichten spielen. Dieser Hinweis konnte auf Grundlage der Maxwell-Garnett-Theorie durch die ellipsometrische Bestimmung des Voidvolumens von abgeschiedenen Barriereschichten untermauert werden. Es wurde zudem gezeigt, dass der Beschichtungsdruck hinsichtlich des Voidvolumens der Barriereschichten eine signifikante Rolle spielt.

Wenn auch durch die Abscheidung eines Mehrfachschichtsystems im Rahmen dieser Arbeit keine Verbesserung der Barriereeigenschaften erreicht werden konnte, so erhöhte sich hierdurch jedoch die Dehnbarkeit der beschichteten Folie bis zu 5 %, bevor Rissbildung in der Beschichtung eintritt. Dies zeigten vorgenommene Dehnungs-untersuchungen. Die Erhöhung der Dehnbarkeit bedeutet eine größere Toleranz gegenüber mechanischen Beanspruchungen bei der Verwendung und Weiter-verarbeitung beschichteter Folien.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Danksagung

Eine wissenschaftliche Arbeit ist nie das Werk einer einzelnen Person, deshalb möchte ich mich an dieser Stelle bei allen Menschen bedanken, die mir die Erstellung meiner Dissertation ermöglicht haben.

Zu besonderem Dank bin ich Prof. B. Mayer und Dr. K.-D. Vissing verpflichtet. Als erster Gutachter hat mich Herr Prof. Mayer stets mit seinen Argumenten und Anregungen unterstützt und mir vor allem die Möglichkeit gegeben, diese Arbeit am Fraunhofer IFAM unter seiner Leitung durchzuführen. Herrn Dr. Vissing möchte ich für die Themenstellung, die hervorragende Betreuung und seine ständige Diskussions- und Hilfsbereitschaft danken. Ohne den wertvollen Rat von Dr. Vissing und Prof. Mayer wäre diese Arbeit nicht entstanden.
Weiterhin danken möchte ich Herrn Prof. S. Mathur von der Universität zu Köln für die Bereitschaft, sich für diese Arbeit als Zweitgutachter zur Verfügung zu stellen.

Bedanken möchte ich mich ferner bei der gesamten Arbeitsgruppe PLATO des Fraunhofer IFAM in Bremen für die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre. Eure wertvollen Anregungen und stete Hilfsbereitschaft haben wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen. Es waren vier wirklich tolle Jahre mit euch!
Herrn Dr. K. Thiel danke ich für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen und für die zahlreichen konstruktiven Gespräche bei der Auswertung des untersuchten Materials. Ebenso Danken möchte ich Herrn J. Aniol für die stete Hilfsbereitschaft bei XPS-Messungen.

Für die Beschaffung und die Bereitstellung der Melinex® 401 CW-Folie gilt mein besonderer Dank Herrn Dr. K. Noller und Herrn O. Miesbauer vom Fraunhofer-Institut IVV in Freising.
Weiterhin bedanken möchte ich mich bei der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigung – AiF. Teile dieser Arbeit sind im Rahmen des Projektes "Plasmagestützte Hochbarrierebeschichtung von Kunststofffolien durch alternierende organische und anorganische Schichten" entstanden, welches von der AiF gefördert wurde.

Mein herzlicher Dank gilt insbesondere meinen Eltern, für die Ermöglichung der gesamten Ausbildung und für die ständige Unterstützung und Motivation während des Studiums und der Doktorarbeit. Ohne Sie wäre die Arbeit nicht zu dem Werk geworden, was sie heute ist.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Abkürzungen

Ar	Argon
C	Kohlenstoff
c	Konzentration
CO_2	Kohlenstoffdioxid
CVD	chemische Dampfphasenabscheidung (chemical vapor deposition)
d	Schichtdicke
D	Diffusionskoeffizient
dc/dx	Konzentrationsgefälle entlang der Polymerdicke
HF	Hochfrequente Anregung (Radiofrequent RF)
HMDSO	Hexamethyldisiloxan
H_2O	Wasser
J	Teilchenstromdichte
n	Brechungsindex
ND	Niederdruck
O_2	Sauerstoff
OLED	Organische Leuchtdiode (organic light emitting diode)
OTR	Sauerstoffdurchlässigkeit (Oxygen transmission rate)
P	Permeationskoeffizient
p	Partialdruck
PDMS	Polydimethylsiloxan
PE-CVD	Plasma induzierte CVD (Plasma-enhanced CVD)
PET	Polyethylenterephthalat
POLO	Fraunhofer Allianz Polymere Oberflächen
PVD	Physikalische Dampfphasenabscheidung (physical vapor deposition)
S	Löslichkeit
Si	Silizium
WVTR	Wasserdampfdurchlässigkeit (Water vapour transmission rate)
λ_D	Debye-Wellenlänge
λ	Mittlere freie Weglänge
σ	Wirkungsquerschnitt

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung **1**

1.1. Stand der Technik 1

1.2. Zielsetzung 4

2. Niederdruckplasmapolymerisation **7**

2.1. Plasma 7

2.2. Plasmapolymere Reaktionswege 8

2.2.1. Plasmapolymerisation *10*

2.3. Verwendete Niederdruckplasmaanlage 16

3. Permeation **21**

3.1 Permeation durch Polymere – Wechselwirkungen 21

3.1.1. Sorption *22*

3.1.2. Diffusion *23*

3.2. Permeation durch dünner anorganische Schichten 24

3.2.1. Ideales Laminat-Modell *25*

3.2.2. Bedeckungsmodell *26*

3.2.3. Pinhole-Modell *27*

3.2.4. Erweitertes Pinhole- Modell *28*

3.3. Permeation durch Mehrfachschichtsysteme 28

3.4. Permeationsmessung 31

4. Verwendete Kunststoffe **35**

4.1. Polyethylenterephthalat –PET 37

4.2. Herstellung von Kunststofffolien 38

4.2.1. Hostaphan® RN36 *39*

4.2.2. Melinex® CW 401 *40*

5. Charakterisierungsmethoden **41**

5.1. Bildgebende Verfahren 41

5.1.1. Rasterelektronenmikroskop (REM) *41*

5.1.2. Transmissionselektronenmikroskop (TEM) *42*

5.2. Oberflächenanalytische Verfahren 43

5.2.1. Atomic Force Microscopy (AFM) *43*

5.2.2. Ellipsometrie *43*

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

5.2.3. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) *44*

5.2.4. Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie) *45*

5.2.5. Optische-Emissions-Spektroskopie (OES) *46*

6. Experimenteller Teil **47**

6.1. Beschichtung im Rolle-zu-Rolle-Verfahren 47

6.2. Aufbau von Mehrfachschichtsystemen 50

7. Charakterisierung der plasmapolymeren Schichten **51**

7.1. Einfachschichtsysteme 51

7.2. Barriereeigenschaften von Mehrfachschichtsystemen 58

7.3. Verarbeitungsaspekte 61

7.3.1. Dehnungsuntersuchungen *61*

7.3.2. Lagerstabilität *64*

7.4. TEM-Untersuchungen mit EDX-Linescan 65

7.5. Untersuchung des Einflusses der PDMS-Zwischenschicht auf die SiO_2-ähnliche-Schichtbildung mittels OES-Spektroskopie 70

8. Oberflächencharakterisierung der Substrate und ihre Auswirkungen auf die Beschichtung sowie deren Barriereeigenschaften **75**

8.1. Substrat (-oberflächen)charakterisierung – Hostaphan® RN36/36µm 75

8.2. Substrat (-oberflächen)charakterisierung – Melinex® CW401 79

8.3. Auswirkungen der Oberflächentopografie auf die Barrierebeschichtung 83

8.4. Bewertung der Fehlstellen im Hinblick auf die erzielte Barrierewirkung 98

8.5. Bewertung der Permeationsreduktion auf glatten PET-Folien 102

9. Schichtdefekte im Nano-Bereich – Maxwell-Garnett-Theorie **105**

10. Prozessbetrachtung **111**

11. Zusammenfassung und Ausblick **115**

12. Literaturverzeichnis **121**

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

1. Einleitung

1.1. Stand der Technik

Aufgrund der Entwicklungen in den letzten Jahren können die funktionalen Anforderungen an Kunststoffbauteile denen aus Metall bzw. Glas angepasst werden. Somit werden in vielen Anwendungsbereichen, wie z.B. der Verpackungsindustrie, heutzutage zunehmend Kunststoffe eingesetzt [1]. Kunststoffe sind nicht nur leichter und handhabungssicherer, sondern auch handlicher als z.B. Glas und vielfach kostengünstiger herstellbar. Allerdings ist die Kunststoffoberfläche vielfach zu modifizieren, um die geforderten Produkteigenschaften erreichen zu können. Durch das Aufbringen von dünnen anorganischen Schichten auf Kunststoffoberflächen werden z.B. für Anwendungen im Lebensmittelverpackungsbereich gute Sperreigenschaften gegenüber Gasen, Dämpfen und Aromen erzielt. Derartige Schichten werden durch physikalische Abscheideverfahren (PVD) oder durch plasmainduzierte chemische Abscheideverfahren (PE-CVD) aufgebracht [2, 3, 4].

Technische Produkte, wie z. B. OLEDs reagieren jedoch deutlich empfindlicher auf Umgebungseinflüsse als Lebensmittel, wie Abbildung 1.1 nach Langowski [5] zeigt. Anders als für Lebensmittel reichen für derartige technische Anwendungen Sauerstoffdurchlässigkeiten im Bereich um 1 $cm^3/(m^2$ day bar) nicht mehr aus, teilweise bedarf es Sauerstoffdurchlässigkeiten von weniger als 10^{-6} $cm^3/(m^2$ day bar). Theoretisch sollte eine dünn abgeschiedene anorganische SiO_2-ähnliche Barriereschicht schon nahezu optimale Sperreigenschaften aufweisen und OTR-Werte erzielen, welche denen von Quarzglas nahe kommen. Versuche zeigen jedoch eine Limitierung der Sperrwirkung von abgeschiedenen anorganischen Schichten in einem Bereich bestenfalls 0,5 $cm^3/(m^2$ day bar) [4, 6]. Grund für diese Limitierung sind Defekte in der aufgebrachten Schicht [7, 8, 9], die ihre Ursache in der Oberflächenrauheit des Substrates haben oder aus Unregelmäßigkeiten im Schichtaufbau resultieren.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.